



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE TRATAMIENTOS DE
CONVERSIÓN QUÍMICA ALTERNATIVOS
(ECOLÓGICOS) EN ACERO AISI 1010

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

MATERIALES - CORROSIÓN

P R E S E N T A :

EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE



TUTOR:
Dr. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GÓMEZ

2008



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	Dr. Arturo Barba Pingarrón
Vocal	Dr. Esteban M. García Ochoa
Secretario	Dr. Carlos González Rivera
1er. Suplente	Dr. Miguel A. Domínguez Crespo
2º. Suplente	Dra. Elsa M. Arce Estrada

Lugares donde se realizó la tesis:

- Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, Edificio "D". Laboratorio de Corrosión,
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Ciudad Universitaria 04510
México, D.F.

TUTOR DE TESIS

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

- Esta tesis se realizó dentro del proyecto:

“**ESTUDIOS DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE CONVERSIÓN LIBRES DE CROMATOS**”.

Proyecto **PAPIT –IN115603**

Se agradece a la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)** por la ayuda económica recibida para el desarrollo de éste proyecto.

- Gracias al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada para la realización de éste trabajo de investigación.
 - Gracias a la **UNAM** por haberme permitido formar parte de de ella y contribuir en el esparcimiento de sus raíces, ya que siempre llevaré sus siglas grabas, no solo en mi título sino en mi corazón.
 - Gracias a la **UNAM** por haberme facilitado los medios y las herramientas para desarrollar este trabajo de investigación y por permitirme gozar de todos los privilegios que nos otorga a todos y cada uno de los estudiantes que tenemos la fortuna de formarnos dentro de sus instalaciones.
 - Gracias al **Departamento de Ingeniería Metalúrgica** por todo el apoyo brindado durante mi formación profesional y por permitirme formar parte de sus profesores y continuar con la labor de enseñanza que éste departamento desarrolla día a día.
 - Gracias al **laboratorio de corrosión** por haberme facilitado los medios y las herramientas necesarias para desarrollar este trabajo de investigación y en especial al **M en C. Carlos Rodríguez Rivera**, ya que como encargado de dicho laboratorio procuro ayudarme siempre.
 - Gracias al grupo de corrosión y en especial agradezco inmensamente al **Dr. Joan Genescá Llongueras** por haberme permitido formar parte de sus filas y por haber despertado en mi el interés por la corrosión, por ser un excelente profesor que no solo enseña electroquímica o corrosión, sino también, nos inculca el amor y respeto que esta ciencia se merece.
-
-

- De manera muy especial gracias al **Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez** por permitirme trabajar con él, por tenerme confianza, por ser un excelente profesor del cual aprendí muchísimo y me quedo con su legado ya que me enseñó que una clase debe ser agradable para facilitar el aprendizaje, por ser un excelente tutor que en todo momento tuvo tiempo para discutir resultados, por apoyarme en todo momento durante mi formación, por dejarme cometer mis propios errores y aprender de ellos y finalmente por ser mi amigo y brindarme su amistad sincera, con profundo respeto, gracias.

 - Gracias al I.Q. **Ivan Puente Lee** por todo el apoyo brindado en la realización de las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido.

 - Gracias a la Q. I. **Cecilia Salcedo** por todo el apoyo brindado en la realización de las pruebas de Difracción de rayos X.

 - Gracias a mis compañeros del grupo de corrosión: Carlos Alberto, Manuel Ortega, Toño Olvera, Luis Palomera, Karina Hernández, Leonardo Torres Equihua, Miguel Domínguez, Oscar Atahualpa, Juan Manuel Hernández y Gabriel Resendiz, por haber colaborado de una u otra forma en la elaboración de éste trabajo de investigación.

 - Gracias a mis amigos y compañeros de la carrera IQM: Mi compadre y súper amigo Ventura Becerril, Alfonso López Juárez, Luis Soto, Sergio Tellez, Carlos Alberto González, Fernanda Zorrilla, Manuel Ortega, Toño Olvera, Leonardo Torres, Juan Manuel Hernández por ser mis grandes amigos y apoyarme durante mi estancia en la UNAM y a todos los integrantes del súper equipo de fútbol de Metalurgia por ser mis cuates y permitirme formar parte del equipo (aunque nunca jugué, siempre los apoye).

 - Gracias a mi súper amiga y esposa **Lizbeth Pérez Fernández** por ser el pilar y la columna vertebral de éste trabajo de investigación, porque sin ella no habría mente ni fuerza para seguir adelante.
-
-

DEDICATORIAS

A MI ESPOSA

- Lizbeth Pérez Fernández: porque gracias a tus consejos he conservado la calma en momentos difíciles para poder continuar luchando, porque en ti encontré la razón ideal para salir adelante para mirar de frente el mundo y querer comérmelo, porque sabes inyectarme la energía que requiero día con día, porque gracias a tu apoyo incondicional y a tu ayuda he logrado culminar un proyecto más en mi vida del cual formas parte irremplazable y porque este triunfo te pertenece tanto como a mi. Gracias amor por luchar hombro a hombro y nunca dejarme solo, gracias por darme la oportunidad de crecer a tu lado, de verdad mil gracias flaquita, te amo.

PARA TI CON TODO MI AMOR

A MIS PADRES

- José Luis Onofre Avila y María Elena Bustamante Moreno: como una muestra del amor que les tengo y porque gracias a la base que ustedes construyeron en mi persona hoy pueden observar con gran orgullo como emerge una de sus torres, con fuertes raíces, conservando toda la esencia de humildad y sencillez que me inculcaron y porque gracias a su apoyo incondicional en todas y cada una de las cosas que he realizado, me han permitido crecer, gracias abuelos.

A MIS HERMANOS

- Elizabeth, Margarita, José Luis, Leticia y Erika: porque gracias a su apoyo incondicional he logrado terminar éste proyecto, porque juntos hemos demostrado que formamos parte de una familia unida y porque por muy fuertes que sean los vientos jamás nos hemos soltado la mano, y gracias a Magy porque me enseñó que no hay nada imposible en la vida, porque es una muestra de fortaleza y amor.

LOS QUIERO MUCHO

AL RESTO DE MI FAMILIA

- Porque quizás, sin saberlo han contribuido de una u otra forma en todos los proyectos de mi vida y porque se que me apoyan y que me quieren tanto como yo a ustedes, gracias.
-
-

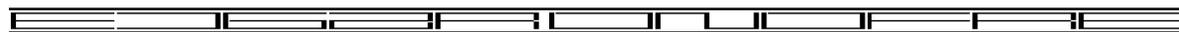
DEDICATORIAS

A MI ABUELITA LUPITA

- Porque siempre supe que me apoyabas y me querías y porque sabía que estabas orgullosa de mí, desgraciadamente, no estarás presente para observar a tu nieto culminar éste proyecto, sin embargo, espero me estés observando y sigas orgullosa de mí.
-
-

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABLAS	
RESUMEN	I
ABSTRACT	IV
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	5
HIPÓTESIS	6
CAPÍTULO I. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
1.1 CORROSIÓN (GENERALIDADES)	7
1.2 ALTERNATIVAS PARA EVITAR LA CORROSIÓN	8
1.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN	9
1.4 PROTECCIÓN CATÓDICA	9
1.5 RECUBRIMIENTOS	11
1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	12
1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PROTECTORAS	24
CAPÍTULO II. TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA	34
2.1 ANTECEDENTES	34
2.2 RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS	35
2.3 ELEMENTOS PARA UN BUEN TRABAJO DE PINTURA	37
2.4 PREPARACIÓN DE SUPERFICIE	38
2.5 ADHERENCIA	43
2.6 AMPOLLAMIENTO	47
2.7 INHIBIDORES	48
2.8 TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA	53
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	72
3.1 PREPARACIÓN DE SUPERFICIE	72
3.2 APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS E CONVERSIÓN QUÍMICA	73
3.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	75
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE CONVERTIDA	77
3.5 ENSAYOS DE ADHERENCIA	77
3.6 CÁMARA DE NIEBLA SALINA	78



CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
4.1 RESULTADOS CROMATADO	80
4.2 RESULTADOS FOSFATADO	89
4.3 RESULTADOS PAVONADO	103
4.4 RESULTADOS CERIATADO	121
4.5 ANÁLISIS COMPARATIVO	140
4.6 SINTESIS DE LOS RESULTADOS	146
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	150
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA	153

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	TÍTULO	Pag.
Figura 1.6.2.1	Señales de corriente y voltaje senoidales en CA sin defasamiento.	18
Figura 1.6.2.2	Señales de corriente y voltaje senoidales en CA con defasamiento.	18
Figura 1.6.2.3	Relación entre una corriente CA y la representación de vector rotante.	18
Figura 1.6.2.4	Rotación de los vectores (a) en fase y (b) fuera de fase.	19
Figura 1.6.2.5	Vector impedancia.	20
Figura 1.6.2.6	Diagrama de Nyquist para un sistema de transferencia de carga simple.	21
Figura 1.6.2.7	Diagrama de Nyquist para un sistema metal recubrimiento.	21
Figura 1.6.2.8	Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga y por difusión.	22
Figura 1.6.2.9	Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga y por adsorción de especies.	22
Figura 1.6.2.10	Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo.	23
Figura 1.6.2.11	Circuito equivalente simple tipo Randles.	23
Figura 1.7.1.1	Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.	25
Figura 1.7.1.2	Figura del diagrama para análisis por DRX.	27
Figura 1.7.2.1	Figura del diagrama para análisis por MEB.	29
Figura 1.7.2.2	Equipo para análisis por MEB.	31
Figura 2.2.2.1	Representación esquemática de un sistema de pintura.	36
Figura 2.4.1	Incremento del área real de la superficie conseguido mediante una preparación superficial, aumentando la rugosidad y perfil de anclaje.	40
Figura 2.4.2	Superficie preparada mediante un sandblasting que muestra como las áreas polares de la película monomolecular son atraídas y como se inicia la unión con los sitios activos del metal limpio.	41
Figura 2.5.1	(a) Unión de valencia primaria y (b) unión química de un recubrimiento epóxico con la superficie del metal limpio.	44
Figura 2.5.2	Unión de valencia polar o secundaria de un recubrimiento hidroxilatado con la superficie del metal limpio.	45
Figura 2.8.3.1	Diagrama de Pourbaix para Cerio a 25°C y 1atm de presión.	66
Figura 2.8.4.1	Muestra de armas pavonadas.	67

Figura 3.3.3.1	Celdas y equipos electroquímicos utilizados (a) celda convencional de 3 electrodos y equipo Vimar (b) equipo Gill AC y celda convencional de 3 electrodos para evaluar pinturas.	76
Figura 3.5.1	(a) Cuchilla BYK Gardner Serie AG-4300 para controlar los espesores de película húmeda y (b) Medidor de espesores ELCOMETER modelo 345.	77
Figura 3.6.1	(a) Equipo para ensayos de adherencia Elcometer 106 (método Pull-off) y (b) cámara niebla salina Weiss Technik, modelo GMBH.	81
Figura 4.1.1.1	Comportamiento del (a) OCP y (b) Rp en función del tiempo de inmersión en la solución cromatante secadas a 20°C evaluadas en NaCl al 3 % en peso.	81
Figura 4.1.1.2	Comportamiento del (a) OCP y (b) Rp en función del tiempo de inmersión en la solución cromatante secadas a 70°C evaluadas en NaCl al 3 % en peso.	82
Figura 4.1.1.3	Comportamiento de la Rp en función del tiempo de inmersión en la solución cromatante secadas a 20 y 70°C evaluadas en NaCl al 3 % en peso.	83
Figura 4.1.2.1	Imágenes SEM de las películas de conversión obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas por inmersión en la solución cromatante y secadas, a) 5s 20°C, b) 10s 20°C, c) 5s 70°C y d) 10s 70°C.	84
Figura 4.1.2.2	Resultados EDS de las películas de conversión obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas por inmersión en la solución cromatante y secadas, a) 5s 20°C, b) 10s 20°C, c) 5s 70°C y d) 10s 70°C.	85
Figura 4.1.2.2	(a) Potenciales como función del tiempo (b) Resistencia a la polarización, del acero en cada una de las soluciones fosfatantes.	89
Figura 4.2.1.2	(a) Potenciales como función del tiempo y (b) Resistencia a la polarización para placas tratadas (fosfatadas) evaluados en una solución de NaCl 3 % en peso.	91
Figura 4.2.2.1	Diagramas de impedancia (a) Nyquist y (b) Bode para acero fosfatado evaluado en una solución de NaCl 3 % en peso.	92
Figura 4.2.2.2	(a) Circuito equivalente de Randles para la placa de acero previamente tratada (b) Esquema de la película de conversión.	93
Figura 4.2.3.1	Difractograma de las placas tratadas con solución fosfatante. a) solución al 100 %, b) solución 1-2, c) Solución 1-5 y d) Solución 1-10.	94
Figura 4.2.3.2	Imagen SEM placa tratada 10 minutos en solución fosfatante 1-5 a) defecto sobre la película de conversión y b) espesores de película y (c) mapeo de fósforo.	95

Figura 4.2.3.3	Imágenes SEM de las películas de conversión (superficie tratada) obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas 10 minutos en inmersión en solución fosfatante. a) 100 %, b) 1-2 , c) 1-5 y d) 1-10.	96
Figura 4.2.5.1	Diagrama de Nyquist para (a) acero pintado sin tratamiento evaluado en NaCl al 3 % en peso y (b). Zoom de la figura (a).	100
Figura 4.2.5.2	Diagrama de Nyquist para a) acero fosfatado durante 10 min (solución 1:5) y pintado evaluado en NaCl al 3 % en peso y (b). Zoom de la figura a.	101
Figura 4.3.1.1	Resistencia a la polarización vs tiempo para muestras no-tratadas y tratadas evaluadas en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl 3% en peso durante 5 días.	104
Figura 4.3.2.1	Diagramas (a) Nyquist y (b-c) Bode para muestras no-tratadas y tratadas después de 1 día de exposición en inmersión continua en una solución de NaCl 3% en peso.	106
Figura 4.3.2.2	Diagramas (a) Nyquist y (b-c) Bode para muestras no-tratadas y tratadas después de 3 días de exposición en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl 3% en peso.	107
Figura 4.3.2.3	Diagramas (a) Nyquist y (b-c) Bode para muestras no-tratadas y tratadas después de 1 día de exposición en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl 3% en peso.	108
Figura 4.3.2.4	Circuitos equivalentes para muestras no-tratadas y tratadas después de 1, 2, y 3 días de exposición en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl al 3% en peso.	110
Figura 4.3.2.5	Valores de (a) R_p y (b) capacitancia obtenidos por una simulación de los resultados experimentales como una función del tiempo de inmersión para muestras tratadas y no-tratadas.	111
Figura 4.3.3.1	a) Micrografías SEM y b) análisis de EDS obtenidos para muestras con un tratamiento de pavonado	113
Figura 4.3.3.2	a) Micrografías SEM y b) análisis de EDS obtenidos para muestras con dos tratamientos de pavonado.	113
Figura 4.3.3.3	a) Micrografías SEM y b) análisis de EDS obtenidos para muestras con tres tratamientos de pavonado.	114
Figura 4.3.3.4	Espesores de película obtenidos para muestras con tres tratamientos de pavonados. a) zona con mayores espesores y b) zona con menores espesores.	115
Figura 4.3.4.1	Patrones de XRD después de tres tratamientos del pavonado.	117
Figura 4.3.5.1	Aspecto visual después del ensayo de adherencia Pull-off para muestras. a) Sin tratamiento, b) un, c) dos y d) tres tratamientos de conversión química de pavonado, aplicando la norma ASTM D-4541.	118

Figura 4.4.1.1	Comportamiento del OCP en función del tiempo de inmersión (a) muestras tratadas en CeCl_3 en ausencia de H_2O_2 (b) muestras tratadas en $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$.	122
Figura 4.4.1.2	Comportamiento del OCP vs tiempo para muestras tratadas en baños de (a) CeCl_3 y (b) $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ usando NaCl al 3% en peso como electrolito.	123
Figura 4.4.2.1	Resultados de R_p obtenidos para placas antes de ser tratadas, evaluadas en (a) CeCl_3, (b) $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ y después de tratadas en c) CeCl_3 20 min y d) $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 10 min evaluadas en NaCl al 3% en peso como electrolito.	125
Figura 4.4.2.2	Curvas obtenidas a) OCP y b) resistencia a la polarización para diferentes muestras con un tratamiento de cromatado a diferentes tiempos de inmersión (0, 5, 10, 30 y 60s) evaluados en NaCl al 3% en peso a temperatura ambiente.	126
Figura 4.4.3.1	Morfología de la superficie y análisis correspondiente por EDS de las películas de conversión obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas 10 minutos en inmersión en a) 0.1 g/L, b) 1g/L y c) 10g/L de $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (3 ml/L).	127 128
Figura 4.4.4.1	Resultados de difracción de rayos X para muestras tratadas en soluciones de cerio a) 0.1 g/L + H_2O_2, b) 1 g/L + H_2O_2 y c) 10 g/L+ H_2O_2.	129
Figura 4.4.5.1	Diagramas de Nyquist y Bode para muestras tratadas y no tratadas a diferentes concentraciones (0.1, 1 y 10 $\text{gl}^{-1}+\text{H}_2\text{O}_2$) evaluadas en NaCl al 3% en peso.	132
Figura 4.4.6.1	Diagramas de Nyquist y Bode para muestras de (a) acero desnudo + recubrimientos y (b) acero desnudo + tratamiento de cerio (0.1 g/L + H_2O_2) + recubrimiento, evaluado en inmersión continua en NaCl al 3 % en peso.	134 135
Figura 4.4.8.1	Aspecto visual de muestras tratadas (0.1, 1 and 10 g/L + H_2O_2) a) antes y b) después de 120 h de evaluación en cámara de niebla salina.	140

LISTA DE TABLAS

TABLA	TÍTULO	Pag.
Tabla 2.7.1.1	Grado de toxicidad y niveles permisibles de elementos contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.	52
Tabla 3.1.1	Composición química para acero 1010 (a) obtenidos mediante un análisis por espectrometría de emisión óptica, (b) nominales.	73
Tabla 4.1.3.1	Resultados de adherencia, método Pull-off.	87
Tabla 4.2.1.1	Valores de pH para las distintas soluciones fosfatantes.	90
Figura 4.2.4.1	Esfuerzo requerido para desprender el recubrimiento del sustrato metálico.	98
Tabla 4.3.5.1	Resultados de Adherencia (Pull-off tests,) considerando 100% de área de desprendimiento.	119
Tabla 4.4.7.1.	Resultados pruebas de adherencia (Pull-off) para las placas tratadas y no tratadas según la norma ASTM-D4541-02.	137
Tabla 4.5.1.1.	Valores del OCP para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) utilizando los baños de conversión como electrolito.	140
Tabla 4.5.1.2	Valores del OCP y Rp para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) y para el acero desnudo utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito.	141
Tabla 4.5.1.3	Valores del OCP y Rp para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) y para el acero desnudo utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito.	142
Tabla 4.5.1.4	Valores de Resistencia la corrosión para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) y para el acero desnudo utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito.	144
Tabla 4.5.1.5	Valores de adherencia obtenidos para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) utilizando el método Pull-off.	145

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron dos tratamientos de conversión química alternativos al cromatado y fosfatado, que son en la actualidad los tratamientos más utilizados en la industria, sin embargo, por un lado la toxicidad del cromatado y por otro la poca eficiencia del fosfatado (pobres propiedades protectoras) han inducido a la búsqueda de nuevas alternativas que disminuyan o mejor aun, eliminen los problemas de toxicidad o deterioro del medio ambiente, sin perder las propiedades tanto anticorrosivas como las de adherencia que provee el cromatado.

En la búsqueda de esto, este estudio propone como tratamientos de conversión química alternativos los baños a base de sales de tierras raras como son las sales de cerio (CeCl_3) y el uso del tratamiento de pavonado, el cual hasta nuestros días ha sido utilizado solo como acabado estético, pero que se cree puede promover la adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato.

Los tratamientos de conversión química propuestos, fueron aplicados sobre muestras de acero al carbono AISI 1010 a temperatura ambiente, en el caso de las sales de cerio, por inmersión utilizando baños de CeCl_3 a diferentes concentraciones (10, 1 y 0.1g/L) con o sin la adición de H_2O_2 (3mL/L de solución). Usando como electrolito dichos baños, se determinó mediante curvas de potencial a circuito abierto (OCP) y la medición de la resistencia a la polarización (R_p), el tiempo de inmersión y la concentración del baño óptimo para su aplicación, al mismo tiempo se determinó el efecto de la adición del H_2O_2 .

La morfología de la superficie y la composición química de la película de conversión fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y por difracción de rayos X (DRX), respectivamente. Mientras que el comportamiento electroquímico y el crecimiento de la película de conversión fueron determinadas mediante pruebas de resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) usando como electrolito una solución de NaCl al 3% en peso, para las muestras que presentaron mayor R_p en los baños de conversión.

Para determinar las propiedades de adherencia y resistencia a la corrosión, se realizaron pruebas de Pull-off y cámara de niebla salina de acuerdo con las normas ASTM D-4541-95 y ASTM B-117-97, respectivamente. Los resultados de la caracterización morfológica mediante (MEB y DRX) así como la R_p indican que las películas de conversión obtenidas no se forman de manera uniforme sobre el sustrato. Sin embargo, las propiedades anticorrosivas obtenidas mediante este tratamiento son mejores incluso que las conseguidas en el tratamiento tradicional de cromatado. Las técnicas electroquímicas (R_p e EIS) así como Pull-off demostraron que el baño con una concentración de 0.1g /L de $CeCl_3$ tiene las mejores propiedades anticorrosivas y de adherencia que los baños con concentraciones de 1y 10g/L de $CeCl_3$.

El pavonado también propuesto como tratamiento de conversión química alternativo fue aplicado de igual forma sobre acero al carbono AISI 1010 aplicando el método conocido como pavonado suizo usando una solución de 20g HNO_3 + 5g CH_3CH_2OH + 5g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 160g $FeCl_3$ disueltos en 1 L de agua destilada. La solución pavonante fue aplicada sobre las placas de acero usando la técnica de aspersión también conocida como impregnación. Las propiedades anticorrosivas y de adherencia fueron evaluadas mediante técnicas de R_p , EIS y Pull-off, ésta última de acuerdo a la norma ASTM D-4541-95.

El espesor, la morfología y la composición química de película de conversión fueron evaluadas mediante MEB y DRX. Las placas no tratadas muestran valores de R_p e impedancia más altos, sin embargo, los óxidos formados debido a la oxidación del sustrato, son muy porosos e inestables, por el contrario las muestras con tratamiento de conversión pueden en algunos casos incrementar la protección anticorrosiva y favorecer la adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato. Los valores obtenidos de EIS en inmersión continua muestran diferencias muy marcadas en la resistencia del recubrimiento para el caso de las muestras con tratamiento de pavonado, con respecto a las muestras de acero desnudo, que solo pueden ser atribuibles al tratamiento de pavonado. Los resultados de SEM indican que el tratamiento de pavonado incrementa la rugosidad y porosidad de la superficie, mientras que los resultados de XRD muestran que los óxidos formados son en su mayoría magnetita y una pequeña cantidad de hematita, los cuales pueden influir en las propiedades anticorrosivas y de adherencia. Los resultados de Pull-off muestran una muy buena adherencia para las muestras previamente tratadas. Todos estos resultados indican que la

RESUMEN

rugosidad obtenida con los tratamientos de pavonado utilizando el método suizo favorecen las propiedades anticorrosivas y de adherencia del sistema recubrimiento-sustrato.

Por último la resistencia a la corrosión obtenida en NaCl para los tratamientos de pavonado y CeCl_3 fueron comparados con resultados obtenidos para tratamientos de conversión química comerciales de cromatado y fosfatado sobre el mismo sustrato, para determinar el comportamiento y eficiencia de los tratamientos alternativos.

ABSTRACT

Chromate conversion coatings are the most common treatments applied to metals. However, most of the chemical reagents employed during this process are under strict regulation because of their toxicity. Consequently, the research for an alternative non-toxic corrosion inhibitor has led to the development of various novel conversion coating processes.

In this work, two alternative chemical conversion treatments of the chromating and phosphating were studied in order to determine their adhesion and anticorrosion properties.

The alternative chemical conversion treatments proposed were applied on AISI 1010 commercial steel, the first alternative chemical conversion treatment has been developed using immersion treatments in CeCl_3 aqueous solutions at different concentrations (10, 1 and 0.1 g L^{-1}) with and without addition of H_2O_2 (3 mL L^{-1}) at room temperature. Using CeCl_3 aqueous solutions as electrolyte, were determined in-situ measurements the optimum time immersion by using open circuit potential (OCP) and resistance polarization (R_p).

The crystallinity and surface morphology were investigated in all the samples using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. In order to analyze the films growth process and electrochemical behavior for samples with higher R_p values open circuit potential, polarization resistance and EIS measurements were carried out in a 3 wt% NaCl aqueous solution. Finally, Pull-off and salt fog tests were analyzed in order to determine adhesion and corrosion properties, according to ASTM D-4541-95 and ASTM B-117-97, respectively.

The characterization results obtained for samples treated with CeCl_3 indicated that the evaluated Ce(III) concentrations salts did not cover uniformly the substrate's surface with a protective layer, however, cerium conversion coating treatments are as effective in corrosion resistance as the traditional chromating process. Electrochemical measurements

seem to indicate that under experimental conditions Ce(III) salts with 0.1 g l⁻¹ showed the best electrochemical behavior and adhesion properties that those for 1 and 10 g l⁻¹.

Blueing is another alternative that can be included in this study. This method despite being a well-known treatment that has been used till now as an aesthetic finishing could show interesting characteristic that make it a good option as chemical conversion, it can increase the surface roughness, could provide an extra anticorrosive protection and may increase adhesion strength.

Blueing method is proposed as chemical conversion treatments (CCTs) in AISI 1010 commercial steel. CCTs were carried out by the so-called “Swiss blueing” method using a solution with 20g HNO₃ + 5g CH₃CH₂OH + 5g CuSO₄.5H₂O + 160g FeCl₃ dissolved in water (1L). This solution was a play onto steel sheets using spray impregnation technique. Anticorrosion protection and adhesion properties were evaluated using polarization resistance (R_p), ac impedance and pull-off test, according to ASTM D-4541-95.

The results obtained for blueing samples, indicated, that no-treated specimens showed the highest polarization resistance (R_p) and impedance values, the oxide compounds are porous and unstable, while samples with the CCTs could in some cases increase anticorrosive protection and favor a strong adhesion. Continuous immersion values obtained by ac impedance showed remarkable variations in the coating resistance. SEM micrographs indicate that chemical treatment increased the surface porosity-roughness. XRD patterns showed some iron oxide compounds: mainly magnetite, and a small quantity of hematite, which have influenced the electrochemical behavior and adhesion. Pull-off tests showed good adhesion in the previously treated samples. These results indicate that roughness obtained with one CCT using Swiss blueing method increased anticorrosion protection and adhesion properties.

Finally in order to determinate the behavior and efficiencies of alternative CCTs , the corrosion resistance results in NaCl solution obtained with a blueing and CeCl₃ treatments and mechanic (Pull-off) adhesion test were also investigated and compared with a traditional chromate and phosphate conversion coating on the same substrate.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los materiales metálicos juegan un papel muy importante en nuestra civilización, por lo que es necesario protegerlos para evitar la pérdida de sus propiedades debido a las reacciones de corrosión. La corrosión es un fenómeno de degradación que sufren los materiales metálicos, el cual puede presentarse en mayor o menor medida dependiendo del medio que los rodea, sin embargo, la corrosión del acero al carbono y en general de los materiales metálicos en un medio ambiente dado es sin duda uno de los problemas más comunes en la industria, que genera pérdidas millonarias; la ciencia ha trabajado buscando diferentes formas para contrarrestar los efectos de la corrosión, dentro de los cuales se encuentran, la *protección catódica* que bien puede ser aplicada ya sea por ánodos de sacrificio o por corriente impresa, los *inhibidores* que pueden actuar anódicamente, catódicamente o de manera mixta y los *recubrimientos* que pueden ser inorgánicos, metálicos u orgánicos⁽¹⁻²⁾.

De los distintos métodos de protección mencionados anteriormente, los recubrimientos se han empleado desde hace mucho tiempo, demostrando ser una excelente alternativa, debido a que los recubrimientos anticorrosivos aíslan un metal del medio agresivo interponiendo una barrera física entre ambos⁽²⁻³⁾. Sin embargo, para determinar si un recubrimiento o pintura puede o no proteger contra la corrosión es necesario determinar ciertas propiedades tales como adherencia, permeabilidad y las propiedades anticorrosivas, evaluando su desempeño electroquímico mediante ensayos acelerados, los cuales a su vez están soportados por técnicas electroquímicas⁽⁴⁻⁵⁾.

No obstante, para aumentar el desempeño de los recubrimientos anticorrosivos, es necesario mejorar tanto las propiedades anticorrosivas como la adherencia de los recubrimientos sobre los sustratos, en la búsqueda de esto, se han desarrollado distintos métodos de preparaciones de superficie. Las preparaciones de superficie suelen incluir la limpieza del sustrato y creación de una superficie rugosa (perfil de anclaje) que permita al recubrimiento adherirse de manera adecuada al sustrato, una de las preparaciones de superficie que ha tenido muy buenos resultados en los últimos años son los tratamientos de

INTRODUCCIÓN

conversión química, cuyo objetivo principal es crear una superficie rugosa que permita una buena adherencia del recubrimiento sobre el sustrato y que, a su vez, proporcione una protección anticorrosiva extra que mejore el desempeño del sistema metal-recubrimiento, aumentando su eficiencia y tiempo de vida⁽⁶⁻⁸⁾. Los factores que afectan directamente el tipo de superficie que se puede obtener a partir de un tratamiento de conversión química, son⁽⁹⁻¹⁰⁾:

- a) La temperatura del tratamiento, que es sin duda uno de los parámetros cruciales para obtener un buen ataque sobre el sustrato que resultará en una superficie adecuada para ser recubierta;
- b) El tiempo de residencia de las piezas en la solución convertidora, y por supuesto,
- c) La naturaleza del baño de conversión.

Dentro de los tratamientos de conversión química comerciales más utilizados en la industria actualmente se encuentran: el cromatado (el cual utiliza iones cromo en estado hexavalente, de los cuales se conoce su alta toxicidad) y el fosfatado (que a diferencia del cromatado no presenta tantos problemas de toxicidad, pero que no proporciona las mismas bondades que éste⁽¹¹⁻¹³⁾). En este aspecto se ha dado poca importancia a la conversión química de superficies, cuando en muchos casos es indispensable. La conciencia ecológica ha sido la principal detonante del enfoque que se está dando a los tratamientos de conversión, por lo que parte de la comunidad científica enfoca sus estudios en la búsqueda de nuevas alternativas que no tengan un impacto ambiental considerable, es decir, que sean ecológicamente aceptables y que mejoren las propiedades anticorrosivas así como la adherencia obtenidas mediante el cromatado o que por lo menos sean superiores a las obtenidas por el fosfatado.

En este sentido, la sustitución de estos baños de conversión junto con la introducción de nuevos tratamientos que incluyen compuestos de cromo trivalente, fosfatos, tanatos, zirconatos y titanatos, parecen ser la única opción actual que tiende a la conservación del medio ambiente^(8, 11-14), sin embargo, existe la posibilidad de utilizar un tratamiento que ha tenido bastante aplicación en la industria militar, pero hasta ahora solo se ha utilizado como acabado estético el cual es bien conocido como “Pavonado” y que debido la naturaleza de los compuestos utilizados para su aplicación tiene la virtud de ser no tóxico y que se puede

INTRODUCCIÓN

considerar ecológico, además crea una superficie rugosa que puede funcionar como un perfil de anclaje para un recubrimiento, mejorando la adherencia de éste sobre el sustrato, esto último ha sido reportado por Leeds⁽¹¹³⁾ quien plantea que la mayoría de sistemas que se encuentran protegidos catódicamente y que están pintados, en función del tiempo desarrollan en la interfase recubrimiento-sustrato una película de óxido la cual ha sido identificada como magnetita y se ha determinado que éste óxido favorece la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato y proporciona una protección anticorrosiva extra⁽⁶⁻⁸⁾, el pavonado junto con la introducción de un tratamiento nuevo que utiliza sales de cerio, el cual ha sido poco estudiado debido a que normalmente solo se aplica sobre aluminio en donde ha demostrado que puede mejorar la adherencia y proporcionar una protección anticorrosiva extra, podría ser otra alternativa que busque la conservación del medio ambiente^(15,16).

En la búsqueda de esto, este estudio propone como tratamientos de conversión química alternativos los baños a base de sales de tierras raras como las sales de cerio (CeCl_3) y el uso del tratamiento de pavonado.

En este trabajo los tratamientos de conversión química propuestos, fueron aplicados sobre muestras de acero al carbono AISI 1010 a temperatura ambiente. En el caso de las sales de cerio, por inmersión utilizando baños de CeCl_3 a diferentes concentraciones (10, 1 y 0.1g/L) con o sin la adición de H_2O_2 (3mL/L de solución). Usando como electrolito dichos baños, se determinó mediante curvas de potencial a circuito abierto (OCP) y la medición de la resistencia a la polarización R_p , el tiempo de inmersión y la concentración del baño óptimo para su aplicación, al mismo tiempo se determinó el efecto del H_2O_2 .

Para el caso del pavonado también propuesto como tratamiento de conversión química alternativo fue aplicado de igual forma sobre acero al carbono AISI 1010 aplicando el método conocido como pavonado suizo usando una solución de 20g HNO_3 + 5g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 5g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 160g FeCl_3 disueltos en 1L de agua destilada. La solución pavonante fue aplicada sobre las placas de acero usando la técnica de aspersion o impregnación.

La morfología de la superficie y la composición química de la película de conversión fueron analizadas por Microscopía electrónica de barrido (MEB) y por difracción de rayos X (DRX), respectivamente. Mientras que el comportamiento electroquímico y el

INTRODUCCIÓN

crecimiento de la película de conversión fueron determinadas mediante pruebas de resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) usando como electrolito una solución de NaCl al 3% en peso, para las muestras que presentaron mayor R_p en los baños de conversión.

Para determinar las propiedades de adherencia y resistencia a la corrosión, se corrieron pruebas de Pull-off y cámara de niebla salina de acuerdo con las normas ASTM D-4541-95 y ASTM B-117-97, respectivamente.

Por ultimo la resistencia a la corrosión obtenida en NaCl para los tratamientos de pavonado y $CeCl_3$ además de pruebas de adherencia tanto mecánica (Pull-off) como química (N-metil pirrolidona) fueron comparados con resultados obtenidos para tratamientos de conversión química comerciales de cromatado y fosfatado sobre el mismo sustrato, para determinar el comportamiento y eficiencia de los tratamientos alternativos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Proponer como tratamientos de conversión química alternativos libres de cromo hexavalente al pavonado y las sales de cerio y evaluar su comportamiento electroquímico frente a los tratamientos comerciales de cromatado y fosfatado en la preparación de superficies sobre acero al carbono AISI 1010 para determinar las propiedades anticorrosivas que puedan generar, así como su efecto sobre la adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Determinar si el pavonado proporciona una protección anticorrosiva extra y promueve la adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato, para poder utilizarlo como un tratamiento de conversión química de superficies en acero al carbono AISI 1010.
- 2) Determinar las condiciones experimentales (tiempo de inmersión, concentración y uso de agua oxigenada) para la aplicación del cerio como tratamiento de conversión química sobre acero al carbono.
- 3) Determinar el tiempo de vida del sistema metal-tratamiento de conversión química-recubrimiento y compararlo con los tratamientos comerciales de cromatado y fosfatado.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS GENERAL

Los tratamientos de conversión química ecológicamente aceptables propuestos en este trabajo pavonado y uso de sales de cerio, evitarán la corrosión del acero al carbono AISI 1010 y promoverán en forma eficiente la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato, incrementando el tiempo de vida útil de dicho sistema.

HIPÓTESIS PARTICULARES

1) El tratamiento de pavonado comúnmente utilizado como acabado estético, tendrá un excelente desempeño como tratamiento de conversión química alternativo (ecológico) en acero al carbono AISI 1010, lo que le permitirá competir con los tratamientos comerciales en la preparación de superficies y extender su campo de aplicación.

2) El uso de las sales de cerio como tratamiento de conversión química alternativo comúnmente utilizado solo en aluminio, tendrá un excelente desempeño en acero al carbono AISI 1010 que le permita competir con los tratamientos comerciales en la preparación de superficies.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

1. ANTECEDENTES

1.1 CORROSIÓN (GENERALIDADES)

La corrosión se define como el proceso de degradación de un metal por interacción con el medio ambiente que lo rodea. Dependiendo del tipo de ambiente en el que se encuentre expuesto el metal, se obtendrán diferentes grados y tipos de corrosión^(1,2). Los tipos de ambientes o atmósferas corrosivas se pueden clasificar dentro de cuatro grupos básicos^(2,17):

- ❖ **ATMÓSFERAS INDUSTRIALES** - se caracterizan por la presencia de contaminantes basada en compuestos de azufre. El resultado de estos contaminantes en la atmósfera producen una alta corrosividad en las superficies expuestas.
- ❖ **ATMÓSFERAS MARINAS** - en estos ambientes existen finas partículas de sal que son arrastradas por el viento hasta las superficies expuestas. La cantidad de sal como contaminación disminuye rápidamente con la distancia. Estas atmósferas también incluyen las superficies que se salpican (zona de marea) o sumergen en el mar, el ión agresivo principal es el Cl⁻, y es considerado uno de los elementos más agresivos para el acero al carbono.
- ❖ **ATMÓSFERAS RURALES** - éstas no contienen contaminantes químicos, pero sí polvos orgánicos e inorgánicos. Sus principales constituyentes corrosivos son la humedad y elementos gaseosos como el oxígeno y el dióxido de carbono.
- ❖ **ESPACIOS NO EXPUESTOS A LA INTEMPERIE** - se puede tener un severo grado de corrosión aún en estos espacios, cuando por ejemplo no existe la ventilación adecuada de tal manera que permite la condensación debida a la alta concentración de humedad, lo cual beneficia la corrosión.

La atmósfera puede causar corrosión de diferentes tipos dependiendo de las condiciones del ambiente, del material expuesto o del tipo de protección^(1,2,6):

- En la corrosión uniforme, la superficie metálica se convierte en producto de corrosión disminuyendo el espesor del metal en forma uniforme.
- En la corrosión por picaduras o “pitting”, el metal no se corroe uniformemente, sino que se pueden apreciar puntos en los que se favorece la corrosión, provocando hoyos. En el fondo de la perforación se tendrá un ánodo que formará una pequeña celda de corrosión con la superficie alrededor actuando como cátodo. Algunos metales pueden o no ser susceptibles a esta forma de corrosión.

De hecho, la acción destructiva de la corrosión ocurre en mayor escala causada por la atmósfera. De aquí la importancia de la protección de los metales a través de pinturas u otros medios para controlar la corrosión^(17, 18).

La protección mediante pinturas es de gran importancia ya que puede proteger al metal, formando una barrera física que impide el contacto entre el sustrato y el medio, retrasando la corrosión, a un bajo costo de aplicación en comparación con las pérdidas de equipo, estructuras, etc., debidas a la corrosión^(2,3,5).

1.2 ALTERNATIVAS PARA EVITAR LA CORROSIÓN.

En general los métodos que se han desarrollado para contrarrestar la corrosión como son los recubrimientos, inhibidores y protección catódica ya sea por ánodos galvánicos o por corriente impresa, tratan de evitar las condiciones que puedan provocar o acelerar el proceso de corrosión de la siguiente manera^(1,2):

- Modificando el medio que los rodea o la superficie del sustrato (inhibidores).
- Eliminando todas las zonas anódicas de la estructura que queremos proteger (protección catódica).
- Evitando algunos factores que creen las condiciones favorables para que se presente la corrosión.
- Formando una barrera física entre el sustrato y el medio que lo rodea (recubrimientos).

1.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Los inhibidores son sustancias químicas que al agregarse en pequeñas cantidades al sistema de estudio, retardan el proceso de corrosión. Los inhibidores pueden ser catalogados de muchas formas, sin embargo, de manera general éstos son clasificados de la siguiente manera^(1,2,19).

- ❖ Por su mecanismo de acción.
 - Inhibidores anódicos.
 - Inhibidores catódicos.
 - Inhibidores mixtos.
- ❖ Por su naturaleza química
 - Orgánicos.
 - Inorgánicos.
- ❖ Por su cobertura
 - Baja cobertura (se adsorben sólo sobre sitios anódicos).
 - Alta cobertura (se adsorben tanto en sitios anódicos como catódicos).

Para que una sustancia pueda funcionar como inhibidor, no solo debe retardar los efectos de la corrosión, sino que también debe de cumplir con ciertas características como:

- No debe alterar el sistema.
- Económico y de fácil acceso.
- Fácil manejo y aplicación
- No tóxico.

Dada la importancia de este tema en el presente trabajo más adelante se profundizará en el mismo.

1.4 PROTECCIÓN CATÓDICA

Dentro de los métodos más efectivos para contrarrestar los efectos de la corrosión se encuentra la protección catódica, la cual toma sus bases a partir de la definición de corrosión electroquímica, partiendo del hecho de que deben existir cuatro elementos indispensables (ánodo, cátodo, electrolito y contacto eléctrico entre ánodo y cátodo, además de una diferencia de potencial) para que se presente dicho fenómeno, por lo tanto cuando uno de estos elementos no existe o se vuelve inoperante, la corrosión se detendrá, por lo

que éste es el objetivo de los sistemas de protección contra la corrosión. Al método que elimina todas las zonas anódicas de la superficie metálica que se quiera proteger se le conoce como **protección catódica**^(20, 21).

La protección catódica puede aplicarse de dos formas^(1,20,21):

- Por ánodos galvánicos.
- Por corriente impresa.

La primera consiste en conectar eléctricamente la superficie que se quiere proteger a un metal más activo o más electronegativo en la serie electromotriz, permitiendo así que la estructura a proteger funcione como cátodo soportando entonces la reacción catódica o de reducción, mientras que el elemento más activo se sacrifica convirtiéndose en ánodo y soporta la reacción de oxidación. Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se pueden conectar a él y que deben tener un potencial más negativo quedan limitados al zinc (Zn), aluminio (Al), magnesio (Mg) y sus aleaciones.

La protección catódica por corriente impresa consiste en conectar eléctricamente la superficie que se quiere proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua pura o rectificada y al polo positivo un electrodo auxiliar el cual puede ser o no consumible, dependiendo del material con que se fabrique. Si es consumible, puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, etc. y si es no consumible puede estar constituido por titanio, platino, etc.

Los dos métodos son muy eficaces, pero su aplicabilidad depende de muchos factores como el medio que rodea a la estructura que se quiera proteger (tipo de suelo, agua de mar o dulce etc.), los iones agresivos presentes (Cl^- , SO_4^- , CO_3^- , etc.), la disponibilidad o accesibilidad a la estructura que se quiere proteger, etc. Sin embargo, independientemente del método que se utilice, es necesario saber si una estructura está protegida o no contra la corrosión^(20, 21).

1.5 RECUBRIMIENTOS

Las pinturas son llamadas comúnmente "recubrimiento de superficie"^(1,22). Sin embargo, también puede definirse como un recubrimiento aplicado en una superficie o a un sustrato para decorarlo, protegerlo contra la corrosión o cumplir con alguna otra función específica. En el caso de los recubrimientos que protegen al sustrato contra la corrosión, éstos también son conocidos como recubrimientos anticorrosivos^(1,22).

El fundamento de los recubrimientos anticorrosivos estriba en aislar un metal del medio agresivo interponiendo una barrera física entre ambos^(6,23,24). El buen comportamiento de un recubrimiento depende en gran parte de su adherencia. Así mismo, cabe recordar que tan importante es el recubrimiento por sí mismo, como la limpieza y preparación de la superficie^(6,23).

1.5.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos se pueden agrupar de la siguiente manera^(1,6,7).

RECUBRIMIENTOS	I. ORGÁNICOS	ALQUIDÁLICOS
		VINÍLICOS
		EPÓXICOS
		FENÓLICOS
		RESINAS DE SILICÓN
	II. INORGÁNICOS	CROMATOS
		FOSFATOS
		ÓXIDOS
		ANODIZADOS
		ELECTRODEPÓSITOS
III. METÁLICOS	ROCIADO POR FLAMA	
	ROCIADO POR PLASMA	
	ARCO ELÉCTRICO	
		INMERSIÓN EN METAL FUNDIDO

1.5.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.

Son aquellos que, en general, pueden aplicarse en forma líquida sobre una superficie y después secarse para dar como resultado una capa sólida continua. El secado involucra reacciones químicas o simplemente una evaporación del solvente. Algunos ejemplos son: pinturas, lacas, esmaltes y barnices.

1.5.3 RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS.

Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos, los cuales incluyen cromatos, fosfatos, óxidos y recubrimientos anodizados. Los recubrimientos químicos pueden ser formados sobre superficies de hierro, acero, aluminio, magnesio, cadmio, zinc y otros metales y aleaciones.

1.5.4 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.

El propósito de este tipo de recubrimientos es alterar las características de la superficie de manera que resistan a:

- a) Ambientes corrosivos
- b) Abrasión, erosión o rozamiento y
- c) Proveer lubricación.

