UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

“Optimización de la Hojalata Pintada”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA
Materiales - Corrosión

P R E S E N T A:

JUAN MANUEL HERNÁNDEZ LÓPEZ

TUTOR:
Francisco Javier Rodríguez Gómez

2010

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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. Acosta Najarro Dwight Roberto
Vocal	Dr. Roquero Tejada Pedro
Secretario	Dr. González Rodríguez José Gonzalo
1er. Suplente	Dr. Garfias Vasquez Francisco Javier
2º. Suplente	Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Sitio en donde se desarrolló el tema:

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

TUTOR DE TESIS:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A DIOS que me ha permitido estar en este momento y lugar.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser la institución que me permitió desarrollarme profesionalmente.

Agradezco el apoyo otorgado por el Programa de Becas para Estudios de Posgrado y Programa de Becas Mixtas de CONACyT para la realización de estos estudios de Maestría y la Estancia en el Extranjero, que han servido para desarrollarme profesionalmente.

A todos los profesores que me brindaron sus conocimientos que me han permitido llegar a este punto, en especial a los profesores del Grupo de Corrosión de la Facultad de Química.

A mis sinodales Dr. Dwight R. Acosta Navarro, Dr. Pedro Roquero Tejada, Dr. José Gonzalo González Rodríguez y al Dr. Francisco Javier Garfias Vasquez por su paciencia en revisar y realizar comentarios en mi tesis.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su paciencia, su tiempo y la dedicación que tuvo para dirigir mi tesis.

A mis amigos y compañeros que compartimos momentos de diversión y estudio ustedes saben quienes son.

Y en especial a Dulce Yaahid Flores Renteria mi amada esposa y compañera que día a día me motiva a alcanzar nuevas metas. GRACIAS

ÍNDICE

RESUMEN 1

I. OBJETIVOS E HIPÓTESIS 3

II. ANTECEDENTES

1. HOJALATA 4

2. CORROSIÓN 6

2.1 Teoría del potencial mixto 7

2.2 Corrosión Galvánica 8

2.2 Preparación de superficies 9

3. TÉCNICAS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN 10

3.1 Recubrimientos 9

4. TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA 13

4.1 Cromatado 13

4.2 Fluorotitanatura 15

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 16

5.1 Métodos electroquímicos 16

5.1.1 Potencial vs. tiempo 16

5.1.2 Resistencia a la polarización 17

5.1.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) 19

5.2 Adherencia 24

5.3 Microscopia Electrónica de Barrido 26

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL 28

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 33

V. CONCLUSIONES 62

BIBLIOGRAFÍA 63

RESUMEN

OPTIMIZACIÓN DE LA HOJALATA PINTADA

La Hojalata es un material que sigue teniendo una gran presencia en el mercado de alimentos debido a la resistencia a la corrosión y su bajo costo de producción en comparación a otros materiales. Para disminuir el efecto de la corrosión se emplean recubrimientos que pueden actuar como barrera física o química y, en algunos casos, promover la adherencia (tratamientos de conversión química) de subsecuentes películas.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la protección anticorrosiva que proporciona el tratamiento de conversión química de fluorotitanatura en comparación con el cromatado (proceso Cronak) sobre la hojalata. Para realizar dicha comparación se emplearon técnicas electroquímicas y físicas (adherencia). La evaluación electroquímica de la hojalata y de la hojalata más los tratamientos de conversión, se realizó evaluando el material en tres distintos medios (NaCl 3%wt., CH_3COOH pH=4, NaCl + CH_3COOH), las técnicas empleadas fueron: la medición del potencial de corrosión; resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica, para determinar la adherencia se emplearon placas con el tratamiento de conversión y una capa de barniz para la posterior prueba de "Pull Off".

Las pruebas electroquímicas y de adherencia muestran que el tiempo óptimo para aplicar el tratamiento de fluorotitanatura es de 2 minutos de inmersión en una concentración de 0.1M de H_2TiF_6, dejando secar a temperatura ambiente. El tratamiento de conversión que mejora en mayor grado la resistencia a la corrosión de la hojalata, en los tres medios estudiados, es el cromatado.