Debido a la importancia de este tema en el presente trabajo en el siguiente capítulo se retomará y ampliará la información del mismo.

1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

A pesar del extenso uso de los recubrimientos orgánicos, no existen métodos aceptables a través de los cuales se puedan determinar los cambios que sufre la capacidad protectora de las pinturas. Este problema obstaculiza en gran medida la investigación y desarrollo de nuevos productos comerciales para pintado^(2,21), sin embargo, en las última década la aplicación de una técnica innovadora conocida como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica surge como una excelente alternativa en la evaluación de recubrimientos.

Como la corrosión metálica es un fenómeno electroquímico es razonable sugerir que los métodos de este tipo sean recomendables para determinar la capacidad protectora de un recubrimiento. En la actualidad existen diferentes técnicas electroquímicas que pueden

servir en mayor o menor medida para evaluar el desempeño electroquímico de los recubrimientos anticorrosivos, las cuales pueden estar clasificadas de la siguiente manera:

- a) Técnicas de alto campo (Curvas de polarización, Extrapolación de Tafel)^(20, 21).
- b) Técnicas de bajo campo (Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).
- c) Ruido Electroquímico (EN) donde no se aplica perturbación al sistema, solo se miden las fluctuaciones del potencial y la corriente en función del tiempo sin aplicar estimulación alguna.

De las técnicas antes mencionadas las más utilizadas para la evaluación electroquímica del desempeño de los recubrimientos debido a sus bondades y características son las del grupo b), por lo que se hace énfasis en ellas⁽²⁰⁾.

1.6.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (R_p)

La Resistencia a la Polarización (R_p) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años y pese a que con el paso del tiempo se han desarrollado otras técnicas que aportan mayor información, por ejemplo de tipo mecanístico, éstas implican el uso de instrumentación cara, y aun no han conseguido desplazar a esta técnica, siendo hoy en día una de las técnicas más importante en el ámbito de la Ingeniería de Corrosión.

La R_p encuentra su aplicación en 1957 cuando Stern y Geary escriben en un artículo publicado en Journal of Electrochemical Society el mismo año, que "...se deduce una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel ... (lo cual) es una nueva aproximación (de bajo campo) experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose..."^(1,20,21).

Toma como base que en el potencial de corrosión, a causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan, de tal forma que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se puede expresar como:

$$i_a = |i_c| = i_{corr} \quad (1)$$

Sin embargo, externamente no se aprecia ninguna corriente porque, al ser de distinto signo, i_a e i_c se anulan y la i_{corr} no se puede medir directamente.

Cuando se rompe este equilibrio por alteración del sistema con una perturbación, por ejemplo, imposición de un potencial distinto al de corrosión, se obtiene una intensidad externa global:

$$I_T = i_a - |i_c| \quad (2)$$

Ambas magnitudes i_T o intensidad neta que se mide y el potencial aplicado (sobrepotencial η) se encuentran relacionados entre sí por la ley cinética de Butler- Volmer.

$$i_T = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3)$$

Para polarizaciones suficientemente grandes y dependiendo del signo de η anula una u otra exponencial y la ecuación general (3) se reduce a las ecuaciones:

$$i_T \approx i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad \left[\eta \gg 0 \text{ y } \eta \gg 0,1V \right] \quad (4)$$

$$i_T \approx i_c = i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad \left[\eta \ll 0 \text{ y } \eta \ll -0,1V \right] \quad (5)$$

Lo que permite, una vez expresadas las ecuaciones (4) y (5) en forma logarítmica calcular la velocidad de corrosión por el método de intersección, el cual se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel de un diagrama experimental E vs $\log |i|$.

El otro caso límite para polarizaciones muy pequeñas conduce al método de medida denominado “resistencia a la polarización”.

Así, para el caso límite en que $\eta \rightarrow 0$ (en la práctica $\eta < 0,01V$) y teniendo en cuenta que, en el límite, para $x \rightarrow 0$, $e^x = (1 + x)$ y $e^{-x} = (1 - x)$, la expresión general (3) se transforma en:

$$i_T = i_{\text{corr}} \left(\frac{\beta \eta F}{RT} + \frac{\alpha n F}{RT} \right) \eta \quad (6)$$

De donde, considerando los valores de las pendientes de Tafel, cabe escribir:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.303 \left(\frac{1}{\beta a} + \frac{1}{\beta c} \right)} * \frac{di}{d\eta} = \frac{\beta a \beta c}{2.303 (\beta a + \beta c)} * \left(\frac{di}{d\eta} \right) \eta \rightarrow 0 \quad (7)$$

A través de la medida del cociente $\frac{d\eta}{di} = \frac{\Delta E}{\Delta I}$, pendiente de la curva de polarización para $E \rightarrow E_{\text{corr}}$ se llega a la determinación de i_{corr} . La pendiente de la curva de polarización tiene las dimensiones de una resistencia por lo que se conoce como resistencia a la polarización (R_p), dando nombre al método propuesto originalmente por Stern y Geary.

De este modo, la expresión simplificada de la i_{corr} es:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

$$B = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (9)$$

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ec. 8) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación (8) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y su valor es accesible por distintos procedimientos, ya sea por cálculo experimental de las pendientes de Tafel o empíricamente, por lo que es recomendable realizar una curva de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica, aunque en ocasiones basta con conocer la R_p en función del tiempo para conocer el comportamiento de la velocidad de corrosión, ya que al ser inversamente proporcionales, será sencillo determinar el comportamiento.

Por otra parte se ha dicho⁽²⁰⁾ que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, para sistemas controlados por transferencia de carga, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una $B = 26$ mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si emplearan las pendientes de Tafel reales.

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando existe control activacional o por transferencia de carga.

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la Polarización, lo mejor es apoyarse en la norma ASTM G 59-91 “Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements”.

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues R_p es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discernirlas. Por ejemplo, un recubrimiento protector intacto puede tener resistencias muy altas y eso podría enmascarar los valores reales de R_p , debido a que durante la evaluación del recubrimiento, la R_p (resistencia total del sistema) en función del tiempo tiende a decrecer o disminuir y con esta técnica no se puede discernir acerca de cuál de las contribuciones disminuye, la resistencia del recubrimiento, la resistencia a la transferencia de carga o simplemente si se modifica la resistencia del electrolito, lo que sí podría decir es que la protección anticorrosiva está disminuyendo y el sistema degradándose, sin embargo, no es la mejor técnica para evaluar pinturas^(20,21,34,35).

Si se trabaja con sistemas altamente resistivos (recubrimientos), se recomienda mejor que la R_p , el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica⁽²⁰⁾.

1.6.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal de interés) para determinar la respuesta correspondiente^(20,30).

En el procedimiento experimental más utilizado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y

medir la respuesta en potencial del sistema⁽²⁰⁾. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”^(20,30).

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”^(20,31).

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD), el cual es un caso específico de la corriente alterna, cuando la frecuencia es igual a cero, la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm^(20,32).

$$E = IR \quad (1)$$

En donde el E está en volts, I en amperes y R en ohms; en este caso, la resistencia R está compuesta por uno o más resistores, sin embargo, cuando la frecuencia es diferente de cero, por ejemplo, al haber una corriente alterna, la ley Ohm se expresa como:

$$E = IZ \quad (2)$$

En donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohms. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna (CA) depende de la frecuencia de la señal y bajo estas condiciones la impedancia Z es ocasionada por todos los elementos que puedan impedir el flujo de corriente como resistores, inductores y capacitores. El valor de la resistencia que oponen los capacitores e inductores depende de la frecuencia, mientras que el de un resistor no depende de ella. Si en un circuito compuesto por sólo un resistor se aplica una onda senoidal o cosenoidal, la corriente resultante es también una onda senoidal o cosenoidal, de la misma frecuencia con diferente amplitud pero sin defasamiento figura 1.6.2.1^(30,36). Si el circuito consistiera de capacitores e inductores, la corriente resultante no sólo diferiría en amplitud sino que estaría desplazada en tiempo, es decir fuera de fase. Esto se puede apreciar en la figura 1.6.2.2⁽³¹⁾.

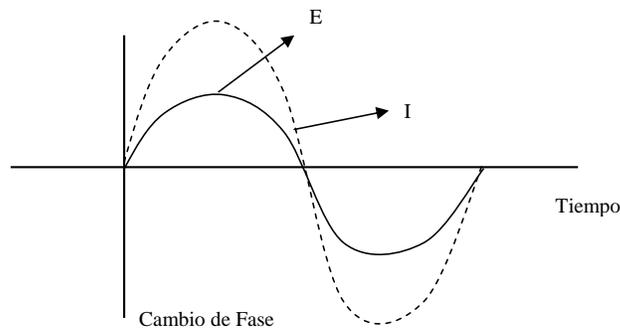


Figura 1.6.2.1. Señales de corriente y voltaje senoidales en CA sin defasamiento.

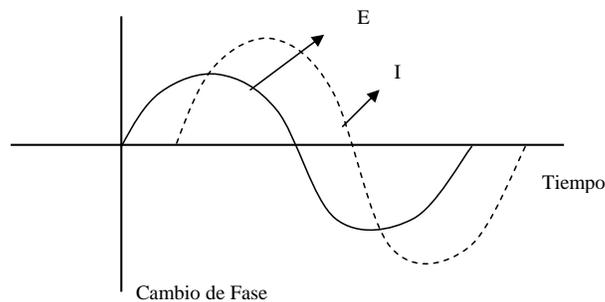


Figura 1.6.2.2. Señales de corriente y voltaje senoidales en CA con defasamiento.

La utilización de senos y cosenos es complicada matemáticamente. Sin embargo, el análisis vectorial provee una manera conveniente para describir los circuitos. Las relaciones entre ese análisis vectorial y los números imaginarios proveen las bases para entender EIS. Un voltaje o una corriente senoidal pueden ilustrarse como un vector que rota como se muestra en la figura 1.6.2.3^(20,36).

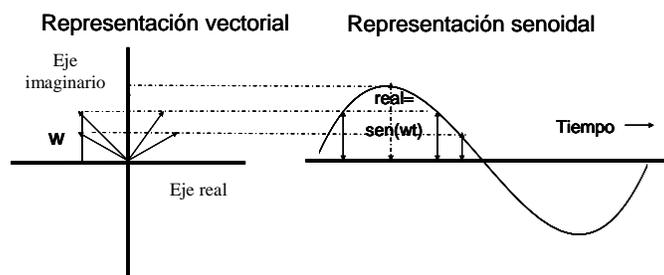


Figura 1.6.2.3. Relación entre una corriente CA y la representación de vector rotante.

En esta figura, la corriente rota a una frecuencia angular constante, f (Hz) ó ω (radianes/s) $2\pi f$. La corriente CA puede entonces ilustrarse como un vector que rota a 60 Hz, por ejemplo. La componente X define esta corriente, por lo tanto es ella la componente real del vector que rota. La componente Y es una contribución de algo que no se observa y que se define como la componente imaginaria del vector que rota. La descripción matemática de los dos componentes se escribe como:

$$\text{Corriente Real} = I_x = |I| \cos(\omega t)$$

$$\text{Corriente Imaginaria} = I_y = |I| \sin(\omega t)$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2$$

El potencial puede ser esquematizado de la misma manera que la corriente, con su propia amplitud y de la misma velocidad de rotación, ω . Como se aprecia en la figura 1.6.2.4 a, cuando la corriente está en fase con el voltaje, ambos vectores coinciden y rotan juntos.

Esta es la respuesta característica de un circuito que solo contiene un resistor. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase (figura 1.6.2.4 b), los vectores rotan juntos a la misma frecuencia, pero están desfasados por un ángulo llamado ángulo de fase $\theta^{(20)}$.

Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores en adición a los resistores.

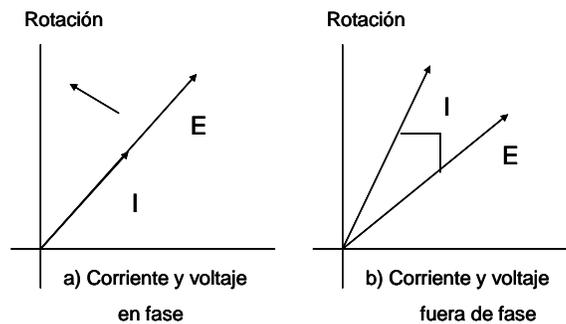


Figura 1.6.2.4. Rotación de los vectores (a) en fase y (b) fuera de fase.

En la medición de impedancia en CA, un vector es visto usando a los otros como un sistema de coordenadas. De esta manera, el punto de referencia gira sin que la dependencia del tiempo ωt de las señales sea vista. Así, los vectores de corriente y voltaje están referidos al mismo sistema de coordenadas. El vector voltaje se divide entre el vector de la corriente para dar el de impedancia que se muestra en la figura 1.6.2.5⁽²⁰⁾.

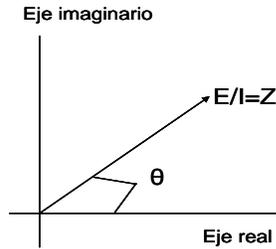


Figura 1.6.2.5. Vector impedancia.

La convención matemática para separar la parte real de la imaginaria es multiplicar la parte imaginaria por j y reportar los valores reales e imaginarios por separado. Las ecuaciones para impedancia obtenidas son:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginario}} = E' + jE''$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginario}} = I' + jI''$$

$$Z = Z' + Z'' = (E' + jE'') / (I' + jI'')$$

$$\tan \phi = Z'' / Z'$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

El objetivo de usar la técnica de impedancia es obtener Z , Z' y Z'' y usar circuitos simples para modelar la respuesta. Si la amplitud de la excitación es del orden de 10 mV o menos, se puede asumir que la respuesta involucra arreglos lineales de resistores, capacitores e inductores.

Para poder interpretar los datos y determinar los elementos de un circuito equivalente, se recurre a los diagramas de Nyquist y Bode.

Diagrama de Nyquist. Es una representación de Z' vs Z'' , la cual da información acerca de la resistencia óhmica del sistema, R_s , y la resistencia a la polarización, R_t o R_p , la cual es de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión.

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de las abscisas o eje real, mientras que para procesos más complicados presentan dos o más circunferencias. En el límite de las frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia de la disolución, R_s , y el centro del semicírculo es igual a $R_s + R_t/2$, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia de

transferencia de carga^(20,33,34). Luego, en el máximo de la semicircunferencia $1/\omega C_{dl} = R_t$, permite calcular la capacidad de la doble capa, figura 1.6.2.6⁽³¹⁾ o en el caso de sistemas más complicados se puede determinar la capacitancia, por ejemplo, de una película de pintura o recubrimiento $1/\omega C_{Re} = R_{Re}$, sin perder de vista que de igual manera la respuesta en impedancia se complica, presentando al menos dos semicírculos en el diagrama de Nyquist (figura 1.6.2.7).

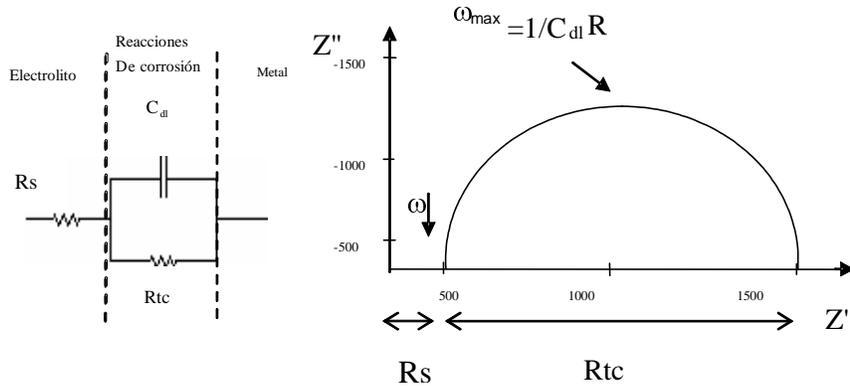


Figura 1.6.2.6. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga simple.

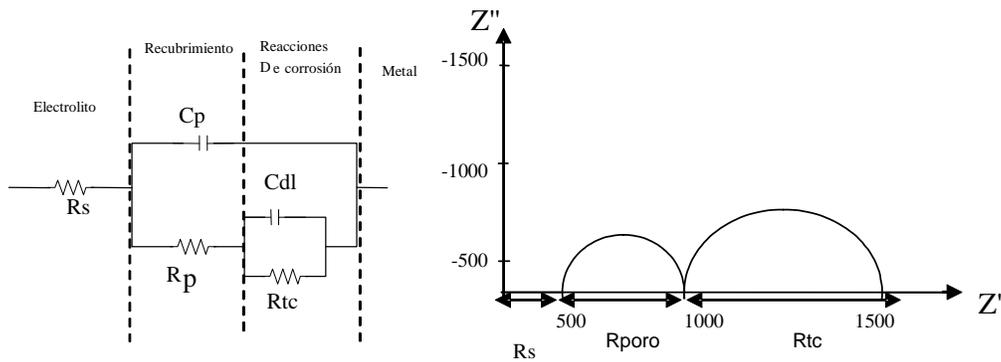


Figura 1.6.2.7. Diagrama de Nyquist para un sistema metal-recubrimiento.

Cuando la reacción está controlada por transferencia de masa o difusión aparece una impedancia de Warburg a frecuencias bajas y se origina una línea recta de pendiente igual a la unidad, figura 1.6.2.8⁽³¹⁾.

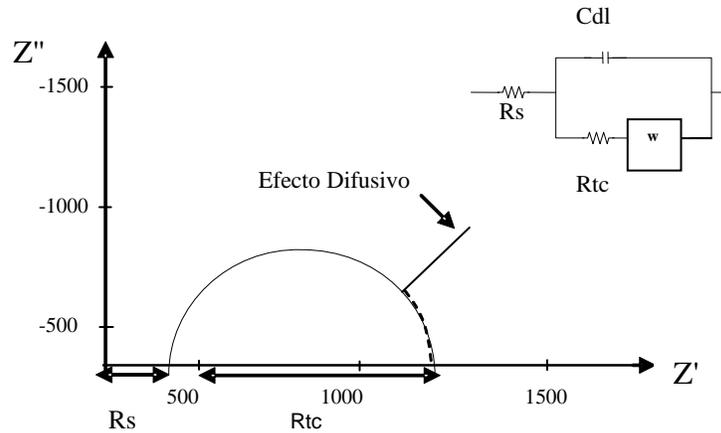


Figura 1.6.2.8. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión.

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o de un producto hacia fuera de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre más a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se absorben o recubrimientos preparados. A la impedancia para la cual dominan los efectos de difusión se le llama impedancia de Warburg^(30,31).

Si el proceso de corrosión lleva consigo la formación de la película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudo capacidad o pseudo inductancia (L), originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial. Este “loop” inductivo es debido al posible efecto de la película sobre los efectos faradaicos, figura 1.6.2.9⁽³¹⁾.

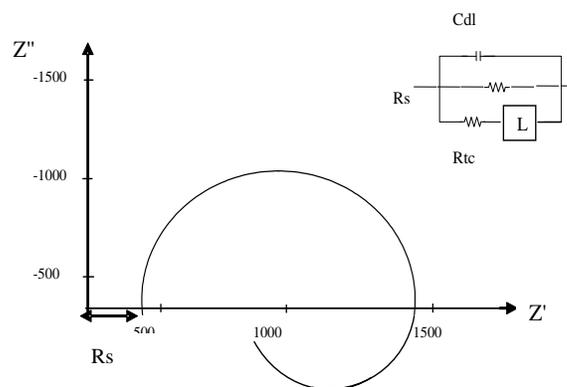


Figura 1.6.2.9. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por adsorción de especies.

Diagrama de Bode. Es la variación del módulo de la impedancia, Z , con respecto a la frecuencia, generalmente graficado en escala logarítmica. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas, mientras que los capacitores arrojan pendientes negativas. Estos diagramas también ofrecen información acerca de R_s y R_{tc} a altas y bajas frecuencias, Figura 1.6.2.10⁽³¹⁾.

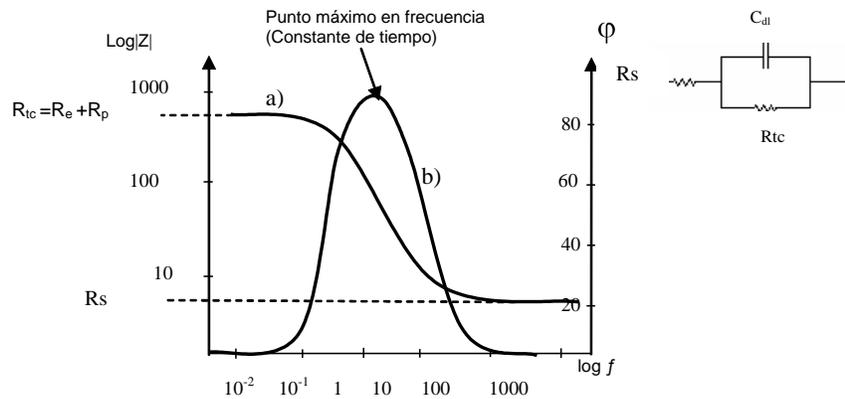


Figura 1.6.2.10. Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo.

Circuito Equivalente. Es una herramienta que permite apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia y consiste de una combinación de elementos característicos de un circuito eléctrico que se comporta de una manera similar al proceso electroquímico estudiado. Uno de estos circuitos fue propuesto por Randles, y se ha encontrado que tiene aplicación en muchos sistemas electroquímicos y de corrosión, Figura 1.6.2.11⁽³¹⁾ aunque el sistema el circuito original de Randles contempla una impedancia de Warburg en serie a la resistencia a la transferencia de carga.

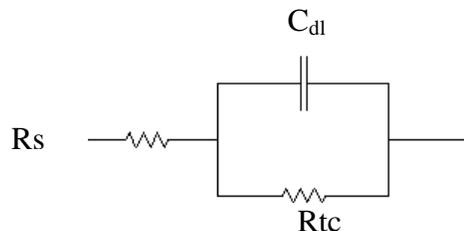


Figura 1.6.2.11. Circuito equivalente simple tipo Randles.

Donde R_s representa la resistencia del electrolito, la combinación en paralelo del resistor R_{ct} y el capacitor C_{dl} representan la corrosión en la intercara metal-electrolito, en donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última cantidad determina la velocidad de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones que atraviesan la superficie⁽²⁰⁻³¹⁾. Los circuitos equivalentes que pudieran comportarse de manera similar al proceso electroquímico estudiado pueden ser muchos, sin embargo, de manera estricta, cuando se utiliza un circuito equivalente deben de cumplir una característica indispensable, la cual es, que deben tener sentido físico, es decir, deben de representar un elemento físico del sistema de estudio, de tal forma que mientras más complejo sea el sistema de estudio más complejo será el circuito equivalente que se ajuste a la respuesta de tu sistema.

Es importante resaltar que la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es una de las técnicas electroquímicas más completas debido a las características y bondades anteriormente mencionadas, así como la gran cantidad de información que proporciona además de ser la técnica más adecuada para el estudio de los recubrimientos^(30,34,35), sin embargo, es también necesario aclarar que se trata de una de las técnicas más complejas en cuanto a su interpretación y entendimiento, por lo tanto la información teórica que se presentó anteriormente es solo una parte de los conocimientos que debe tenerse para comprender los principios de la EIS.

1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PROTECTORAS.

Existen distintas técnicas desarrolladas para el análisis sea físico o químico de recubrimientos o películas ya sea de conversión o pasivas, estas técnicas han sido implementadas para facilitar la caracterización de dichas películas. Dentro de las técnicas desarrolladas, las más utilizadas son las siguientes:

1.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el

resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (figura 1.7.1.1). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad⁽³⁸⁾.

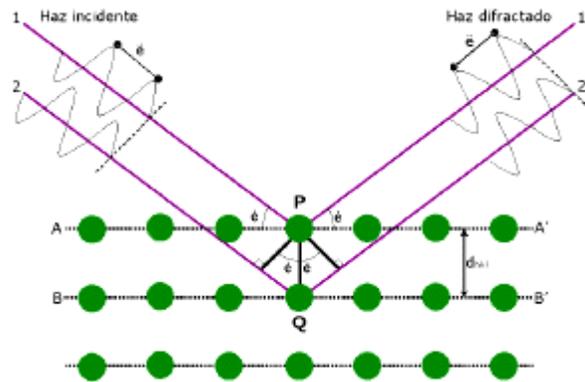


Figura 1.7.1.1. Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

La técnica de difracción de rayos-X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra a analizar, que siempre debe ser una sustancia cristalina. Este haz interacciona con los electrones existentes en ella y se dispersa, el sistema instrumental del difractómetro permite el giro de la muestra de modo que los rayos se difracten en todas direcciones; para favorecer este fenómeno, ésta se ha de pulverizar y suspender en un medio adhesivo. La señal que registran las líneas de difracción se imprimen sobre un gráfico que se observa en picos que corresponden a un plano cristalino determinado, que se compara a su vez con patrones standard existentes en la memoria operativa del sistema de cómputo que acompaña al difractómetro⁽³⁸⁾.

1.7.1.1 Aplicaciones

Esta técnica es de aplicación en:

- **Química Inorgánica:** Cristalografía, Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Mineralogía, Química Analítica, Química Orgánica, Farmacología, etc.
- **Ciencia de Materiales:** Cerámicos, materiales de la construcción, Catálisis, etc...

- **Ciencias Ambientales:** Residuos sólidos cristalinos, polvos en suspensión, etc.
- **Arqueología:** Análisis de fases de muestras.

Las muestras pueden ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

Tipos de análisis:

- Identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de datos *PDF Powder Diffraction File*.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas (análisis mineralógico) por el método de Rietveld.
- Análisis cuantitativo de fase amorfa por el método de Rietveld añadiendo estándar interno.
- Identificación y análisis cuantitativo de polimorfos y pseudopolimorfos de fármacos sólidos cristalinos.
- Afinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.
- Resolución de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.
- Análisis microestructural (tamaños y formas de partículas/dominios coherentes de difracción).
- Análisis de capas delgadas.
- Transiciones de fase a procesos de calentamiento/enfriamiento.

1.7.1.2 Modo de muy alta resolución

Monocromador primario de Ge (111) que junto a la muestra plana permite una focalización que da una anchura a la mitad de altura para los picos de difracción de 0.06 grados (2teta). Ideal para estudios de indexación de compuestos cristalinos y para análisis estructurales y texturales.

1.7.1.3 Modo de haz paralelo

El monocromador primario de Ge (111) se puede reemplazar por un monocromador híbrido primario que genera un haz paralelo que es ideal para estudiar muestras en ángulo rasante

(capas delgadas) y muestras con superficies irregulares (no planas) en reflexión. Según el ángulo de ataque (y el coeficiente de absorción de la muestra) se pueden realizar difractogramas a diferentes profundidades de la capa.

1.7.1.4 Modo capilar

Las configuraciones anteriores son ideales para estudios de alta resolución con cantidades grandes de muestras y para materiales absorbentes. Los compuestos orgánicos y poliméricos tienen un coeficiente de absorción bajo, lo que puede originar problemas de transparencia. Para ello, es mejor trabajar con la muestra en capilares, así se asegura que el volumen de muestra irradiado es siempre constante. Además, este modo está aconsejado para los experimentos en los que se dispone de poca cantidad de muestra (p. ej. en el análisis de partículas sólidas en suspensión en el aire). En los casos en los que se dispone de sólo unos miligramos de muestra, lo ideal es introducir la muestra en un capilar y trabajar en transmisión.

A continuación se presenta un diagrama de la DRX:

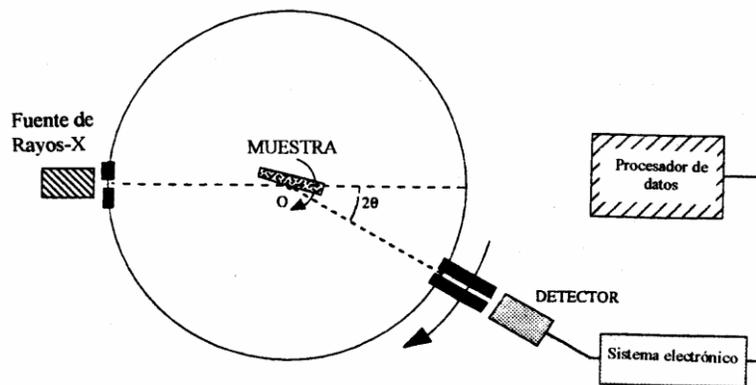


Figura 1.7.1.5. Figura del diagrama para análisis por DRX⁽³⁸⁾.

1.7.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y TRANSMISIÓN (TEM).

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden

mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 ángstroms (1 ángstrom es 1×10^{-10} metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 ángstroms.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)^(37,39).

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación^(37,38).

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido consiste en hacer pasar un haz de electrones que barre la muestra; este haz excita a los átomos de ella, provocando que emitan un haz de rayos X, el cual es difractado produciendo una corriente eléctrica que se transforma en una imagen.

A continuación se presenta un diagrama del análisis por SEM⁽³⁷⁾:

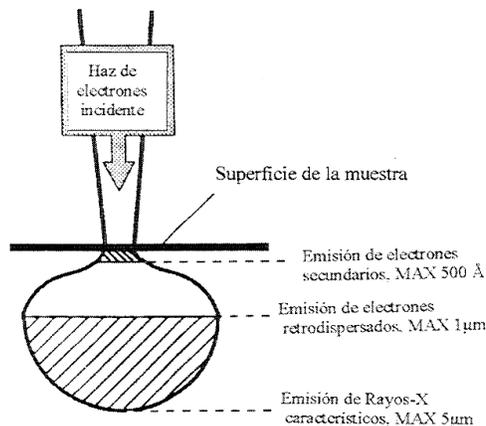


Figura 1.7.2.1. Figura del diagrama para análisis por MEB⁽³⁸⁾.

La velocidad de escaneo es suficientemente alta para lograr una imagen completa similar a la imagen de la televisión, la cual es posible observar en el monitor de la computadora del MEB. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Los detectores más empleados en el estudio de muestras orgánicas e inorgánicas son: a) los de electrones secundarios emitidos por la muestra b) los de electrones del haz retrodispersados por la muestra, c) los de rayos x emitidos por la muestra, d) los de electrones transmitidos por la cara del espécimen contraria a la irradiada por el haz (barrido-transmisión), y e) los de catodoluminiscencia.

Los electrones secundarios emitidos por la muestra se producen en un volumen relativamente pequeño del espécimen, muy cercano al lugar donde incide el haz electrónico en ese instante, por lo que proporciona una imagen de mayor resolución que la suministrada por otros detectores. Este detector consiste en una pieza de metal cargada positivamente, generalmente entre 200 y 400 voltios, para atraer a los electrones de baja energía, los secundarios.

Los electrones retrodispersados por la muestra tienen una energía muy cercana a la del haz, por lo que los detectores que los colectan no están cargados o son ligeramente negativos para repeler a los electrones de baja energía como los secundarios. Estos electrones provienen de un volumen del objeto más grande que el volumen del que se originan los

secundarios, de forma que la imagen obtenida de ellos tendrá menos resolución que la proveniente de los electrones secundarios.

Debido a esto, los electrones retrodispersos pueden servir por un lado para dar imágenes de superficies, en lo que son menos eficientes que los secundarios, y por otro lado, son apropiados para informar sobre la composición atómica de la región adyacente a la superficie.

La detección de los rayos emitidos por la muestra permite realizar análisis elementales de la misma. Estos análisis pueden demostrar la distribución de un determinado elemento de varios tipos de átomos diferentes en la muestra en estudio, o si existe o no en una zona del espécimen cierto elemento, y aun estimar cuantitativamente la abundancia de un elemento en relación con su posición en la muestra.

Para observar la imagen de la muestra es necesario que ésta sea conductora, de no ser así, se deberá cubrir con una capa metálica, generalmente de oro obtenido por evaporación^(38,39).

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto^(39,40). Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que

se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas^(38,39).



Figura 1.7.2.2. Equipo para análisis por MEB.

Microscopio electrónico de transmisión (TEM): permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces^(39,40).

Las principales parte que lo constituyen son: a) la óptica electrónica, generalmente llamada “la columna” por ser habitualmente cilíndrica y vertical; b) el sistema de vacío que mantiene una presión baja en el interior de la columna; c) sistemas de enfriamiento; d) corrientes de alimentación y sus controles, y e) dispositivos de registro de la imagen.

Aunque existen variaciones en las diferentes marcas de microscopios, generalmente la columna está formada de arriba a bajo por el dispositivo productor de electrones o cañón electrónico, que tiene la función equivalente al iluminador de los microscopios de luz, seguido por una o más lentes condensadoras (generalmente dos) que concentran el haz electrónico sobre el objeto de estudio y por lo tanto cumplen la misma función que sus homónimas en el microscopio óptico. Debajo de estas lentes se encuentran la cámara del

objeto provista de esclusas que permiten introducir y retirar los especímenes sin alterar mayormente el vacío de la columna. Una platina a la que queda unido el objeto dentro de esta cámara puede ser movida mecánicamente por el operador, permitiéndole observar diversas zonas de un espécimen plano hasta de dos milímetros de diámetro. Este dispositivo es similar a la platina del microscopio óptico salvo en que esta última permite explorar objetos mucho mayores.

Por debajo de esta cámara se encuentran otras lentes electromagnéticas, que permiten la observación del objeto. La primera es el objetivo, la lente más perfeccionada, tanto por la precisión y acabado de sus piezas, como por la estabilización de su corriente de alimentación pues como en el microscopio óptico, es la que da la primera imagen de la preparación.

La segunda lente de observación es la lente intermediaria o primera proyectora que agranda un trozo de la imagen del objeto creada por el objetivo. La tercera etapa de aumento la realiza la lente proyectora, tomando una parte de la segunda imagen la proyecta aumentada sobre la pantalla fluorescente en la que la imagen electrónica final se hace visible al ojo humano. Como se puede deducir de esta descripción general, el MET se asemeja al microscopio óptico de campo claro en su concepción y sus principales diferencias derivan del uso de una radiación diferente a la luz, el haz electrónico, que obliga al empleo de lentes electromagnéticas para formar la imagen⁽³⁷⁾.

1.7.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Esta técnica permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. El funcionamiento de la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Explicado de forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material.

La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades

funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico. "Si ponemos una aguja magnética", podemos medir el magnetismo; con una aguja conductora, se mide la conductividad eléctrica. La Microscopia de Fuerza Atómica permite efectuar la caracterización nanoestructural de materiales de naturaleza muy diversa (cerámicas, polímeros, metales...)⁽³⁷⁻³⁹⁾.

1.7.4. ALTERNATIVAS DE MICROSCOPIA

Se han desarrollado otros tipos de microscopios electrónicos:

Un microscopio electrónico de barrido y transmisión (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) combina los elementos de un SEM y un TEM, y puede mostrar los átomos individuales de un objeto^(38,39).

El microanalizador de sonda de electrones. Un microscopio electrónico que cuenta con un analizador de espectro de rayos X, puede analizar los rayos X de alta energía que produce el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material^(39,40).

CAPÍTULO II

TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

2.1 ANTECEDENTES

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

Por esto último, es imposible proteger de esta manera a aquellas estructuras que no cumplan con estos cuatro componentes, es así que la necesidad de proteger estas estructuras nos obliga a buscar otras alternativas, una de ellas son los recubrimientos protectores, los cuales proveen una barrera física que impide el contacto directo de la solución electrolítica o electrolito con el sustrato impidiendo de esta forma que se lleven a cabo los procesos óxido-reducción, favoreciendo la corrosión del sustrato.

2.2 RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS.

Los recubrimientos representan la primera línea en la lucha contra la corrosión. Se trata de los métodos más comunes para el control de la corrosión. En general, se emplean bajo

condiciones muy amplias como puede ser exposición atmosférica, inmersión en agua, estructuras enterradas, elementos sometidos a químicos, etc^(1,2). Los recubrimientos, sea cual fuere su tipo, no suelen mejorar las características mecánicas del elemento, sin embargo, preservan su resistencia e integridad. Sus objetivos pueden ser variados, siendo el principal aislar a la estructura de su medio ambiente, aunque también cumplen en ocasiones, fines cosméticos. Los recubrimientos consisten en capas relativamente delgadas de metales como Cr, Cd, Ni, Zn, entre otros, 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.

2.2.1 Recubrimientos metálicos

En general, estos modifican las propiedades superficiales del material sobre el cual se depositan promoviendo características que son imposibles de obtener en el metal base. Cumplen funciones orientadas a mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie, aislando el material base (Cr y Ni sobre acero), protegiéndolo catódicamente (Zn sobre acero), sirviendo de base para un recubrimiento por conversión química (Al sobre acero), produciendo una superficie que puede ser pasivada o que sea noble (Au) para las condiciones de operación del sistema^(2,6).

Los recubrimientos metálicos se tienen de 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 del acero. Cuando al contrario se tiene un metal más activo que el sustrato las porosidades no afectarán para proveer 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 sobre el acero (galvanizado).

Los recubrimientos metálicos pueden ser aplicados por electrodeposición, atomización en caliente, inmersión en caliente (“hot dipping”) y deposición en fase vapor. Los no metálicos según Cerrud et al⁽²⁾, se pueden aplicar por proyección térmica (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.

2.2.2 Recubrimientos no-metálicos:

Se pueden incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas; grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal. Estos recubrimientos son una barrera relativamente delgada entre el material del sustrato y el medio corrosivo: pinturas, lacas y recubrimientos análogos protegen con mayor eficiencia al metal de interés que cualquier otro método de control de corrosión. En general también actúan como una barrera física entre el medio corrosivo y el metal a proteger, aun cuando también pueden servir para el depósito de inhibidores.

Sin embargo, la mayoría de los recubrimientos o pinturas aplicadas sobre superficies metálicas pueden cumplir funciones muy diversas: estética, anticorrosión y otras. La más importante en el ámbito de la corrosión principalmente es la función anticorrosiva, siendo este el caso, en la protección de estructuras metálicas donde no se acude a una sola capa de pintura, sino a un conjunto de ellas, que se denomina sistema o esquema de pintura. El sistema lo componen diversos recubrimientos, aplicados a modo de «sandwich» (fig. 2.2.2.1), cada uno de los cuales cumple una función determinada^(1,2,6).

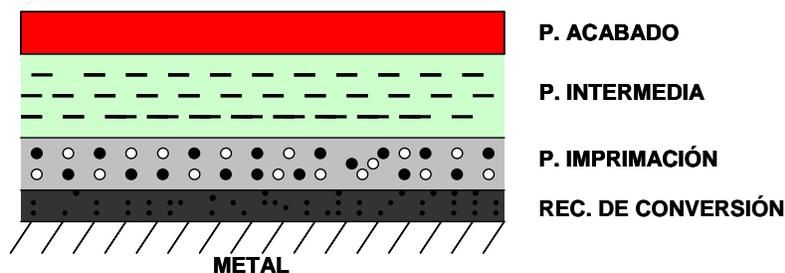


Figura 2.2.2.1. Representación esquemática de un sistema de pintura⁽¹⁸⁾.

No obstante, para cualquier sistema o esquema de pintura, la obtención de buenos resultados en la aplicación de un recubrimiento y su efectividad dependerá en mucho de la preparación de la superficie, la cual suele incluir la limpieza de la superficie a tratar tal como un desengrasado, que puede efectuarse 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, el cual servirá como un tratamiento previo para la aplicación de algún otro recubrimiento como las pinturas u otros, proporcionando una protección anticorrosiva adicional ⁽⁴¹⁾.

2.3 ELEMENTOS PARA UN BUEN TRABAJO DE PINTURA.

Existen cinco elementos para un buen trabajo de pintura^(2,6):

- 1.- Correcta preparación de la superficie.
- 2.- Selección adecuada del sistema de pintura.
- 3.- Buena aplicación con la técnica adecuada y las herramientas correctas.
- 4.- Correcto secado o ciclo de curado.

De las cuatro características antes mencionada la más importante de ellas, sin menospreciar las restantes, es la preparación de superficie por lo que en este sentido debe tenerse especial cuidado, ya que a pesar de que la preparación correcta de la superficie varía de acuerdo con el tipo de pintura que se vaya a aplicar, al menos cinco características de preparación de superficie son necesarias para la aplicación posterior de cualquier clase de pintura^(6,23,24).

Correcta preparación de la superficie.- La primera propiedad esencial de una pintura es su adherencia. Una buena aplicación demanda que la superficie se prepare adecuadamente para recibir y sostener la pintura.

Integridad de la superficie.- La superficie debe ser lo suficiente compacta y unida para resistir encogimiento de la película durante su secado; si ésta se suelta o se desmorona, ésta no puede resistir la fuerza de encogimiento de la pintura y el sistema completo de pintura pierde adherencia y se desprende.

Porosidad de la superficie.- La porosidad del sustrato debe ser lo suficientemente reducida para que el recubrimiento no sea absorbido por la superficie. Si la pintura es absorbida por la superficie, la continuidad de película se destruye y la facilidad de aplicación desaparece.

Protección del sustrato.- Algunos sustratos, en especial los plásticos, son atacados e irreparablemente dañados por los solventes de los recubrimientos; en tales casos, la composición de la primera etapa debe ser de tal forma que sus solventes no lo ataquen, esta primera capa a su vez no debe ser atacada por los solventes de las capas siguientes.

Limpieza de la superficie.- La superficie debe limpiarse de cualquier material extraño que prevenga que la pintura no quede fuera de la superficie y no la moje. Si la pintura no fluye, no tendrá continuidad de película y si no moja la superficie ésta carecerá de adherencia.

Muchas veces es difícil o imposible obtener buena adherencia sin las rugosidades diminutas de la superficie, de las cuales se necesita que no sean demasiado pronunciadas para no afectar la textura de la superficie del sistema de pintura terminado. El anclaje mecánico debido al dentado del sustrato es especialmente necesario para sistemas de pinturas sujetas a vibración, impacto y doblado, particularmente cuando la pintura es expuesta a medio ambiente exterior. Un buen ejemplo de tal sistema de pintura expuesto es el del automóvil.

Queda claro entonces que la preparación de superficie juega un papel importante dentro del desempeño de los recubrimientos.

2.4 PREPARACIÓN DE SUPERFICIES

La preparación propia de superficies es históricamente un desarrollo reciente. La superficie sandblasteada (en la práctica mexicana, el “sandblasting” también ha sido llamada sandblasteo) no fue practicada hasta finales de 1930 y, hasta entonces, no fue de interés general, hasta que en la Armada de los EUA, durante la Segunda Guerra Mundial, determinaron que podían mantener sus barcos en servicio mucho más tiempo si sandblasteaban la superficie y después aplicaban el recubrimiento sobre un metal completamente limpio⁽²³⁾. Antes de esto, la preparación de la superficies de casi cualquier sustrato consistió de mellado y fragmentado con herramientas manuales. Esto era un

proceso tedioso y costoso en el cual había poco interés. Los adelantos en los métodos de preparación de superficie son paralelos al desarrollo de recubrimientos protectores de alto rendimiento. Primero fueron los viniles, los cuales, para obtener un óptimo comportamiento, necesitaban una superficie completamente limpia. Esto era cierto tanto para acero como para concreto. Después aparecieron los epóxicos, poliuretanos, sin embargo, en las últimas décadas la preparación de superficies ha tomado una gran importancia, de hecho uno de los estudios originales del efecto de la preparación de la superficie sobre los recubrimientos fue hecho por J. C. Hudson de la Asociación Británica de Investigación del Hierro y Acero^(23, 67-68). Muchos de sus estudios fueron anteriormente conducidos para el desarrollo de recubrimientos altamente resistentes a la corrosión. Los resultados de sus pruebas indicaron claramente los beneficios de una superficie limpia o bien preparada. De acuerdo a estos resultados, el “pickling” o el “sandblasting” alargan substancialmente la vida de los recubrimientos aplicados sobre acero oxidado, en mal estado o nuevo. Muestran también que la superficie del acero en mal estado y cepillado con alambre es una superficie pobre sobre la cual aplicar casi cualquier recubrimiento carecería de adherencia^(23, 67-68).

Efectivamente una fuerte adherencia es la llave para el buen desempeño de un recubrimiento y una larga vida. Si la adherencia es débil, el recubrimiento fallará gradualmente ya sea por ampollamiento, corrosión bajo la película, mellarse y escamarse. Con una fuerte adherencia, el recubrimiento puede soportar la mayoría de los requerimientos de resistencia ambientales que de lo contrario afectarían su integridad. Esto incluye resistencia a la abrasión, impacto, flexión, hidratación, transmisión de vapor por hidratación, humedad, condiciones salinas, resistencia a los químicos corrosivos, microorganismos, y todas las condiciones ambientales que afectan la vida de un recubrimiento. Un recubrimiento con fuerte adherencia tendrá una vida más larga y una mayor resistencia a la corrosión que la que tiene la adherencia superficial y es afectada por todas las condiciones atmosféricas arriba mencionadas⁽⁶⁶⁾.

Por lo tanto, el primer objetivo de la preparación de superficie es proveer máxima adherencia al recubrimiento. Sin embargo, el mecanismo real de la preparación de superficie tiene un doble propósito. El primer propósito es remover algún material extraño de la superficie del sustrato, como eliminar costras unidas químicamente, películas de

óxido, y algunos otros productos similares que cubren sitios activos sobre la superficie del metal, la remoción de tales materiales expone dichos sitios activos, tanto que los “primers” pueden tener contacto con ellos y desarrollar la máxima adherencia posible.

El segundo propósito de la preparación de la superficie es incrementar el área de la superficie, incrementando la rugosidad y los patrones de anclaje (perfil de anclaje) de la superficie^(23,66-69). Por supuesto, que el área de la superficie real expuesta por unidad de área real se ve incrementada ampliamente, aumentando de esta manera la superficie efectiva y los sitios activos sobre la superficie del metal expuesto, promoviendo la adherencia polar y química del recubrimiento hacia la superficie metálica. Esto es extremadamente importante, dado que incrementa la oportunidad tanto para la unión de valencia primaria y secundaria con el sistema de recubrimiento, lo cual es la clave para mejorar la adherencia de cualquier recubrimiento. Como un ejemplo, una lámina de acero rolada en frío, tiene una superficie lisa y por lo tanto una superficie en línea recta. Por otro lado, si una lámina rolada en frío es sandblastada, la línea recta cambia siguiendo los picos y valles del metal. La línea por lo tanto se vuelve mucho más larga, así el área de la superficie se ha vuelto mucho más grande. De tal forma que el área real de la superficie, medida en pulgadas cuadradas o pies cuadrados, es la misma. Sin embargo, el área de la superficie efectiva puede ser doblada o triplicada debido a la rugosidad de la superficie (Figura 2.4.1)^(23,66-69).

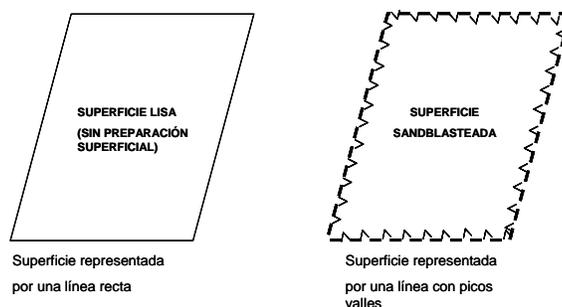


Figura 2.4.1. Incremento del área real de la superficie conseguido mediante una preparación superficial, aumentando la rugosidad y perfil de anclaje.

La Figura 2.4.2 indica cómo las áreas polares de una molécula del recubrimiento son atraídas y se sujetan a los sitios activos correspondientes sobre la superficie del metal limpio. En este caso, la superficie está representada como una superficie sandblastada o preparada con abrasivos, creando picos y valles relativamente altos, los cuales no solo

incrementan el área de la superficie, también incrementa el número de sitios unión que se vuelven efectivos. Esto no solo mejora la adherencia mecánica del recubrimiento, además mejora la adherencia química o polar en mucho^(23,66-69).

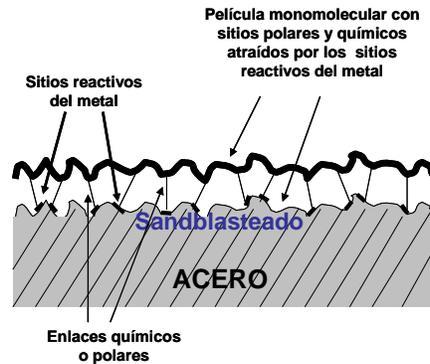


Figura 2.4.2. Superficie preparada mediante un sandblasting que muestra como las áreas polares de la película monomolecular son atraídas y como se inicia la unión con los sitios activos del metal limpio.

Por lo tanto el más importante requerimiento dentro de la tecnología de películas protectoras es la limpieza y preparación de la superficie metálica en donde se aplicará el recubrimiento.

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

La presencia de grasa, aceite, productos de corrosión, polvo y otros materiales extraños afectan la adherencia, continuidad y en general la durabilidad de los recubrimientos. Se puede decir entonces que para producir un recubrimiento de alta calidad es de suma importancia la preparación de la superficie del metal base⁽⁴⁶⁾.

Hay dos pasos generales en la preparación de superficies para recubrimientos. Ambos tienen como objetivo primero remover sustancias orgánicas como grasas y aceites, y el segundo retirar materiales inorgánicos tales como productos de corrosión, polvo o materiales minerales⁽⁶⁾.

Desengrasado

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

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

Disolventes orgánicos. Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. Se emplea principalmente para piezas pequeñas, ya que este proceso se encarece para grandes piezas.

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

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

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

Decapado

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5 ADHERENCIA.

Se llama adherencia o adhesión a la atracción entre moléculas de dos cuerpos diferentes que se encuentran en contacto, es decir, la adhesión es la fuerza molecular entre dos cuerpos de naturaleza distinta que se encuentran en contacto^(6,23).

Sin embargo, con el tiempo han ido apareciendo distintas teorías acerca de la adherencia: adsorción por fuerzas de Van der Waals, interdifusión, fuerzas electrostáticas, enlaces covalentes, enlaces mecánicos, etc^(4,23,26,28). Todas éstas tratando de explicar la adherencia desde su punto de vista. En el sistema metal-pintura, la adhesión es la propiedad de un recubrimiento de mantenerse pegado o adherido a una superficie determinada, no obstante, el tipo de unión adhesiva depende tanto del sustrato como del recubrimiento. Sin embargo, se pueden resumir en tres tipos de uniones adhesivas: (1) Químico, (2) Polar, y (3) Mecánico⁽²³⁾.

La **adherencia química**, la cual es creada por una reacción química entre el recubrimiento y el sustrato, es indudablemente la unión más efectiva. Un ejemplo de este tipo de unión, es el galvanizado en caliente, donde el acero y el metal zinc se amalgaman o disuelven dentro de sí mismos.

Los recubrimientos inorgánicos de zinc están químicamente unidos entre la molécula de silicato y el sustrato acero. La película de “primer” vinil reacciona con el sustrato de acero para formar una excelente unión adhesiva. Tal unión es llamada unión **de valencia primaria**, donde los grupos químicos del recubrimiento de hecho reaccionan al otro lado de la interfase con grupos complementarios del sustrato, formando un compuesto químico (figura 2.5.1a).

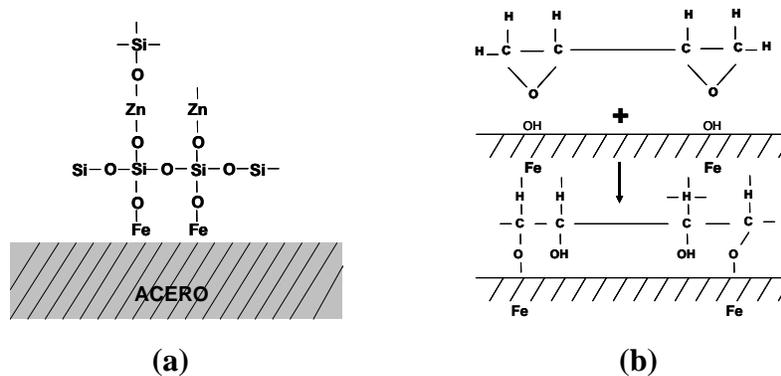


Figura 2.5.1. (a) Unión de valencia primaria y (b) unión química de un recubrimiento epóxico con la superficie del metal limpio⁽²³⁾.

Es también posible que moléculas epóxicas estén unidas a la superficie del metal por grupos hidróxido del metal a través de una reacción de condensación (figura 2.5.1b). En ambos ejemplos, un nuevo compuesto químico habría sido formado, uniendo al recubrimiento y al sustrato.

La **adherencia polar** es un tipo más común de adhesión que la adherencia química descrita previamente, especialmente con recubrimientos orgánicos. La *adherencia polar* o *unión* es la atracción de la molécula de resina hacia el sustrato. En este caso, la resina actúa como un magneto débil, con los polos norte y sur del magneto atrayendo grupos opuestos del sustrato. Este es el origen de la palabra “polar” para describir este tipo de adherencia. De hecho, los grupos polares son porciones cargadas positivamente y negativamente de la

molécula del recubrimiento que son atraídas hacia áreas de cargas opuestas sobre el metal o sustrato.

Químicamente, la adherencia polar se considera unión ***de valencia secundaria*** donde la adherencia ocurre por atracciones físicas y fisicoquímicas entre las moléculas de la resina y la estructura molecular de la superficie del sustrato (figura 2.5.2). En el caso de materiales de acetato de cloruro de vinilo, hay poco o nada de adherencia polar, y, consecuentemente, el recubrimiento del vinilo puede ser despojado del sustrato en hojas. Sin embargo, cuando el ácido maleico es incorporado como parte de la molécula, este grupo ácido forma una molécula polar lo que le permite ser atraída a los polos opuestos que existen en la superficie del metal, con la adherencia resultante. La adherencia sólo es posible cuando los dos grupos polares de atracción de cada superficie se acercan uno a otro⁽²³⁾.

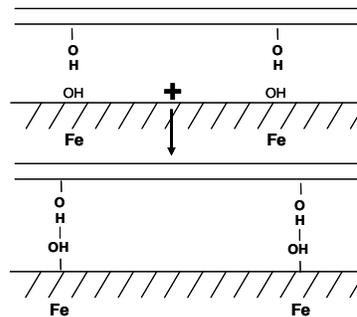


Figura 2.5.2. (a) Unión de valencia polar o secundaria de un recubrimiento hidroxilatado con la superficie del metal limpio.

La unión de valencia primaria, o adherencia química (la cual es muy similar al tipo de unión que mantiene al polímero unido), es significativamente más fuerte que la adherencia de valencia secundaria. La adherencia química es la manera en la cual los recubrimientos por conversión trabajan. (Los recubrimientos de conversión son tratamientos de superficie inorgánicos que reaccionan en forma de adherencia de valencia primaria produciendo toda una superficie inorgánica; por ejemplo, acero tratado con fosfato). Estos tratamientos de superficie o conversión química son más porosos que el metal en sí mismo y proveen considerablemente un incremento en el área de la superficie por uniones secundarias o polares. Este es el tipo de tratamiento de superficie usado sobre el cuerpo del metal de

automóviles y provee una combinación tanto de adherencia química como polar para el resultado de una excelente adhesión^(23,27).

La **adherencia mecánica** es el tipo de adhesión que está asociada con la rugosidad de la superficie y los patrones de anclaje (perfil de anclaje). Un *patrón de anclaje* es la rugosidad de la superficie formada por picos y valles sobre el sustrato. Estos pueden variar sobre un rango relativamente amplio de profundidad; sin embargo, de mayor importancia para los recubrimientos es el número de colinas y valles que incrementan la adherencia por el incremento del área de la superficie y por la rugosidad real. Algunos recubrimientos, por su pobre adherencia dentro del mismo recubrimiento o por el espesor, requieren de buena rugosidad superficial y un profundo patrón de anclaje para obtener una adherencia adecuada. La mayoría de los recubrimientos de alto rendimiento obtienen una adecuada adherencia con un patrón de anclaje de 1 a 2 milésimas de pulgada de profundidad. Tal rugosidad en la superficie incrementa sustancialmente la superficie del área sobre la cual el recubrimiento tiene una oportunidad para anclarse y adherirse^(23,70).

El concreto tiene un diferente tipo de adherencia mecánica. En este caso, la superficie es relativamente porosa, con muchas diminutas bolsas de aire y agua, controlando la superficie, por lo tanto, recubrimientos para tales tipos de superficies deberían ser preferencialmente de alta penetración, como para tomar ventaja de la superficie y de la rugosidad de la subsuperficie. Para el caso de los recubrimientos orgánicos de zinc éstos son relativamente porosos y permiten a los recubrimientos penetrar para adherirse tanto mecánicamente como por adherencia química o polar^(23,26,28).

Las fuerzas de adhesión y cohesión son una combinación de fuerzas químicas y mecánicas (o moleculares). Las fuerzas mecánicas resultan de enganches de moléculas o polímeros con las asperezas de la superficie del sustrato, pigmento o partículas rellenas, y con sus cadenas de polímeros. Las fuerzas químicas o moleculares incluyen fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals y fuerzas iónicas. Estas están relacionadas a los sitios existentes positivos y negativos que se encuentran sobre todas las superficies y en todas las moléculas. Un alineamiento suficiente de sitios de cargas opuestas resulta en fuertes fuerzas de atracción de adhesión y cohesión. Tales fuerzas operan en la formación de la película de la superficie del recubrimiento y afectan el balance de cohesión-adhesión⁽²³⁾.

Queda claro así que dentro del desempeño de los recubrimientos, la adherencia juega un papel muy importante, sin embargo, uno de los defectos más importantes que muy a menudo se presentan durante el desempeño de los recubrimientos y que de manera indirecta es una medida de la adherencia o mejor dicho de la pérdida de adherencia de un recubrimiento es el ampollamiento, el cual también puede ser una primera señal de una protección insuficiente por parte de los recubrimientos.

2.6 AMPOLLAMIENTO.

Las ampollas son regiones locales donde el recubrimiento ha perdido adherencia sobre el sustrato metálico y en donde el agua puede acumularse dando lugar a la corrosión^(10,23).

El ampollamiento se presenta principalmente en los recubrimientos cuando éstos se encuentran expuestos a ambientes húmedos y a contaminación entre capas, o cuando el recubrimiento seca superficialmente con mayor rapidez a la especificada para cada tipo de material, se causa por entrapamiento de solventes, gases o líquidos en la película o bajo la misma, y que ejercen una presión mayor que la adhesión de la película en el área bajo el esfuerzo^(3,4, 23,).

La aparición de ampollamiento en una placa metálica recubierta es la primera indicación de una protección insuficiente por parte de los recubrimientos orgánicos contra la corrosión^(10,24).

Existen principalmente cuatro mecanismos que explican este tipo de defectos que se producen en las pinturas, los cuales son:

- a) Ampollamiento por expansión de volumen debido al abultamiento del recubrimiento.
- b) Ampollamiento debido a la inclusión de gas o formación de gas.
- c) Ampollamiento que se produce por el proceso osmótico debido a las impurezas de la película.
- d) Ampollamiento electroosmótico.

El mecanismo a través del cual se lleva a cabo el ampollamiento de un acero recubierto es el siguiente: la degradación del acero recubierto comienza con la penetración de agua y oxígeno al recubrimiento causando la delaminación del sustrato^(10,23). Para evaluar el grado de ampollamiento en las pinturas, se fotografía la placa metálica recubierta para observar el

tamaño de las ampollas y la frecuencia con que aparecen. El tamaño se describe haciendo uso de una escala numérica y la frecuencia se describe en forma cuantitativa.

Las cuatro características que determinan la descripción física del ampollamiento según la norma ASTM D714-87 son las siguientes^(10,23,29):

- a) Tamaño.- Distribución en términos de unidad de medida. Se han seleccionado cuatro referencias estándar para mostrar el tamaño de las ampollas en una escala numérica del 10 al 0, en la cual el número 10 representa la ausencia de ampollamiento, el número 8 muestra ampollas de tamaño muy pequeño pero visible al ojo humano, los números 6, 4 y 2 representan tamaños más grandes progresivamente.
- b) Frecuencia.- Da a conocer la aparición de ampollamiento por unidad de área, también se desarrolla en cuatro etapas: denso, D; medio denso, MD; regular, M y poca frecuencia de aparición, F.
- c) Ubicación en la muestra.
- d) Forma de ampollamiento.

2.7 INHIBIDORES.

Por otro lado, dado que los tratamientos de conversión química se basan en poner en contacto el sustrato o metal con el agente químico (baño de conversión), para formar una capa delgada de productos de corrosión, difícilmente soluble, sobre la superficie del metal a proteger contra la corrosión; es necesario hablar de la composición química de los baños que suelen utilizarse para este tipo de tratamientos, los cuales generalmente están formados por distintas sales que ya han demostrado sus bondades como inhibidores, tal es el caso de las sales de cerio o de cromo, por lo tanto es necesario retomar el tema de los inhibidores, para comprender aun más el principio de los tratamientos de conversión química.

De acuerdo con el glosario de términos de la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés), un inhibidor es⁽¹⁰⁶⁾:

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. Lo anterior se debe a que estos productos están diseñados en base a un sistema que sirve de referencia para usarlos en otro. Todo esto se apoya por consiguiente en el 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 la 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 (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, formando una capa de inhibidor absorbido sobre la superficie metálica. Dicha capa puede tener un espesor muy delgado (monomolecular) de inhibidor absorbido^(19,46).

Lo contrario a la idea de que la película protectora de un compuesto es la causa de pasivación, sustenta que esa explicación es inaceptable porque la cantidad de inhibidor captada por el metal es menos de la necesaria, ni 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 un compuesto capaz de combinarse químicamente con el metal, entonces, en el lugar en 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 se consideré 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^(2,46).

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 fílmicos, 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 presentan 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 cuales son alcalinos, actúan interfiriendo en la reacción anódica, siendo muy eficaces si se añaden en cantidades suficientes, ya que de lo contrario serán atraídos hacia sitios anódicos (puesto que su actuar es debido a su carga eléctrica negativa), que de no ser protegidos correctamente (regularmente por un film en tales sitios activos) provocan un ataque localizado y más intenso que sin la presencia del inhibidor. Por tanto el control del ataque corrosivo dependerá de la continuidad y la integridad del film producido en el ánodo. Algunos ejemplos importantes son los nitritos, fosfato, molibdato y, de los más eficaces, los cromatos.

Finalmente los inhibidores mixtos 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^(19,46).

2.7.1 Sales de cromo como inhibidor.

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 el cromato es un oxidante fuerte y producirá una película estable. Pero además, en casos como el del acero galvanizado o el aluminio, suelen usarse sales de cromo puesto que es conocido 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 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 aporta el perfil de rugosidad o anclaje requerido, proporcionando además una protección anticorrosiva adicional, de tal forma que dicha película actúa tanto de barrera mecánica como de inhibidor anódico^(19,48).

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 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 alta toxicidad (carcinógeno), lo que ha obligado a la búsqueda de más y mejores opciones que sustituyan el uso de estas sales.

De hecho existen legislaciones que regulan la descarga de compuestos de cromo (tabla 2). Es usualmente necesario convertir los iones Cr (VI) a Cr (III) antes de la descarga. 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 sospecha que tanto el cromo trivalente como el hexavalente son carcinógenos^(19,42).

Tabla 2.7.1.1.- Grado de toxicidad y niveles permisibles de elementos contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales⁽⁴³⁻⁴⁵⁾.

COMPUESTO	GRADO DE TOXICIDAD	CANTIDAD
Cr (VI)	PERMITIDA*	0.05 mg/L
	ORL-RATLD50	250 mg/kg
Cr (III)	PERMITIDA*	0.5 mg/L
	ORL-RAT LD50	10-30 mg/Kg
CeO ₂	ORL-RAT LD50	5000 mg/kg
CeCl ₃	ORL-RAT LD50	4200 mg/kg
CeCl ₃	IVN-RAT LD50	4 mg/kg

* Normas oficiales mexicanas

2.7.2 Uso de sales de cerio como inhibidor.

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, a pesar de que los pre-tratamientos con cromo hexavalente son baratos y efectivos⁽¹⁹⁾. Inhibidores alternativos como los molibdatos, inhibidores orgánicos como los fosfatos y mezclas de fosfatos, boratos y silicatos y surfactantes como sulfanatos han sido utilizados para reemplazar al cromatado.

En años recientes el uso de sales de tierras raras como inhibidor han tomado gran importancia, debido a que han demostrado su efectividad en la protección de aleaciones de aluminio, acero y zinc. 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 las de cloruro o nitrato de cerio⁽⁴⁹⁻⁵²⁾.

De hecho, estudios realizados⁽¹⁹⁻¹⁰¹⁾ utilizando curvas de polarización potenciodinámicas sobre aleaciones de aluminio AA 7075, utilizando 1000 ppm de sales de CeCl₃, Pr Cl₃ y YCl₃, demostraron que cuando el inhibidor se agrega, el potencial de corrosión se desplaza en sentido negativo y la salida de corriente disminuye, indicando una reducción en la

velocidad de reacción del oxígeno. Esta reducción en la reacción catódica es debida a la formación de la película de óxidos formada por las tierras raras, lo que a su vez deja claro que actúan como inhibidores catódicos. Resultados similares⁽¹⁹⁻¹⁰²⁾ han sido observados para el caso de aleaciones Al-Zn-Mg, solo que en este caso se cree que inicialmente se favorece la disolución de la película de óxido de aluminio (activación de la superficie) para después favorecerse la precipitación de los óxidos de cerio sobre la aleación. En otros estudios⁽¹⁹⁻¹⁰³⁾ se determinó que las concentraciones óptimas de CeCl_3 , en la inhibición de aleaciones de aluminio AA 7075 se encuentran entre 10 y 100 ppm, obteniéndose los mejores resultados en 100 ppm de CeCl_3 .

De tal forma que el cerio como inhibidor ha mostrado sus bondades y capacidades protectoras, dejando claro que puede ser una buena alternativa a los tratamientos de conversión química de cromatado, sin alcanzar aún la protección lograda con las sales de cromo, pero con un menor impacto en el ambiente y la salud⁽¹⁹⁾.

2.8 TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

Durante la última década, la investigación en el campo de los nuevos materiales ha ido incrementándose de manera vertiginosa y basta mencionar como un ejemplo, el surgimiento de una nueva rama científica conocida como Ingeniería de Superficies, la cual tiene por objetivo mejorar el comportamiento general de los materiales estructurales y, en especial, de los metálicos.

Los nuevos materiales metálicos necesarios para el desarrollo tecnológico deberán tener un compromiso entre las características generales del material y las específicas de su superficie. Se busca obtener características específicas de resistencia, tanto mecánica como a la corrosión, en un área perfectamente delimitada de la superficie. Lógicamente, el ahorro que supone el pasar de una aleación másica a una superficial es considerable.

Desde el punto de vista de la corrosión, a la que se ajusta este trabajo, la ingeniería superficial incluye la aplicación de tecnología, tanto tradicional como innovadora, con el fin de obtener las propiedades deseadas. Dentro de las tecnologías de protección anticorrosivas más tradicionales se puede localizar la electrodeposición, la deposición química, el recubrimiento por inmersión en caliente, el plaqueado mecánico, los tratamientos de conversión química e incluso el pintado, siendo así, la modificación

superficial puede definirse como la alteración de la composición superficial mediante la acción de sustancias químicas.

Uno de los métodos de preparación de superficies que en los últimos años ha cobrado auge, debido a los excelentes resultados (propiedades anticorrosivas y de adherencia) obtenidos, son los tratamientos de conversión química, los cuales pueden ser considerados, como recubrimientos o como preparación de superficie, esto depende principalmente de cuál sea su función, es decir en el caso de los tratamientos de conversión química que son aplicados como acabado final y que solo son sellados mediante una laca o aceite, podrán ser considerados como recubrimientos y su principal función será el proporcionar una protección anticorrosiva extra, mediante la formación de una película de conversión (óxidos o hidróxidos), habitualmente de grandes espesores, mientras que los tratamientos de conversión química que son aplicados para formar una película de conversión que funcione como un perfil de anclaje (alta rugosidad homogénea) a estos suele llamárseles preparación de superficie, normalmente se busca obtener tanto una protección anticorrosiva moderadamente buena como aumentar la adherencia posterior de los recubrimientos^(1,2,6,7).

Por lo tanto hablar de la conversión química o electroquímica implica una modificación de la superficie metálica, en la cual se favorece la formación de una película de productos de corrosión, siendo esta película formada, parte integral de la superficie metálica. Los tratamientos de conversión química proveen una barrera de aislamiento de muy baja solubilidad en su medio ambiente, sirviendo principalmente a dos propósitos, proteger contra la corrosión y proporcionar una superficie de anclaje para las pinturas^[1].

Las operaciones de tratamiento de superficie por conversión química son típicamente procesos en lote donde las piezas de metal se sumergen y luego se remueven de baños que contienen varios reactivos. Los reactivos han sido especialmente formulados para lograr el acondicionamiento de la superficie que se requiere. Las piezas pueden ser cargadas en aparatos que las sostienen, o en barriles que rotan en el baño de conversión.

La mayoría de los procesos de tratamiento de la superficie por conversión química consisten en tres pasos. El primero es de limpieza y preparación de la superficie, en algunos casos este paso implica una activación de la superficie. El segundo paso es la modificación de la superficie misma, lo cual implica algún cambio en las propiedades de la superficie

(formación de la película de conversión). El paso final es el enjuague de la pieza de trabajo, para quitar los residuos contenidos en el metal que se generan con estos procesos^(1, 2).

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

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

Los metales para los cuales el tratamiento de conversión química superficial tiene marcado interés comercial es el acero, además de aleaciones de aluminio, zinc y magnesio^(1,2,6,7,52-57).

2.8.1 Uso de sales de cromo como tratamiento de conversión química.

Los tratamientos o recubrimientos de conversión de cromato se emplearon extensamente durante la II Guerra Mundial en la protección de los artículos plaqueados con zinc y con cadmio, expuestos a climas tropicales, desde entonces, estos recubrimientos han experimentado notables mejoras y se han establecido firmemente en el campo de los acabados metálicos. Se emplean puramente con fines protectores, ya que no es preciso un tratamiento de acabado adicional, aunque pueden llevar un terminado con lacas o con pinturas para combinar las propiedades de protección y estética. Se han aplicado a la protección de piezas moldeadas de base zinc y de aluminio⁽⁷¹⁾.

Las aplicaciones de los recubrimientos de cromato se efectúan generalmente por el proceso de inmersión, aunque los de tipo electrolítico se utilizan algo en la industria de la aviación. La composición de los baños suelen estar amparadas por patentes, aunque todas ellas contienen dos constituyentes básicos: iones de cromo hexavalente y un ácido mineral. Algunas contienen también uno o más ácidos orgánicos. Al sumergirlo, el artículo de zinc o de cadmio experimenta el ataque del ácido mineral y se eleva el pH de la solución que se encuentra próxima al metal al mismo tiempo se reduce algo de cromo hexavalente al estado trivalente. A un pH crítico determinado, el cromo trivalente y algo del hexavalente se depositan en la superficie del metal⁽⁷¹⁻⁷²⁾.

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, ya 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, además de emplearse en el acero galvanizado, 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 g/m² de compuestos de cromo hexavalente y trivalente, presenta coloraciones verde, amarillo, 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.

Uno de los procesos o métodos más antiguo de cromatado, que todavía se emplea mucho, es el conocido con el nombre de proceso de Cronak⁽⁷¹⁻⁷³⁾. El baño contiene principalmente dicromato sódico en concentración bastante elevada, acidificada ligeramente con una dosis definida de ácido sulfúrico, normalmente el tratamiento consiste en una inmersión breve en dicha disolución. Los estudios analíticos realizados indican que la película formada por este baño es un cromato básico de cromo de fórmula general $\text{Cr}_2\text{O}_3 * \text{CrO}_3 * \text{XH}_2\text{O}$ (película de cromo trivalente y hexavalente), una película típica que normalmente se seca a 110°C. Los espesores obtenidos se encuentran alrededor de 0.0005mm. Por regla general, las películas de cromato no son cristalinas ni porosas y sí de tipo gel⁽⁷⁵⁾. Como inmediatamente después de su formación son bastante susceptibles a las averías ocasionadas por la abrasión, la película debe dejarse envejecer durante doce o veinticuatro horas antes de someterla a las operaciones normales de taller. Los recubrimientos aplicados por electrólisis no están sujetos a esta limitación.

Las películas de cromato que proporcionan la protección máxima contra la corrosión, contienen cromo trivalente y hexavalente⁽⁷⁴⁾. Esta protección se presta de dos modos distintos. La naturaleza porosa de la película excluye casi toda la humedad, que no puede llegar al metal. Como el cromo hexavalente es ligeramente soluble, ejerce su bien conocida actividad inhibidora en las discontinuidades de la película. La experiencia pone de

manifiesto que se inhibe la formación de productos de corrosión siempre que quede una cantidad mínima de cromo hexavalente en la película. La vida útil de un artículo cromatado depende, por tanto, de la velocidad a la que el cromo hexavalente se lixivia de la película, es decir, de su grado de humectación⁽⁷³⁾.

El calor seco perjudica a la mayoría de recubrimientos de cromato ya que disminuye considerablemente sus características protectoras, seguramente debido a la combinación del cromo hexavalente con el zinc, que suprime la formación de iones inhibidores. Por regla general, deben evitarse las temperaturas secas superiores a 65°C.

Mediante un equilibrio químico adecuado en la formulación el baño, pueden acentuarse diversas propiedades de la película de cromato para determinadas aplicaciones. En consecuencia, el color de la película puede variar entre un verde oscuro y claro, pasando por un amarillo iridiscente, según la aplicación a que se destine⁽⁷⁴⁻⁷⁵⁾.

Finalmente, el cromatado se convirtió en uno de los tratamientos de conversión química aplicados en la industria por excelencia, debido a que proporciona un perfil de anclaje o rugosidad requerido con una protección adicional, actuando tanto de barrera mecánica como de inhibidor anódico^(1,2,6,7,21,23). Por todo lo anterior, el cromatado es el tratamiento químico de conversión con todas las bondades anteriormente mencionadas 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 alta toxicidad. Por ello es necesario buscar nuevos tratamientos químicos de conversión, que sean menos tóxicos y cumplan con las características anticorrosivas así como la adecuada adherencia, es decir, alternativas ecológicamente aceptables, “alternativas verdes”. Una de las opciones sugeridas debido a su utilidad como inhibidor son las sales de tierras raras, destacando las sales de Ce, de las cuales se hablará más adelante.

2.8.2 Uso del fosfatado como tratamiento de conversión química.

Los procesos de fosfatado se emplean para proporcionar recubrimientos protectores a una variedad muy amplia de artículos fabricados con hierro y acero. El zinc también se fosfata en cantidades comercialmente importantes y, en menor grado, este proceso se aplica a las aleaciones de aluminio, cadmio y estaño. En la mayor parte de las aplicaciones estos

recubrimientos de fosfato no constituyen por sí solos una protección adecuada, pero si proporcionan una base excelente para la aplicación de pinturas, esmaltes, lacas o parafinas. Por consiguiente, aquellas superficies que se van a recubrir con aceite o parafina se les aplica, primero, una capa de fosfato gruesa. Entre los artículos así tratados figuran los tornillos y las tuercas. El recubrimiento relativamente pesado y absorbente de fosfato retiene el aceite durante plazos dilatados de tiempo, evitando la penetración de humedad y proporcionando un cierto grado de lubricación. Las superficies que se van a pintar se someten a un tratamiento rápido, durante el cual se deposita una capa delgada de fosfato que tiene por objeto fijar la película de pintura y evitar la corrosión. El fosfatado tiene las ventajas de que el proceso sólo necesita instalaciones relativamente sencillas y baratas. Es más, la formación del recubrimiento depende únicamente del contacto que la pieza establece con el baño y, por consiguiente, los artículos de geometría complicada no generan un problema especial. El desarrollo de soluciones “rápidas”, con tiempos de tratamiento de unos minutos y aun menos, permite que estos recubrimientos se apliquen por proyección, técnica que, sobre todo, tiene grandes ventajas en el recubrimiento de piezas voluminosas o en el de una instalación ya montada, evitando así los perjuicios a los que están expuestos los recubrimientos de las piezas aisladas al proceder a su montaje en la máquina.

Desde el punto de vista histórico, el fosfatado es una técnica antigua y existen indicios de que los romanos del siglo III antes de nuestra era⁽⁷⁶⁾ ya la empleaban en la protección de ciertos artículos de hierro. En 1869 se observó⁽⁷⁷⁾ que la corrosión de las ballenas metálicas de los corsés se retrasaban tratándolas con ácido fosfórico. La primera aplicación importante de los recubrimientos de fosfato es consecuencia de las sugerencias de Coslett⁽⁷⁸⁻⁸²⁾, quien, en 1908 empezó a tratar las piezas de hierro y de acero con una solución en la que el ácido fosfórico y el sulfato ferroso entraban a formar parte en proporciones definidas⁽⁷⁸⁾. Más tarde, Coslett sustituyó el sulfato ferroso por el de zinc, y en 1918 la compañía Parker⁽⁸³⁻⁸⁵⁾ comprobó que el carácter del recubrimiento se mejoraba empleando una solución de sulfato de manganeso primario. En este proceso, que con el tiempo se llegó a conocer con el nombre de “**Parkerización**”, el dióxido de manganeso se añadía al baño, creyéndose que era esencial que por lo menos una parte del fosfato forme fosfato férrico. El tiempo que requiere el tratamiento oscilaba entre tres y cuatro horas. Mientras el proceso Coslett, conocido como “**Coslettización**”, se empleaba extensamente

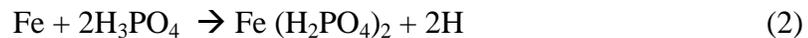
en Inglaterra en el fosfatado de las piezas de acero de bicicletas y de otros artículos, ni este proceso, ni el original de parkerización se adaptaban a la necesidad de la industria de acabado, en creciente expansión.

El proceso Parker se mejoró en 1926 mediante la adopción del fosfato ácido de manganeso para la solución de tratamiento, lo que permitió reducir considerablemente el tiempo invertido por éste. Algo más tarde se logró acortar el tiempo de tratamiento en unos diez minutos incorporando un pequeño porcentaje de sal de cobre al baño, lo que permitía adaptar dicho proceso a un sistema de fabricación en serie⁽⁸³⁻⁸⁴⁾. El creciente empleo de los recubrimientos de fosfato como base de aplicación de pinturas se conoce con el nombre de “**bonderización**”, que se ha dado al mismo proceso, pero mejorado⁽⁸⁴⁻⁸⁵⁾. Posteriormente se han logrado otras mejoras tanto en lo que concierne a la reducción del tiempo, como a la aplicación de los recubrimientos por proyección.

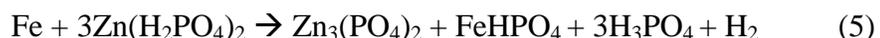
Los recubrimientos de fosfato están constituidos por sales cristalinas del metal sometido a tratamiento o de los iones metálicos añadidos a la solución de fosfatado. Aunque la composición detallada de los baños de fosfato ésta protegida por patentes y las reacciones son muy complejas⁽⁷⁹⁻⁹²⁾, pueden emplearse ecuaciones muy sencillas para poner en claro el proceso de formación de los recubrimientos con ellas obtenidos. Un baño que se emplea habitualmente para el hierro y el acero está constituido por fosfato primario de zinc en solución acuosa de ácido fosfórico, con lo que se llega a la sal terciaria; esta reacción se fomenta por agitación, empleando una temperatura elevada.



El baño se equilibra de tal modo que la sal terciaria se encuentra cerca del punto de saturación. Cuando se sumerge en un baño como éste, el hierro experimenta el ataque del ácido fosfórico libre, para dar fosfato de hierro primario y secundario y liberar el hidrógeno en las zonas catódicas.



sean los productos de solubilidad de las sales secundarias y terciaria. Tomada en su conjunto, la reacción es la siguiente:



La capa cristalina formada está constituida principalmente por fosfato de zinc terciario junto con una pequeña cantidad de fosfato de hierro secundario. Los últimos estudios realizados sobre este tema ponen de manifiesto que durante el proceso una parte del hierro de la solución se convierte en parte integral del recubrimiento^(71, 93-94). La proporción de hierro a zinc depende del método de aplicación, de la composición de la solución, de la temperatura y del tiempo de tratamiento.

La composición de la solución es crítica, pues si existe demasiado ácido libre la superficie de acero sólo se decapa, mientras que si dicha cantidad es pequeña, se fomenta la formación de lodos. Este segundo efecto se hace cada vez más molesto a medida que la concentración de iones ferrosos en el baño aumenta en función del tiempo. Aunque se cree que algo de fosfato de hierro contribuye a mejorar las propiedades de adherencia y protectoras del recubrimiento, una cantidad excesiva va en perjuicio de la resistencia a la corrosión.

Otra sal que se emplea frecuentemente en los baños de fosfatado es el fosfato de manganeso. En este caso las reacciones son análogas a las que tienen lugar en el zinc, si se exceptúa el hecho de que la reacción inicial (Ec. 1) no solo da lugar a la sal terciaria, sino también a la secundaria.

La reacción de recubrimiento que se acaba de describir es extremadamente lenta, debido, en gran parte, a la polarización catódica y, por consiguiente, para reducir el tiempo de tratamiento se le añaden al baño agentes aceleradores. Los agentes oxidantes, tales como los nitratos, nitritos, o cloratos se comportan como depolarizantes en la oxidación del hidrógeno formado (Ec. 3). Entre otros aceleradores empleados para aumentar la velocidad de reacción se puede citar a las sales de cobre, compuestos orgánicos como el nitrobenzono, y bases del tipo de la anilina, toluideno, pirideno y quinolina. Siempre que las condiciones se controlen de tal modo que se obtenga un tamaño de grano fino, el empleo de aceleradores no ejerce ningún efecto perjudicial sobre el valor protector. Usando aceleradores, los tiempos de reacción en el caso de los recubrimientos de pintura se reducen a menos de un minuto. Por consiguiente, existe ahora la posibilidad de aplicar las capas de fosfato mediante técnicas de proyección que son un paso importante en la producción en serie de artículos grandes, tales como carrocerías y parachoques de automóviles, etc.

Como en todo proceso de recubrimiento, el éxito de la operación depende del tratamiento preparatorio adecuado de la superficie. Para separar la cascarilla y el óxido se recurre a la limpieza mecánica de la superficie, bien esmerilada, bien sometiéndola al chorro de arena de abrasivo o de perdigones. El desengrasado se efectúa en baño alcalino o con tricloroetileno. Los recubrimientos de fosfato tienen una sensibilidad especial para la grasa, por cuya razón las superficies desengrasadas no deben tocarse con las manos antes de proceder a la aplicación de la capa.

Las propiedades protectoras de los recubrimientos son, en gran parte, función del carácter cristalino de la película y aumentan a medida que disminuye el tamaño del grano. Por regla general, la estructura cristalina es tanto más fina cuanto más elevada es la temperatura. Mediante el empleo de agentes de adición adecuados, la temperatura puede reducirse sin que se registren efectos adversos sobre el tamaño de grano^(71,95).

La aplicación de las películas de fosfato sobre superficies ferrosas es un método corrientemente empleado para reducir el desgaste de aquellos elementos que han de ajustarse con gran precisión^(71,96). Cuando se lubrica adecuadamente la superficie del recubrimiento, éste contiene una cantidad enorme de depósitos de aceite que son muy eficaces en la reducción del frotamiento. Además, el recubrimiento se deforma ligeramente por presión, lo que determina que la presión máxima se reduzca. Las películas de fosfato pesado empleadas con esta finalidad se logran generalmente con baños “lentos” de fosfato de zinc o manganeso a temperaturas compendidas entre 90 y 100°C^(71,97). Los tiempos de reacción oscilan entre 10 y 60 minutos en el caso de la formación de películas de 100 a 400 mg/dm². Existe muy poca variación dimensional asociada con estos recubrimientos, ya que normalmente ésta es del orden de 0.005 mm. para los pesados. De las numerosísimas aplicaciones de este tipo existen muchos ejemplos en la industria del automóvil, donde es común que los segmentos de pistón, las levas, las válvulas, los tanques y las camisas de los cilindros se fosfaten para prolongar su vida en servicio. Aunque estas aplicaciones de reducción del frotamiento de las capas de fosfato son importantes desde el punto de vista industrial, el tratamiento de fosfatado se emplea principalmente como base de pinturas para aumentar la resistencia a la corrosión. La naturaleza porosa de la película proporciona una buena fijación de tipo mecánico de la pintura, del esmalte o de la laca y evita que la humedad penetre a la película alcance el metal base e inhiba el avance de la corrosión por

debajo de ella. Estos recubrimientos se forman en soluciones “rápidas” de fosfato de zinc o manganeso a temperaturas que oscilan entre 25 y 99°C. Los tiempos de tratamiento están comprendidos generalmente entre 30 segundos y 10 minutos y el peso de las capas entre 10 y 60 mg/dm².

La afinidad de los recubrimientos de fosfato para el aceite y la parafina, se utiliza con ventaja en la protección contra la corrosión de muchos artículos. La adhesión y la resistencia a la abrasión de las capas es tal que los artículos fileteados, como las tuercas, los tornillos y las roscas, pueden tratarse por este procedimiento. A parte del hierro y del acero, otros metales pero sobre todo el zinc y el aluminio, se someten al fosfatado en gran escala. Las superficies del zinc que se pintan sin someterlas a un tratamiento intermedio no suelen dar buenos resultados debido, sobre todo, a la reacción del zinc con el vehículo de la pintura, en la que se forman jabones de zinc que destruyen la unión entre aquella y el metal. El fosfatado es uno de los tratamientos empleados para vencer esta dificultad y aumentar la fijación mecánica de la pintura^(71,95-100).

Finalmente algunos autores definen el fosfatado como un tratamiento de superficies metálicas que provee una capa de cristales de fosfato metálico insolubles los cuales se adhieren fuertemente al material base. La capa puede proporcionar resistencia a la corrosión, pero no es lo suficientemente protectora por sí sola, por lo que se le utiliza como base para la impregnación de aceites, lacas y terminados de pintura^(1,2,T2,3).

Las soluciones de fosfatados actuales contienen uno o más de los fosfatos de hierro, manganeso o zinc en ácido fosfórico diluido. Estas pueden contener los fosfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y una variedad de aceleradores. Los tiempos típicos del proceso varían de menos de un minuto a varios minutos.

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

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



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

Como los fosfatos primarios de hierro, manganeso y zinc se disocian (hidrolizan) rápidamente en soluciones acuosas, se producen los fosfatos metálicos secundarios y terciarios menos solubles de acuerdo a las siguientes reacciones:



Entre las ventajas que presenta este tratamiento se encuentran^(1,7, 23):

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

2.8.3 Uso de sales de tierras raras como tratamiento de conversión química.

Las sales de tierras raras se han propuesto como una alternativa viable para la 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 sobre todo aplicados sobre aleaciones de aluminio. Es entonces que el uso de sales de tierras raras como tratamiento químico de conversión es una de las formas más efectivas de protección anticorrosiva, 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 tratamiento de conversión química fue Hinton^(50,51). Él propone que el mecanismo de protección consiste en lo siguiente: las reacciones catódicas (reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno) generan un ambiente alcalino (alcalinización local), que provoca la precipitación de óxidos de cerio cerca de estas zonas favoreciendo la formación de la capa protectora (película de óxidos o hidróxidos de cerio). De acuerdo con esto, el mecanismo de acción de las tierras

raras está basado en el bloqueo de las zonas o áreas catódicas del sustrato metálico, reduciendo la velocidad de las reacciones catódicas y por consecuencia la de las zonas anódicas asociadas al proceso de corrosión.

Así mismo el papel que juega el tipo de anión del compuesto de cerio es determinante en el grado de protección que se proporciona al sustrato metálico, siendo de igual importancia la concentración de Ce presente en la solución. En este sentido, fue también Hinton junto con McAdam quienes, haciendo un estudio del efecto del anión con sales de cerio, concluyeron que las sales 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 de estas dos las de CeCl_3 son las que brindan la mayor protección anticorrosiva^(50, 51, 55).

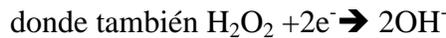
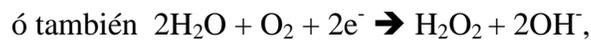
Arenas y Damborenea⁽⁵⁶⁻⁵⁷⁾ concluyeron que los depósitos de cerio, que forman una película protectora de color amarillo sobre el acero galvanizado, son debidos al $\text{Ce}(\text{OH})_3$, además de que el tiempo de inmersión en las soluciones de CeCl_3 proporcionan una capa rica en cerio, pero de composición variable, estando esta capa compuesta principalmente de una mezcla de productos de Ce, tales como óxidos ó hidróxidos de Ce^{3+} y Ce^{4+} no encontrando aun la presencia de Ce^{4+} en la superficie de la película formada.

Por otro lado, Arenas, Damborenea y Ferreira⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾ y sus colaboradores investigaron el efecto del tiempo de tratamiento en la composición química y comportamiento anticorrosivo 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 disminuyen 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⁽⁵⁸⁾ y 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, sin embargo, no han logrado identificar estos compuestos, parte de futuros trabajos de investigación. Por otro lado, el mecanismo de inhibición sobre Zn pretratado con sales de cerio fue investigado por Aramaki⁽⁵⁸⁾ quién reportó que la formación de la capa rica en cerio hidratado o hidroxilado se construye por adsorción sobre la superficie

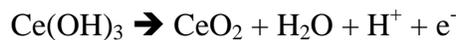
hidroxilada de zinc. El proceso conduce a la formación de una estructura de Ce_2O_3 sobre la superficie de zinc, que suprime las reacciones catódicas.

Siendo diversos los mecanismos sugeridos para la formación de las capas de tierras raras, entre ellas las de cerio (importante para el interés del presente trabajo), 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 (precipitación de $Ce(OH)_3$):

El primero sugiere que el pH se incrementa de manera local causada por la reducción del oxígeno molecular disuelto⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾:



lo que permite la precipitación de hidróxido de cerio ($Ce(OH)_3$) en las zonas catódicas, por únicamente reacción química, para que posteriormente se dé una oxidación dentro de la capa protectora, formando CeO_2 (figura 19), de acuerdo con la reacción⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾:



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⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾:



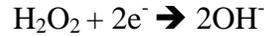
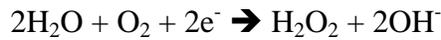
para posteriormente llevarse a cabo la siguiente reacción química⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾:



que únicamente dependerá del pH de la solución (figura 2.8.3.1).