Abstract

Painted tinplate Optimization

The tinplate is a material that still has a large presence in the food market due to the corrosion resistance and low cost of production compared to other materials. To reduce the effect of corrosion coatings are used that can work as chemical or physical barrier, and in some cases, promote adhesion (chemical conversion treatment) of subsequent films.

The present study aims to evaluate the corrosion protection provided by the chemical conversion treatment fluorotitanatura compared to chromate (Cronak process) on the tinplate. To make this comparison were used electrochemical techniques and physical (adhesion). The electrochemical evaluation of the tinplate and the tinplate plus the conversion treatment was performed to evaluate the material in three different media (NaCl 3% wt., CH_3COOH pH=4, NaCl + CH_3COOH), the techniques used were: the measurement of potential corrosion, polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy to determine the adhesion plates were used with the treatment of conversion and a coat of varnish for the subsequent test "Pull Off".

The electrochemical and adhesion tests show that the optimal time to apply the treatment of fluorotitanatura is 2 minutes of immersion in a concentration of 0.1M of H_2TiF_6, leaving it to dry at room temperature. The treatment of conversion greater improvement in corrosion resistance of tinplate in the three media tested, the chromate.

I. OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar el efecto de tratamientos de conversión química tales como el cromatado y la Fluorotitanatura sobre la hojalata, como promotores de adherencia y el efecto de este sobre las propiedades anticorrosivas del material.

PARTICULARES

- Valorar la protección anticorrosiva mediante el uso de técnicas electroquímicas (Potencial a Circuito Abierto, Resistencia a la polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) de los diferentes tratamientos.
- Evaluar la adherencia de los tratamientos mediante la norma ASTM D 4541. Para determinar el efecto de los tratamiento de conversión en la adherencia de recubrimientos subsecuentes.
- Evaluar las diferencias morfológicas entre los distintos tratamientos y determinar si dichas diferencias afectan las propiedades anticorrosivas.

HIPÓTESIS

El tratamiento superficial de fluorotitanatura, mejorará la adherencia del sistema sustrato – recubrimiento como la resistencia a la corrosión de la hojalata, lo cual se verificara mediante el uso de técnicas electroquímicas como Rp e impedancia, en comparación al tratamiento de cromatado.

II. ANTECEDENTES

1. HOJALATA

La hojalata se puede obtener por procesos de colada y recocido continuo, así como electrolíticamente, es un material importante utilizado para envases metálicos en la industria alimentaría por sus características de dureza, resistencia al choque térmico, buena conductividad térmica e impermeabilidad a gases. Sin embargo, se ha detectado que la hojalata en determinadas circunstancias reacciona, en mayor o menor grado, dependiendo del tipo de alimento, la utilización de barnices sanitarios, condiciones del proceso y características de la hojalata[1].

Los principales factores que afectan la corrosión o degradación de la hojalata son: la composición y estructura del acero base; estructura y continuidad de la capa intermetálica $FeSn_2$; espesor, uniformidad y continuidad del recubrimiento de estaño; tratamientos de pasivación, naturaleza y caracterización de la película de barniz[2].

La hojalata está constituida por cinco capas (Fig. 1), que tienen diferentes funciones[3]:

1.- **Acero base:** proporciona rigidez al material, debido a su espesor y resistencia mecánica. Su composición química le da propiedades especiales de resistencia a la corrosión.

2.- **Aleación hierro-estaño:** constituida por el compuesto intermetálico Fe-Sn. Por sus características electroquímicas actúa como barrera contra la corrosión.

3.- **Estaño metálico:** el estaño tiene innumerables ventajas, las cuales han hecho de éste el elemento más importante en la protección del acero usado para envases; en muchos alimentos actúa como simple barrera contra la corrosión, ayuda a la soldabilidad, es una excelente base para litografiar y aplicar lacas. Con alimentos desestañadores actúa como elemento de sacrificio.

4.- **Película de pasivación:** permite, según su naturaleza, mejorar la resistencia de la hojalata a la sulfuración, a la oxidación y la herrumbre. Condiciona la adherencia de los barnices, tintas, lacas, etc.

5.- **Película de aceite:** protege la lámina de la humedad del aire y facilita su manejo. Es aplicada por un aceitador electrostático en ambas caras de la hoja.