El proceso, sin embargo, es lento debido a la baja concentración de oxígeno presente (10^{-5} M aproximadamente en condiciones ambientales normales). Ahora bien se conoce que la conversión química será más rápida cuando se adiciona peróxido de hidrógeno a la solución acuosa de sales de cerio ($CeCl_3$), por lo tanto la depositación de Ce ocurre rápidamente en

los sitios catódicos debido al fuerte incremento local del pH que es producido por la reducción del H_2O_2 ^(49,56) de acuerdo con las siguientes reacciones.



Sin embargo, es aceptado el incremento en la protección contra la corrosión que proporciona este tratamiento, como lo demuestran los estudios realizados por Chen Wang⁽⁵³⁾ sobre acero inoxidable 304 en el cual las densidades de corriente son reducidas hasta en un 50 %, siendo este último una prometedora alternativa como reemplazo de los tratamientos convencionales por cromo, pero si bien esto es cierto, no se ha investigado suficientemente si este tratamiento es capaz de mejorar la adherencia de pinturas que es uno de los propósitos básicos de los tratamientos de conversión.

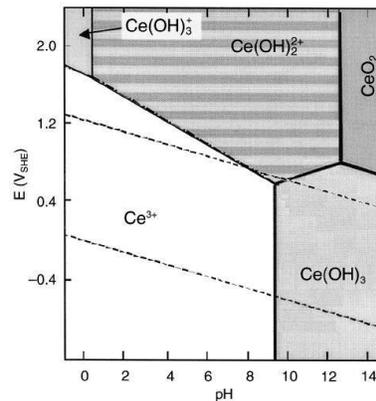


Figura 2.8.3.1. Diagrama de Pourbaix para cerio a 25°C y 1atm de presión.

2.8.4. Uso del pavonado como acabado artesanal o rústico.

El proceso de pavonado permite producir una capa de óxido negro o café sobre una superficie metálica por medio de una sal que provoca una oxidación acelerada hasta obtener un óxido que es de color negro con un aspecto visual estético y cuyas finalidades por lo general son ornamentales, artesanales y pocas veces como protección del metal (Figura 2.8.4.1).



Figura 2.8.4.1. Muestra de armas pavonadas.

El recubrimiento de pavonado sobre hierro hoy en día tiende a desaparecer. Sin embargo, su empleo sigue vigente y abarca un gran campo de uso. El color negro, característico del pavonado, da un acabado de aspecto elegante y serio a las piezas⁽⁴⁶⁾.

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

El proceso de pavonado no es nuevo, por el contrario podría decirse que es antiguo por lo sencillo que es, de hecho la aplicación comercial sobre acero al carbono quedó bien establecida hace por lo menos 75 años⁽⁶⁰⁻⁶¹⁾; sin embargo, existe muy poca información científica reciente al respecto. En los procesos de pavonado, la capa de óxido de hierro reportada es de aproximadamente 5 millonésimas de pulgada⁽⁶⁰⁾, es porosa, lo que le proporciona unas características absorbentes, esto beneficia su capacidad para adoptar diversas coloraciones. Sin embargo, esta porosidad no es buena desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. Para mantener la eficacia aislante de la barrera de óxido a pesar de su carácter poroso, es conveniente aplicar un sellador en forma de aceite de pino, cera, o laca⁽⁶⁰⁻⁶²⁾.

La adición de iones OH⁻ a un medio acuoso disminuye la velocidad de corrosión del acero al igual que de otros metales. Los iones hidroxilo actúan como inhibidores anódicos, los cuales incrementan la polarización anódica ayudando a formar una película protectora y manteniéndola en buen estado⁽⁶²⁾.

2.8.4.1 Tipos de Pavonados

Existen diferentes tipos de pavonados, sin embargo, existen tres procedimientos económicamente viables de pavonar las aleaciones ferrosas que engloban a casi todos los métodos industrialmente aplicables. Son conocidos como: Pavonado alcalino en caliente, pavonado negro a temperatura ambiente y pavonado al fosfato de zinc, los cuales tienen las siguientes ventajas⁽⁶⁰⁻⁶¹⁾:

- Producen un acabado negro muy atractivo que realza la posibilidad de venta de los artículos pavonados así,
- Ofrecen una resistencia a la corrosión moderada a bajo costo,
- Generan un acabado que cuando está sellado correctamente resiste la fricción y realza su color y brillo.
- El costo de su aplicación por pie cuadrado es económica y
- Estos pavonados ofrecen un acabado que no provoca cambios dimensionales.

Existen otras formas de aplicar los pavonados^(62, 64-65), algunos de ellos tienen nombres parecidos pero en su formulación, la diferencia es un reactivo o su forma de aplicación a continuación se nombran algunos de los pavonados más comunes los cuales son¹:

2.8.4.1.1 Pavonado azul: Nitrato sódico con dos partes de sosa cáustica y dos partes de agua en volumen. La mezcla se calienta hasta la ebullición fuerte. No emplear recipiente de aluminio. Se introduce la pieza a pavonar en la mezcla y se mantiene la ebullición hasta que adquiera el color deseado. Se enjuaga la pieza con agua muy caliente y se deja secar.

2.8.4.1.2 Pavonado castaño: Se necesitan dos recipientes de vidrio. En un recipiente de vidrio se realiza la siguiente mezcla:

Agua destilada (428g), Sulfato de cobre (3g), Ácido nítrico (3g), Tintura de hierro (12g).

En el segundo recipiente se realiza la siguiente mezcla:

Muriato de mercurio (cloruro de mercurio) (6g), Alcohol de 90° (12g).

El contenido del segundo recipiente se agita para que el muriato de mercurio se disuelva completamente en el alcohol. En un mortero se pulveriza Sal de amoníaco y Sublimado

¹ Las formulaciones que se presentan a continuación tienen origen artesanal y empírico, por lo que algunos de los reactivos tienen nombres populares heredados de generación en generación, esto implica que no presentan una nomenclatura común en la actualidad.

corrosivo (cloruro mercuríco) a partes iguales. Téngase cuidado de no respirar el polvo, es muy venenoso y **la inhalación de este polvo es letal**. Se mezclan los contenidos de los dos recipientes de vidrio y después se añade el polvo del mortero.

Agitar hasta disolver completamente. Se aplica la mezcla a la pieza con una esponja y se deja secar. Se cepilla la pieza hasta retirar el residuo de óxido. Se repite la aplicación hasta que la pieza adquiere el tono deseado.

Posteriormente se hierve la pieza en agua durante cinco minutos. Se seca con un trapo de algodón y se vuelve a aplicar otra vez el pavón. Se deja secar. Una vez seca, se sumerge en agua muy caliente durante unos segundos. Se saca la pieza del agua y se frota enérgicamente con un trapo de muselina hasta que se obtenga brillo.

2.8.4.1.3 Pavonado especial: En un recipiente de vidrio se realiza la siguiente mezcla:

Agua destilada (250g), Cloruro férrico (30g), Alcohol de 90° (14g), Cloruro de mercurio (2g), Ácido nítrico (20g), Sulfato de cobre (2g).

La mezcla se conserva en un recipiente de vidrio. Con una muñequilla (bola de trapo de algodón) impregnada con la mezcla anterior, se unta la pieza a tratar sin que derrame líquido. Se deja actuar durante 24 horas. Sin tocar la pieza con las manos, se sumerge en agua a punto de ebullición fuerte durante 30 minutos. Se saca la pieza y se deja que evapore por sí sola todo el agua. Una vez seca, se cepilla y pule con lana de acero.

2.8.4.1.4 Pavonado para fusiles: En un recipiente de vidrio se realiza la siguiente mezcla:

Agua destilada (250g), Sulfato de cobre (91g), Alcohol de 90° (184.5g), Sublimado corrosivo (cloruro mercuríco) (33g), Nitro dulce (combinación de alcoholes) (204g), Ácido nítrico (102g).

Elaboramos "Tintura de Acero" de la siguiente forma:

Ácido clorhídrico (88g), Limaduras de acero (33g), Alcohol de 90° (119g). El alcohol no se añade hasta que el ácido y las limaduras se hayan mezclado totalmente.

El pavonado se aplica a brocha lo más uniformemente posible y se deja actuar durante 24 horas. Se sumerge la pieza en agua a punto de ebullición durante 20 minutos. Se saca la pieza y se deja secar por sí sola. Se cepilla escrupulosamente la capa de óxido. El proceso de aplicación se repite cuatro veces. Se prepara una solución con 600g de agua y 10g de Sulfato Potásico. Después de completado el proceso por cuarta vez, se sumerge la pieza en

la solución anterior. De esta manera se fijará definitivamente el pavón y eliminará los rastros de la cocción en agua.

2.8.4.1.5 Pavonado de piezas pequeñas: Se obtiene arena de playa o sílice fino de cantera y se lava repetidamente con agua limpia hasta que quede exento de sales solubles.

En un recipiente, se pone la arena al fuego hasta que se elimina toda el agua del lavado. Una vez seca la arena, se entierra el tornillo completamente en esta y se pone a calentar en el fuego. Transcurridos unos 20 minutos, desenterramos la pieza y observamos el color que va adquiriendo. Si está a nuestro gusto, la sacamos y la dejamos enfriar lentamente. Si no, la volvemos a enterrar y esperamos otros veinte minutos.

También puede obtenerse un resultado similar aplicando directamente el fuego sobre la pieza, aunque el pavonado no será tan uniforme y la pieza puede destemplarse.

2.8.4.1.6 Pavonado negro: Aquí existe, al menos 5 tipos de pavonado negro, solo se mencionarán los dos más fáciles de aplicar.

2.8.4.1.6.1 Pavonado negro 1: En un recipiente de vidrio se realiza la siguiente mezcla:

Agua destilada (125g), Solución normal de cloruro férrico (15g), Alcohol de 90° (7g), Cloruro de mercurio (1g), Ácido nítrico (10g), Sulfato de cobre (1g).

La mezcla se aplica a brocha sobre la superficie del metal y se deja actuar hasta que se seque, aproximadamente 18 horas.

Una vez seca se sumerge en agua a punto de ebullición y se mantiene en esas condiciones durante 30 minutos. Se saca la pieza del agua y se deja secar. Se limpia la superficie del metal con lana de acero.

2.8.4.1.6.2 Pavonado negro n° 3: En un recipiente de vidrio se realiza la siguiente mezcla:

Agua destilada (900g), Bicloriguro de mercurio (cloruro de mercurio II) (16g), Sulfato de cobre (16g). Con el recipiente tapado, se deja reposar hasta transcurridas 24 horas.

En un segundo recipiente de vidrio se realiza la siguiente mezcla:

Alcohol de 40° (50g), Subcarbonato de hierro (carbonato de hierro II), (combinación de alcoholes) (9g), Ácido clorhídrico (9g), con el recipiente tapado, se deja reposar hasta transcurridas 24 horas.

Se mezclan completamente los contenidos de los dos recipientes. Se aplica a brocha, dejando secar durante 24 horas. Se lava la pieza con agua caliente y se deja secar. Una vez seca, se cepilla para eliminar la capa de óxido.

2.8.4.1.7 Pavonado chileno: En un recipiente de hierro, una lata de conservas, (por ejemplo para pavonar un martillo). Se mezclan un litro de agua, 1 kilo de sosa cáustica y 3g de salitre (nitrato) de Potasio.

En el recipiente se agrega el agua, después la sosa lentamente y el salitre (nitrato). Se revuelve con algo de vidrio o una cuchara de acero inoxidable y se pone a calentar.

Cuando comienza a hervir, se baja la llama para que hierva lentamente. En ese momento se introduce la pieza a pavonar, perfectamente limpia y desgrasada, colgada de alambres de hierro. Dependiendo del tiempo que esté, será el color que tome, que va de un marrón, pasando por un azulado, hasta un negro bellísimo.

Se lava la pieza con agua corriente, después se pone a hervir en agua pura para sacarle todas las sales, esto es muy importante, si no después afloran y el artefacto se pone blanco. Después se seca muy bien y se lubrica con grasa y/o aceite. Precauciones: ponerse guantes de goma, lentes y hasta una mascarilla, pues las salpicaduras son peligrosas para la piel, y también ataca todo artefacto de aluminio. Finalmente se dejan enfriar las piezas antes de colocarlas en agua, dado que las piezas calientes en contacto con el agua fría ocasiona que salte para todos los lados.

2.8.4.1.8 Pavonado suizo: Otra forma de pavonado igualmente artesanal es la del pavonado negro suizo, en el cual se agregan 20g de ácido nítrico, 5g de alcohol, 5g de sulfato de cobre y 160g de cloruro férrico en 1 litro de agua. Los objetos se sumergen en esta solución fría preparada o se aplica en frío sobre la superficie mate, evitando la formación de gotas. Se deja oxidar en el aire o mejor en vapor de agua durante varias horas, se hace hervir el objeto en agua limpia durante 10 min, se seca y se frota. Este procedimiento se repite dos o tres veces, según el color que se quiera obtener y finalmente se frota con aceite de linaza caliente^(62, 64-65).

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se realizaron cuatro tratamientos de conversión, los cuales fueron considerados en dos grupos que se denominaron como:

- Tratamientos de conversión química comerciales:

Cromatado (se tomó como referencia, presentando solo resultados parciales)

Fosfatado

- Tratamientos de conversión química alternativos (ecológicos):

Pavonado

Tratamientos con cerio (CeCl_3)

Se aplicaron de distintas formas dependiendo del tipo de tratamiento y las condiciones reportadas en la literatura, sin embargo, antes de aplicar los tratamientos de conversión química la preparación superficial fue común para todas las muestras de acuerdo con lo siguiente.

3.1 Preparación de la superficie

Se partió de placas de acero al carbono AISI 1010 (tabla 3.1.1), con las siguientes dimensiones (10 x 15 x 0.1 y 2 x 2 x 0.1 cm), dado que la lámina no se encontraba oxidada o con algún recubrimiento protector, no se realizó un decapado químico o algún otro método de limpieza, sin embargo, a todas las placas antes de aplicar cualquiera de los tratamientos de conversión química sea comercial o alternativo, fueron desengrasadas mediante un lavado con agua y detergente, posteriormente se enjuagaron con agua destilada para remover los residuos que pudieran quedar por el uso del detergente, a continuación para remover los residuos de agua por el enjuague previo, las placas se enjuagaron con

acetona, finalmente las placas se dejaron secar durante 10 min. a temperatura ambiente en el laboratorio dentro de un desecador antes de cualquier otro procedimiento.

Tabla 3.1.1. Composición química para acero AISI 1010 (a) obtenidos mediante un análisis por espectrometría de emisión óptica, (b) nominales.

No. AISI	C	Mn	P _{max}	S _{max}	Si _{max}	Mo _{max}	Al _{max}	Fe
(a) 1010	0.0840	0.2371	0.0103	0.0045	0.0321	0.0377	0.0412	99.5
(b) 1010	0.08	0.30	0.020	0.0050	0.045	0.042	0.045	99.5

3.2 Aplicación de los tratamientos de conversión química

Una vez que se realizó la preparación de la superficie en cada una de las placas a utilizar se aplicaron los tratamientos de conversión química de diferente manera, dependiendo del tratamiento a utilizar, por lo que a continuación se describe de manera general cómo se aplicaron los tratamientos de conversión química:

3.2.1 Cromatado

El cromatado se aplicó utilizando el proceso conocido como Cronak, sobre placas de acero al carbono AISI 1010 por inmersión estática a distintos tiempos (5, 10, 30 y 60s) utilizando una solución (200 g/L K₂Cr₂O₇ y 5 mL H₂SO₄) conocida como Cronak, de ahí el nombre de este método^(4,6). Básicamente el baño de conversión utilizado está compuesto por dicromato de potasio en concentraciones elevadas y un ácido mineral, lo que permite obtener películas de cromato básico de cromo de fórmula general Cr₂O₃*CrO₃*XH₂O, con espesor de unos 5X10⁻⁴mm⁽⁶⁾. Con este método se obtienen películas de tipo gel y debe dejarse secar de 12 a 24 hrs. a temperatura ambiente antes de ser sometidas las piezas a cualquier otra operación⁽⁶⁾.

3.2.2 Fosfatado

El fosfatado se aplicó utilizando una solución comercial de nombre PROTEC de marca EUROCHEM con un pH = 1 y una densidad de 1.19 a 1.23 g/mL, la cual indica que desengrasa, desoxida y fosfata (solución desoxi-fosfatante), a partir de esta solución al 100% se prepararon las soluciones utilizadas para el tratamiento de fosfatado,

diluciones 1:2, 1:5 y 1:10 en volumen utilizando agua destilada (la recomendación del fabricante era de diluciones hasta de 1:20). El método de aplicación fue por inmersión en condiciones estáticas a distintos tiempos, los cuales se determinaron a partir del monitoreo del potencial a circuito abierto (OCP), una vez que las placas fueron tratadas, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con acetona, todo realizado a temperatura ambiente.

3.2.3 *Pavonado*

Una vez que las muestras se encontraban perfectamente limpias se procedió a realizar el tratamiento de conversión química (pavonado), utilizando el método conocido como “pavonado suizo”, el cual se detalla a continuación:

Se prepara una solución con 20g HNO_3 + 5g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 5g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 160g FeCl_3 en 1 litro de agua destilada⁽⁹⁾. EL pavonado fue aplicado directamente sobre las superficies mate por aspersión, evitando la formación de gotas, para después dejarlas oxidar al aire durante 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente se sellan las placas en agua destilada hirviendo durante 10 minutos. Finalmente se deja secar por al menos 12 horas antes de realizar cualquier otra operación. La literatura recomienda que este procedimiento se repita de dos a tres veces según el acabado deseado, por lo que, para determinar el efecto de realizar el proceso de pavonado una, dos o tres veces, se llevó a cabo dicho proceso por duplicado y triplicado; finalmente se pueden sellar las placas con aceite de linaza caliente o aceite industrial siempre que el pavonado se tome como acabado final en este caso en específico se evaluaron las muestras pavonadas mediante técnicas electroquímicas.

3.2.4 *Ceriatado (Sales de CeCl_3)*

El tratamiento de cerio fue aplicado sobre placas de acero al carbono AISI 1010, previamente desengrasadas y limpias. Tres soluciones de CeCl_3 (0.1, 1 y 10 g/L) fueron preparadas a partir de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), usando como disolvente una solución de NaCl 0.1 M, así como la adición de 3 ml de H_2O_2 por cada litro de solución preparada como agente oxidante, esto debido a que en la literatura se reporta el uso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para favorecer la precipitación de Ce sobre la superficie del acero y la utilización de esta sal (CeCl_3) como inhibidor catódico⁽¹¹⁾, por lo tanto para determinar el efecto del H_2O_2 sobre los tratamientos con cerio se evaluaron

muestras en ausencia de H_2O_2 . El tiempo óptimo de inmersión se determinó mediante el monitoreo del potencial a circuito abierto (OCP).

3.3 Pruebas Electroquímicas

Diversas pruebas electroquímicas fueron aplicadas por triplicado para la caracterización de los tratamientos de conversión química empleados, las cuales se mencionan a continuación:

3.3.1 Pruebas de potencial a circuito abierto (OCP)

Estas pruebas se realizaron utilizando un potenciostato-galvanostato VIMAR, tomando lecturas del potencial cada 30s hasta que el potencial de corrosión se encuentre estable, las pruebas de OCP se llevaron a cabo directamente sobre las muestras (placas de acero al carbono desnudo) utilizando como electrolito los baños de conversión (cromatado, fosfatado o sales de cerio) respectivamente, para determinar el tiempo óptimo de inmersión, excepto para las muestras pavonadas, ya que este tratamiento se aplicó por aspersión y no por inmersión; una vez que se aplicaron los tratamientos de conversión química sobre las muestras a los distintos tiempos de inmersión (óptimos), también se midió el potencial a circuito abierto antes de realizar cualquier otra prueba electroquímica, pero utilizando como electrolito NaCl al 3% en peso. La celda electroquímica utilizada para las pruebas de OCP fue una celda convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (0.2415 V vs ENH) y como contra electrodo una barra de grafito, con un área de exposición del electrodo de trabajo de 1.23cm^2 (figura 3.3.3.1a).

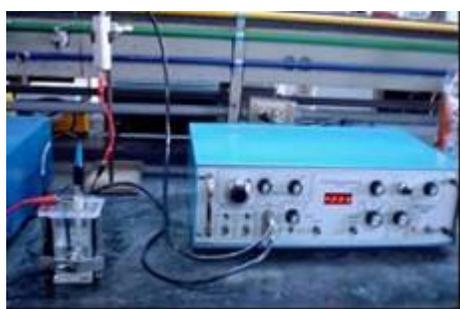
3.3.2 Curvas de resistencia a la polarización (Rp)

Las curvas de resistencia a la polarización (R_p) fueron determinadas de acuerdo con la norma ASTM G-59-97, en un potenciostato- galvanostato Gill AC acoplado a una computadora personal, utilizando como electrolito NaCl al 3 % en peso a temperatura ambiente, el cual fue preparado a partir de NaCl grado analítico y agua destilada, aplicando una polarización de ± 20 mV a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, con el objetivo de determinar las propiedades anticorrosivas de las películas de conversión obtenidas. La celda electroquímica utilizada fue una celda convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (0.2415 V vs ENH) y como contra

electrodo una barra de grafito, con un área de exposición del electrodo de trabajo de 1.23cm^2 . El potencial de corrosión se midió alrededor de 10-20 min antes de iniciar las pruebas electroquímicas (figura 3.3.3.1b).

3.3.3 Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) fueron determinadas utilizando un potenciostato- galvanostato Gill AC acoplado a una computadora personal, utilizando como electrolito NaCl al 3 % en peso, el cual fue preparado a partir de NaCl grado analítico y agua destilada, aplicando una barrido de frecuencia de 10,000 a 0.01 Hz (solo se presentan resultados hasta una frecuencia de 0.1 Hz debido a que en bajas frecuencias se presenta mucha dispersión de los datos) con una amplitud de señal de 10 mV rms y obteniendo al menos 10 puntos por década de frecuencia a temperatura ambiente, para determinar el efecto de las películas de conversión sobre las propiedades anticorrosivas del sistema metal-pintura, por lo tanto y debido a que se trataba de un sistema altamente resistivo la pruebas de EIE se realizaron en inmersión continua, para abatir dicha resistividad del sistema. La celda electroquímica utilizada fue una celda convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (0.2415 V vs SHE) y como contra electrodo una barra de grafito, con un área de exposición del electrodo de trabajo de 8.5cm^2 (figura 3.3.3.1b).



(a)



(b)

Figura 3.3.3.1. Celdas y equipos electroquímicos utilizados (a) celda convencional de 3 electrodos y equipo Vimar (b) equipo Gill AC y celda convencional de 3 electrodos para evaluar pinturas.

3.4 Caracterización de la superficie convertida (TCQ)

Aspectos morfológicos y estructurales de las películas de conversión (TCQ) antes de aplicar el recubrimiento, fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de difracción de energía de rayos X (SEM/EDS), utilizando un equipo JEOL JSM-35C equipado con EDS voyager Tracor Northern Spectrometrer.

La caracterización química de las películas de conversión fue obtenida mediante difracción de rayos X (DRX). En todos los casos el análisis se realizó directamente sobre las películas de conversión obtenidas, utilizando un difractómetro Siemens 5000, operando a 35 kV y 25 mA con un monocromador cristalino de grafito, utilizando una lámpara de cobre. Las muestras fueron exploradas a una velocidad de 2° min^{-1} entre 20 y 100° .

3.5 Ensayos de adherencia

Antes de realizar los ensayos de adherencia sobre las placas ya tratadas, se pintaron las muestras utilizando una cuchilla BYK Gardner Serie AG-4300 (Figura 3.5.1a) para tener un control del espesor de pintura, aplicando espesores de película húmeda de 100 micras para obtener un espesor de 40 a 50 micras (película seca) debido a que el recubrimiento que se utilizó (barniz transparente base poliuretano de Polyform de la serie 11000) posee de un 44 a 46% de sólidos en peso. Un medidor de espesores marca ELCOMETER modelo 345 (Figura 3.5.1b) fue utilizado para cuantificar el espesor de película seca⁽²⁾.



(a)



(b)

Figura 3.5.1. (a) Cuchilla BYK Gardner Serie AG-4300 para controlar los espesores de película húmeda y (b) Medidor de espesores ELCOMETER modelo 345.

3.5.1 Ensayo “Pull-off”

Para determinar la fuerza de adherencia entre el recubrimiento orgánico y el sustrato (placas de acero al carbono AISI 1010) que pudieran proporcionar los tratamientos de conversión química (TCQ), se realizaron ensayos de adherencia mecánica, utilizando el método Pull-off de acuerdo con la norma ASTM D4541-85 con un equipo Elcometer 106 (figura 3.6.1a).

Para delimitar el área de ensayo se utilizó una probeta (“dolly”) de aluminio de 21 milímetros de diámetro, la cual fue adherida sobre las placas tratadas o no tratadas + el recubrimiento orgánico con una resina epóxica, seguidos por un proceso de secado a temperatura ambiente durante 24h, antes de realizar la prueba de adherencia, reportándose la fuerza aplicada para desprender la “dolly” expresada en MPa o lb/plg² y considerando un área de desprendimiento del 100%.

3.6 Cámara de niebla salina

Finalmente para determinar de manera indirecta la adherencia del sistema recubrimiento sustrato así como el efecto de las películas de conversión sobre la adherencia y las propiedades anticorrosivas, muestras tratadas (pavonados y sales de cerio) de 10 X 15 X 0.1cm, fueron pintadas con un barniz transparente comercial de poliuretano de Polyform de la serie 11000, a las cuales se les realizó un defecto puntual de aproximadamente 1mm de ancho por 50mm de largo para su posterior evaluación en cámara de niebla salina. Todos los especímenes evaluados mostraron un espesor del película seca de 40 a 45µm. La cámara marca Weiss Technik, modelo GMBH fue operada ajustando la temperatura a 35 ± 2 °C con una humedad relativa entre 85 y 90% y una concentración de NaCl al 5% en peso, de acuerdo con la norma ASTM B-117 (figura 3.6.1b).

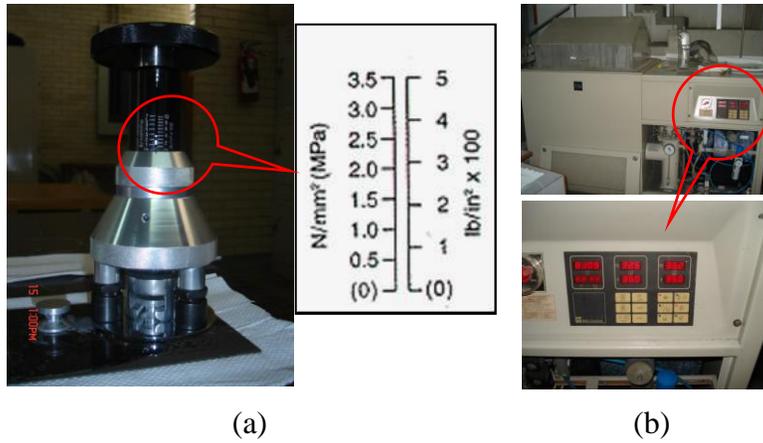


Figura 3.6.1. (a) Equipo para ensayos de adherencia Elcometer 106 (método Pull-off) y (b) cámara de niebla salina Weiss Technik, modelo GMBH.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS CROMATADO

En esta parte del trabajo, como referencia obligatoria, fue estudiado el comportamiento electroquímico del acero comercial AISI 1010 previamente tratado en una solución de 200g/L de $K_2Cr_2O_7$ + 5mL de H_2SO_4 (cromatado), según lo recomendado en la literatura^(71-73,111) debido a que es el tratamiento de conversión química por excelencia utilizado en la industria como fue mencionado anteriormente^(6-7,71-73,105-108). Los resultados parciales electroquímicos, microscopia electrónica de barrido (SEM), EDS y adherencia se discuten a continuación.

4.1.1 Resultados de potencial a circuito abierto (OCP) y resistencia a la polarización (Rp).

Las medidas de potencial a circuito abierto (OCP) y resistencia a la polarización (Rp) fueron realizadas utilizando la solución de NaCl al 3 % wt, en placas después de ser cromatadas en un baño compuesto por 200g/L de $K_2Cr_2O_7$ + 5mL de H_2SO_4 a distintos tiempos de inmersión y secadas a 20 y 70 °C⁽¹⁸⁾ para determinar el tiempo óptimo de inmersión, las propiedades protectoras y la temperatura de secado de las placas tratadas (figuras 4.1.1.a-b). La figura 4.1.1(a) muestra los resultados del OCP para las placas tratadas a distintos tiempos de inmersión (5, 10, 30 y 60s) secadas a 20 °C. En esta figura se puede observar la evolución del OCP y la Rp en función del tiempo de inmersión del acero en el baño cromatante, en la cual se observa que existe prácticamente la misma tendencia en ambas variables (OCP y Rp), es importante señalar que a 5s de inmersión se obtiene los valores más altos de Rp, comparados con la placa de acero desnudo mostrando un incremento de al menos el doble de su valor inicial (de 700 a 1500 $\Omega \cdot cm^2$), en general los valores de OCP registrados son muy activos (entre -620 y -720 mV) lo que implica que el

electrolito es muy agresivo y que reacciona rápidamente con el sustrato, este comportamiento se puede justificar si se toma en cuenta que la película de conversión obtenida es muy porosa, ésta propiedad le permite al electrolito tener acceso casi directo hacia el sustrato y por lo tanto las reacciones óxido-reducción se establecen rápidamente. Estos resultados también mostraron que a menores tiempos de inmersión se favorecen las propiedades protectoras (figura 4.1.1.1(b)) de la película de conversión, lo cual encaja perfectamente con lo reportado en la literatura^(6-7,105-106, 108-111).

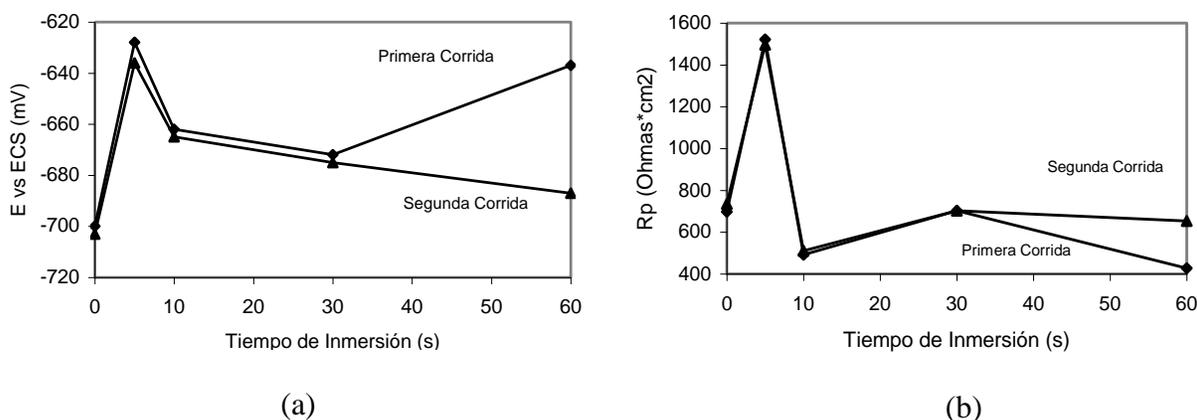


Figura 4.1.1.1. Comportamiento del (a) OCP y (b) Rp en función del tiempo de inmersión en la solución cromatante secadas a 20°C evaluadas en NaCl al 3 % en peso.

Para determinar el efecto de la temperatura de secado sobre las propiedades electroquímicas de las películas obtenidas se evaluaron placas utilizando la solución de NaCl al 3 % en peso, después de cromatadas a los distintos tiempos de inmersión y secadas a 70 °C. Los resultados del OCP (figura 4.1.1.2 a) mostraron un comportamiento muy similar al reportado anteriormente para las muestras que se secaron a 20°C, presentando valores de E_{corr} muy parecidos (-620 a -700 mV) con resistencias a la polarización incluso ligeramente menores con un máximo de 1300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 5s de inmersión, esto implica que la temperatura de secado no modifica sustancialmente las propiedades electroquímicas, lo cual se puede corroborar en la figura (figura 4.1.1.2 a-b).

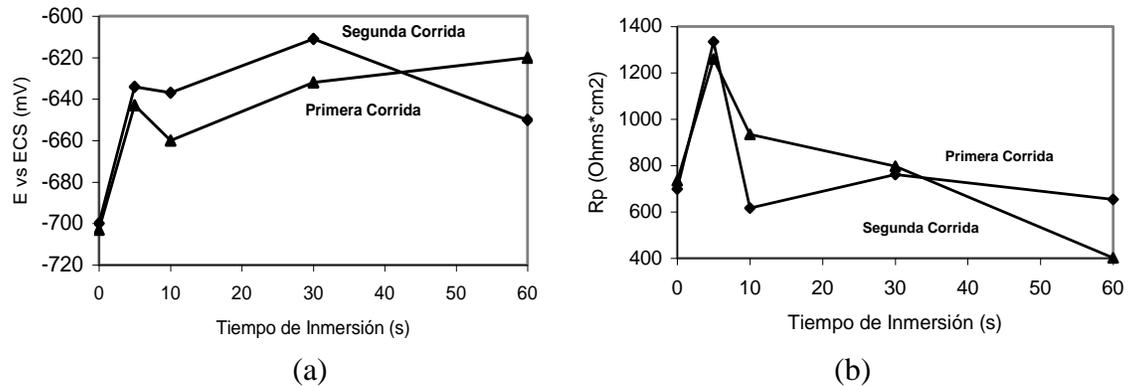


Figura 4.1.1.2. Comportamiento del (a) OCP y (b) Rp en función del tiempo de inmersión en la solución cromatante secadas a 70°C evaluadas en NaCl al 3 % en peso.

Este comportamiento se puede explicar debido a que al aplicar el tratamiento de cromatado, el tiempo de inmersión sea cual sea permite que se lleven a cabo las reacciones óxido-reducción, se forme la película de conversión, que bien puede ser homogénea o no, cubrir el total de la superficie expuesta o no, pero la temperatura de secado solo fija la película ya existente, extrae el exceso de electrolito o agua presente, acelerando el secado de las piezas. Finalmente, de los resultados mostrados en las figuras (figura 4.1.1.1 y 4.1.1.2 a-b), se puede determinar que trabajar a tiempos muy cortos de inmersión (5s) y secadas a temperatura ambiente (20°C) se obtienen las mejores propiedades anticorrosivas ($R_p \approx 1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$), además de evitar gastos innecesarios de energía que se traducen en menor costo económico, por lo tanto, en este caso, éstas son las condiciones óptimas de aplicación del cromatado (figura 4.1.1.3).

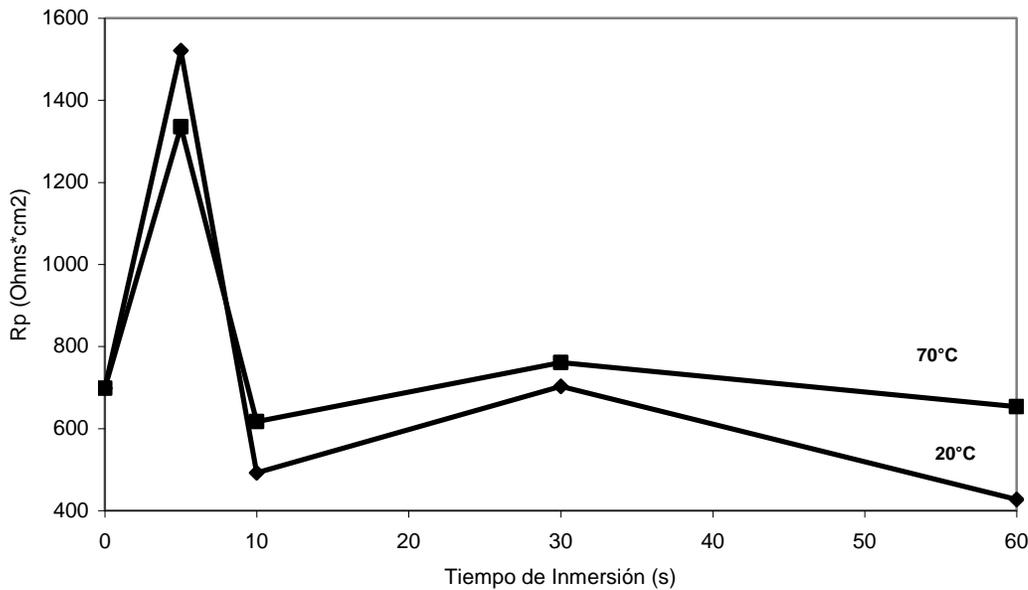


Figura 4.1.1.3. Comportamiento de la R_p en función del tiempo de inmersión en la solución cromatante secadas a 20 y 70°C evaluadas en NaCl al 3 % en peso.

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y (EDS)

Debido a que las mejores propiedades protectoras se obtuvieron en las placas tratadas a tiempos cortos de inmersión (5s), los resultados de SEM y EDS solo se mostrarán para estas placas y como método de comparación se evaluaron placas a 10s de inmersión bajo las mismas condiciones. Por otro lado, para corroborar el efecto de la temperatura se evaluaron dichas muestras a 20°C y 70°C de secado. El análisis visual realizado mediante SEM reveló la presencia de una película de cromato (que no se pudo caracterizar mediante DRX debido a que la película formada es de espesores muy pequeños y no se generan suficientes productos para su análisis) no homogénea para el caso de las placas que se secaron a 70°C dejando algunos huecos de metal desnudo sobre la superficie del sustrato, de hecho parte de los defectos presentes en estas placas (película discontinua, fragilidad o alta porosidad) pueden atribuirse a la disolución del sustrato que se presenta durante el proceso de formación de la película de conversión⁽¹¹²⁾ dicha disolución del sustrato se incrementa al aumentar el tiempo de inmersión y por tanto también las discontinuidades en

la película, mientras que, sobre las muestras que se secaron a 20°C, solo la que se trató a 5s de inmersión presentó una mayor cobertura y homogeneidad de la película de conversión, con una buena rugosidad y mayor control de la porosidad (figura 4.1.2.1).

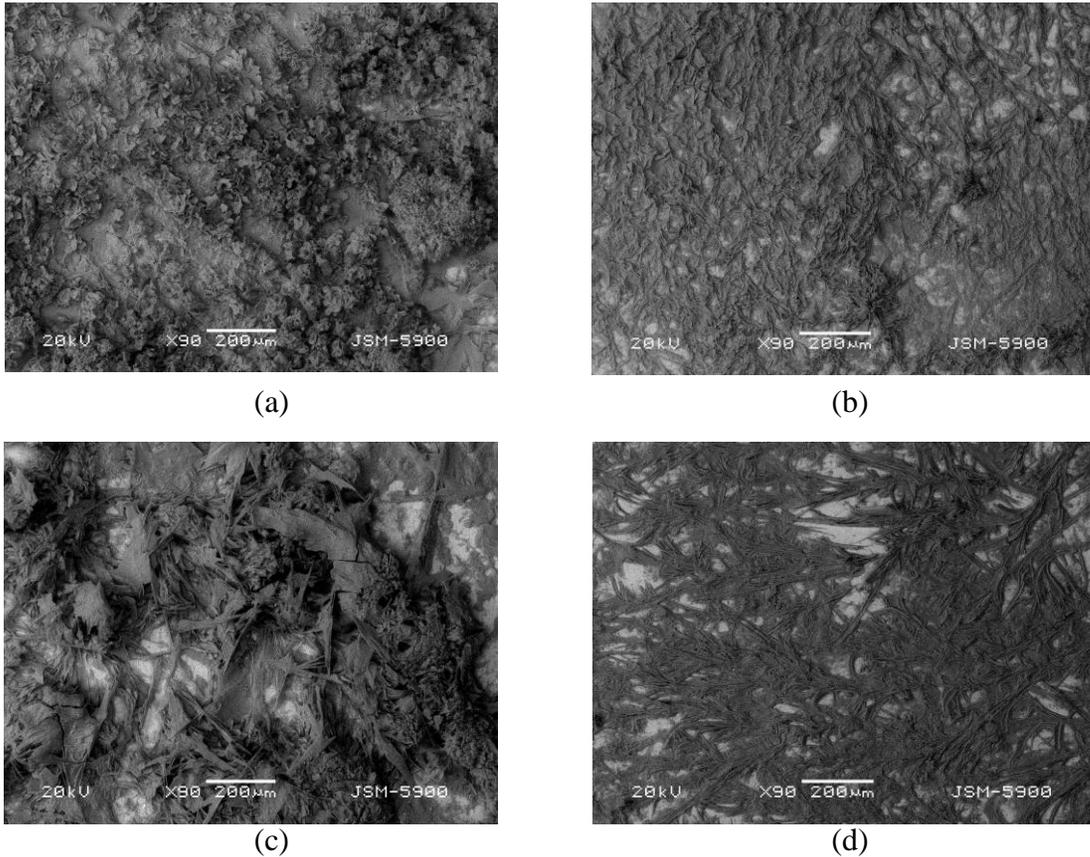


Figura 4.1.2.1. Imágenes SEM de las películas de conversión obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas por inmersión en la solución cromatante y secadas, a) 5s 20°C, b) 10s 20°C, c) 5s 70°C y d) 10s 70°C.

Un mapeo sobre las muestra tratadas a 10 y 5s de inmersión secadas a 20 y 70°C (figura 4.1.2.2) muestran que existe menos concentración de cromo presente sobre la superficie convertida en las placas que se secaron a 70°C y mayor cantidad de hierro presente, lo que podría apoyar que la película obtenida bajo estas condiciones no cubre perfectamente toda la superficie del sustrato, que es muy heterogénea y frágil (figura 4.1.2.1c-d), provocando que la adherencia sobre el sustrato sea mala, mientras que para las placas a 5s de inmersión y secadas a 20°C se observa una mayor cantidad de cromo, disminuyendo el hierro sobre el sustrato corroborando que bajo estas condiciones se forma una película más homogénea sobre toda la superficie tratada con rugosidad controlada sin presentar defectos

o fragilidad de la misma, esto podría ser la explicación del porqué esta película de conversión obtenida presenta mejores propiedades anticorrosivas, además de la acción inhibidora que ejerce la presencia del cromo hexavalente presente en la película de conversión formada, por lo tanto, la protección anticorrosiva permanecerá activa mientras exista Cr VI en la película de conversión. Consecuentemente, la vida útil del cromatado o del sustrato cromatado quedará en función del grado de humectación de la película creada^(6-7,21-23).

Element	Wt %	Atomic %	Element	Wt %	Atomic %
C	3.65	9.33	C	4.48	14.43
O	21.16	40.67	O	8.79	21.25
K	30.14	26.65	K	11.86	11.73
Cr	42.00	24.78	Cr	14.11	10.50
Fe	3.05	1.68	Fe	60.77	42.10
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00
(a)			(b)		

Element	Wt %	Atomic %	Element	Wt %	Atomic %
C	5.89	13.95	C	5.25	12.75
O	24.60	43.74	O	23.90	43.60
K	25.84	18.80	K	24.09	17.98
Cr	33.56	18.36	Cr	31.90	17.91
Fe	10.11	5.15	Fe	14.86	7.77
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00
(c)			(d)		

Figura 4.1.2.2. Resultados EDS de las películas de conversión obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas por inmersión en la solución cromatante y secadas, a) 5s 20°C, b) 10s 20°C, c) 5s 70°C y d) 10s 70°C.

De acuerdo con los resultados obtenidos y basándose en la literatura un posible mecanismo de formación de la película de conversión (cromatado) puede ser el siguiente:

Tomando como base que el baño de conversión está constituido principalmente por 200g/L de $K_2Cr_2O_7$ + 5mL de H_2SO_4 , al entrar en contacto el acero con el baño de conversión (pH=1), el hierro puede experimentar un ataque ácido y liberar hidrógeno en las zonas catódicas, al mismo tiempo se reduce algo de cromo hexavalente a cromo trivalente y se

depositan tanto cromo trivalente como hexavalente sobre la superficie metálica formando una película de cromato básico de cromo de acuerdo con las siguientes reacciones:



Dicha película tiene como principal desventaja que durante el proceso de formación y debido a que en las reacciones planteadas anteriormente no existe una reacción que involucre la formación de un compuesto de cromo con el sustrato, se determinó que solo se utiliza al sustrato como un superficie para depositarse la película de cromato sin formar parte integral del recubrimiento⁽⁹³⁻⁹⁴⁾, debido a esto el tipo de adherencia que se obtiene en la interfase película de cromato-sustrato es principalmente mecánica⁽²³⁻⁷⁰⁾, lo que a su vez vuelve dicha película frágil y susceptible a la abrasión⁽⁶⁻⁷⁾.

4.1.3 Ensayo de adherencia (Pull-off)

Si bien uno de los objetivos de los tratamientos de conversión química es crear una barrera que evite ó disminuya en lo posible el proceso de corrosión, también es de especial interés crear un perfil de anclaje para mejorar la adherencia de los recubrimientos posteriores, por lo tanto se evaluó la fuerza de adherencia por medio del ensayo Pull-off de acuerdo a la norma ASTM D-4541, para determinar si la superficie formada (cromatado) favorece la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato, para ello se utilizaron placas tratadas durante 5s. en solución cromatante, secadas a 20 y 70°C para posteriormente pintarlas con un barniz transparente de Polyform, obteniéndose espesores de película seca de 45-50 μm aproximadamente. Para poder determinar el efecto de los tratamientos de conversión química sobre la adherencia del sistema metal-pintura, placas de acero desnudo sin tratamiento de cromatado también fueron pintadas y evaluadas bajo las mismas condiciones.

Los resultados de la prueba de adherencia se muestran en la tabla 4.1.3.1, en donde se puede observar que las placas tratadas en la solución cromatante 5s, son las que presentan mayor adherencia (metal-recubrimiento), mostrando un valor promedio de adherencia de 4 MPa o 600 lb/in² considerando un área de falla o desprendimiento del recubrimiento del

100%, indudablemente los demás valores de adherencia son menores, lo cual implica que la fuerza requerida para desprender el 100% del área de prueba será menor para todas las demás muestras. Esto nos indica nuevamente que la unión recubrimiento-tratamiento de conversión es mejor bajo estas condiciones (5s y 20°C de secado), mientras que para el metal sin tratamiento se obtienen valores de adherencia de 1.8 MPa, muy inferiores a los reportados para la placa tratada en las condiciones antes mencionadas. Esto podría explicarse si se toma en cuenta que la película de conversión que se obtiene no forma parte integral del sustrato, como anteriormente fue discutido, lo que implica que se favorece una adherencia de tipo mecánico (recubrimiento sustrato) sin favorecer la adherencia de tipo químico que se ha reportado ser la mejor⁽²³⁻⁷⁰⁾, sin embargo, la rugosidad obtenida o perfil de anclaje generado por el tratamiento de conversión química es quien favorece la adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato.

Tabla 4.1.3.1 Resultados de adherencia, método Pull-off.

Muestra	Adherencia (lb/in ²)	Adherencia (Mpa)	Área de Falla
Acero desnudo	270	1.8	100
Cromatado 5s, secado a 20°C	600	4	100
Cromatado 10s, secado a 20°C	360	2.4	100
Cromatado 5s, secado a 70°C	300	2	100
Cromatado 10s, secado a 70°C	280	1.9	100

Finalmente estos resultados corroboran el comportamiento observado tanto en las pruebas electroquímicas como en SEM y EDS que apuntan a la película de conversión obtenida para las placas tratadas en la solución cromatante durante 5s y secadas a 20°C con una mayor acumulación de cromo sobre la superficie tratada lo que a su vez implica una mejor cobertura de la película de conversión con mayor homogeneidad y espesor, lo que podría

conferirle un mejor comportamiento electroquímico, presentado mayores propiedades anticorrosivas y por supuesto mayor adherencia.

4.2 RESULTADOS FOSFATADO

4.2.1. Pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) y resistencia a la polarización (R_p)

Con el objetivo de determinar el tiempo óptimo de inmersión de las placas en la solución fosfatante, se realizaron pruebas sobre placas de acero al carbono AISI 1010 de potencial a circuito abierto (OCP), utilizando como electrolito la solución fosfatante a distintas diluciones (100%, 1:2, 1:5 y 1:10). De los resultados obtenidos para este tratamiento de conversión química (fosfatado), se confirmó mediante las curvas de OCP (figura 4.2.1.1a) que el tiempo óptimo de inmersión de las placas en la solución fosfatante es de 10 min., lo cual coincide con el especificado por el fabricante de la solución fosfatante como tiempo de tratamiento adecuado ya que se alcanza el estado estacionario en el potencial de reposo.

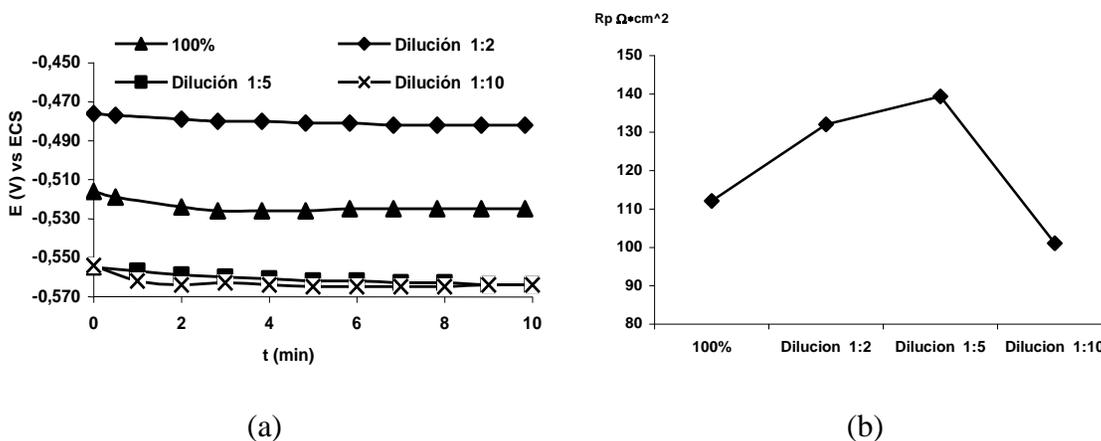


Figura 4.2.1.1. (a) Potenciales como función del tiempo (b) Resistencia a la polarización, del acero en cada una de las soluciones fosfatantes.

En la figura 4.2.1.1a se muestra el comportamiento del E_{corr} del acero al carbono como función del tiempo para cada una de las muestras evaluadas en las distintas diluciones, en donde se puede apreciar que el E_{corr} no presenta una variación significativa, de hecho se observa que es muy estable y que después de 6 u 8 minutos el E_{corr} prácticamente permanece constante, presentando valores activos, no muy negativos (-480 a -570 mV), mostrando para muestras evaluadas en la solución fosfatante 1:2 los valores de potencial

más positivos, con respecto a la solución 100%, a pesar de que el pH de las soluciones fue ácido, este comportamiento podría explicarse ya que probablemente la formación de la película de conversión es muy rápida, precisamente por la acidez del medio, permitiendo que el potencial se estabilice en poco tiempo.

En la Figura 4.2.1.1b se muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización (R_p) para el acero al carbono evaluado en las diferentes soluciones fosfatantes, en donde se puede observar que los valores de R_p se encuentran en un intervalo de 100 a 150 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Estos valores se deben a la naturaleza ácida de la solución (ácido fosfórico), la cual reporta el fabricante con un valor de $\text{pH} = 1$ (los valores de pH para las distintas diluciones fueron medidos y se muestran en la tabla 4.2.1.1), por lo tanto la solución ácida ataca el sustrato metálico provocando R_p 's bajas que se traducen en un mayor ataque al sustrato, lo que representa una mayor velocidad de corrosión sobre el sustrato metálico debido al tratamiento, esto sin duda es una respuesta que pudiera implicar que la velocidad de formación de la película de conversión también es mayor. Este comportamiento se puede corroborar al observar la figura 4.2.1.1a donde los potenciales de corrosión se desplazan a valores más negativos conforme la dilución de la solución fosfatante original aumenta, asimismo se forman los fosfatos en la superficie del acero como productos de la reacciones óxido-reducción. Estos valores de R_p indican que el medio más agresivo es también el más diluido (1:10), lo que de alguna manera corrobora el comportamiento observado del E_{corr} .

Tabla 4.2.1.1. Valores de pH para las distintas soluciones fosfatantes.

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

Una vez que las placas recibieron el tratamiento de fosfatado, éstas fueron evaluadas en contacto con un medio agresivo (NaCl 3 % en peso) para determinar las propiedades anticorrosivas de las películas de conversión obtenidas. De los resultados obtenidos se observó que la película de conversión obtenida en la solución fosfatante 1:5 presentó valores de potencial de corrosión muy estables los cuales se alcanzaron después de 10

minutos, lo que implica una disminución de al menos un tercio del tiempo con respecto a las otras soluciones (gráfica 4.2.1.2a), dicho comportamiento podría indicar que esta solución en particular forma una película más homogénea y estable que proporciona una mayor protección contra la corrosión, a su vez, este comportamiento puede ser observado claramente en la figura 4.2.1.2b, ya que para las placas de acero al carbono tratadas en esta solución fosfatante (1:5) los valores de R_p son mayores con respecto al del metal sin tratamiento que se encuentra en un valor de $680 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en NaCl al 3 % en peso, este aumento es casi del doble ubicándose en un valor de $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$; aquí es preciso mencionar que también las demás soluciones brindan cierto grado de protección, sin embargo, el valor máximo se logra en la solución 1:5.

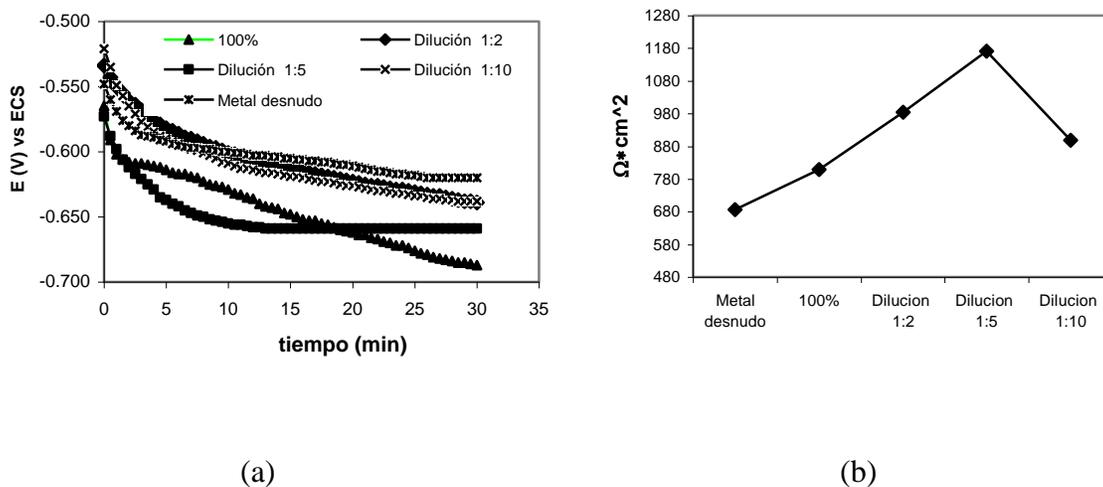


Figura 4.2.1.2. (a) Potenciales como función del tiempo y (b) Resistencia a la polarización para placas tratadas (fosfatadas) evaluados en una solución de NaCl 3 % en peso.

4.2.2 Pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Con respecto a los resultados obtenidos mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), utilizando placas previamente tratadas en las distintas soluciones fosfatantes y evaluadas en NaCl al 3% en peso como electrolito, aplicando una amplitud de barrido de 10 mV rms y un barrido de frecuencias desde 10,000 Hz hasta 0.01 Hz, se

podieron corroborar los resultados obtenidos por resistencia a la polarización (R_p), si bien no son exactamente los mismos valores, sí presentan la misma tendencia. Se puede apreciar que la solución 1:5 muestra una impedancia con un valor de $900 \Omega \cdot \text{cm}^2$ que sigue siendo mayor que el registrado para las otras concentraciones (gráfica 4.2.2.1a y 4.2.2.1b).

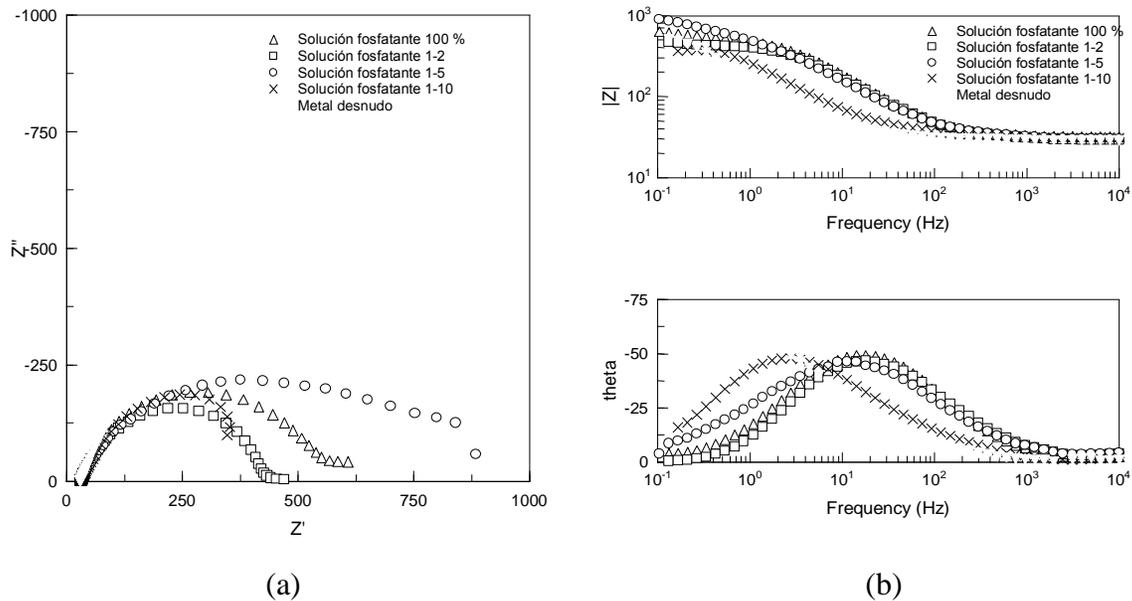


Figura 4.2.2.1. Diagramas de impedancia (a) Nyquist y (b) Bode para acero fosfatado evaluado en una solución de NaCl 3 % en peso.

En general los resultados de impedancia muestran en el diagrama de Nyquist un solo semicírculo, el cual puede asociarse con la película de conversión que se formó sobre el sustrato y que podría ser representado con un circuito equivalente (figura 4.2. 2.2a) que en primera instancia parece mostrar que las películas de conversión son muy poco protectoras, debido probablemente a que son muy porosas y no cubren todo el sustrato, ya que presentan valores de impedancia total muy bajos ($5E2 - 6E2$) e incluso al extrapolar en el diagrama de Nyquist el semicírculo hasta el eje real y calcular la R_p se obtendrían valores de aproximadamente $900 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el mejor de los casos (solución 1:5).

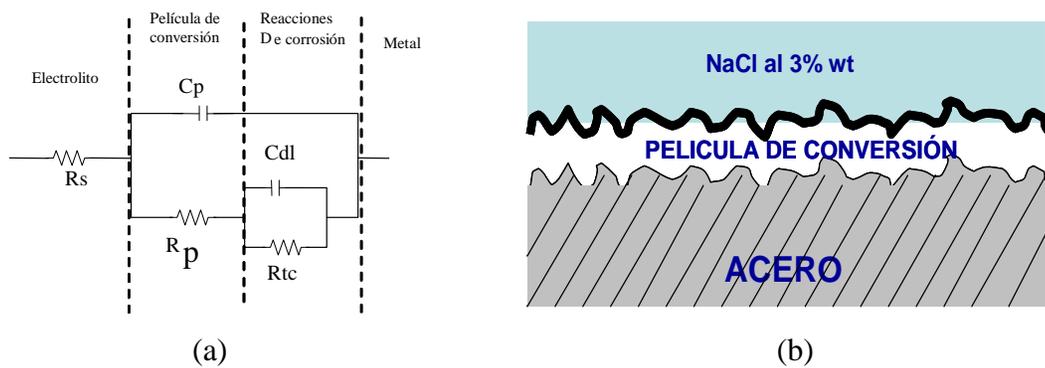


Figura 4.2.2.2. (a) Circuito equivalente para la placa de acero previamente tratada (b) Esquema de la película de conversión.

Este comportamiento se podría explicar si se considera que la película de conversión formada es porosa de acuerdo con la figura (4.2.2.2b) y que esta película cuenta con una red de poros⁽²³⁾ que están distribuidos de manera uniforme sobre la película de conversión y que se interconectan y dependiendo principalmente del tamaño de los poros, será más fácil o no que el electrolito o los iones agresivos penetren a través de esta red de poros⁽²³⁾ y lleguen al sustrato para iniciar las reacciones óxido-reducción o el proceso de corrosión del sustrato, lo que tendría una respuesta distinta en cuanto a la impedancia total del sistema, presentando al menos dos semicírculos en el diagrama de Nyquist o dos constantes de tiempo en el diagrama de Bode.

4.2.3 Difracción de rayos X (XRD) y Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La película de conversión fue evaluada mediante difracción de rayos X y se determinó que está formada por fosfato de hierro secundario (figura 4.2.3.1), lo cual coincide con lo reportado en la literatura⁽⁷¹⁾ y una pequeña cantidad de magnetita.

Sin embargo, debido a que la película de conversión obtenida es muy delgada, los picos que se relacionan con la formación del fosfato de hierro tiene una baja intensidad, por este mismo motivo fue imposible obtener los espesores de película mediante SEM para todas las muestras, a excepción de la muestra tratada en la solución fosfatante 1:5, en la cual se pudo determinar mediante SEM el espesor de la película obtenida (figura 4.2.3.2a-c).

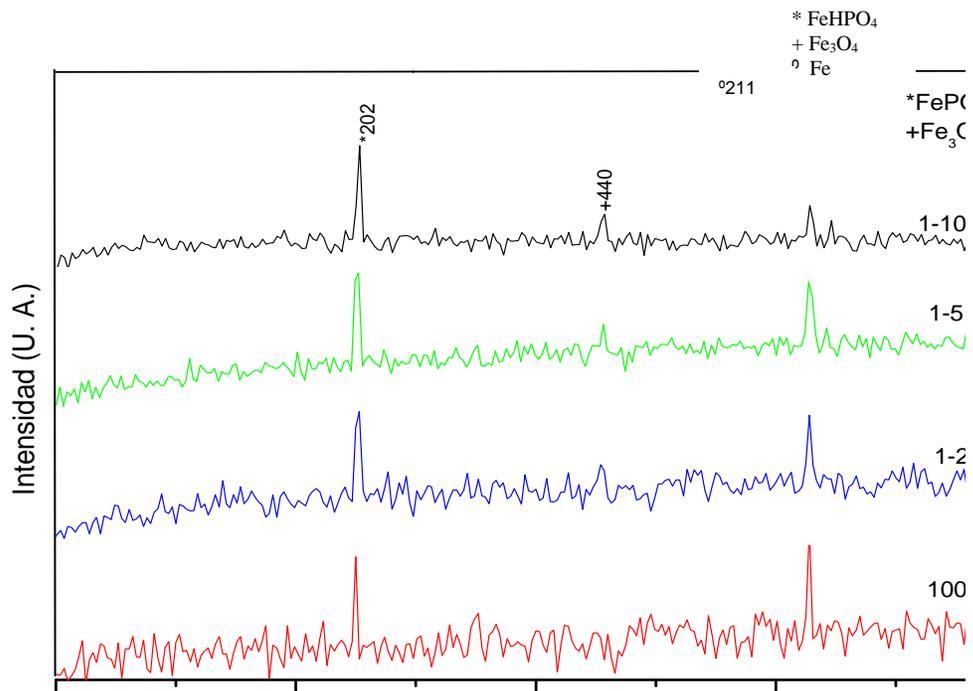


Figura 4.2.3.1. Difractograma de las placas tratadas con solución fosfatante. a) solución al 100 %, b) solución 1-2, c) Solución 1-5 y d) Solución 1-10.

Para poder determinar los espesores se localizó un defecto sobre la película de conversión (figura 4.2.3.2.a), es decir un hueco (zona sin película de conversión) y se realizó un mapeo que determinó que en dicha zona no existía presencia de fósforo, solo oxígeno y hierro, mientras que en sus límites la cantidad de fósforo detectada fue mayor (figura 4.2.3.2.c), los espesores determinados son de máximo un par de micras (figura 4.2.3.2.b), es por esta razón que fue difícil determinar los espesores de película de conversión en las demás muestras.

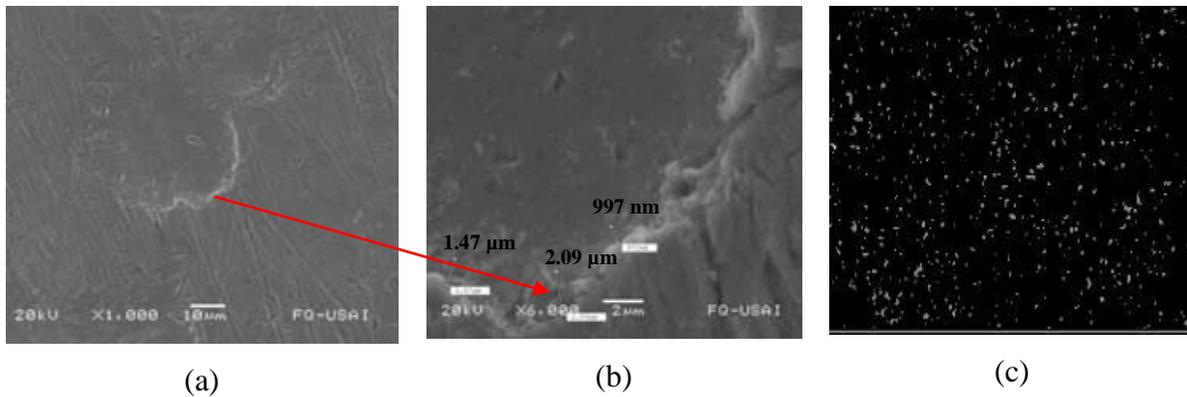


Figura 4.2.3.2. Imagen SEM placa tratada 10 minutos en solución fosfatante 1-5 a) defecto sobre la película de conversión y b) espesores de película y (c) mapeo de fósforo.

Aunque el análisis visual microscópico realizado mediante SEM reveló la presencia de una película de fosfato de hierro no homogénea sobre toda las muestras, (la cual también se detectó mediante XRD), dejando algunos huecos sobre la superficie del sustrato, se observó que las películas obtenidas son muy delgadas con diminutas zonas ricas en fósforo (figura 4.2.3.3a-c), el análisis químico puntual revela que en estas zonas la cantidad de fósforo es alta.

Un mapeo sobre la muestra que presentó mayor R_p (figura 4.2.3.2c), es decir, la placa tratada en la solución 1:5 muestra que existen menos depósitos ricos en fósforo sobre el sustrato así como la formación de una película más homogénea sobre toda la superficie tratada, esto podría ser la explicación del porqué esta película de conversión obtenida presenta mejores propiedades anticorrosivas.

De hecho, una menor cantidad de estas zonas ricas en fosfato, podría asociarse a una mejor cobertura de la película de conversión y a la presencia de una película más homogénea o uniforme en las muestras tratadas, caso específico de las muestras tratadas con la solución fosfatante (1:5) todo esto podría proporcionar mayor protección contra la corrosión.

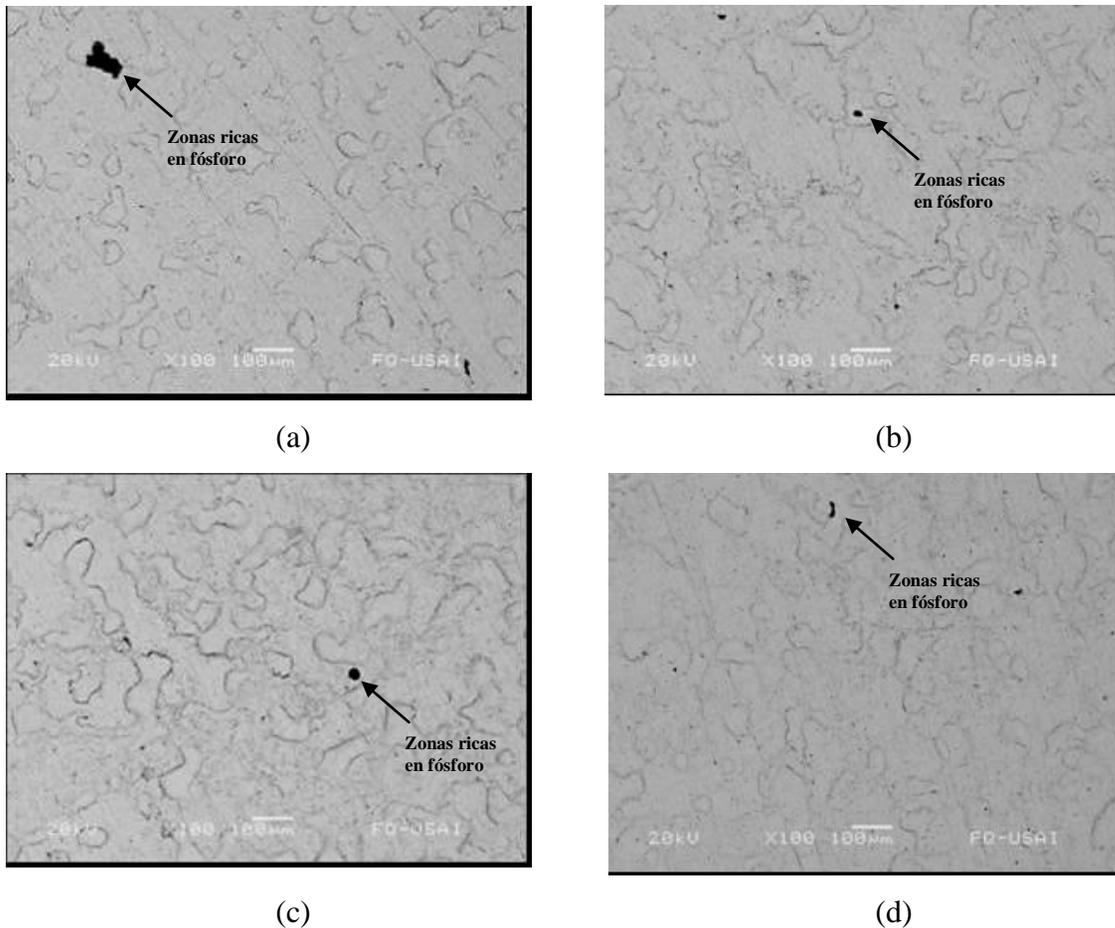


Figura 4.2.3.3. Imágenes SEM de las películas de conversión (superficie tratada) obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas 10 minutos en inmersión en solución fosfatante. a) 100 %, b) 1-2 , c) 1-5 y d) 1-10.

De acuerdo con estos resultados se podría plantear el siguiente mecanismo de formación de la película de conversión de fosfato:

Partiendo de que el baño de conversión está constituido principalmente por ácido fosfórico y una pequeña cantidad de fosfato de zinc y dado que el proceso de formación de la película de conversión de las capas de fosfato se basa en la reacción del ácido fosfórico libre en la solución. Se podría plantear que al entrar en contacto el acero con el baño de conversión, el hierro experimenta el ataque del ácido fosfórico libre, para dar fosfato de hierro primario y secundario y liberar el hidrógeno en las zonas catódicas de acuerdo con las siguientes reacciones:



Dando como resultado la formación de una película constituida principalmente por fosfato de hierro secundario y/o terciario, porosa, con una buena cobertura del sustrato. Dicha película tiene como principal ventaja que durante el proceso de formación una parte del hierro de la solución se convierte en parte integral del recubrimiento⁽⁹³⁻⁹⁴⁾, sin dejar de lado la protección anticorrosiva extra que dicho tratamiento le confiere al acero. Esto implica que la película de conversión se adhiere de manera química al sustrato, este tipo de adherencia ha sido reportada como la de mayor fuerza, incluso esto último podría corroborar los resultados obtenidos electroquímicamente como los obtenidos por adherencia, que a continuación se discuten.

4.2.4 Ensayo de adherencia (Pull-off)

Si bien en el objetivo de este trabajo es disminuir en lo posible el proceso de corrosión, mediante la creación de una barrera física a través de los tratamientos de conversión química proporcionando una protección anticorrosiva extra, es también de especial interés proporcionar un perfil de anclaje para mejorar la adherencia de los recubrimientos sobre las superficies metálicas, por lo tanto se evaluó la fuerza de adherencia por medio del ensayo Pull-off de acuerdo a la norma ASTM D-4541, para determinar si el perfil de anclaje obtenido mediante el proceso de fosfatado favorece la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, para ello se utilizaron placas tratadas durante 10 min. en las soluciones fosfatantes y pintadas con un barniz transparente de Polyform, obteniendo espesores de película seca de 45-50 μm aproximadamente. Para poder determinar el efecto de los tratamientos de conversión química sobre la adherencia del sistema metal-pintura, placas de acero desnudo sin tratamiento de fosfatado también fueron pintadas y evaluadas bajo las mismas condiciones.

Los resultados de la prueba de adherencia se muestran en la tabla 4.2.4.1, en donde las placas tratadas en la solución fosfatante 1:5, es el que favorece mejor la adherencia metal-recubrimiento, presentando un valor promedio de adherencia de 2.5 MPa o 363 lb/in² considerando un área de falla o desprendimiento del recubrimiento del 25%,

indudablemente casi todas las soluciones están en el mismo intervalo de valores de adherencia, sin embargo, el área de desprendimiento es mayor, del orden del 75 a 90%, por lo tanto este comportamiento implica que la fuerza requerida para desprender el 100% del área de prueba será menor para todas las muestras tratadas en las demás soluciones fosfatantes (soluciones 100%, 1:2 y 1:10), que para la muestra tratada en la solución 1:5, la cual está del orden de 10 Mpa o 1450 lb/in² (considerando 100% de área de falla). Esto indica nuevamente que la unión recubrimiento-tratamiento de conversión es mejor a esta concentración, mientras que para el metal sin tratamiento se obtienen valores de adherencia de 1.9 a 2.1 MPa, muy inferiores a los reportados para la placa tratada en la solución fosfatante 1:5. Esto podría explicarse si se toma en cuenta que la película de conversión que se obtiene con el fosfatado, forma parte integral del sustrato, como anteriormente fue discutido, lo que implica que la adherencia química es la que se favorece en la interfase película de conversión-sustrato, así como la porosidad de la misma favorece por un lado adherencia de tipo química y adherencia mecánica, la cual se asocia a la rugosidad o perfil de anclaje generado por el tratamiento de conversión química.

Tabla 4.2.4.1 Esfuerzo requerido para desprender el recubrimiento del sustrato metálico.

Muestra	Adherencia (lb/in ²)	Adherencia (Mpa)	Área de Falla	Adherencia (lb/in ²)	Adherencia (Mpa)	Área de Falla
Acero desnudo	280	1.9	90	310	2.1	100
Solución fosfatante 100%	300	2.0	90	330	2.2	100
Solución fosfatante 1:2	246	1.9	75	328	2.3	100
Solución fosfatante 1:5	363	2.5	25	1452	9.7	100
Solución fosfatante 1:10	290	2	75	365	2.5	100

Finalmente estos resultados corroboran el comportamiento observado tanto en las pruebas electroquímicas como en SEM y XRD que apuntan a la película de conversión obtenida

para las placas tratadas en la solución fosfatante 1:5 con una menor acumulación de fósforo en zonas específicas de la superficie tratada lo que a su vez implica una mejor cobertura de la película de conversión con mayor homogeneidad y espesor, lo que podría conferirle un mejor comportamiento electroquímico, presentando mayores propiedades anticorrosivas y por supuesto de adherencia.

4.2.5 Inmersión continua

Una vez que las placas recibieron el tratamiento de conversión de fosfatado fueron pintadas con un barniz transparente y evaluadas en inmersión continua durante dos semanas, utilizando como electrolito una solución de NaCl al 3% en peso, para determinar el efecto del tratamiento de conversión química sobre las propiedades anticorrosivas del sistema recubrimiento-sustrato, por tal motivo, también se evaluaron muestras de acero desnudo sin tratamiento de conversión química + recubrimiento.

Como se puede observar en la figura 4.2.5.1a-b para acero sin tratamiento + recubrimiento (40-50 μm de espesor de película seca), para la primera hora en inmersión, se aprecia que la muestra presenta una disminución significativa en el valor de la impedancia total del sistema de $3\text{E}7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a tan solo $3.8\text{E}6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, incluso se puede apreciar que después de 1hr de evaluación el diagrama de impedancia presenta ya el inicio de una segunda constante de tiempo o semicírculo en el diagrama de Nyquist, ya para el primer día es apreciable que los valores de impedancia disminuyen hasta de $1.2\text{E}6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lo que es evidencia de que el electrolito ya atravesó el recubrimiento (barniz transparente) y ahora se encuentra en contacto directo con el sustrato.

Sin embargo, a partir del segundo día se aprecia un incremento en la impedancia a valores de aproximadamente $7\text{E}6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, este comportamiento se puede atribuir a la formación de productos de corrosión sobre la interfase recubrimiento-sustrato, que podría estar sellando los poros del recubrimiento, permitiendo así nuevamente que el recubrimiento actúe como una barrera física para el electrolito y por lo tanto aumenten los valores de impedancia⁽²⁰⁾.

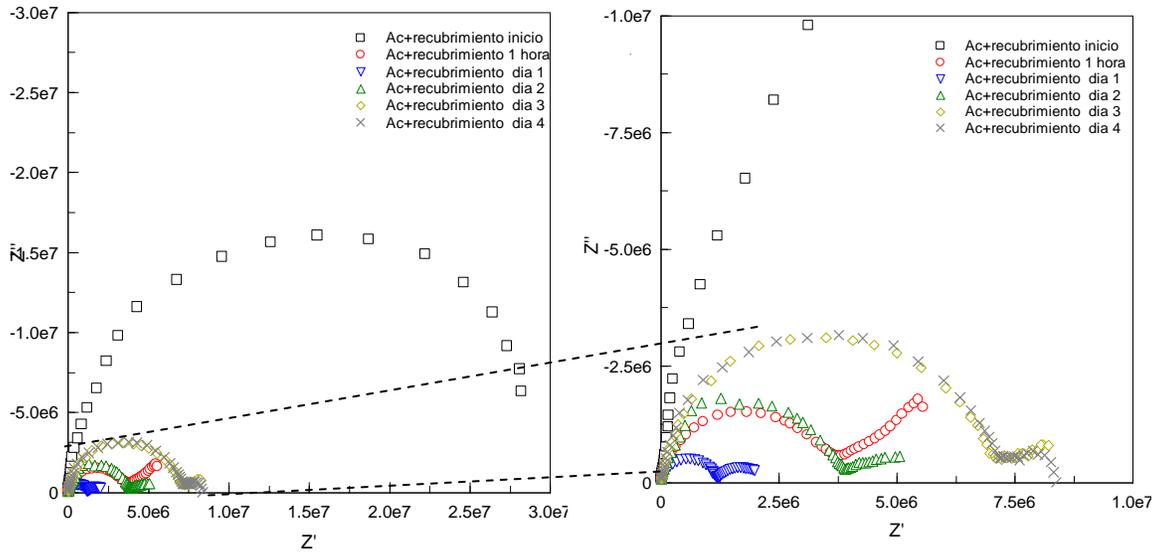


Figura 4.2.5.1. Diagrama de Nyquist para (a) acero pintado sin tratamiento evaluado en NaCl al 3 % en peso y (b). Zoom de la figura a.

Es importante aclarar que la calidad del recubrimiento no es buena, sin embargo, para los fines de este trabajo, este comportamiento podría ayudar, ya que el interés principal de este estudio se centra en la capacidad protectora del tratamiento de conversión para complementarse con la pintura a fin de promover tanto una buena adherencia como una protección extra contra la corrosión.

En los resultados correspondientes a la solución fosfatante 1:5 las figuras 4.2.5.2 a-b muestran un comportamiento similar al del acero desnudo, sin embargo los valores de impedancia total del sistema presentan un valor inicial de $1.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, al menos un orden de magnitud mayor que los reportados para el acero desnudo, en función del tiempo los valores de impedancia total del sistema comienzan a descender hasta un valor de $5.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para el último día, sin embargo, el incremento mencionado anteriormente se puede asociar al sistema recubrimiento-tratamiento de conversión-sustrato, por lo que dicho incremento solo se puede atribuir a la presencia del tratamiento de conversión química de fosfatado.

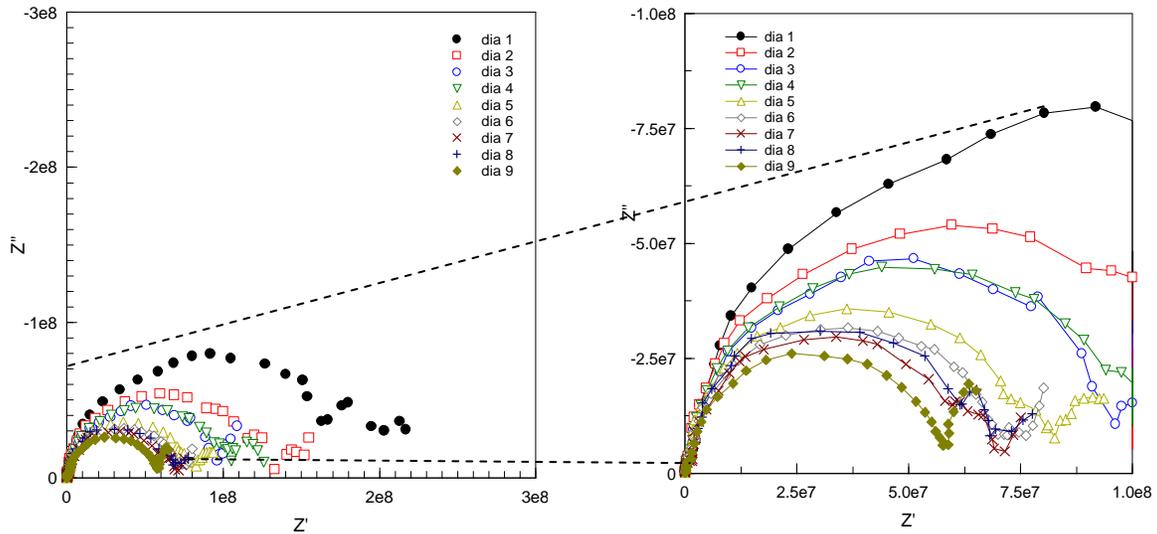


Figura 4.2.5.2. Diagrama de Nyquist para a) acero fosfatado durante 10 min (solución 1:5) y pintado evaluado en NaCl al 3 % en peso y (b). Zoom de la figura a.

Ahora bien después del primer día los valores de impedancia descendiendo hasta valores de $6E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para el noveno día, en donde se puede apreciar que el diagrama de Nyquist presenta el inicio de un segundo semicírculo o constante de tiempo que si bien no alcanza a definirse perfectamente, se podría asociar a la película de conversión, a pesar de esta disminución en los valores de impedancia, el tiempo de vida del sistema recubrimiento-sustrato aumentó, presentando un menor daño en 9 días que el reportado para el caso del acero desnudo, que se degradó incluso en las primeras 24 hrs de evaluación bajo las mismas condiciones.

CONCLUSIONES

En este trabajo, el fosfatado fue estudiado como tratamiento de conversión química libre de "cromo hexavalente" en acero comercial AISI 1018 a modo de referencia ya que en un inicio este tratamiento surgió como una primera alternativa a los tratamientos de cromatado. Los resultados indican que el fosfatado no favorece un importante incremento de la rugosidad y por tanto de la porosidad que podrían modificar las características anticorrosivas y de adherencia. Sin embargo, los resultados de MEB y XRD muestran que sí se generó una película de conversión que está principalmente constituida por fosfato de

hierro secundario y pequeñas cantidades de magnetita, con espesores entre 1-2 μm . La magnetita como producto secundario en la película de conversión obtenida mediante el fosfatado, tiene excelentes propiedades de adherencia, y podría colaborar proporcionando una mayor rugosidad (controlada y homogénea) que funcione como perfil de anclaje, favoreciendo la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato. Dicha película favorece la protección del sustrato, este comportamiento se corrobora con los resultados de R_p e impedancia electroquímica los cuales muestran un incremento en las propiedades anticorrosivas con respecto al acero desnudo.

Mediante pruebas Pull-off aplicadas a muestras con y sin tratamiento de fosfatado, se determinó que la placas tratadas en una solución fosfatante 1:5 presentó los valores más altos de adherencia así como mejores propiedades anticorrosivas.

Finalmente las pruebas en inmersión continua mostraron que el efecto de la película de conversión aumenta las propiedades anticorrosivas en al menos un orden de magnitud e incrementa el tiempo de vida del sistema recubrimiento-sustrato y al mismo tiempo podría ser considerado como tratamiento de conversión química alternativo.

4.3 RESULTADOS PAVONADO

4.3.1 Resistencia a la polarización.

En la figura 4.3.1.1 se presentan los resultados obtenidos mediante Resistencia a la Polarización (R_p) para muestras con y sin tratamiento de pavonado (uno, dos o tres tratamientos). Las placas fueron evaluadas en inmersión continua durante 5 días, utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito. Los valores de R_p fueron obtenidos mediante el análisis en un rango de polarización de ± 20 mV a partir del potencial de corrosión en la zona lineal de la curva de polarización. El grado de protección anticorrosiva proveído por el tratamiento de pavonado fue evaluado en términos del comportamiento de la R_p vs tiempo de inmersión.

De acuerdo con los datos incluidos en la figura 4.3.1.1, el nivel máximo de protección anticorrosivo se alcanzó en la placa con dos tratamientos de pavonado ($\approx 1400 \Omega \cdot \text{cm}^2$), sin embargo, estos valores, están por debajo de los valores obtenidos para el caso del acero desnudo ($\approx 6000 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Estos resultados indican que la resistencia a la polarización disminuye en un factor aproximado a 4 con respecto a las placas tratadas. Este comportamiento se puede atribuir a la formación de una capa pasiva sobre el acero al carbono en presencia de iones cloruro (Cl^-), la cual es bien conocida, esta capa pasiva es el resultado de las reacciones óxido-reducción que se presentan al entrar en contacto el acero desnudo con el electrolito (NaCl al 3% en peso) y funciona como una barrera mecánica que impide el contacto directo entre el sustrato y el electrolito, lo cual provoca un incremento en los valores de R_p . Estos resultados podrían ser explicados, debido a que el acero desnudo en presencia de iones Cl^- forma como producto de corrosión el $\gamma\text{-FeOOH}$, el cual se podría convertir en otra clase de productos de corrosión como el $\alpha\text{-FeOOH}$, la hematita y la magnetita, los cuales han sido estudiados y reportados por Chen, Molera y colaboradores⁽¹¹³⁻¹¹⁵⁾. Misawa et. al^(116, 117) también han encontrado y propuesto que si existen iones cromo o fósforo disueltos en el electrolito, éstos favorecen la formación uniforme del hidróxi-óxido férrico amorfo, que protege el sustrato de acero, y que el hidróxi-óxido férrico amorfo se transformará en función del tiempo en una estructura más estable y protectora como el $\alpha\text{-FeOOH}$, la hematita o la magnetita^(118,119). La formación de hematita es termodinámicamente más fácil que la formación de magnetita, aunque es

también considerablemente más inestable y en presencia de iones Cl^- facilitaría la reactivación del metal y por ende su disolución.

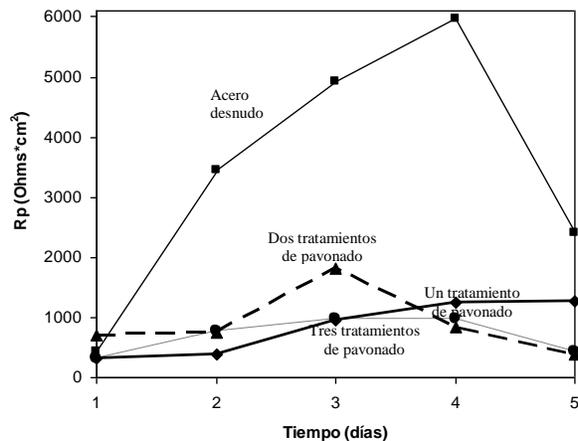


Figura 4.3.1.1. Resistencia a la polarización vs tiempo para muestras no-tratadas y tratadas evaluadas en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl 3% en peso durante 5 días.

Esto significa que aunque al principio las muestras de acero desnudo mostraron un importante incremento en los valores de R_p , este incremento se debe a la disolución del sustrato que como consecuencia forma una película de óxido (normalmente $\gamma\text{-FeOOH}$ ó $\alpha\text{-FeOOH}$) que no proporciona una protección anticorrosiva, ya que se ha reportado que dicha película no es estable, posee una gran porosidad y es poco adherente, lo que implica que en función del tiempo esta película se romperá y por tanto se iniciará nuevamente el proceso de corrosión del sustrato⁽¹¹³⁾, mientras que una buena protección podría ser obtenida con el tratamiento de pavonado porque favorece la formación de magnetita que tiene mejores propiedades tanto de adherencia como anticorrosivas. Estos resultados se ajustan bien con los reportados por Chen et. al.⁽¹¹⁵⁾ que han encontrado evidencia de la presencia de la magnetita después de varios ciclos de evaluación en función del tiempo en presencia de los iones del Cl^- .

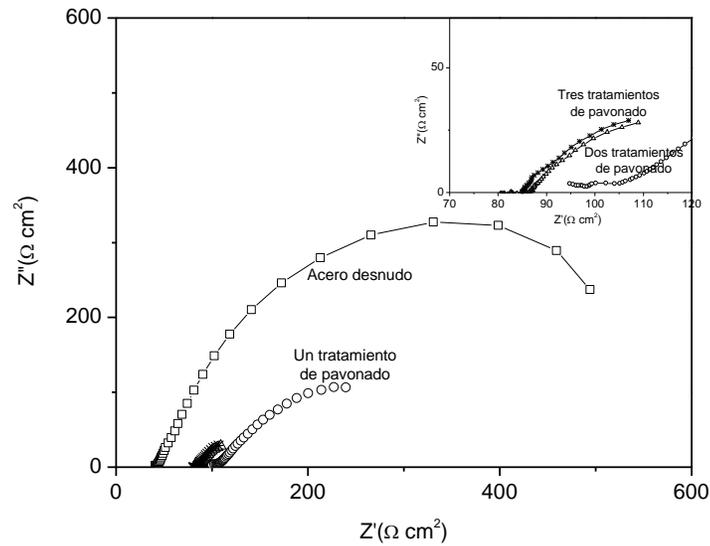
Finalmente, todas las placas pavonadas presentan una pequeña tendencia a incrementar la resistencia la polarización durante los primeros cuatro días. Sin embargo, placas con dos y tres tratamientos de pavonado no soportaron tiempos de exposición mayores a tres y cuatro

días de exposición en un ambiente tan agresivo respectivamente, por lo que empieza a disminuir la R_p . Este comportamiento podría indicar que la película de conversión formada en las placas con un solo tratamiento de pavonado es más estable que las obtenidas a dos y tres tratamientos de pavonado.