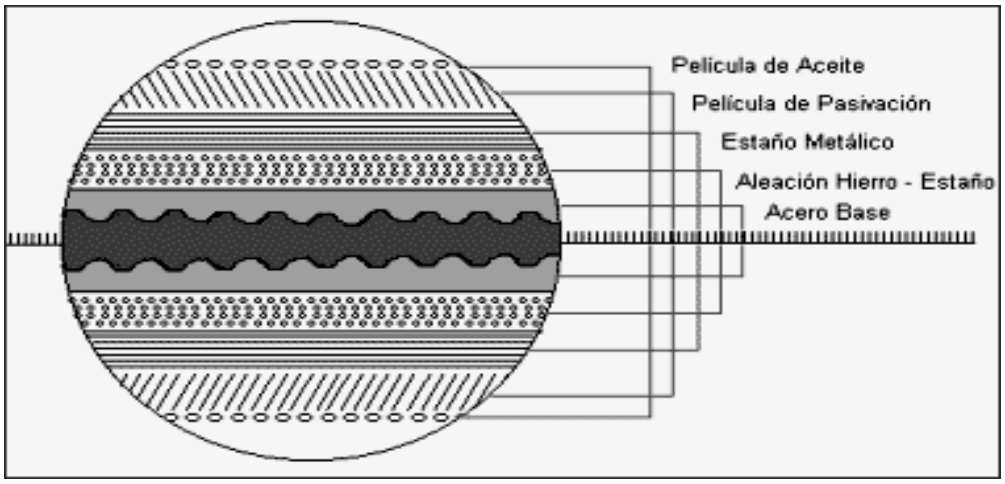


Figura 1. Sección transversal de la hojalata[2].

La corrosión o degradación de la hojalata depende de diversos factores, entre los principales se encuentran:

a) La composición del acero base, y en particular, su contenido en algunos elementos como azufre y fósforo.
b) La aleación Fe/Sn en la intercara, especialmente su forma de cristalización y su continuidad.

El comportamiento de la hojalata frente a los alimentos envasados está determinado por la correcta funcionalidad de las distintas capas del material. Por otra parte, el producto alimenticio envasado posee determinadas características que influyen en la degradación de la hojalata. La presencia de oxígeno o substancias oxidantes facilitan los procesos de corrosivos en la hojalata, además de complejantes como polifosfatos o taninos, y otros compuestos como los nitratos, o el azufre que aceleran la corrosión de la hojalata.

2. CORROSIÓN

La corrosión es el deterioro de un material metálico como consecuencia de una reacción química o electroquímica debida a la interacción con el medio ambiente.

La corrosión puede dividirse en dos tipos, dependiendo de los mecanismos por los que puede transcurrir dicho proceso[1]:

a) Corrosión seca. A través de una oxidación directa de toda la superficie metálica.
b) Corrosión húmeda ó electroquímica. Mediante la intervención de una solución acuosa que genera la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento.

Para predecir termodinámicamente cómo se comportará un metal en solución, Pourbaix representó el potencial en función del pH, como se muestra en la figura 2[6].

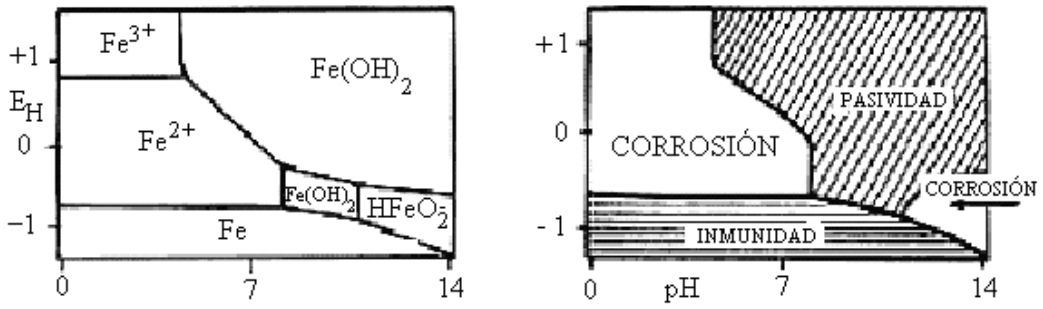


Figura 2. Diagrama potencial vs. pH, del hierro en agua a 25ºC[6].