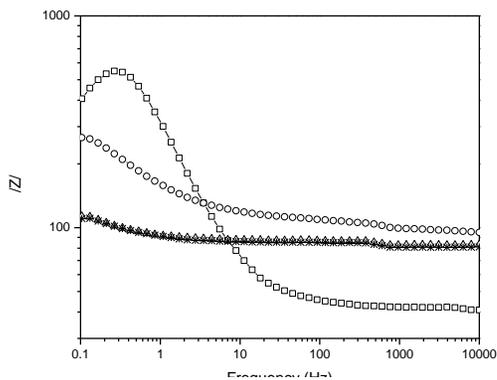
4.3.2 Resultados de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las figuras 4.3.2.1-4, muestran los diagramas característicos de Nyquist y Bode obtenidos durante las pruebas de EIS en inmersión continua en una solución de NaCl 3 % en peso a temperatura ambiente después de 1, 3, y 5 días de evaluación, respectivamente.

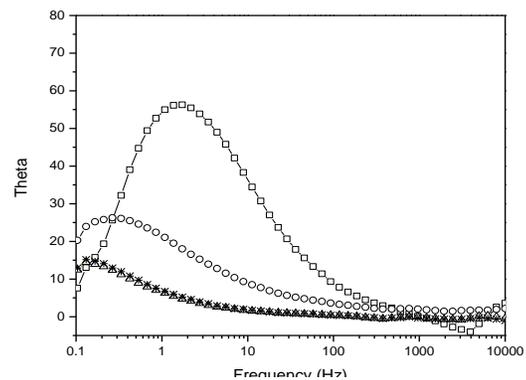
En las figuras 4.3.2.1 (a-c) se muestran los resultados de EIS para placas evaluadas con uno, dos y tres tratamientos de pavonado después de 1 día de inmersión, en donde se puede observar que el diagrama de impedancia (Nyquist y Bode) presenta una sola constante de tiempo, que puede ser atribuida a la película de conversión obtenida mediante los tratamientos de pavonado, y a transferencia de carga (doble capa) para el acero desnudo. En la figura 4.3.2.1a (insertada) se puede observar que la resistencia a la polarización disminuyó con los tratamientos de pavonado, lo que implica que el número de tratamientos de pavonado afectó seriamente al sustrato disminuyendo las características anticorrosivas. En general, los especímenes pre-tratados desarrollaron una buena rugosidad que fue aumentando con los tratamientos de pavonado (lo que puede favorecer la adherencia recubrimiento-sustrato), mientras que el acero desnudo presentó un comportamiento normal, el cual es bien conocido en presencia de iones Cl^- ⁽³⁴⁾, presentando una sola constante de tiempo, con valores de impedancia total mayores a los obtenidos para las placas tratadas, es decir el acero desnudo tendría una barrera protectora mejor que las muestras tratadas, éste comportamiento se puede atribuir a la formación de una película de óxido que se forma como producto de la corrosión del sustrato, la cual fue explicada anteriormente, mientras que el comportamiento observado en las placas tratadas se debe a la película de conversión.



(a)



(b)

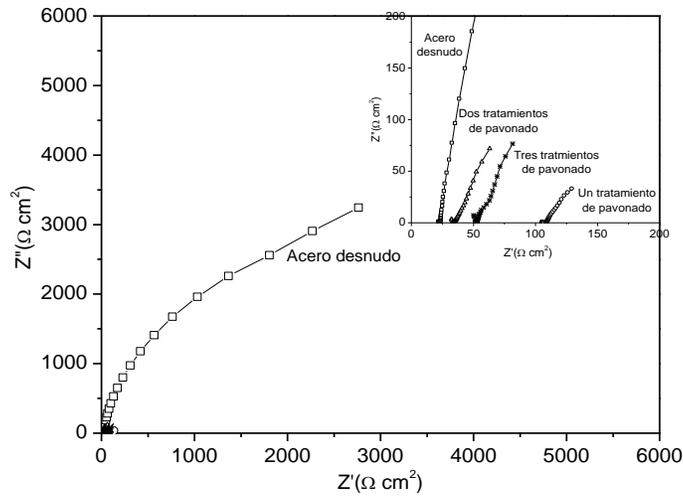


(c)

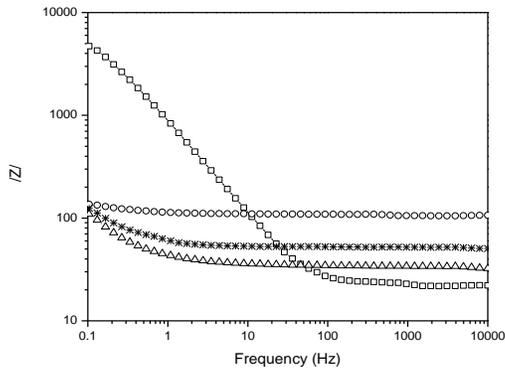
Figura 4.3.2.1. Diagramas (a) Nyquist y (b-c) Bode para muestras no-tratadas y tratadas después de 1 día de exposición en inmersión continua en una solución de NaCl 3% en peso.

Después de tres días, el comportamiento electroquímico no tiene grandes cambios como puede ser observado en los diagramas de Nyquist y Bode (Figuras 4.3.2.2 a-c). Sin embargo, hasta este momento fue observado un aumento en la impedancia total del sistema para el acero desnudo, mientras que para placas con dos y tres tratamientos de pavonado parece ser casi constante, ahora bien la placa con un tratamiento de pavonado que al primer

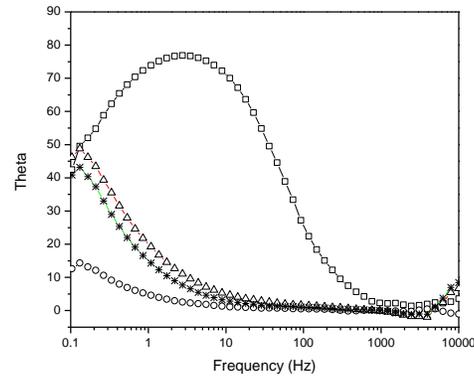
día de evaluación presentó las mejores propiedades anticorrosivas mostró una pérdida de dichas propiedades, presentando los valores de impedancia menores.



(a)



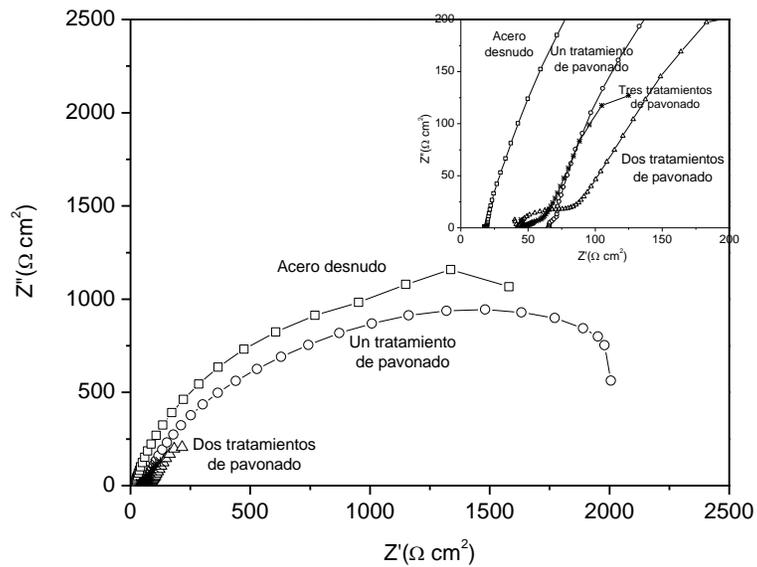
(b)



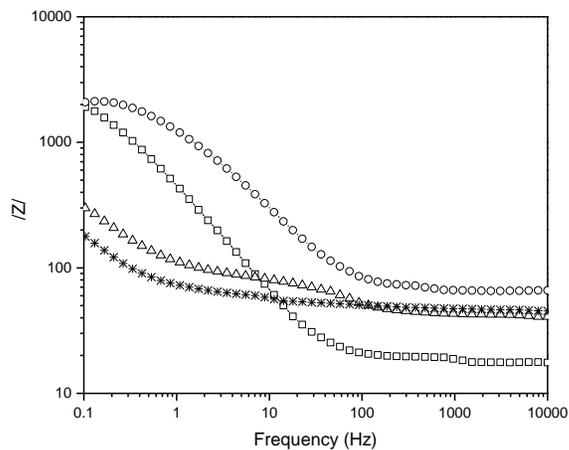
(c)

Figure 4.3.2. 2. Diagramas (a) Nyquist y (b-c) Bode para muestras no-tratadas y tratadas despues de 3 días de exposición en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl 3% en peso.

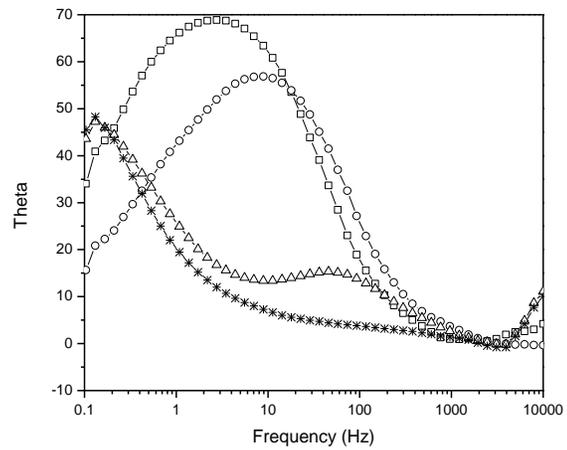
También se puede apreciar una modificación en la resistencia del electrolito (mínima) que se puede atribuir a una disminución en la conductividad del mismo debido a una probable disolución parcial de la película de conversión.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3.2.3. Diagramas (a) Nyquist y (b-c) Bode para muestras no-tratadas y tratadas después de 1 día de exposición en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl 3% en peso.

Las placas con uno, dos y tres tratamientos de conversión química analizados después de 5 días en inmersión continua, presentan un considerable incremento en la impedancia total del sistema, que se puede atribuir al ataque de los iones Cl^- , ya que debido a la alta porosidad que presentan las películas de conversión, es fácil que los iones agresivos o el electrolito pasen a través de dichos poros y entren en contacto con el sustrato,

estableciéndose las reacciones óxido-reducción, generando óxidos que podrían sellar estos poros funcionando nuevamente como barrera que impide el acceso libre del electrolito hacia el sustrato. Esto se puede corroborar en los diagramas de impedancia que muestran dos constantes de tiempo, que se pueden observar en el diagrama de Bode (Figures 4.5.2.3 b-c).

Incluso placas con un tratamiento de pavonado incrementaron sus valores de resistencia a la polarización llegando a valores muy cercanos a los del acero desnudo. Estos resultados podrían indicar que el crecimiento de la película fue mejor para las placas con un solo tratamiento de pavonado, pero dicha película podría ser más porosa que la obtenida para las placas con dos y tres tratamientos de pavonado, ya que el aumento de la impedancia total del sistema se debe solamente a la oxidación del sustrato.

En general los espectros de EIS muestran resultados con semicírculos en el diagrama de Nyquist ligeramente deprimidos que pueden asociarse con la rugosidad de la película de conversión (cuando estos muestran una sola constante de tiempo), cuya respuesta podría ser simulada mediante un circuito equivalente típico usado para el estudio de las capas de la conversión o recubrimientos (Figura 4.3.2.4a), y que pueden ser descritos por la siguiente ecuación^(30,32,120).

$$Z(j\omega) = R_1 + \frac{R_2}{[1 - j\omega C_1 R_2]^\alpha} \quad (1)$$

donde Z es la impedancia imaginaria, R1 es la resistencia de la solución, C1 es la capacitancia de la película de conversión, ω es la frecuencia angular, R2 es la resistencia de los poros de la película de conversión, $j = 1/2(-1)$, y α , $0 < \alpha \leq 1$, es un término empírico para explicar la depresión del semicírculo; sin ella, la función trazaría como un semicírculo completo con su centro en el eje real, la respuesta asociada al sistema (película de conversión). Los valores que se presentan en la figura 4.3.2.5a-b fueron obtenidos mediante un ajuste numérico de los datos experimentales, usando el software Z-View y por mínimos cuadrados no lineal (NLS). El ruido en alta frecuencia presente en las figuras 4.3.2.1-3 fue desechado por los procedimientos propios del software, y los valores de Rp fueron obtenidos por la extrapolación de los datos en baja frecuencia hasta cruzar el eje real (diámetro del semicírculo).

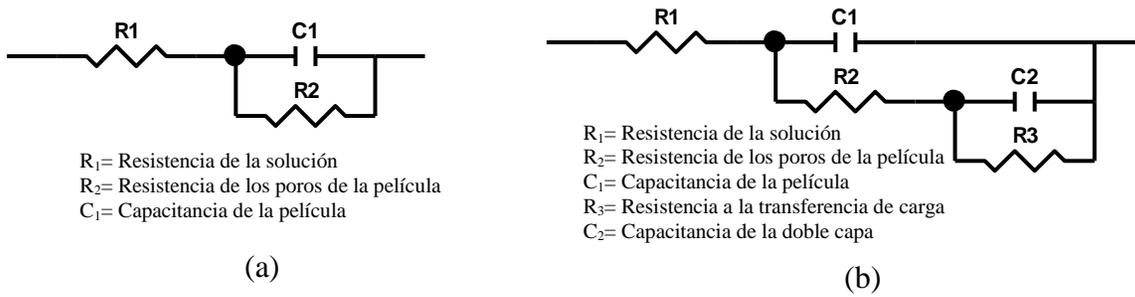


Figura 4.3.2.4. Circuitos equivalentes para muestras no-tratadas y tratadas después de 1, 2, y 3 días de exposición en inmersión continua en una solución acuosa de NaCl al 3% en peso.

La figura 4.3.2.5a muestra los valores de R_p obtenidos mediante la simulación de la respuesta del sistema en el Z-View para muestras no tratadas, los cuales son considerablemente diferentes que los obtenidos para las muestras tratadas, debido a que la naturaleza de la superficie es modificada ampliamente por el proceso de pavonado o formación de la capa de conversión. Durante los primeros 3 días, los valores de R_p y de la capacitancia del circuito equivalente obtenido para las muestras tratadas eran similares (figura 4.3.2.5a). Por otra parte, después de 5 días los valores de R_p y de la capacitancia (figura 4.3.2.5b) son ligeramente diferentes, los cuales ya no solo se deben a la película de conversión, sino al comportamiento de la resistencia a la corrosión del sustrato. A este tiempo de inmersión, los especímenes con dos y tres tratamientos de pavonado mostraron valores cercanos de R_p y capacitancias, además de presentar una segunda constante de tiempo (figuras 4.3.2.3a-c). Para estas muestras los valores fueron determinados usando el circuito equivalente mostrado en la figura 4.3.2.4(b) y modificando la ecuación 1 de la siguiente manera:

$$Z(j\omega) = R_1 + \frac{R_2}{[1 - j\omega C_1 R_2]^\alpha} + \frac{R_3}{[1 - j\omega C_2 R_3]^\alpha} \quad (2)$$

donde C_2 es la capacitancia de la doble capa y R_3 es la resistencia a la transferencia de carga. Muestras de acero desnudo y con un tratamiento de pavonado fueron analizadas, mostrando un comportamiento electroquímico muy similar, aunque con valores de R_p mayores para muestras con 2 y tres tratamientos de pavonado y como consecuencia una

menor capacitancia (Figura 4.3.2.5b).

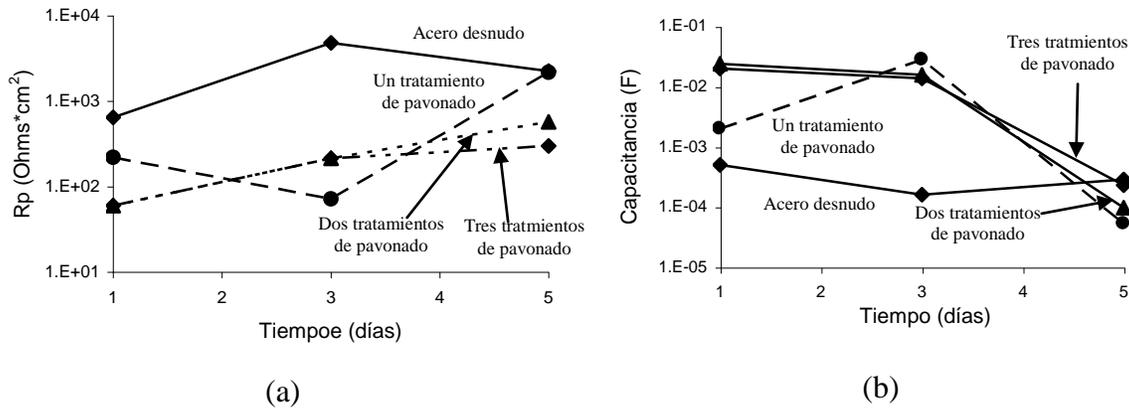


Figura 4.3.2.5. Valores de (a) R_p y (b) capacitancia obtenidos por una simulación de los resultados experimentales como una función del tiempo de inmersión para muestras tratadas y no-tratadas.

Finalmente, de estos resultados se encontró que al principio el crecimiento de la película afectó intensamente la superficie del sustrato (acero comercial AISI 1010) ya que incluso aumentaba la velocidad de corrosión. Sin embargo, después de 5 días fue observado un aumento considerable en las propiedades anticorrosivas para las muestras con un tratamiento de pavonado. Esto podría sugerir que más de un tratamiento de conversión química (pavonado) afecta la superficie del sustrato, induciendo mayor porosidad, disminuyendo las características anticorrosivas que podrían haberse alcanzado durante los tratamientos de pavonado.

Se asume que un segundo paso en la degradación de la película de conversión, después de cinco días de evaluación, ocurrió, cuando el electrolito penetró a través de los poros del recubrimiento inorgánico hasta alcanzar el sustrato, provocando la presencia de una segunda constante de tiempo en los diagramas de Nyquist y Bode (figuras 4.3.2.3a-c). Para el otro sistema (un solo pavonado), parece ser que el proceso de penetración del electrolito ocurrió desde el segundo día. Una explicación podría ser el hecho de que aunque el electrolito alcanza el sustrato rápidamente, el área donde ocurre la corrosión es muy pequeña y permitió una posible pasivación del sustrato (formación de Fe_2O_3). Esta formación del óxido evitó el contacto directo entre el electrolito y el sustrato. Svoboda et.

al.⁽²⁴⁾ han encontrado que los cambios en la resistencia de la película son dominados por los cambios en movilidad del ión agresivo y mencionan que la movilidad representa la porosidad de la película, entonces películas donde existe mayor volumen libre son más porosas y más conductoras. Este fenómeno aumenta la difusión del agua dentro del recubrimiento inorgánico, que podría explicar el comportamiento electroquímico de las muestras con dos y tres tratamientos del pavonado. De hecho, los diagramas (figuras 4.3.2.1-3) muestran que los especímenes con un tratamiento no presentaron daño visible de degradación severa.

Con el objetivo de observar la formación de las películas de conversión como una función del número de pavonados y su efecto sobre la superficie del sustrato, medidas de SEM y DRX son discutidas a continuación.

4.3.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las figuras 4.3.3.1a-3a se muestran las micrografías obtenidas mediante SEM para muestras tratadas (pavonadas). En general, se observó la superficie convertida en el SEM a 1000x, en donde se detectó que la película de conversión obtenida mediante el pavonado, no cubría de manera homogénea el sustrato, presentando alta heterogeneidad en la misma e incluso algunas áreas en donde no existía película de conversión. De hecho todos los elementos que forman la película de conversión se encuentran distribuidos irregularmente. Aparentemente, la rugosidad y la porosidad de la película de conversión obtenida se fueron incrementando con el número de tratamientos de pavonado, lo cual podría incrementar a su vez la adherencia del recubrimiento, pero también la velocidad de corrosión.

Las micrografías obtenidas mediante SEM para placas con dos y tres tratamientos de pavonado, muestran una película de conversión que se formó más homogénea y con mayor cobertura sobre el sustrato, en comparación con las placas con un solo tratamientos de pavonado, sin embargo, esto no garantiza obtener mejores propiedades anticorrosivas.

Estos resultados podrían explicar el comportamiento observado en las pruebas de resistencia a la polarización después de tres días en inmersión continua en NaCl al 3% en peso (Figura 4.3.2.2), en donde se determinó que la película de pavonado creció como resultado del ataque del sustrato generando una alta porosidad, la cual aumentaba en función del número de pavonados.

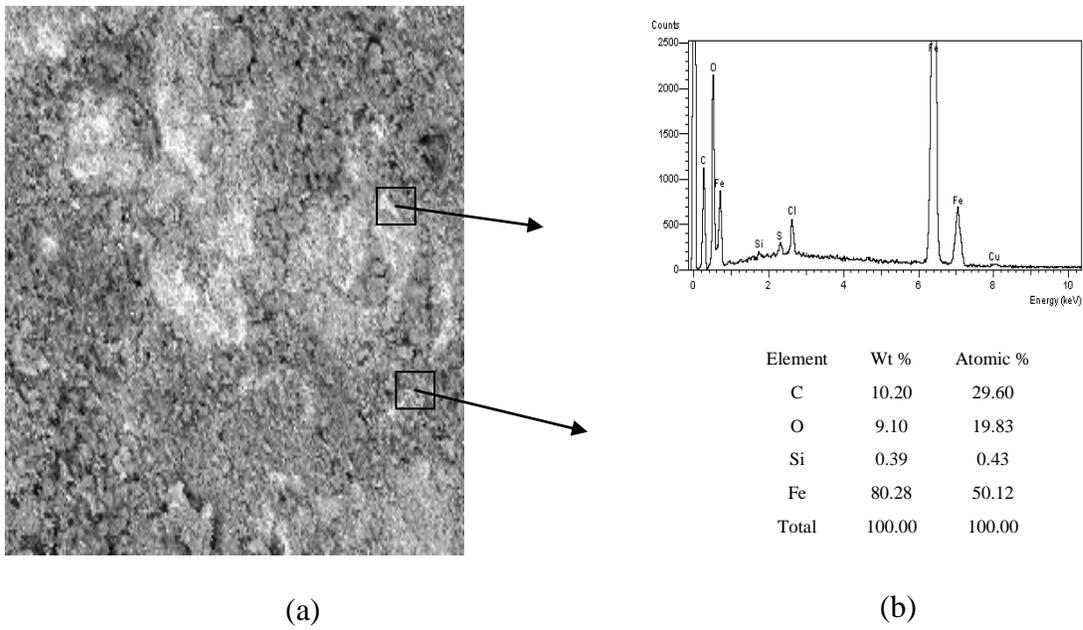


Figura 4.3.3.1. a) Micrografías SEM y b) análisis de EDS obtenidos para muestras con un tratamiento de pavonado.

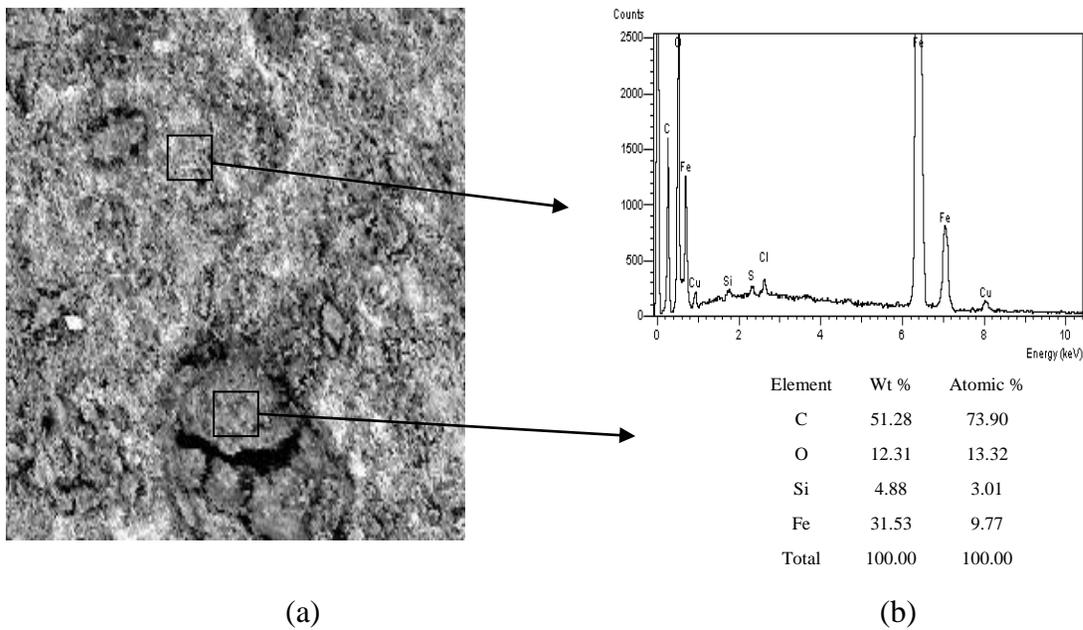


Figura 4.3.3.2. a) Micrografías SEM y b) análisis de EDS obtenidos para muestras con dos tratamientos de pavonado.

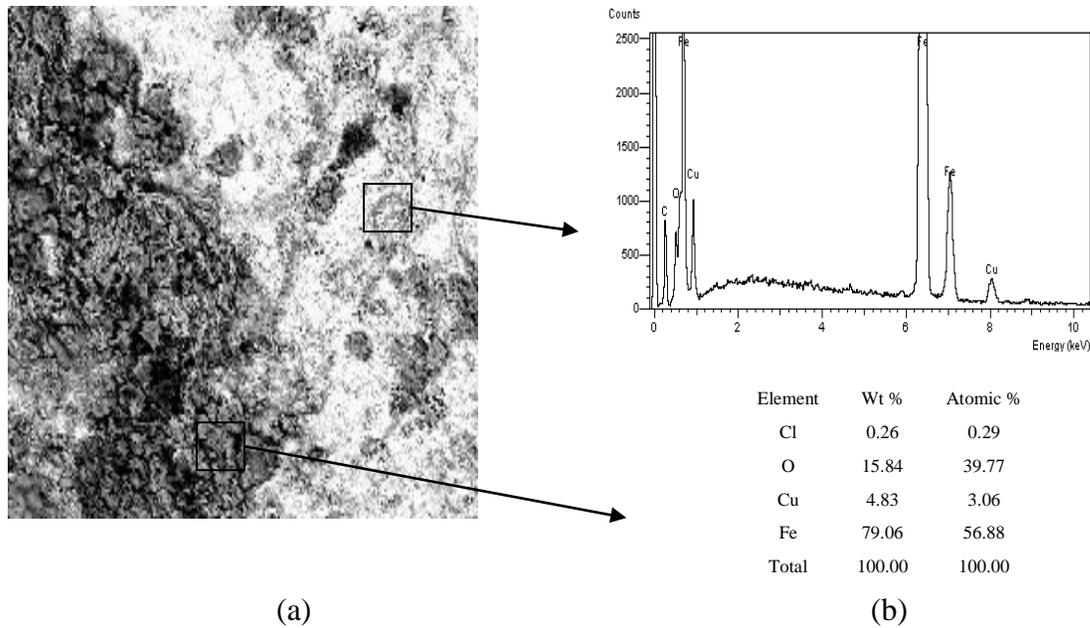


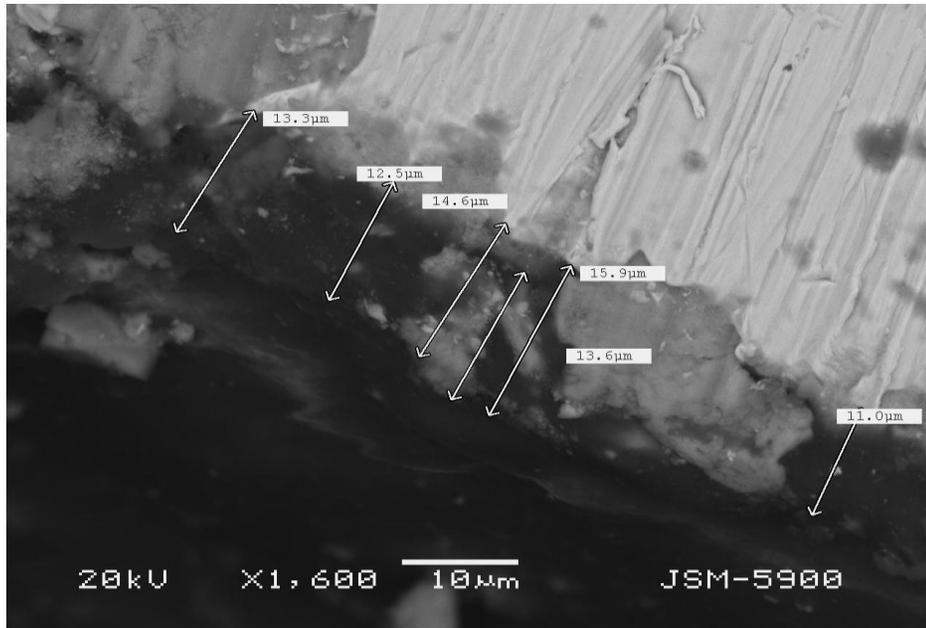
Figura 4.3.3.3. a) Micrografías SEM y b) análisis de EDS obtenidos para muestras con tres tratamientos de pavonado.

Esta porosidad favoreció el acceso del electrolito hacia el sustrato, permitiendo la degradación del mismo debido a la presencia de iones Cl^- , afectando directamente las propiedades anticorrosivos; este mismo comportamiento fue observado en EIS. De hecho, en placas con dos y tres tratamientos de pavonado, fueron detectados en algunas áreas durante las pruebas de EIS puntos severos de corrosión que de alguna manera apoyan lo anteriormente discutido.

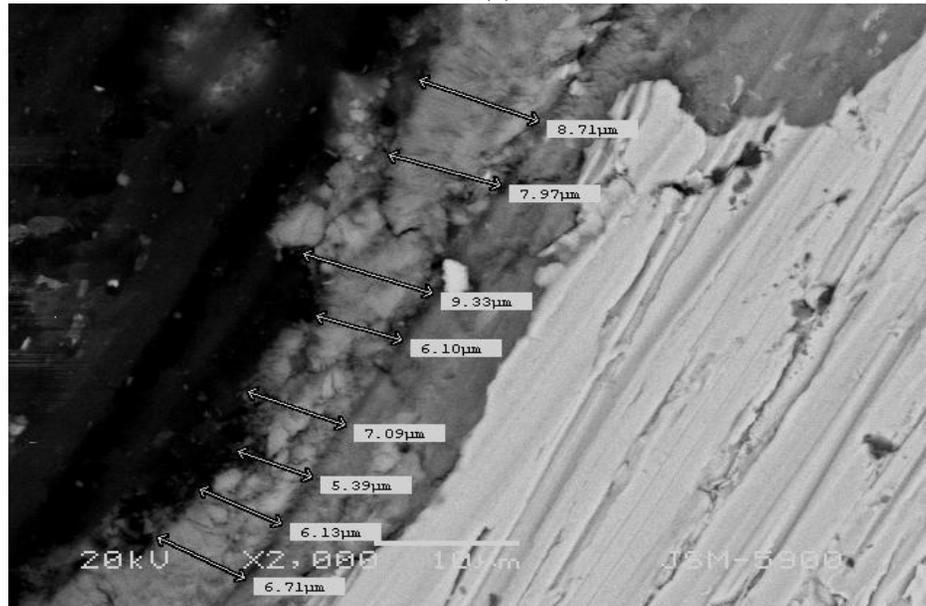
Finalmente, mediante análisis de EDS se identificó una cantidad importante de Fe y O₂ distribuida de manera homogénea sobre la superficie entera (figuras 4.3.3.1b-3b), por lo que con estos resultados se podría deducir que el óxido principal que se formó es la magnetita, caracterizada por ser más adherente que otros óxidos como la hematita^(114, 115,118,119). Asumiendo que la magnetita se podría formar preferentemente en las muestras con dos y tres tratamientos de pavonado, estos tratamientos también podrían causar una mayor cantidad de defectos, como se puede observar en las micrografías de SEM (figuras 4.3.3.1a-3a).

En la figura 4.3.3.4 se muestran solo los espesores de la película de conversión para el caso de las muestras con tres tratamientos de pavonado, debido a que para muestras con uno y

dos tratamientos de pavonado los espesores de película obtenidos eran menores a $10\mu\text{m}$ y fue difícil determinarlos mediante SEM. De hecho solo se muestran los espesores mayores encontrados en el escaneo realizado a estas muestras.



Espesores promedio = $13.5\ \mu\text{m}$, Desviación estándar = $1.69\ \mu\text{m}$
(a)



Espesores promedio = $7.8\ \mu\text{m}$, Desviación estándar = $1.39\ \mu\text{m}$
(b)

Figura 4.3.3.4. Espesores de película obtenidos para muestras con tres tratamientos de pavonados. a) zona con mayores espesores y b) zona con menores espesores.

En esta figura puede ser observado que prácticamente toda la superficie presenta una película de conversión, con espesores heterogéneos y variables. El espesor promedio para las muestras con un tratamiento está entre 1-3 μm , con dos tratamientos entre 3-5 μm y para las muestras con tres pavonados entre 8-13.5 μm .

Finalmente, los resultados indican que el espesor de la película formada aumenta con el número de tratamientos de pavonado aplicados. Aunque durante este proceso no se puede obtener una película uniforme sobre la superficie del sustrato (usando el método de impregnación por rociado), esta heterogeneidad podría actuar como perfil del anclaje y aumentar las propiedades de adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato.

4.3.4 Resultados de difracción de rayos X (XRD).

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para muestras con tres tratamientos de pavonado se muestran en la figura 4.3.4.1 como referencia, debido a que en los demás tratamientos la cantidad de productos obtenidos que conforman la película de conversión no fueron suficientes para poder aplicar la técnica de XRD. Como se puede observar dos óxidos de hierro fueron identificados sobre la superficie del sustrato (hematita y magnetita). Los picos más intensos corresponden a la fase de la magnetita, así que es posible afirmar que es el compuesto más abundante. Algunos investigadores⁽¹¹³⁻¹¹⁴⁾ han demostrado que esta fase (magnetita) aumenta las propiedades de adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato, así que es posible que el número de tratamientos afecte directamente esta característica en dichos especímenes. Los resultados obtenidos por esta técnica confirman la hipótesis hecha en la caracterización de SEM y se ajustan con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

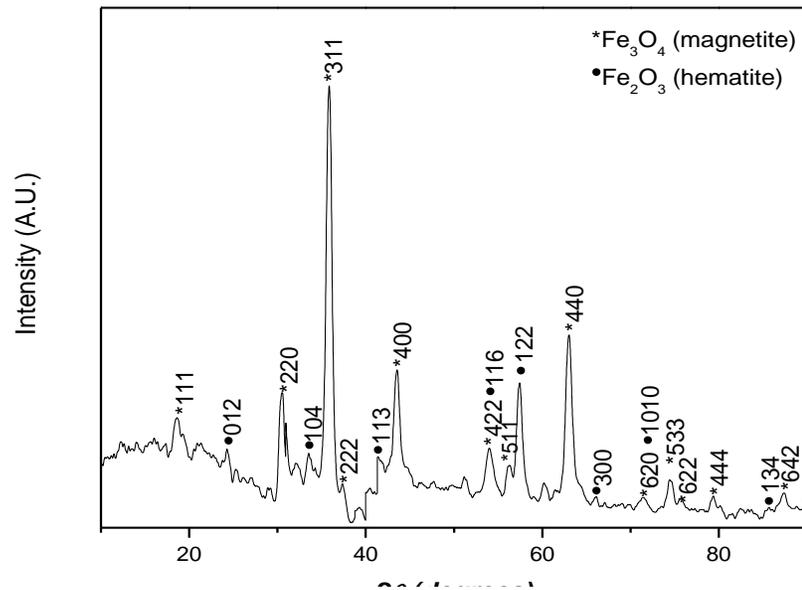


Figura 4.3.4.1. Patrones de XRD después de tres tratamientos del pavonado.

4.3.5 Resultados de Adherencia (Pull-off tests)

En la figura 4.3.5.1a-d se muestra el aspecto visual del área analizada para los especímenes con y sin el tratamiento de pavonado durante las pruebas de adherencia. Muestras con un tratamiento (figura 4.3.5.1b) revelaron películas con una alta heterogeneidad, pobre cobertura en algunas áreas, sin embargo, el crecimiento de una película de conversión más homogénea sobre el sustrato fue aumentando con dos y tres tratamientos de pavonado, como puede ser observado en las figuras 4.3.5.1a-c. Además, la tabla 4.3.5.1 muestra que los valores de fuerza de adherencia obtenidos aumentaron durante la prueba Pull-off en función del número de tratamientos de pavonado.

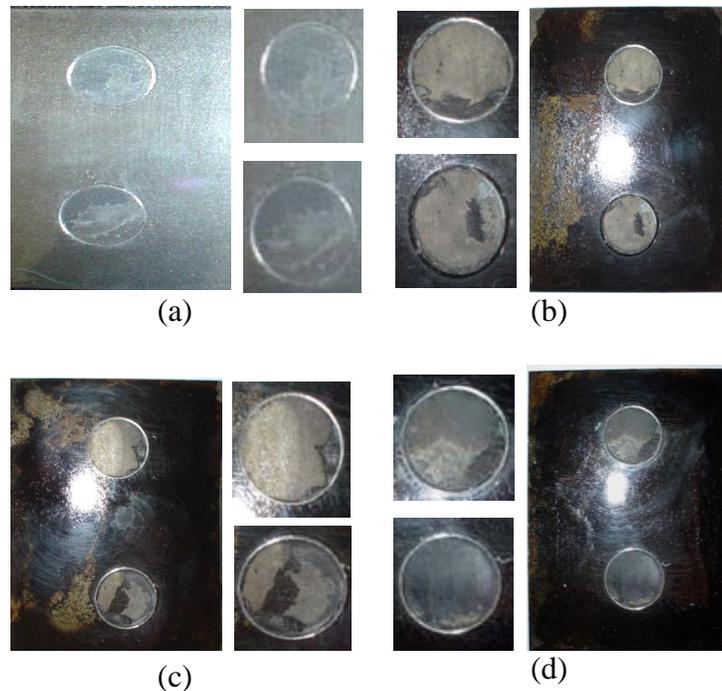


Figura 4.3.5.1. Aspecto visual después del ensayo de adherencia Pull-off para muestras.

a) Sin tratamiento, b) un, c) dos y d) tres tratamientos de conversión química de pavonado, aplicando la norma ASTM D-4541.

Como se puede apreciar en la tabla 4.3.5.1, el promedio de la fuerza de adherencia del recubrimiento (barniz base poliuretano de Polyform) sobre acero desnudo sin tratamiento de pavonado es de aproximadamente 260 lb/in^2 , y aumentó a 330, 400 y 570 lb/in^2 con uno, dos y tres tratamientos del pavonado, respectivamente. Esto indica que la modificación superficial por esta clase de tratamientos químicos de conversión tiene una influencia positiva sobre la interfase recubrimiento-sustrato al favorecer la adherencia. Combinando estos resultados con los obtenidos por la observación superficial (SEM) de la porosidad y rugosidad de la superficie convertida, también se podría ver que el grado de adherencia mejora al aumentar el número de tratamientos de pavonado y la mojabilidad del recubrimiento.

Tabla 4.3.5.1. Resultados de Adherencia (Pull-off tests,) considerando 100% de área de desprendimiento.

Número de tratamientos de pavonado	Adherencia (lb/in ²)	Adherencia (MPa)
Acero desnudo	260	1.8
uno	330	2.2
dos	400	2.7
tres	570	3.8

En general, la falla ocurrió en el interfase recubrimiento-sustrato y la pintura fue desprendida casi por completo del sustrato para las muestras tratadas (alrededor 90% de área desprendida), mientras que las muestras sin tratamiento mostraron fallas en aproximadamente el 70% de área ensayada. Los resultados sugieren que la adherencia entre el sustrato (acero comercial AISI 1010) y el barniz (recubrimiento) se favoreció aplicando el tratamiento de pavonado, de tal manera que los especímenes con tres tratamientos de pavonado mostraran mayores valores de adherencia que para muestras con uno y dos tratamientos. El comportamiento observado durante las pruebas de adherencia se ha atribuido al aumento de la porosidad, así como a la rugosidad alcanzada por los tratamientos de "pavonado suizo", aunque esta porosidad podría también causar una pérdida en las propiedades anticorrosivas, como fue discutido en las pruebas electroquímicas (Rp y EIS).

CONCLUSIONES

En este trabajo, el método de "pavonado suizo" fue estudiado para proponerlo como tratamiento de conversión química libre de "cromo hexavalente" en acero comercial AISI 1010. Los resultados indican que el pavonado suizo favorece un importante incremento de la rugosidad y por tanto de la porosidad que modificó las características anticorrosivas y de adherencia. Este comportamiento fue distinto con el número de tratamientos de pavonado. Los valores más altos de Rp obtenidos para el acero desnudo se atribuyen a la formación de

la hematita por la presencia de los iones Cl^- como resultado de la oxidación del sustrato, además esta película es poco estable y no proporciona buenas propiedades anticorrosivas ni de adherencia, por el contrario favorece la corrosión del sustrato y debido a su inestabilidad disminuye las propiedades de adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato.

Los resultados de SEM y XRD demuestran que fueron dos tipos de óxidos los que se forman durante el tratamiento de pavonado, magnetita y hematita, respectivamente, sin embargo, también se determinó que principalmente se favoreció la formación de magnetita como producto principal en la película de conversión obtenida mediante el pavonado, la cual como ya se discutió, tiene excelentes propiedades de adherencia, además de proporcionar una rugosidad más controlada y homogénea que funciona como perfil de anclaje, favoreciendo la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato. Esta información fue corroborada mediante pruebas Pull-off aplicadas a muestras con y sin tratamiento de pavonado, mostrando que la placa con tres tratamientos de pavonado presentó los valores más altos de adherencia, a pesar de que dicha placa mostró pobres propiedades anticorrosivas.

Finalmente, a pesar de que el pavonado ha sido utilizado solamente como acabado estético, estos resultados muestran que el pavonado aplicado como tratamiento de conversión química sobre acero al carbono AISI 1010, mejora las propiedades anticorrosivas y favorece la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato y al mismo tiempo podría ser considerado como tratamiento de conversión química alternativo y ecológico.

4.4 RESULTADOS CERIATADO

En esta parte del trabajo, fue estudiado el comportamiento electroquímico del acero comercial AISI 1010 previamente tratado en diversos baños de sales de Ce a distintas concentraciones así como el efecto de la adición de H_2O_2 . Como referencia, muestras de acero desnudo no tratadas y con tratamientos de conversión química de cromatado también fueron analizadas. Los resultados electroquímicos, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y adherencia se discuten a continuación.

4.4.1 Resultados de potencial a circuito abierto (OCP).

Las medidas de potencial a circuito abierto (OCP) fueron realizadas utilizando las soluciones del baño de cerio (0.1, 1 y 10 g/L) como electrolito para determinar el tiempo óptimo de inmersión. La figura 4.4.1.1(a) muestra los resultados del OCP para las placas tratadas en ausencia de H_2O_2 . En esta figura se puede observar la evolución del OCP en función del tiempo de inmersión del acero en los baños de cerio, el cual se caracterizó por una fuerte disminución inicial; 10 minutos después esta disminución fue menos severa y se consideró que el valor del OCP constante (-610 mV) fue alcanzado después de 20 minutos, este comportamiento sugirió que el OCP sea la condición en la cual las corrientes anódicas y catódicas son iguales y entonces su valor depende de muchas variables, tales como el índice de las reacciones anódicas y catódicas o de las áreas anódicas y catódicas verdaderas, que son a menudo desconocidas, como ha sido mencionado por los autores⁽¹²¹⁻¹²³⁾. Entonces, la disminución aguda inicial se relaciona probablemente con la activación de la superficie del sustrato⁽¹²³⁻¹²⁴⁾ ya que podría estarse llevando a cabo un cambio localizado de pH en la interfase metal electrolito. Estos resultados también mostraron que dicha activación fue lenta lo que a su vez implica que las reacciones óxido-reducción son lentas, por lo tanto la formación de la película de conversión también lo es (20 minutos).

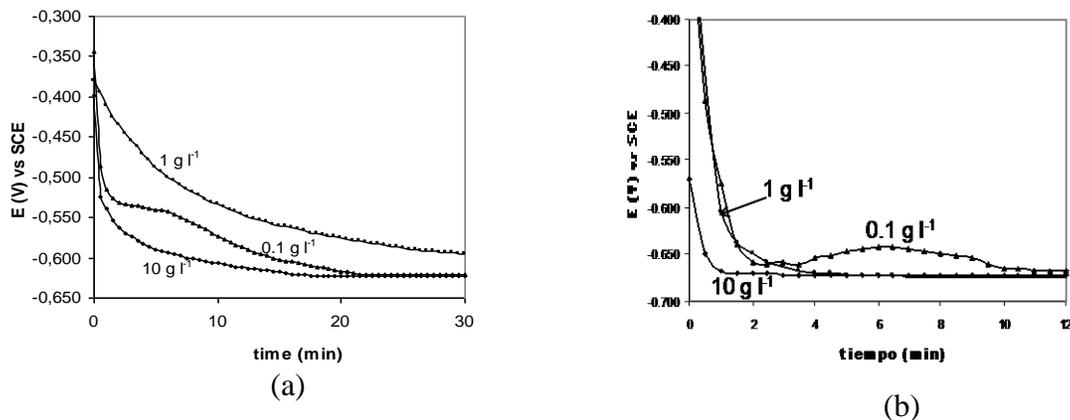


Figura 4.4.1.1. Comportamiento del OCP en función del tiempo de inmersión (a) muestras tratadas en $CeCl_3$ en ausencia de H_2O_2 (b) muestras tratadas en $CeCl_3 + H_2O_2$.

Los resultados del OCP en presencia de H_2O_2 (3 mL/L) se muestran en la figura 4.4.1.1(b), en donde se puede observar prácticamente el mismo comportamiento que las muestras evaluadas en ausencia del H_2O_2 , excepto por una considerable disminución del tiempo de estabilización del OCP y un valor más activo del potencial de corrosión (aproximadamente -670 mV), que se presenta a partir de 5-10 min máximo. Esto sugiere que la presencia del H_2O_2 provoca una mayor activación de la superficie reduciendo el tiempo de estabilización del potencial, debido a que la reducción del peróxido de hidrógeno y el oxígeno causan en las proximidades del sustrato una reducción del pH (pH= 5) debido a la precipitación del óxido de cerio, esto a su vez aumenta la velocidad de las reacciones óxido-reducción, reduciendo el tiempo de estabilización del potencial, lo que sugiere que toda la superficie ha reaccionado, favoreciendo la formación de la película de conversión.

El comportamiento del OCP para las muestras tratadas primeramente en ausencia de H_2O_2 y posteriormente con la adición de peróxido de hidrógeno se determinó en una solución de NaCl al 3% en peso, tomando como referencia muestras de acero desnudo, para determinar las propiedades anticorrosivas que pudieran generar los tratamientos de conversión química base cerio. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.4.1.2a-b, como se puede apreciar, el OCP estimado para las muestras libres de H_2O_2 fue de -619,-607, -659 y -688 mV vs SCE para 0, 0.1, 1 y 10 g/L respectivamente, después de 20 minutos; no obstante, para el caso de las concentraciones más altas (1 y 10 g/L de $CeCl_3$) el

potencial se estabiliza antes (12 min. aproximadamente), sin embargo, el mejor comportamiento electroquímico se obtuvo para las muestras tratadas con CeCl_3 a 0.1 g/L. Por otro lado las muestras tratadas con $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ figura 4.9.1.2b presentan un OCP menos positivo que el acero desnudo y ligeramente más activos que los obtenidos en ausencia del H_2O_2 (excepto para la concentración de 10 g/l) obtenidos después de 10 min., potenciales de -620, -661, -662 y -640 mV vs SCE fueron alcanzados a sus respectivas concentraciones, si bien el efecto de activación de la superficie no es muy claro en cuanto al cambio de potencial, sí se ve reflejada en el tiempo de estabilización disminuyendo prácticamente a la mitad.

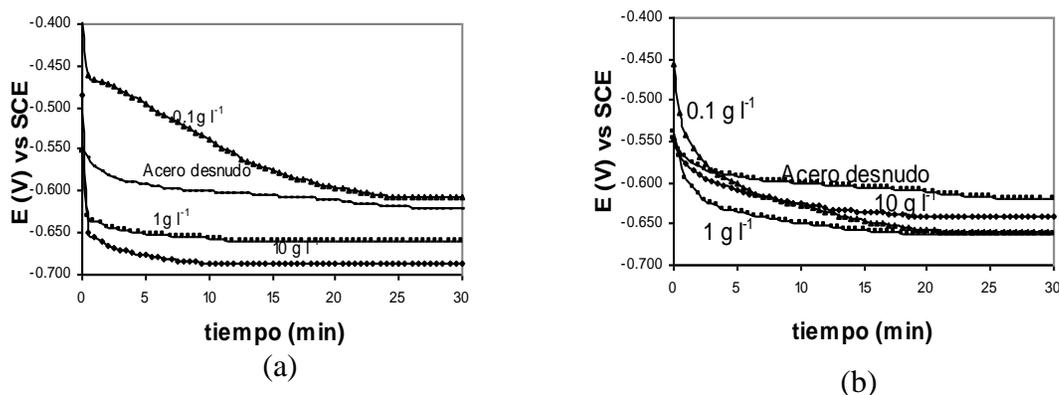


Figura. 4.4.1.2. Comportamiento del OCP vs tiempo para muestras tratadas en baños de (a) CeCl_3 y (b) $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ usando NaCl al 3% en peso como electrolito.

Las gráficas muestran que el comportamiento electroquímico fue ligeramente distinto al observado en los baños de cerio, aunque presentan potenciales de corrosión muy similares. Esto sugiere que las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo son similares en las dos soluciones. Por lo tanto, puede ser que el par redox Ce (III)/Ce (IV) no estuvo involucrado de manera directa en las reacciones electroquímicas con el sustrato de hierro, como es bien conocido para el caso de los tratamientos de conversión química sugeridos por Aldykiewicz y colaboradores⁽¹²³⁾, además la rápida estabilidad del potencial de corrosión alcanzada en los baños de $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ podría indicar que al principio el sustrato es ligeramente atacado (activado) por la presencia de peróxido de hidrógeno, pero al mismo tiempo se podría formar una película de óxido o hidróxidos de cerio; de esta

manera, el efecto observado por la adición de H_2O_2 no solo se favorece la velocidad de las reacciones óxido- reducción, sino que también disminuye el tiempo de estabilización del potencial de corrosión y favorece la formación de la película de conversión^[125].

4.4.2 Resultados de resistencia a la polarización (R_p).

Con el objetivo de determinar el grado de protección que producen los tratamientos de conversión química y el efecto de la adición del H_2O_2 , se evaluaron muestras tratadas en CeCl_3 , $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ mediante resistencia a la polarización en NaCl al 3% en peso como electrolito. Los resultados mostrados en la figura 4.4.2.1a-d comparan los valores de R_p obtenidos en estas soluciones. En estas curvas se puede observar una disminución importante en los valores de R_p cuando se adiciona el H_2O_2 , lo que supone un ataque mayor de la superficie del sustrato (figuras 4.4.2.1a-b) comprobando los resultados previamente obtenidos en las curvas del OCP.

Por otro lado, los valores de R_p obtenidos para las muestras tratadas previamente en los baños de conversión con y sin la adición de H_2O_2 a los tiempos óptimos de inmersión determinados en las curvas de OCP (figura 4.4.2.1 c-d) 20 minutos en CeCl_3 y (d) 10 minutos $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), muestran valores muy similares de R_p , lo que podría significar que una vez que se forma la película de conversión independientemente de la presencia o no del H_2O_2 este no afecta las propiedades anticorrosivas de la película de conversión, solo que en presencia del H_2O_2 la formación de dicha película es más rápida y homogénea. Finalmente, se puede observar que a una concentración de Ce de 0.1 g/L se alcanzan las mejores propiedades protectoras, aumentando al doble el valor de la R_p con respecto a comportamiento del acero desnudo.

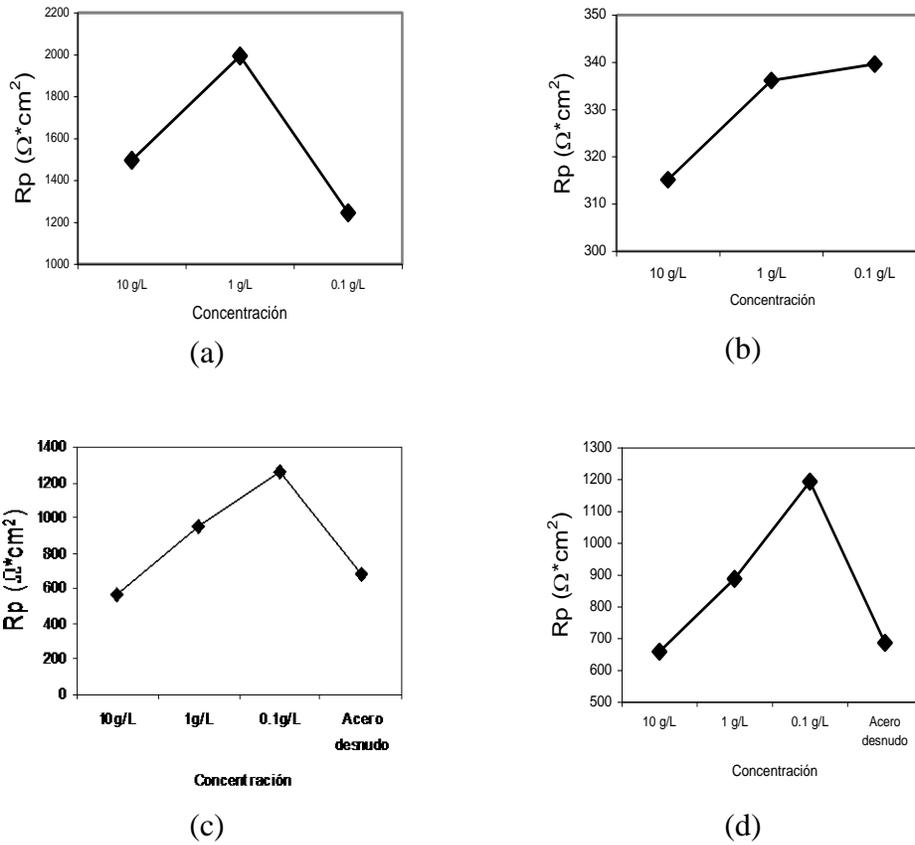


Figura 4.4.2.1. Resultados de R_p obtenidos para placas antes de ser tratadas, evaluadas en (a) CeCl_3 , (b) $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ y después de tratadas en c) CeCl_3 20 min y d) $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 10 min evaluadas en NaCl al 3% en peso como electrolito.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos del comportamiento del OCP y R_p en los baños de cerio, se evaluaron bajo las mismas condiciones (NaCl al 3% en peso como electrolito, evaluadas a temperatura ambiente), muestras con un tratamiento de conversión de cromatado aplicado a diferentes tiempos de inmersión (5, 10, 30 y 60s). Los resultados obtenidos (Figuras 4.4.2.2 a-b) muestran que las mejores propiedades protectoras se obtuvieron a 5s de inmersión (-630mV y $1435 \Omega \cdot \text{cm}^2$), duplicando el valor de R_p obtenido para el acero desnudo evaluado en el mismo medio.

De estos resultados parece ser que después de 5s de cromatado, este tratamiento de conversión podría provocar un mayor ataque sobre el sustrato, disminuyendo las características anticorrosivas y aunque se observó una formación de película más homogénea al aumentar el tiempo de inmersión, esto no garantiza un comportamiento

anticorrosivo mejor.

Comparando los resultados obtenidos en ambos medios, se puede apreciar que el comportamiento del OCP (-650 mV) y la R_p ($1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$) obtenidos en los baños de cerio (CeCl_3 0.1 g/L + H_2O_2) es muy similar a los obtenidos en el cromatado (-630 mV y $1435 \Omega \cdot \text{cm}^2$), pero en el caso del cromatado los tiempos de inmersión son muy cortos lo cual es una ventaja importante en el cromatado, sin embargo, en cuanto a propiedades anticorrosivas se puede considerar a los tratamientos basados en (CeCl_3 0.1 g/L + H_2O_2) aplicados por inmersión (10min) a temperatura ambiente como una excelente alternativa que proporciona una buena película protectora y pudiera favorecer la adherencia de los recubrimientos sin dañar el medio ambiente.

Para tener mayor información de la formación y crecimiento de la película obtenida mediante los tratamientos de la conversión química en función de la concentración y el efecto de la presencia de H_2O_2 las muestras fueron analizadas mediante técnicas de SEM y de XRD.

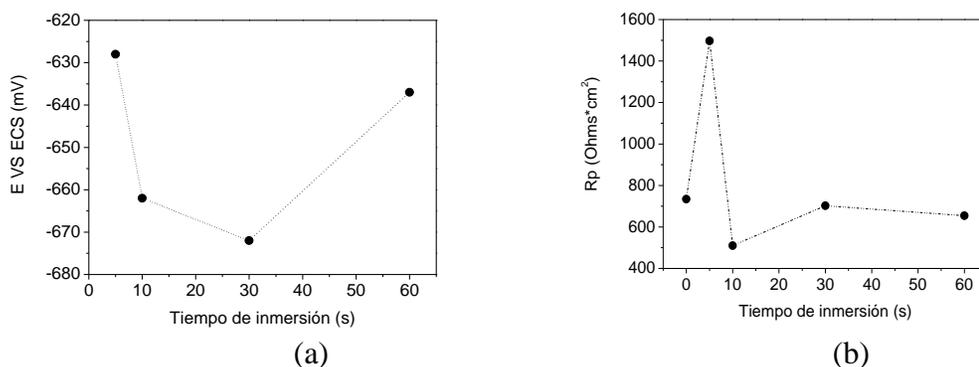


Figura 4.4.2.2. Curvas obtenidas a) OCP y b) resistencia a la polarización para diferentes muestras con un tratamiento de cromatado a diferentes tiempos de inmersión (0, 5, 10, 30 y 60s) evaluados en NaCl al 3% en peso a temperatura ambiente.

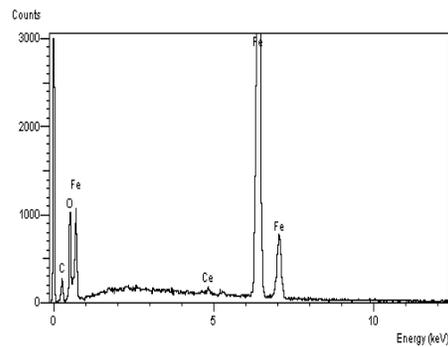
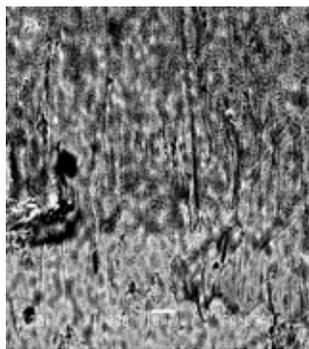
4.4.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las micrografías obtenidas en SEM para las placas tratadas en los baños de cerio (0.1 g/L, 1 g/L y 10 g/L de $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) durante 10 min. de inmersión, se muestran en la figura 4.4.3.1 a-c. En general, se observa que las películas de conversión formadas sobre el acero

AISI 1010 no cubren toda la superficie del sustrato y son heterogéneas, porosas y de color amarillo pálido, el cual se relaciona con la presencia de óxidos de cerio.

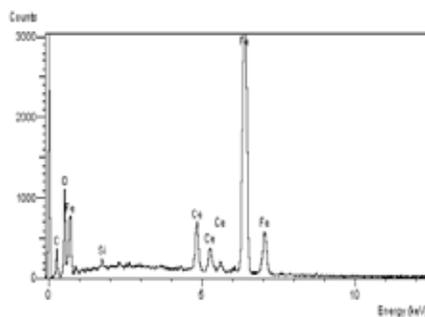
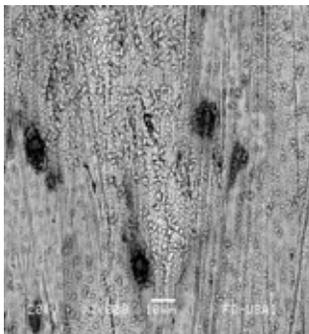
En cuanto a la heterogeneidad de la película de conversión, ésta podría funcionar como perfil de anclaje y favorecer la adherencia recubrimiento-sustrato. En general las películas de conversión están constituidas de pequeñas aglomeraciones de diversos tamaños, grises y negras las cuales son ricas en cerio y se pueden atribuir a la formación de óxidos del cerio CeO_2 y Ce_2O_3 principalmente, lo cual fue corroborado mediante difracción de rayos-X (figura 4.4.4.1).

Los resultados de EDS sugieren que las aglomeraciones que forman la película están constituidas en su mayoría por cerio y su crecimiento se favorece sobre las zonas catódicas (Fe, Cu); las partículas más pequeñas se relacionan con concentraciones bajas de cerio, pero podrían favorecer el crecimiento de partículas más grandes ricas en cerio.



Element	Wt (%)t	Atomic (%)
C	6.43	20.78
O	8.51	20.66
Ce	1.36	0.38
Fe	83.70	58.19
Total	100.00	100.00

(a)



Element	Wt (%)	Atomic (%)
C	8.30	26.41
O	9.41	22.49
Ce	13.62	3.72
Fe	68.14	46.65
Total	100.00	100.00

(b)

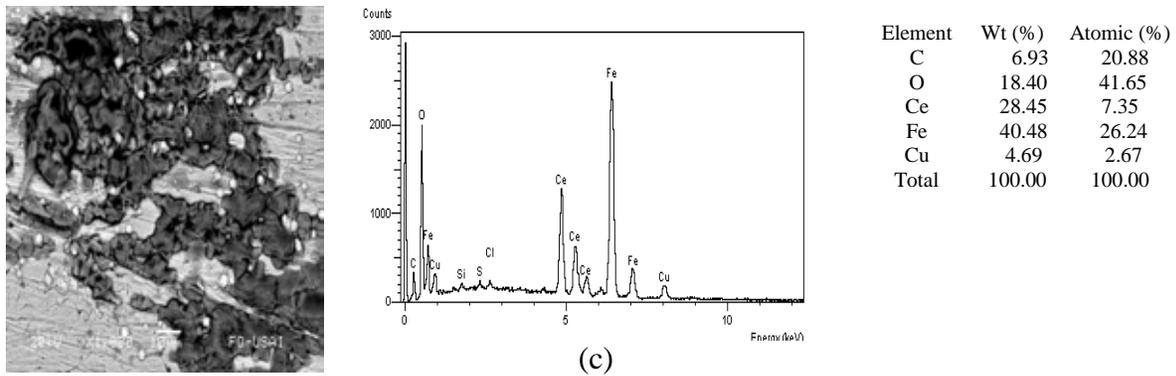


Figura 4.4.3.1. Morfología de la superficie y análisis correspondiente por EDS de las películas de conversión obtenidas sobre acero al carbono AISI 1010 después de ser tratadas 10 minutos en inmersión en a) 0.1 g/L, b) 1g/L y c) 10g/L de $CeCl_3 + H_2O_2$ (3 mL/L).

Finalmente parece ser que aunque la cantidad de los óxidos del cerio fue aumentando con la concentración de las sales Ce, como se corroboró en los análisis de EDS, la superficie de las muestras no fue cubierta por completo por la película de conversión, sin embargo, parece que la película aumenta de espesor al aumentar la concentración de la sal de cerio.

4.4.4 Resultados de difracción de rayos X (XRD).

La figura 4.4.4.1 muestra los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD) para muestras tratadas en los baños de cerio a diferentes concentraciones (0.1, 1 y 10 g/L) en presencia del H_2O_2 . Dos diferentes óxidos de cerio y uno de hierro fueron identificados. Estos óxidos corresponden con el CeO_2 , Ce_2O_3 y Fe_3O_4 , respectivamente. La intensidad de los picos sugiere que sobre la superficie del hierro se formó predominantemente el cerio tetravalente (Ce^{4+}), de igual forma es claro que la cantidad de átomos de cerio y hierro se incrementan con la concentración del baño, lo cual sugiere que aunque la velocidad de depósito del cerio en los tratamientos de conversión del cerio puede incrementarse con la concentración, la película de conversión no cubre uniformemente el sustrato, dejando algunos espacios libres y podría ocurrir en estos lugares una mayor interacción o ataque del sustrato debido al tratamiento de conversión.

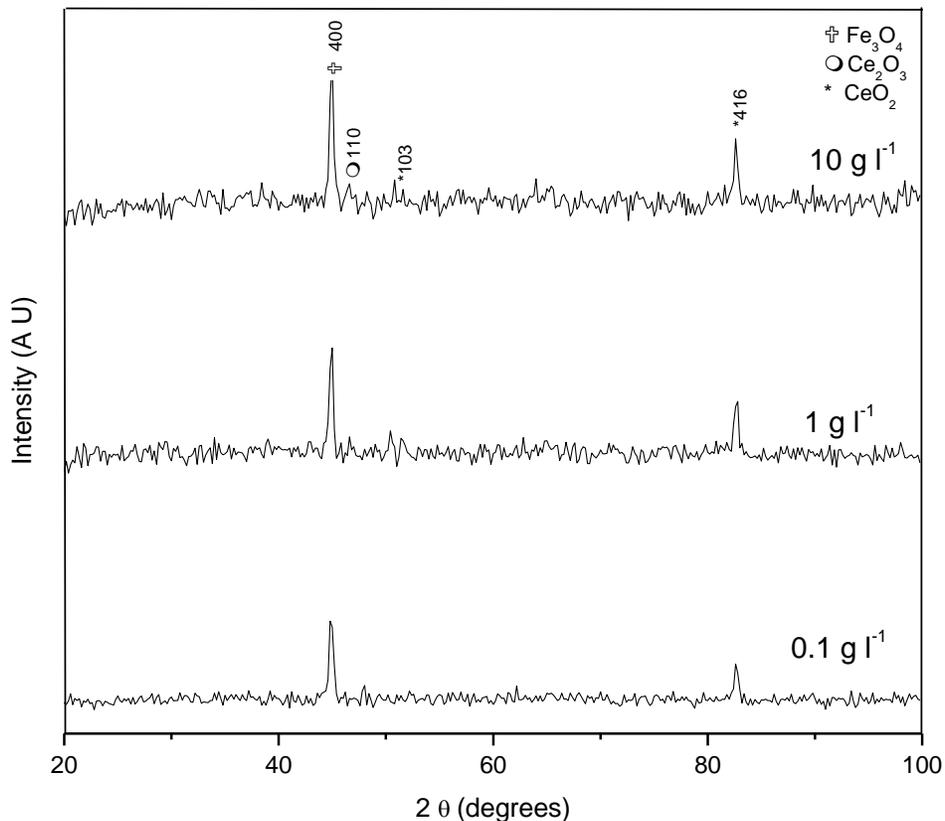


Figura 4.4.4.1. Resultados de difracción de rayos X para muestras tratadas en soluciones de cerio a) 0.1 g/L + H₂O₂, b) 1 g/L + H₂O₂ y c) 10 g/L + H₂O₂.

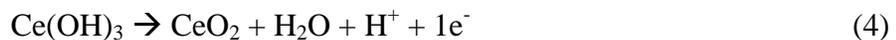
Sin embargo, las películas de conversión obtenidas por inmersión en los baños de cerio en ausencia del H₂O₂ (no mostradas aquí), presentaron una pobre cobertura de la película de conversión sobre el sustrato y menor espesor, mientras que en presencia del H₂O₂ el proceso de conversión genera una película de conversión más homogénea y de mayor espesor. Finalmente, la presencia predominante de **CeO₂** en conjunto con las heterogeneidades presentes en la película de conversión obtenida podría incrementar la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato como ha sido reportado por algunos investigadores^(123, 124-125), así que este comportamiento podría ser influenciado por la cantidad de cerio presente en la solución, pero necesita de un catalizador (H₂O₂) para generar películas de conversión más homogéneas, de mayor espesor y en menor tiempo.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos hasta aquí y basándose en la literatura un posible mecanismo de formación de la película de conversión (ceriado) puede ser el siguiente:

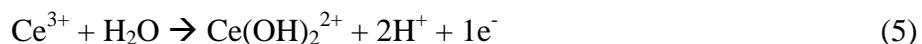
Partiendo de que el baño de conversión está constituido principalmente por $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al cual puede o no adicionarse 3 mL/L H_2O_2 , al entrar en contacto el acero con el baño de conversión (pH=5), puede incrementarse el pH de manera local debido a la reducción del oxígeno molecular disuelto^(56,59), si esto es cierto las reacciones que se llevan a cabo pueden ser:



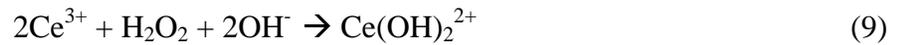
De tal forma que el incremento del pH local puede justificarse y mejor aún si se considera que la ecuación 3 produce iones OH^- a partir del peróxido de hidrógeno, el cual está presente dentro del baño de conversión, al menos en los baños a los cuales se añadió 3 mL/L de H_2O_2 , incluso se conoce que la conversión química será más rápida cuando se adiciona peróxido de hidrógeno⁽⁴⁹⁻⁵⁶⁾, por lo tanto el peróxido de hidrógeno junto con el oxígeno disuelto presente catalizan la producción de iones OH^- favoreciendo la rápida precipitación de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) en las zonas catódicas, por solo reacción química, esto último justificaría el uso del peróxido de hidrógeno en los baños de conversión, posteriormente se presente una oxidación dentro de la capa protectora, formando CeO_2 , de acuerdo con la siguiente reacción:



Existe una segunda posibilidad de formación de la película de conversión a partir de la oxidación de iones Ce^{3+} a $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ acuoso tetravalente de acuerdo con:



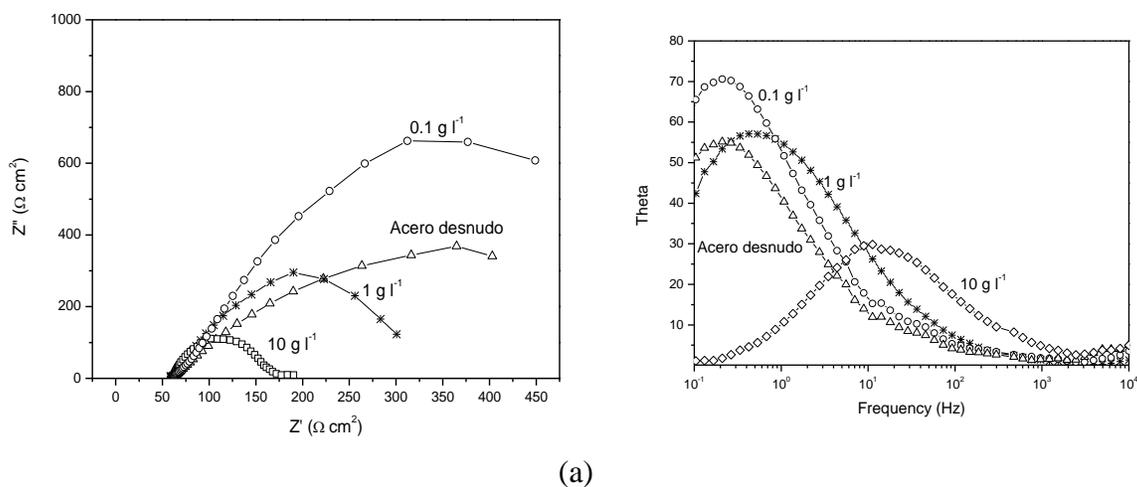
Aunque por desgracia este proceso es lento debido a la baja concentración de oxígeno presente, sin embargo, de igual forma que la anterior, el peróxido de hidrógeno podría resolver este problema y favorecer la precipitación del cerio de acuerdo con las siguientes reacciones:



De las dos alternativas mencionadas anteriormente termodinámicamente (diagrama de Pourbaix) es más viable la formación del CeO_2 a partir del $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (ec. 4) que del $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$, además dados los valores de OCP registrados y considerando el incremento del pH de manera local debido a la reducción del oxígeno molecular disuelto y del peróxido de hidrógeno, responsables de la producción de iones OH^- , se favorece la precipitación de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) en las zonas catódicas, de tal forma que la reacciones generales serían: la reducción del oxígeno proveniente tanto del peróxido de hidrógeno como del oxígeno disuelto para formar iones OH^- y la oxidación del Ce^{3+} presente en la película de conversión como $\text{Ce}(\text{OH})_3$ a CeO_2 , a su vez el sustrato podría estar soportando simultáneamente una oxidación para formar lepidocrocita que puede transformarse en óxidos más estables como la hematita para después transformarse a magnetita (Fe_3O_4) del cual se sabe es un óxido muy estable^(17-18,46), su presencia termodinámicamente se favorece considerando que la presencia del peróxido de hidrógeno y el oxígeno disuelto provocan un incremento de pH del baño de conversión y proporciona las condiciones ideales para la formación de la magnetita, además se conoce que dicho óxido favorece la adherencia de recubrimientos posteriores^(46,113), esto último justifica los resultados de adherencia obtenidos, así como las propiedades protectoras desarrolladas, además la posibilidad de que se obtenga magnetita se justifica en el difractograma presentado en la figura 4.4.4.1, en donde se puede apreciar que un pico de baja intensidad ha sido identificado como magnetita (Fe_3O_4).

4.4.5 Resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para las muestras sin recubrimiento.

La figura 4.4.5.1 muestra los resultados de impedancia, mediante diagramas característicos de Nyquist y Bode para muestras tratadas y no tratadas en presencia de H_2O_2 después de 10 minutos de inmersión (tiempo óptimo determinado mediante curvas OCP) en los baños de cerio a las distintas concentraciones utilizadas sin acabado final. Los diagramas de Nyquist muestran claramente que de las placas tratadas con cerio, la obtenida a una concentración de 0.1 g/L presenta el valor más alto de impedancia total del sistema ($800-900 \Omega \cdot cm^2$) con respecto al acero desnudo (este comportamiento también se observó en R_p), sin embargo, muestras tratadas en los baños de cerio de 1 y 10g/L no presentaron propiedades protectoras adicionales, por el contrario parecen favorecer la corrosión del sustrato, también se puede apreciar que a estas concentraciones los valores de impedancia total del sistema disminuye a 360 y $180 \Omega \cdot cm^2$, respectivamente, por lo tanto la película de conversión obtenida a 0.1 g/L de cerio aumenta la resistencia a la corrosión del sustrato, mientras que a mayor concentración (1 y 10 g/L) se promueve la corrosión del sustrato. Este comportamiento también puede ser observado al analizar el ángulo de fase en los diagramas de Bode, donde se observa que las muestras tratadas con 0.1 g/L presentan una sola constante de tiempo con un ángulo de fase más alto que las otras muestras.



(a)
Figura 4.4.5.1. Diagramas de Nyquist y Bode para muestras tratadas y no tratadas a diferentes concentraciones (0.1, 1 y 10 g/L + H_2O_2) evaluadas en NaCl al 3% en peso.

Investigaciones detalladas que han realizado otros autores en tratamientos de conversión química de cromatado usando como sustrato aleaciones de un aluminio atribuyeron la existencia de esta constante de tiempo a estas frecuencias a la película de conversión, lo cual podría ser aplicado a las muestras evaluadas en este trabajo⁽¹²⁰⁻¹²¹⁻¹²⁵⁾.

Los valores bajos de impedancia observados en muestras tratadas con 1 y 10 g/L (10 minutos de inmersión) podrían indicar que la superficie del sustrato fue atacada levemente debido a que a una concentración altas de Ce y a la presencia H_2O_2 , producen una barrera o película de conversión con una alta rugosidad y porosidad permitiendo un mayor ataque en presencia de los iones del Cl^- . De hecho, parece ser que a 10 g/L podría apreciarse el inicio de una segunda constante de tiempo, que indica que los iones Cl^- en estas placas han alcanzado la superficie del sustrato.

La mayoría de investigaciones ha revelado que los tratamientos basados en Ce sobre aleaciones de aluminio aumentaron las propiedades anticorrosivas con el incremento de la concentración de cerio^(121-122, 127-129), no obstante en estos resultados electroquímicos se encontró un límite a concentraciones bajas de cerio. Finalmente la resistencia a la corrosión obtenida en esta concentración (0.1g/L) se puede atribuir al aislamiento del sustrato del medio corrosivo, inhibiendo la difusión libre del oxígeno. Por lo tanto, los niveles de inhibición obtenidos a una concentración de 0.1g/L de $CeCl_3$ se han atribuido a la mayor cobertura del óxido o hidróxidos de cerio sobre la superficie del sustrato reduciendo la velocidad de la reacción catódica y por ende una reducción de la i_{corr} .

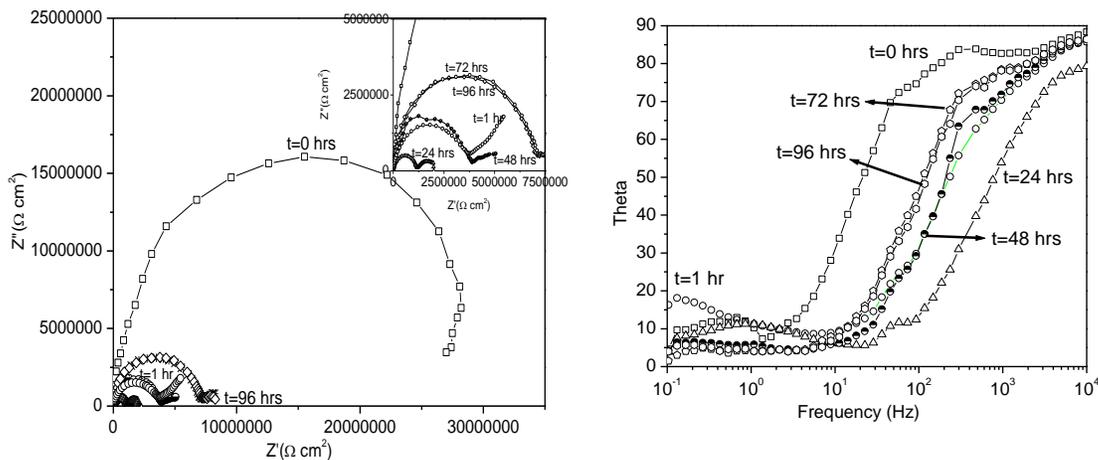
4.4.6 Resultados de impedancia electroquímica (EIS) en inmersión continua.

Las pruebas en inmersión continua (figura 4.4.6.1a-b) fueron realizadas solo para muestras de acero desnudo y para muestras previamente tratadas en las cuales se obtuvieron las mejores propiedades anticorrosivas (0.1 g/L de $CeCl_3 + H_2O_2$), figuras 4.4.6.1a y 4.4.6.1b respectivamente, las cuales fueron pintadas con un barniz comercial base poliuretano. Todos las muestras presentaron un espesor de película seca entre 40 y 45 μm .

En el diagrama de Nyquist (figura 4.9.6.1a), obtenido para el acero desnudo + recubrimiento, se observa al tiempo $t=0$ un semicírculo con una impedancia total medianamente alta de alrededor de $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$, valor característico de recubrimientos con medianas propiedades anticorrosivos, después de 1 hora mostró una disminución

importante (de al menos un orden de magnitud) pasando de un valor de $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $3.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, incluso se empieza a formar un segundo semicírculo a bajas frecuencias en el diagrama de Nyquist o una segunda constante de tiempo en el diagrama de Bode, la cual después del 1 día termina por definirse perfectamente y la impedancia total del sistema disminuye hasta $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, incluyendo el valor de la segunda constante de tiempo, la cual se podría asociar con la doble capa (transferencia de carga).

Después de 48 horas de inmersión, el primer semicírculo en el diagrama de Nyquist comenzó a desaparecer y el segundo aumentó de tamaño con la aparición de un nuevo semicírculo a bajas frecuencias, que se puede atribuir a la presencia de algunos productos de corrosión, esto indica que el medio corrosivo ha alcanzado ya la superficie del sustrato. El aspecto visual de los productos de corrosión que se presentaron en las placas era rojizo-ocre y el análisis químico de la película formada indicó que los productos fueron principalmente hematita y lepidocrocita. Así pues, estos productos de corrosión sellaron los poros del recubrimiento formando una barrera que ocasionó un leve aumento en los valores de la impedancia total ($7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$); aunque es necesario considerar que la película de óxidos formada como consecuencia de la corrosión del sustrato normalmente no es estable y es muy porosa, además de ocupar un mayor volumen por lo que en función del tiempo terminará por provocar una delaminación o desprendimiento del recubrimiento.



(a)

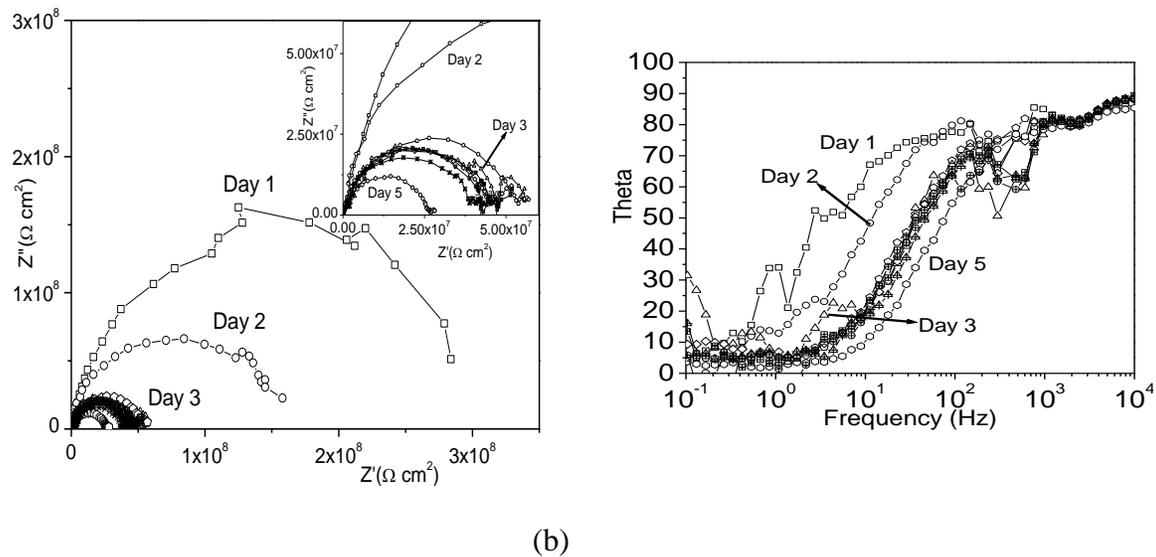


Figura 4.4.6.1. Diagramas de Nyquist y Bode para muestras de (a) acero desnudo + recubrimientos y (b) acero desnudo + tratamiento de cerio (0.1 g/L + H₂O₂) + recubrimiento, evaluado en inmersión continua en NaCl al 3 % en peso.

La figura 4.4.6.1b presenta los diagramas de impedancia de las placas una vez tratadas en CeCl₃ a una concentración de 0.1 g/L + H₂O₂ + recubrimiento evaluadas en inmersión continua en una solución de NaCl al 3 % en peso. Los diagramas de Nyquist muestran un solo semicírculo (constante de tiempo) con una impedancia total más alta ($3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) que la obtenida para el caso del acero desnudo + recubrimiento ($3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$), es decir un aumento de al menos un orden de magnitud. Este primer semicírculo en el diagrama de Nyquist que se presenta desde el día 1 y hasta el día 3 de evaluación, podría atribuirse al recubrimiento de poliuretano, lo que implica un aumento significativo en cuanto al tiempo de vida del sistema recubrimiento-tratamiento de conversión-sustrato en comparación con el acero desnudo pintado, que no soportó ni 24 horas de evaluación en inmersión continua, este comportamiento solo podría atribuirse a la película de conversión, sin embargo, es hasta después del día 3 cuando se puede observar el inicio de un segundo semicírculo (poco claro) en el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias que se puede atribuir a la película de conversión, sin embargo después de los 5 días de evaluación, no se presenta ni daño físico en las muestras o presencia de degradación del sistema en los diagramas de impedancia. Estos resultados indican que el tratamiento de conversión del cerio sobre el acero AISI 1010 causó un aumento en las propiedades anticorrosivas y el

tiempo de vida del sistema recubrimiento- sustrato e incluso podría favorecer la adherencia de dicho sistema. Los cambios en la R_p fueron pequeños de $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de cinco días de evaluación (un orden de magnitud). Comparando los resultados de los tratamientos de cerio ($0.1 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$) y los correspondientes al acero desnudo, se puede ver un aumento en los valores de la impedancia total del sistema, de 1.5×10^7 a $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el primer día de evaluación en inmersión continua. Esta diferencia podría atribuirse directamente a la película de conversión, que puede actuar como inhibidor de las reacciones catódicas e incluso, después de cinco días de inmersión continua los valores del R_p fueron muy similares para las placas tratadas ($4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) con respecto al que los valores que presentaron muestras no tratadas ($3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) al primer día de evaluación

4.4.7 Resultado pruebas de adherencia (Pull-off).

La variación de la fuerza de adherencia del recubrimiento orgánico para las placas tratadas y no tratadas fueron evaluadas mediante la técnica “Pull-off” según la norma ASTM-D4541-02. Mediante estas mediciones se determinó que la fuerza aplicada para desprender el recubrimiento del acero desnudo fue de 1.7 MPa mientras que los resultados variaron con los tratamientos de conversión desde 2.5, 1.5 y 0.5 MPa para las concentraciones de cerio de 0.1, 1 y 10 g/L, respectivamente (tabla 4.4.7.1). Como referencia o comparación se realizaron pruebas de adherencia bajo las mismas condiciones para muestras cromatadas obteniéndose que se requirió de una fuerza de 2.2 MPa para retirar el recubrimiento en el mejor de los casos. Estos resultados muestran un incremento moderado en las propiedades de adherencia del sistema recubrimiento-sustrato por la presencia de la película de conversión de cerio debido probablemente a la porosidad que se genera en dicha película. Sin embargo, a concentraciones de 1 y 10 g/L de CeCl_3 se pierde adherencia, esto se podría asociar al ataque de la superficie observado en el MEB ocasionado por la presencia H_2O_2 y a que la heterogeneidad de la película de conversión aumentó sobre el sustrato conforme se incrementa la concentración de Ce en los baños de conversión.

Tabla 4.4.7.1. Resultados pruebas de adherencia (Pull-off) para las placas tratadas y no tratadas según la norma ASTM-D4541-02.

Muestra	Adherencia (MPa)
Acero desnudo	1.7
0.1 g/L +H ₂ O ₂	2.5
1 g/L +H ₂ O ₂	1.5
10 g/L +H ₂ O ₂	0.5
Cromatado (5s de inmersión)	2.2

4.4.8 Resultados de cámara de niebla salina

La cámara fue operada ajustando la temperatura a 35°C con una humedad relativa entre 85 y 90% y una concentración de NaCl al 5% en peso, de acuerdo con la norma ASTM B-117. Utilizado un equipo para la evaluación marca Weiss Technik, modelo GMBH.

El desempeño en cámara de niebla salina y el aspecto visual de las muestras tratadas en los distintos baños de cerio antes y después 120 h continuas de prueba se muestran en la figura 4.4.8.1. Al final de las pruebas los especímenes fueron lavados y enjuagados con agua destilada para quitar los depósitos salinos formados durante la evaluación. Puede verse a este tiempo que todas las muestras sufrieron un daño leve pero sin presentar desprendimiento del recubrimiento. Sin embargo, como consecuencia del defecto inducido en las muestras, el acceso del agua, de los iones cloruro y el oxígeno fueron favorecidos, permitiendo un incremento de la corrosión en esta zona. Puede también ser observado que este daño fue aumentando con la concentración de cerio. En general, podría decirse que el recubrimiento tiene buenas características de adherencia y puede ser atribuida solamente a los tratamientos de conversión química base cerio.

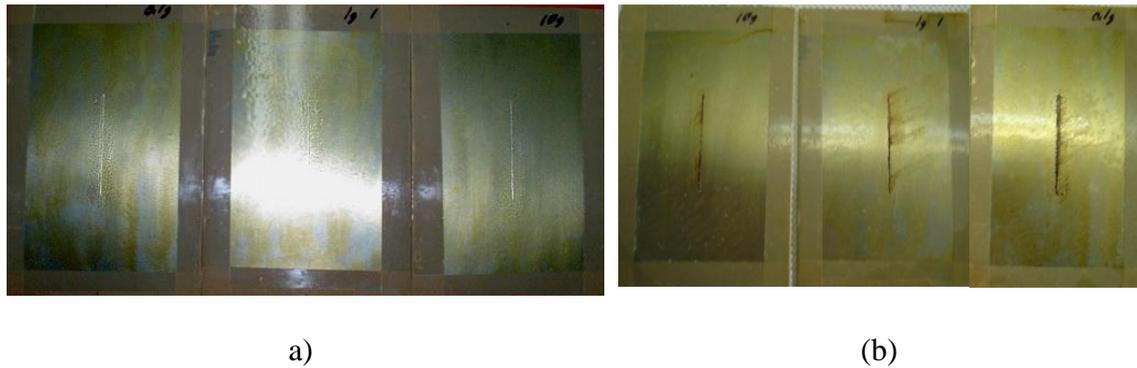


Figura 4.4.8.1. *Aspecto visual de muestras tratadas (0.1, 1 y 10 g/L + H₂O₂) a) antes y b) después de 120 h de evaluación en cámara de niebla salina.*

CONCLUSIONES

Tratamientos de conversión química libres de cromo hexavalente fueron obtenidos usando baños de sales de cerio a diferentes concentraciones (0.1, 1 y 10 g/L) y su resistencia a la corrosión en NaCl al 3 % en peso fue comparada con el proceso de cromatado convencional Cronack. La influencia de los baños de conversión también fue analizada, demostrando que los tratamientos con sales de cerio, pueden ser una buena alternativa en la búsqueda de tratamientos de conversión ecológicos.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que aunque la película de conversión obtenida mediante este tratamiento de conversión química fue similar en todos los casos, la presencia del H₂O₂ causa al principio una fuerte activación de la superficie, reduciendo el tiempo de estabilización del potencial y por tanto reduciendo el tiempo de inmersión de 20 a 10 min para muestras en presencia del H₂O₂, además favorece el incremento del pH facilitando la formación del CeO₂ a partir del Ce(OH)₃.