Así mismo, la corrosión se puede presentar en diferentes morfologías, estas se han clasificado en [4, 5,7]:

- Uniforme
- Picaduras
- Hendiduras
- Filiforme

2.1 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO

El comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones está descrito electroquímicamente a través de la teoría del potencial mixto. La reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas de media celda, que ocurren simultáneamente en la superficie metálica. El equilibrio entre la rapidez de oxidación y la rapidez de reducción dentro del fenómeno de corrosión, provoca la destrucción del metal. Considerando dos procesos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie de un material[8]:

$$Ox_1 + n_1e^- \rightarrow Red_1 \quad (1)$$

$$Red_2 \rightarrow Ox_2 + n_2e^- \quad (2)$$

asumiendo que las reacciones de oxidación y reducción ocurren en cualquier sitio de la superficie, y que están cambiando constantemente, tanto de posición como a lo largo del tiempo.

En las reacciones electroquímicas, los dos sistemas presentes Ox_1 / Red_1 y Red_2 / Ox_2 tienden a buscan mantener un equilibrio sobre la superficie metálica, sin embargo, lo impide el proceso de corrosión que se genera. Esto se debe a la existencia de un flujo de corriente entre el ánodo y cátodo, por tanto, ninguno de los sistemas electroquímicos está en equilibro. Por lo que ambos sistemas se desvían de sus potenciales de equilibrio (es decir, se polarizan), alcanzando un potencial común para el electrodo, donde ocurre que la corriente anódica, definida como i_a, se iguala a la corriente catódica definida como i_c. El potencial al que se llega sobre la superficie metálica es el potencial de corrosión E_{corr} o E_{mixto}[10] (Fig. 3).

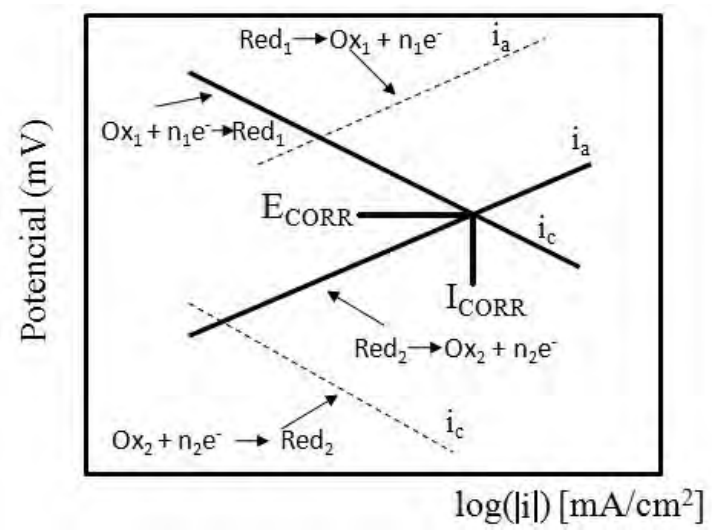


Figura 3. Representación gráfica de la teoría del potencial mixto.

En la figura 3, i_{corr} es la suma de la corriente anódica y catódica, expresada como:

$$i_{corr} = \Sigma\, i_a = \Sigma\, i_c$$

donde:

i_{corr} es la corriente de corrosión, i_a es la corriente anódica e i_c la corriente catódica.

2.2 Corrosión Galvánica.

Una de las formas de corrosión que hay que tomar en cuenta en las aleaciones y recubrimientos es la llamada corrosión galvánica o corrosión bimetálica. Esta tiene lugar cuando dos metales distintos se encuentran en contacto eléctrico y en un medio agresivo en el que pueda tener lugar el fenómeno de la corrosión. En estas condiciones el metal o fase activa sufre corrosión más rápidamente que si estuviera aislado, mientras que el metal o fase más noble sufre ataque. Fundamentalmente tres variables determinan la rapidez de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica. Estas variables son las siguientes[11]:

1.- *El nivel de modificación de la reacción catódica*: Cuando se trata de fenómenos de corrosión en medio ácido es factor determinante cual es el metal de comportamiento catódico debido al distinto valor de i_{corr} que cada material presenta al desprendimiento de gas hidrógeno.

2.-*La relación de áreas ánodo-cátodo*: La unión de un ánodo de pequeña superficie con un cátodo de gran área conduciría a una alta rapidez de disolución.