Los tratamientos en ausencia del peróxido de hidrógeno permiten obtener películas de conversión menos uniformes sobre el sustrato de acero al carbono AISI 1010 y con mayores tiempos de inmersión, mientras que los tratamientos en presencia del peróxido de hidrógeno disminuyen los tiempos de inmersión y favorecen la formación de películas de conversión más uniformes, porosas y rugosas (controlada) de color amarillo evidencia de la

presencia de óxidos o hidróxidos de cerio IV, los cuales fueron observados e identificados como CeO_2 , Ce_2O_3 mediante MEB y DRX. Sin embargo, en ambos casos las películas de conversión obtenidas proporcionan una cierta protección anticorrosiva sobre el acero comercial AISI 1010 en ambientes agresivos ricos en cloruros, pero los mejores resultados en cuanto a propiedades anticorrosivas y de adherencia, se presentaron en películas de conversión obtenidas en un baño de $CeCl_3$ 0.1g/L + H_2O_2 a 10 min de inmersión, debido a que resultados de DRX y EDS muestran que los baños de cerio 1 y 10g/L podrían favorecer la formación de películas de conversión no homogéneas, más porosas y con grandes defectos dejando zonas expuestas del sustrato que merman sus propiedades anticorrosivos y de adherencia.

Finalmente bajas concentraciones de cerio en los baños de conversión química sin H_2O_2 presentaron buenas propiedades anticorrosivas, incluso presentando valores muy cercanos a los obtenidos en el proceso de cromatado, dejando claro que el peróxido de hidrógeno favorece la formación de las películas de conversión más homogéneas y en menor tiempo, pero no afecta las propiedades anticorrosivas de la misma, sin embargo, los tiempos de inmersión o aplicación podrían ser una limitante en la aplicación industrial.

4.5 ANÁLISIS COMPARATIVO

Finalmente en esta parte del trabajo se realiza una comparación mediante tablas de los resultados más significativos obtenidos en los tratamientos de conversión química propuestos en esta tesis y se comparan con los tratamientos de conversión química tradicionales.

4.5.1. Resultados electroquímicos

En la tabla 4.5.1.1 se presentan los valores del OCP para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) utilizando los baños de conversión como electrolito, no se incluyen los resultados del pavonado debido a que éste se aplicó por aspersión y no por inmersión. En esta tabla se puede observar que prácticamente para los tres tratamientos de conversión química presentados los potenciales son del mismo orden y sólo en el caso del fosfatado el OCP es menos negativo, esto implica que es el baño menos agresivo de los tres, lo cual no coincide con la naturaleza del baño, ya que siendo el baño más ácido (pH=1) debería ser más agresivo con el sustrato, un comportamiento completamente opuesto se presenta para el ceriatado porque éste es el baño menos agresivo (pH=5) pero presenta los potenciales más activos.

Tabla 4.5.1.1. Valores del OCP para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) utilizando los baños de conversión como electrolito.

Tratamiento de conversión	OCP (mV) vs ECS	Tiempo óptimo de inmersión
Cromatado	-630	5 segundos
Fosfatado (dilución 1:5)	-550	10 minutos
Ceriatado (0.1g/L + H ₂ O ₂)	-650	10 minutos

Esto implica que las condiciones óptimas de aplicación de cada uno de los tratamientos de conversión no dependen del pH del baño si no de un conjunto de variables tales como:

composición química del baño, tiempo de residencia del sustrato en el baño, temperatura y agitación.

Por otro lado, se puede observar en esta tabla que el tiempo óptimo de inmersión para el cromatado es al menos 100 veces menor comparado con el fosfatado y el ceriado, lo cual implica una ventaja enorme ya que esto se reflejaría en los costos económicos de aplicación en serie, sin embargo, no se puede dejar de lado los problemas toxicológicos que presenta el cromatado.

Una vez aplicados los tratamientos de conversión química tanto comerciales como alternativos bajo condiciones óptimas sobre placas de acero al carbono AISI 1010, estas se evaluaron utilizando como electrolito NaCl al 3% en peso, para determinar sus propiedades anticorrosivas, los resultados tanto de OCP como Rp se muestran en la figura 4.5.1.2. En donde se puede observar que el cromatado a pesar de los graves problemas de toxicidad que presenta sigue siendo el tratamiento que presenta mejores propiedades anticorrosivas ($R_p=1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$) como preparación superficial, duplicando por lo menos el valor registrado para el acero desnudo, sin embargo, tanto el fosfatado como el pavonado presentan valores de Rp muy cercanos ($1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$) a los obtenidos para el cromo y si se considera que al menos el ceriado no presenta problemas de toxicidad podría resultar una excelente alternativa en cuanto a nivel de protección se refiere.

Tabla 4.5.1.2. Valores del OCP y Rp para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) y para el acero desnudo utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito.

Tratamiento de conversión	Tiempo de inmersión	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	OCP (mV) vs ECS
Acero desnudo	-	620	-580
Cromatado (secada a 20°C)	5 segundos	1450	-630
Fosfatado (dilución 1:5)	10 minutos	1200	-550
Pavonado (3 tratamientos)	-	800	-600
Ceriatado (0.1g/L + H ₂ O ₂)	10 minutos	1200	-650

Posteriormente, se analizaron las superficies convertidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para cada uno de los tratamientos aplicados para determinar el grado de cobertura de la película de conversión, la rugosidad y la composición química elemental, así como un análisis cuantitativo mediante EDS.

Tabla 4.5.1.3. Valores del OCP y Rp para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) y para el acero desnudo utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito.

Tratamiento de conversión	Imagen SEM	EDS	Análisis químico																					
Cromatado (5 seg. de inmersión, secada a 20°C)			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>3.65</td><td>9.33</td></tr> <tr><td>O</td><td>21.16</td><td>40.67</td></tr> <tr><td>K</td><td>30.14</td><td>26.65</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>42.00</td><td>24.78</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3.05</td><td>1.68</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td>100.00</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt %	Atomic %	C	3.65	9.33	O	21.16	40.67	K	30.14	26.65	Cr	42.00	24.78	Fe	3.05	1.68	Total	100.00	100.00
Element	Wt %	Atomic %																						
C	3.65	9.33																						
O	21.16	40.67																						
K	30.14	26.65																						
Cr	42.00	24.78																						
Fe	3.05	1.68																						
Total	100.00	100.00																						
Fosfatado (dilución 1:5)			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt (%)</th> <th>Atomic (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>42.48</td><td>76.57</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.24</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>P</td><td>2.90</td><td>2.62</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>54.37</td><td>20.65</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td>100.00</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt (%)	Atomic (%)	C	42.48	76.57	S	0.24	0.16	P	2.90	2.62	Fe	54.37	20.65	Total	100.00	100.00			
Element	Wt (%)	Atomic (%)																						
C	42.48	76.57																						
S	0.24	0.16																						
P	2.90	2.62																						
Fe	54.37	20.65																						
Total	100.00	100.00																						
Pavonado (3 tratamientos)			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt (%)t</th> <th>Atomic (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Cl</td><td>5.74</td><td>6.39</td></tr> <tr><td>O</td><td>15.39</td><td>37.93</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>78.87</td><td>55.68</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td>100.00</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt (%)t	Atomic (%)	Cl	5.74	6.39	O	15.39	37.93	Fe	78.87	55.68	Total	100.00	100.00						
Element	Wt (%)t	Atomic (%)																						
Cl	5.74	6.39																						
O	15.39	37.93																						
Fe	78.87	55.68																						
Total	100.00	100.00																						
Ceriado (0.1g/L + H ₂ O ₂)			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt (%)t</th> <th>Atomic (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>6.43</td><td>20.78</td></tr> <tr><td>O</td><td>8.51</td><td>20.66</td></tr> <tr><td>Ce</td><td>1.36</td><td>0.38</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>83.70</td><td>58.19</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td>100.00</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt (%)t	Atomic (%)	C	6.43	20.78	O	8.51	20.66	Ce	1.36	0.38	Fe	83.70	58.19	Total	100.00	100.00			
Element	Wt (%)t	Atomic (%)																						
C	6.43	20.78																						
O	8.51	20.66																						
Ce	1.36	0.38																						
Fe	83.70	58.19																						
Total	100.00	100.00																						

En la tabla 4.5.1.3 se pueden observar que las micrografías obtenidas para muestras tratadas en los distintos baños presentan una película de conversión muy delgada en el caso del cromatado y ceriado incluso por debajo de una micra, motivo por el cual no se pudo determinar su espesor, caso contrario con el fosfatado y pavonado en donde se pudo determinar que las películas obtenidas se encuentran entre 1-2 micras y 6-15 micras, respectivamente (figuras 4.2.3.2b y 4.3.3.4a-b respectivamente), sin embargo, en todos los casos se pudo identificar la existencia de las películas de conversión formadas, mediante EDS, información que se corroboró mediante XRD, por otro lado, las placas cromatadas y pavonadas presentan una película de conversión muy homogénea y altamente porosa comparada con la obtenida mediante el fosfatado o ceriado, esto podría favorecer la adherencia de recubrimientos posteriores debido a que dicha porosidad funciona como perfil de anclaje, permitiendo que el recubrimiento penetre a través de este perfil y se fije o adhiera mejor, aunque dicha porosidad también podría mermar las propiedades anticorrosivas del sustrato tratado ya que si no se aplicara un recubrimiento posterior o se sellaran estas películas permitirían un mayor acceso del electrolito a través de los poros de la película de conversión favoreciendo la oxidación del sustrato (caso específico del pavonado), sin embargo, a pesar de que las placas fosfatadas y ceriadas no presentan una rugosidad tan alta, sí favorecen la adherencia de recubrimientos posteriores como más adelante se analizará y presentan buenas propiedades anticorrosivas quizás debido a que la porosidad es menor y no permite un contacto directo con el electrolito, en el caso de los tratamientos base cerio este comportamiento también podría ser justificado debido a la acción inhibitoria que ejerce el Ce^{4+} presente en la película de conversión y que ya fue discutido anteriormente.

El desempeño del sistema metal-tratamiento de conversión-recubrimiento se evaluó mediante impedancia electroquímica (EIS) para determinar el efecto del tratamiento de conversión química sobre el comportamiento electroquímico y la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato, tomando como referencia el comportamiento del acero desnudo + recubrimiento, aplicado en igualdad de condiciones.

Los resultados se muestran en la tabla 4.5.1.4 en donde se presentan los resultados de la resistencia a la corrosión de c/u de los sistemas evaluados (menos el cromatado) en función

del tiempo, en inmersión continua, obtenidos a través de una extrapolación del semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist hasta cruzar el eje real (Z').

Tabla 4.5.1.4. Valores de Resistencia la corrosión para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) y para el acero desnudo utilizando NaCl al 3% en peso como electrolito.

Tratamiento de conversión	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Inicial	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Final	Tiempo de degradación
Acero desnudo	3E^7	2.5E^6	1 día
Cromatado (inmersión 5s secada a 20°C)	-	-	-
Fosfatado (dilución 1:5)	2E^8	5E^7	9 días
Pavonado (3 tratamientos)	3E^7	1E^6	3 días
Ceriatado (0.1g/L + H ₂ O ₂)	3E^8	2.5E^7	6 días

En esta tabla se puede observar que tanto el fosfatado como el ceriatado favorecen en al menos un orden de magnitud las propiedades protectoras del sistema recubrimiento-sustrato, además de prolongar el tiempo de vida (evaluado en inmersión continua en NaCl al 3% wt) de dicho sistema pasando de 1 día a 9 y 6 días, respectivamente, es importante resaltar que a pesar de que la resistencia del sistema recubrimiento-sustrato disminuyó para estos dos tratamientos, durante el tiempo de evaluación la resistencia nunca disminuyó por debajo de 1E^{-7} en donde se podría suponer ha perdido las propiedades protectoras el sistema evaluado permitiendo se establezca un proceso de corrosión en la interfase recubrimiento-sustrato. Por otro lado, en el caso del pavonado la resistencia obtenida es, en el mejor de los casos, prácticamente igual a la obtenida para el acero desnudo, sin embargo, sí favorece la adherencia. Para el caso del cromatado no se presentan los resultados de impedancia debido a que los diagramas de impedancia obtenidos presentaban mucha dispersión y a pesar de que se evaluó por triplicado no fue posible interpretar los resultados, esto se puede deber a la excelente protección anticorrosiva que proporciona el cromatado,

la cual se refleja en una alta resistencia, lo que podría explicar la dispersión de los resultados de impedancia o bien a que el sistema es muy inestable.

Por otro lado la tabla 4.5.1.5 presenta los resultados de adherencia obtenidos mediante la técnica de Pull-off para las placas tratadas en los distintos baños aplicados, en donde se puede observar que prácticamente todos los tratamientos de conversión química aplicados favorecen la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato en menor o mayor grado, siendo el fosfatado el tratamiento que promueve en al menos 5 veces la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato comparado con el acero desnudo, esto se atribuye principalmente a que la película de conversión obtenida es porosa (no en exceso), homogénea y forma parte íntegra del sustrato, además la adherencia que se presenta en la interfase película de conversión-sustrato es de tipo químico, este mismo comportamiento se esperaría para el pavonado ya que posee prácticamente las mismas características que el fosfatado, sin embargo, la porosidad es mayor y menos homogénea, lo que pudo mermar la adherencia.

Tabla 4.5.1.5. Valores de adherencia obtenidos para los distintos tratamientos de conversión química obtenidos bajo las mejores condiciones (tiempo óptimo de inmersión y composición del baño) utilizando el método Pull-off.

Tratamiento de conversión	Adherencia (MPa)	Adherencia (lb/plg²)	Área de desprendimiento
Acero desnudo	1.8	270	100
Cromatado (inmersión 5s secada a 20°C)	4	600	100
Fosfatado (dilución 1:5)	9.7	1452	100
Pavonado (3 tratamientos)	3.8	570	100
Ceriatado (0.1g/L + H ₂ O ₂)	2.5	380	100

El cromatado por lo menos duplica la adherencia con respecto al acero desnudo y finalmente el ceriatado solo la incrementa en un 40% aproximadamente, a pesar de que ambos tratamientos presentaron las mejores propiedades anticorrosivas. Esto se podría explicar si se considera que la película de conversión conseguida no es homogénea, no

forma parte integral del sustrato y los espesores de película son muy pequeños, por lo que la adherencia que se presenta en la interfase película de conversión-sustrato es de tipo mecánico.

4.6 SÍNTESIS DE LOS RESULTADOS

- **CROMATADO:** Mediante los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas así como en SEM y EDS se determinó que la película de conversión obtenida en las placas tratadas en la solución cromatante durante 5s y secadas a 20°C presenta una mayor acumulación de cromo sobre la superficie tratada lo que a su vez implica una mejor cobertura de la película de conversión con mayor homogeneidad y espesor lo que le confiere un mejor comportamiento electroquímico, presentado mayores propiedades anticorrosivas y mayor adherencia. La formación de la película sugiere que el hierro experimenta un ataque ácido al entrar en contacto con el baño de conversión y libera hidrógeno en las zonas catódicas, al mismo tiempo se reduce algo de cromo hexavalente a cromo trivalente y se depositan tanto cromo trivalente como hexavalente sobre la superficie metálica (película de cromato básico de cromo), de tal forma que la película obtenida no forma parte integral del recubrimiento solo utiliza al sustrato como un superficie para depositarse, debido a esto el tipo de adherencia que se genera en la interfase película de conversión-sustrato es principalmente mecánica, lo que a su vez vuelve la película frágil y susceptible a la abrasión.
- **FOSFATADO:** Los resultados obtenidos indican que el fosfatado no favorece un importante incremento de la rugosidad y por tanto de la porosidad que podrían modificar las características anticorrosivas y de adherencia. Sin embargo, los resultados de MEB y XRD muestran la existencia de una película de conversión que está principalmente constituida por fosfato de hierro secundario y pequeñas cantidades de magnetita, con espesores entre 1-2 μm . La magnetita como producto secundario en la película de conversión obtenida, tiene excelentes propiedades de adherencia, y podría colaborar proporcionando una mayor rugosidad (controlada y

homogénea) que funcione como perfil de anclaje, favoreciendo la adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato. De acuerdo con estos resultados, la película de conversión obtenida está constituida principalmente por fosfato de hierro secundario y/o terciario, porosa, con una buena cobertura del sustrato. Dicha película tiene como principal ventaja que durante el proceso de formación una parte del hierro de la solución se convierte en parte integral del recubrimiento, esto implica que la película de conversión se adhiere de manera química al sustrato (la de mayor fuerza), los resultados electroquímicos muestran un incremento en las propiedades anticorrosivas con respecto al acero desnudo y mediante pruebas Pull-off aplicadas a muestras con y sin tratamiento de fosfatado, se determinó que las placas tratadas en una solución fosfatante 1:5 presentaron los valores más altos de adherencia así como mejores propiedades anticorrosivas, esto debido principalmente al perfil de anclaje generado con este tratamiento. Finalmente, las pruebas en inmersión continua mostraron que la película de conversión aumenta las propiedades anticorrosivas en al menos un orden de magnitud e incrementa el tiempo de vida del sistema recubrimiento-sustrato por lo que podría ser considerado como un excelente tratamiento de conversión química alternativo.

- **PAVONADO:** Los resultados indican que el pavonado suizo ($20\text{g HNO}_3 + 5\text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 5\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 160\text{g FeCl}_3$) favorece un importante incremento de la rugosidad y por tanto de la porosidad que modificó las características anticorrosivas y de adherencia. Este comportamiento fue distinto con el número de tratamientos de pavonado. Los resultados de SEM y XRD demuestran que fueron dos tipos de óxidos los que se forman durante el tratamiento de pavonado, magnetita y hematita, respectivamente, sin embargo, también se determinó que principalmente se favoreció la formación de magnetita como producto principal en la película de conversión obtenida mediante el pavonado, la cual tiene excelentes propiedades de adherencia, además de proporcionar una rugosidad más controlada y homogénea favoreciendo la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato. Esta información fue corroborada mediante pruebas Pull-off aplicadas a muestras con y sin tratamiento de pavonado, mostrando que la placa con tres tratamientos de pavonado

presentó los valores más altos de adherencia debido principalmente a la rugosidad generada con este tratamiento, pero también debido a que la película de conversión obtenida es parte integral del sustrato, a pesar de que dicha placa mostró pobres propiedades anticorrosivas. Finalmente, a pesar de que el pavonado ha sido utilizado solamente como acabado estético, estos resultados muestran que el pavonado aplicado como tratamiento de conversión química sobre acero al carbono AISI 1010, mejora ligeramente las propiedades anticorrosivas y favorece la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato duplicando al menos su valor con respecto al acero desnudo, además de aumentar el tiempo de vida del sistema recubrimiento-sustrato por lo que podría ser considerado como tratamiento de conversión química alternativo libre de cromo hexavalente (ecológico).

- **CERIATADO:** Los resultados obtenidos en este estudio indican que aunque la película de conversión obtenida mediante este tratamiento de conversión química fue similar en todos los casos, la presencia del H_2O_2 causa al principio una fuerte activación de la superficie, reduciendo el tiempo de estabilización del potencial y por tanto reduciendo el tiempo de inmersión de 20 a 10 min; para muestras en presencia del H_2O_2 además favorece el incremento del pH facilitando la formación del CeO_2 a partir del $Ce(OH)_3$. Los tratamientos en ausencia del peróxido de hidrógeno permiten obtener películas de conversión poco uniformes sobre el sustrato y con mayores tiempos de inmersión, mientras que los tratamientos en presencia del peróxido de hidrógeno favorecen la formación de películas de conversión más uniformes, porosas y rugosas de color amarillo evidencia de la presencia de óxidos o hidróxidos de cerio, los cuales fueron identificados como CeO_2 , Ce_2O_3 mediante MEB y DRX. La formación de la película de conversión se basa en el incremento del pH de manera local debido a la reducción del oxígeno molecular disuelto y del peróxido de hidrógeno. De tal forma que el incremento local del pH está justificado, por lo tanto el peróxido de hidrógeno junto con el oxígeno disuelto presente catalizan la producción de iones OH^- favoreciendo la rápida precipitación de cerio ($Ce(OH)_3$) en las zonas catódicas, esto último justifica el uso del peróxido de hidrógeno en los baños de conversión. Posteriormente se

presenta una oxidación dentro de la capa protectora, formando CeO_2 . Existe una segunda posibilidad de formación de la película de conversión a partir de la oxidación de iones Ce^{3+} a $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ aunque este proceso es lento debido a la baja concentración de oxígeno presente que limita la formación de $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$, sin embargo, de igual forma que la anterior el peróxido de hidrógeno podría resolver este problema y favorecer la precipitación del cerio. De las dos alternativas, termodinámicamente es más viable la formación del CeO_2 a partir del $\text{Ce}(\text{OH})_3$, debido a los valores de OCP registrados (-570 a -650 mV) y considerando el incremento del pH de manera local debido a la producción de iones OH^- , favoreciendo la precipitación de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) en las zonas catódicas, a su vez el sustrato podría estar soportando simultáneamente una oxidación para formar tal vez lepidocrocita que puede transformarse en óxidos más estables como la hematita o magnetita (Fe_3O_4), la presencia de este último termodinámicamente se favorece considerando que la presencia del peróxido de hidrógeno y el oxígeno disuelto provocan un incremento de pH del baño de conversión y proporciona las condiciones ideales para la formación de la magnetita, además se conoce que dicho óxido favorece la adherencia de recubrimientos posteriores, esto último justifica los resultados de adherencia obtenidos, además la presencia de magnetita se corroboró con los resultados XRD presentados en la figura 4.4.4.1. Finalmente los mejores resultados en cuanto a propiedades anticorrosivas y de adherencia, se presentaron en películas de conversión obtenidas en un baño de CeCl_3 0.1g/L + H_2O_2 a 10 min de inmersión, debido a que resultados de DRX y EDS muestran que los baños de cerio 1 y 10 g/L podrían favorecer la formación de películas de conversión no homogéneas, más porosas y con grandes defectos dejando zonas expuestas del sustrato que merman sus propiedades anticorrosivos y de adherencia.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Las películas de conversión que se obtienen mediante los tratamientos de conversión química pueden o no formar parte integral del sustrato, sin embargo, para el caso específico del acero al carbono AISI 1010 se determinó que existen dos tipos de películas, las que se forman por reacción directa con el sustrato y cuya película de conversión obtenida forma parte integral del mismo, es decir, la película de conversión esta formada por óxidos o hidróxidos de hierro tal es el caso del fosfatado o del pavonado, en los que se obtienen películas de fosfato de hierro u óxidos de hierro (magnetita) respectivamente, también se pueden obtener películas de conversión que solo usan al sustrato como un medio para depositarse sobre éste y generalmente no incluyen compuestos de hierro o dicho de otra manera no existe una reacción directa con el sustrato, en este caso las películas obtenidas son de espesores muy pequeños (menores a una micra) y que normalmente tienen un excelente desempeño anticorrosivo, pero que desafortunadamente no favorecen en mucho la adherencia de los recubrimientos, tal es el caso de los tratamientos a base de sales de cerio (ceriatado) o a al cromatado.
- Los tratamientos de conversión química pueden ser utilizados como un recubrimiento, si su objetivo principal es proporcionar una protección anticorrosiva extra, en cuyo caso se recomienda sean sellados para aumentar su tiempo de vida útil, en este sentido de los tratamientos propuestos se determinó que el ceriatado, aplicado por inmersión en una solución 0.1g/L + 3mL de H₂O₂, durante 10min es una excelente alternativa ecológica al cromatado, debido a que de los dos tratamientos propuestos en este estudio, es el que presentó mejores propiedades anticorrosivas en presencia de un electrolito agresivo, sin embargo, si el objetivo de la aplicación del tratamiento es aumentar la adherencia del

sistema recubrimiento-sustrato, se recomienda utilizar el pavonado, aplicado por aspersión y repitiendo este procedimiento tres veces antes de utilizarlo ya que este tratamiento favoreció en mayor grado la adherencia recubrimiento-sustrato aumentando su valor en por lo menos el doble con respecto al acero desnudo.

- Con base en los resultados electroquímicos obtenidos se determinó que el cromatado aplicado por inmersión en una solución cromatante durante 5s presentó las mejores propiedades anticorrosivas (R_p), debido al carácter inhibidor de la película de conversión obtenida, seguido del fosfatado (solución 1:5 y 10 min de inmersión), este comportamiento se puede atribuir a que la película de conversión obtenida forma parte integral del sustrato y posee una gran rugosidad además de ser homogénea. En el ceriado (solución 0.1g/L + 3mL de H_2O_2 , durante 10min de inmersión) se favorecieron las propiedades anticorrosivas debido a que la película de conversión obtenida también posee un carácter inhibidor, sin embargo, la adherencia no fue tan alta como se esperaba ya que al igual que el cromatado la película de conversión no forma parte integral del sustrato y finalmente el pavonado (3 tratamientos) no favoreció en mucho la protección del acero al carbono, debido a que la alta porosidad presente facilita el ingreso del electrolito a través de la película de conversión permitiendo se establezcan las reacciones óxido reducción en la interfase electrolito-sustrato, sin embargo, todos los tratamientos evaluados al menos duplicaron el valor de R_p obtenido para el acero desnudo evaluado en NaCl al 3% en peso excepto el pavonado que incrementa las propiedades anticorrosivas, pero en menor grado a pesar de que en los análisis de SEM el pavonado es quien muestra mayor rugosidad y espesor de película de conversión.
- Los resultados de adherencia mostraron que el fosfatado aplicado en las condiciones antes mencionadas favorece en un mayor grado de adherencia recubrimiento-sustrato seguido del cromatado, pavonado y finalmente el ceriado, este comportamiento se puede atribuir a que la película de conversión obtenida para el caso del fosfatado y el pavonado forman parte integral del sustrato, lo cual favorece la adherencia de forma química en la interfase sustrato-tratamiento de conversión y junto con la porosidad homogénea que se presenta (perfil de anclaje) favorece la absorción del recubrimiento final e incrementa la adherencia final recubrimiento-sustrato (suma de dos adherencias química y

mecánica). Para el caso de las películas obtenidas en el cromatado y ceriado el beneficio se refleja principalmente en las propiedades anticorrosivas debido al carácter inhibitor que estas poseen y dado que de dichas películas no forman parte integral del sustrato la adherencia que se genera en la interfase sustrato-tratamiento de conversión es mecánica y debido a esto las propiedades de adherencia final (recubrimiento-sustrato) son medianamente altas.

- Finalmente, a pesar de lo que se ha reportado en la literatura con respecto al fosfatado, en este trabajo y bajo las condiciones aplicadas se demostró que dicho tratamiento puede aumentar las propiedades anticorrosivas del acero AISI 1010 en presencia de un electrolito agresivo como lo es el NaCl al 3% en peso y mejorar por mucho la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato, además de extender la vida útil del mismo.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. C. Andrade, S. Feliu, “Corrosión y protección metálicas vol. 1 y 2”, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 1991.
- [2] S. M. Cerrud, V. Jacobo, A. Ortiz, R. Shouwenaars, “Corrosión y protección”, Facultad de Ingeniería UNAM, México, 2003.
- [3] C. H. Hare “Paint Film Degradation”, The Society for Protective Coatings, Pittsburgh Pennsylvania, 2001.
- [4] F. Werner, “Corrosion-Protective Quality of Organic Coatings and Interfacial Conditions as the Metal Surface and the Adjacent Coating Layer”.
- [5] F. Mansfeld, “Discussion: Evaluation of Corrosive Degradation in Coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy”, Corrosion Science, Vol. 52, No. 6, (1996), pp. 417-418.
- [6] W. W. Bradley, R. M. Burns. “Recubrimientos protectores de los metales”. Ediciones Interciencias, Madrid, (1964).
- [7] R. Roobol. “Industrial painting principles and practices”. Hanser Gardner Publications, Second edition (1997).
- [8] R. G. Buchheit, R. B. Leggat, S. R. Taylor, W. Zhang, “Active corrosion protection in Ce- modified hydrotalcite conversion coatings”, Corrosion. 58, (2002) 283.
- [9] I. Masanobu, S. Tsutomu, C. Masaya, I. Masami, K. Jan-ichi, I. Mitsuteru, Y. Masamichi, “Low temperature deposition of cerium dioxide film by chemical reaction, Journal of materials chemistry”, Japan, June 2001.
- [10] G. P. Bierwagen, D. E. Tallman, J. Zlotnick, and C. S. Jeffcoate, “Defects and Heterogeneities in Corrosion Protective Organic Coatings Films and Their Effects on Film Performance”, Chapter 10, American Chemical

- Society, 1998.
- [11] R. G. Buchheit, S. B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan. "Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings", *Corrosion*. 58, (2002) 3.
- [12] M. Kendig, J. Scully. *Corrosion*. "Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals", volume 46 (1990) 22.
- [13] F. Mansfeld, M. W. Kendig, "Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings", *Materials Science*, Volume 8 (1986) 337.
- [14] X. Zhang, C. van de Bos, W. G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, J. H. W. de Wit. *Surface & Coatings Technology*. 199 (2005) 92.
- [15] Y. Jhonson, J. Edington, J. O'Keefe, "Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings", *Materials science and engineering A361* (2003), Elsevier, USA, June 2003.
- [16] F. William G., O'Keefe J. Matthew, Zhou Haifeng, Grant J. T., "Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys", *Surface and coatings technology* 155 (2002), Elsevier, USA, February 2002.
- [17] Mariaca Rodríguez et al, "Corrosividad Atmosférica" (MICAT-MÉXICO), Plaza y Valdes, México 1999.
- [18] M. Morcillo, S. Feliu "Mapa de España de corrosividad atmosférica" CYTED, Centro nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1993.
- [19] V. S. Sastri "Corrosion inhibitors" (principles and applications), Sai Ram Consultants, Ottawa, Ontario, Canada, 1998.
- [20] J. Genescá, "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", Universidad Nacional Autónoma de México, 2002.
- [21] J. A. González, "Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas", CSIC, Madrid 1989.
- [22] G. W. Walter, "A Critical Review of the Protection of Metals by Paints", *Corrosion Science*, Vol. 26, No. 1, pp. 27-38, Australia, 1986.

- [23] C. G. Munger, “Corrosion prevention by protective coatings”, NACE, 1984.
- [24] M. Svoboda, J. Mleziva, “Penetration of Inorganic Compounds and Ions into Coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 2 (1973/74) 207-222.
- [25] H. Fleming, Tomo II, “Tecnología de Pinturas”, Blume, España 1973, pp 371.
- [26] A. Momayez, M.R. Ehsanib, A.A. Ramezaniapour, H. Rajaiea, “Comparison of methods for evaluating bond strength between concrete substrate and repair materials”, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 748–757.
- [27] A. Olaña,b, H. Hillborga, G. J. Vancsoa,b, “Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification”, *Applied Surface Science* 239 (2005) 410–423.
- [28] W. T. Lia,, R. B. Charters, B. Luther-Davies, L. Mar, “Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer”, *Applied Surface Science* 233 (2004) 227–233.
- [29] “Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints”, ASTM D-714-84.
- [30] R. Cottis, S. Turgoose, “Electrochemical impedance and noise”, NACE international, 1999.
- [31] “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)”, Princeton Applied Research, pp. 1-13, 1985.
- [32] C. Gabrielli, “Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation, and Applications”, Chapter 6, Paris, France, pp. 243-291.
- [33] F. Mansfeld, “Discussion: Evaluation of Corrosive Degradation in Coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy”, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 6, (1996), California, USA, pp. 417-418.
- [34] C. G. Oliveira and M.G.S. Ferreira “Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: Intact coatings”, *Corrosion Science* Vol. 45 January, 2003, pp 123-138.

- [35] C. G. Oliveira and M.G.S. Ferreira “Ranking high-quality paint systems using EIS. Part II: Defective coatings”, Corrosion Science Vol. 45 January, 2003, pp 139-147.
- [36] A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical methods (fundamentals and applications)”, 2nd edition, 1994.
- [37] G. Vázquez, O. Echeveria, “Introducción a la Microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas”, Facultad de Ciencias, UNAM, Fondo de cultura económica, México, 2000.
- [38] M. L. Gómez, “Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte,” Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, México, 2001.
- [39] M. Aballe, J. López Ruiz , J.M. Badía y P. Adeva,” Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por RayosX”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1996.
- [40] J. Ojeda, “Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología”, Universidad de Cantabria, 1997.
- [41] E. Mattsson, “Basic corrosion Technology for scientists and engineers”, IOM communications, the institute of materials, 1996.
- [42] K. Brown, “Chromium-free pre-treatments prior to painting”, Anti-Corrosion Methods and Materials, Volume 44, Number 5, 1997, 323–327.
- [43] The Merck index, Thirteenth edition, version 13:1, New Jersey, USA, 2002.
- [44] Norma oficial mexicana, “NOM-001-ECOL-SEMARNAT-1996”, Que establece los limites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- [45] Norma oficial mexicana, “NOM-052-ECOL-SEMARNAT-1993”, Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los limites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

- [46] Molera Sola, Pere. "Recubrimientos de los metales", Barcelona 1989.
- [47] A. V. Sastri, "Modern aspects of rare earths and their complexes", Amsterdam : Elsevier, 2003.
- [48] A. Scheweitzer Philip, "Corrosion and corrosion protection", Handbook, 2^a edition, USA, 1989.
- [49] A. Decroly and J. P. Petitjean, "Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys", Surface and Coatings Technology, Volume 194, Issue 1, 20 April 2005, Pages 1-9.
- [50] B. R. W. Hinton and L. Wilson, "The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride", Corrosion Science, Volume 29, Issue 8, 1989, Pages 967-975.
- [51] B. R. W. Hinton, "Corrosion inhibition with rare earth metal salts, Journal of Alloys and Compounds", Volume 180, Issues 1-2, 25 March 1992, Pages 15-25.
- [52] B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams and M.J. O'Keefe, "Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods. Materials Characterization", Volume 54, Issue 1, January 2005, Pages 41-48.
- [53] C. Wang, F. Jiang and F. Wang, "The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel", Corrosion Science, Volume 46, Issue 1, January 2004, Pages 75-89.
- [54] D. R. Arnott, N. E. Ryan, B. R. W. Hinton B. A. Sexton and A. E. Hughes, "Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy", Applications of Surface Science, Volumes 22-23, Part 1, May 1985, Pages 236-251.
- [55] G. McAdam, B.R.W. Hinton and A.M. "Butler The Role of Anion in the Inhibition of Corrosion on Al Alloy with Cerium Salts". 15th International Corrosion Congress, España 2002.
- [56] M. A. Arenas and J. J. de Damborenea, "Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel", Electrochemical Acta, Volume 48, Issue 24, 30

- October 2003, Pages 3693-3698.
- [57] M. A. Arenas and J. J. de Damborenea, "Surface characterization of cerium layers on galvanized steel", *Surface and Coatings Technology*, Volume 187, Issues 2-3, 22 October 2004, Pages 320-325.
- [58] M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor and A. M. P. Simoes. "Silanes and rare earth salts as chromate replaces for pre-treatments on galvanized steel", *Electrochemical Acta*, Volume 49 , Issues 17-18, 30 July 2004, Pages 2927-2935.
- [59] M. Bethencourt, F. Botana, M. J. Cano, R. M. Osuna and M. Marcos, *CERALUMINA: Cerium-Aluminium Oxide Heterogeneous Conversion Coating*.
- [60] W. Robert, Jr. Farell, "Blackening of ferrous metals", *Metal Finishing*, Vol. 99, Supplement 1, January 2001, pp. 456-349.
- [61] W. Robert, Jr. Farell, "Blackening of ferrous metals", *Metal Finishing*, Vol. 100, Supplement 1, January 2002, pp. 471-477.
- [62] J. Nelson, PPG Industries, Inc. "Corrosion by Alkalies and Hypoclorite", *ASM Handbook*. Vol. 13, 9^a. Ed., 1992, 1174-1178, U.S.A.
- [63] W. Robert, Jr. Farell, "Blackening of ferrous metals", *Metal Finishing*. Vol. 103, Supplement 1, January 2005.
- [64] G. D. Hiscox and A. A. Hopkins, "El Recetario Industrial", Gustavo Gili, Barcelona España 1985.
- [65] D. R. Gabe, "Fundamentos del tratamiento y Protección de Superficies Metálicas", Alambra, España 1972.
- [66] *Corrosion and the Preparation of Metallic Surfaces for Painting*, Unit 26, Federation Series on Paint Technology, Federation of Societies For Coatings Technology, Philadelphia, PA, 1978.
- [67] J. C. Hudson, "Protection of Structural Steel Against Atmospheric Corrosion", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 168, June 1958.
- [68] J. C. Hudson, "Subsidiary Paint Test at Birmingham: Final Report", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 168, October 1958.

- [69] R. C. Snogren, "Handbook of Surfaces Preparation", Palmerton Publishing Co., Pp 37, 1974.
- [70] L. K. Schwab and R. W. Drisko "Relation of Steel Surface Profile And Cleanliness to Bonding of Coating, NACE, Houston, TX, 1980.
- [71] R. M. Burns and W. W. Bradley, "Protective Coatings for Metals", Reinhold Publishing Co., New York, 1964.
- [72] E. J. Whilhem (to New Jersey Zinc Co.), Patente USA, 2.035.380 1936.
- [73] E. A. Anderson, Proc. American Electroplaters Society, 30, 6, 1943.
- [74] G. W. Ostrander, Plating, 38, 1033, 1951.
- [75] S. Glasstone, "The fundamentals of electrochemistry and electrodeposition", American Electroplaters Society, NY, and Franklin, Palisade, NJ 1943.
- [76] L. Jacobi, "The Romerkastel castle near Homburg before the high", Macchia O, Ind. Mecánica, 17, 1935.
- [77] R. R. Tanner, Monthly Rev. American Electroplaters Society, 21, 29, 1934.
- [78] M. Thornton-Murray, M. Engineering , 85, 870, 1908.
- [79] T. W. Coslett, British Patent 8, 667, 1906.
- [80] T. W. Coslett, British Patent 15, 628, 1908.
- [81] T. W. Coslett, British Patent 22, 743, 1909.
- [82] T. W. Coslett, British Patent 28, 131, 1909.
- [83] L. E. Eckelmann, Chem. And Met. Eng., 21, 787, 1919.
- [84] W. H. Allen, U.S. Patent 1,206, 075, 1916.
- [85] W. H. Allen, U.S. Patent 1,311, 726, 1914.
- [86] V. M. Darsey and R.R. Tanner, U.S. Patent 1, 887, 967, 1932.
- [87] R. G. Richard, British Patent 37, 563, 1911.
- [88] W. A. Ross, British Patent 3, 119, 1869.
- [89] R. R. Tanner and H.J. Lodeesen, U.S. Patent 1, 911, 726, 1933.
- [90] F. Singer, German Patent 673, 405, 1939.
- [91] The Pyrene Co. Ltd., British Patent 473, 285, 1937.
- [92] The Pyrene Co. Ltd., British Patent 517, 049, 1940.

- [93] D. B. Freeman, Phosphating and Metal Pretreatment - A Guide to Modern Processes and Practice, Industrial Press Inc., New York, 1986.
- [94] W. Rausch, The Phosphating of Metals, Finishing Publications Ltd., London, 1990.
- [95] M. Reeves Metal Ind., Londres, 78, 7, 1951.
- [96] M. B. Roosa, Lubrication Eng., 6, 117, 1950.
- [97] R. F. Ayres Materials and Methods, 34, 4, 100, 1950.
- [98] J.W. Gailen and E.J. Vaughan, Protective Coatings for Metals, Charles Griffin & Co. Ltd., 1979.
- [99] M.A. Kuehner // Met. Finish. 83, 17, 1985.
- [100] I. Suzuki, Corrosion Resistant Coatings Technology (Marcel Dekker, Inc., New York, 1989 p. 167.
- [101] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton and N. E. Ryan, Materials Performance, 26, no 8, 42, 1987.
- [102] E. Lichtenberger-Bajza and I. Boczor, "Notes of the planning and research institutes-ungs the aluminum industry", Budapest, 119/137, 1977.
- [103] B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, D. R. Arnott, P. N. Trathen, L. Wilson and B. E. Wilson, Corrosion Australasia, 10, no 3, 12, 1985.
- [104] D. R. Arnott, N. E. Ryan, B. R. W. Hinton B. A. Sexton and A. E. Hughes, "Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy", Applications of Surface Science, Volumes 22-23, Part 1, May 1985, Pages 236-251.
- [105] L. F. G. Williams. Plating (1972) 931.
- [106] K. A. Korinek; ASM Handbook, ASM International, V. 13, 1987.
- [107] P. L. Hagans; ASM Handbook, ASM International, V. 5, 1994.
- [108] G. D. Wilcox, J. A. Wharton. Trans IMF 75 (1997) B140.
- [109] H. Kendig, S. Jean Jaquet. J. Electrochem Soc. 149(2002) B47.
- [110] G. O. Ilevbare, J. R. J. Scully. J. Electrochem Soc. 148 (2001) B196.
- [111] P. Campestrini, G. Goeminne, H. Terryn, J. Verecken, J. H. W de Wit. Journal of Electrochemistry Society. 151 (2004) B59.

- [112] O. Lunder, J. C. Walmsley, P. Mack, K. Nisacioglu. *Corr. Scs.* 47 (2005) 1604.
- [113] J. M. Leeds. *Corrosion prevention and control.* 42 (1995) 77.
- [114] Y. Y. Chen, H. J. Tzeng, L. I. Wei, L. H. Wang, J. C. Oung, H. C. Shih. *Corrosion Science.* 47 (2005) 1001.
- [115] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaria. *Corr. Scs.* 14 (1974) 131.
- [116] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaria. *Corr. Scs.* 14 (1974) 279.
- [117] T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka. S. Shimodaria. *Corr. Scs.* 11 (1971) 35
- [118] K. Asami, M. Kikuchi. *Corrosion Science.* 11 (1971) 35
- [119] C. Gabrielli. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Monograph commissioned by the Solartron Electronic Group LTD. Centre National de la Recherche Scientifique (1983).
- [120] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J. H. W. de Wit. *Surface and coatings technology* 176 (2004) 365.
- [121] P. Campestrini, E.P.M. van Westing and J.H.W. de Wit. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2631.
- [122] G. Goeminne, A. Hubin, H. Terryn, J. Vereecken, in the Proceedings of the 1st International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Antwerp, Belgium, 1997, p. 153.
- [123] A. E. Hughes, R. J. Tylor, B. R. W. Hinton, L. Wilson. *Surf. in Int. Anal.* 23(1995) 540.
- [124] B.R.W. Hinton, A. Hughes, R. Taylor, M. Henderson, K. Nelson, L. Wilson. in Proceeding of the conference on aluminum surface science and technology. Antwerp, Belgium, May 1997, pp. 165-168.
- [125] A. J. Aldykiewicz, Jr, A.J. Davenport and H.S. Isaacs. *J. Electrochem Soc.* 143 (1996) 147.
- [126] W. G. Fahrenholtz, M. J. O'keefe, H. Zhou, J. T. Grant. *Surface and coatings technology,* 155 (2002) 208.

- [127] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Callian. Applied Surface Science, 17 (2001) 312.
- [128] Y. Xingwen, C. Chunan, Y. Zhiming, Z. Derui, Y. Zhonda. Corr. Scs. 43 (2001) 1283.

NORMAS

- N1. ASTM, Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers, Designation: D 4541-95 (1995), ASTM Standards, USA, August 1995.
- N2. ASTM, Standard method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments, Designation: D 1654-79a (1984), ASTM Standards, USA, July 1984.
- N3. ASTM, Standard test method of salt spray (fog) testing, Designation: B 117-90 (1990), ASTM Standards, USA, March 1990.
- N4. ASTM, Standard method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces, Designation: D 610-85 (1989), ASTM Standards, USA, October 1989.
- N5. Norma oficial mexicana, “NOM-052-ECOL-SEMARNAT-1993”, Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- N6. Norma oficial mexicana, “NOM-001-ECOL-SEMARNAT-1996”, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

TESIS

- [T1] Andrade Caraveo Ruth Virginia, “Química del Cerio”, Facultad de Química, UNAM, México, 1975.
- [T2] Girón Arteaga, Maria de la Luz, “Fosfatado en armamento”, Facultad de Química, UNAM, México, 2003.
- [T3] López López Salvador, “El fosfatado como protección anticorrosiva en materiales metálicos”, Facultad de Química, UNAM, México, 1989.
- [T4] Ralf Richard Rose Domínguez, “El pavonado, una alternativa para la protección del acero”, Facultad de Química, UNAM, México, 1994.