3.-*Posible presencia de películas estables de productos de oxidación del ánodo*.

La diferencia de potencial entre dos materiales metálicos puede cambiar no sólo de magnitud sino también de sentido, debido a una modificación de las condiciones de trabajo (composición del medio, temperatura). El par Fe-Sn, característico de las latas de conserva, puede presentar este fenómeno. Por lo regular el potencial normal de reducción del estaño es más positivo respecto al del acero, por lo que la rapidez de corrosión del acero aumenta por el par galvánico que se forma entre ambos metales. Sin embargo, frente a determinados medios, como zumos de frutas, leche, productos vegetales, etc., el potencial normal de reducción del estaño puede volverse más negativo en comparación al del acero, ya que ciertos ácidos orgánicos presentes en estos productos alimenticios son capaces de formar complejos con los iones estaño, llevando el potencial del estaño hasta valores más activos que el del hierro[1<1,12].

2.3 Preparación de superficies.

El propósito de la preparación de superficies es remover todas las substancias e impurezas que pueda presentar el substrato. La eficiencia de esta preparación de la superficie depende del tipo de contaminantes y del método de preparación. Una cuidadosa preparación de superficies antes y durante la aplicación de un sistema protector, necesariamente permitirá obtener una mejor protección del substrato que al final se traducirá en una mejor protección anticorrosiva y una reducción de costos de mantenimiento.

Para seleccionar el método más adecuado de preparación de superficies, así como evaluar las condiciones existentes, deberán ser considerados factores como: seguridad, disponibilidad, protección de maquinaria y equipo, variables del medio ambiente y costos.

Las principales organizaciones internacionales que han normado los grados de preparación son la STEEL STRUCTURES PAINTING COUNCIL (SSPC) y la NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE) [8, 9], han especificado métodos de preparación de superficies:

1. Chorro de arena, según normas SSPC

A: SSPC-SPC-5 Hasta metal blanco

B: SSPC-SP-10 Casi metal blanco

C: SSPC-SP-6 Comercial-gris

D: SSPC-SP-7 Superficial

2. Otros métodos SSPC

A: SSPC-SP-3 Limpieza manual

B: SSPC-SP-2 Limpieza manual mecánica

C: SSPC-SP-8 Limpieza por medios químicos (ácidos o alcalinos)

D: SSPC-SP-4 Limpieza a fuego

E: SSPC-SP-9 Exposición a la intemperie, para aflorar las escamas, seguida de uno de los tipos de chorro de arena.

3. TÉCNICAS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

Como ya se mencionó, la corrosión es el resultado de la acción entre el metal y una solución corrosiva, por ello se debe intervenir sobre alguna de las partes de la celda de corrosión, para así evitar este fenómeno mediante una adecuada selección de materiales, diseños y técnicas de fabricación.

Hay que considerar que existe un gasto económico significativo para las empresas, ya que el tratamiento de los metales se tiene que efectuar cada cierto tiempo, el cual está determinado por las características de cada metal. Existen varias formas de combatir la corrosión, siendo indispensable hacer un análisis para encontrar el método más apropiado y económico en cada caso. Si se conocen los agentes que concurren en un problema o en un proyecto, se puede conocer y cuantificar la naturaleza del ataque corrosivo. Algunos de los métodos empleados para proteger de la corrosión son los siguientes:

- *Inhibidores*. Son sustancias que detienen o desaceleran una reacción química, por lo que agregadas al medio corrosivo, disminuyen la velocidad de corrosión del metal.
- *Protección catódica*. Consiste en llevar el metal que debe ser protegido a un potencial tal que la intensidad de la corriente anódica sea muy débil o nula.

- *Recubrimientos*. Sirven como una barrera mecánica entre el metal y el electrolito, disminuyendo o evitando de esta forma la corrosión.

3.1 Recubrimientos

En general, los recubrimientos son una barrera física entre el material del sustrato y el medio corrosivo, que aíslan al sistema (metal, aleación) del medio circundante, por lo que representan la primera línea en la lucha contra la corrosión. Existen recubrimientos metálicos y no-metálicos que se pueden aplicar al metal a proteger, sin una modificación notable de la superficie metálica[12,13]. Los recubrimientos pueden clasificarse de la siguiente forma:

Orgánicos. Son pinturas y revestimientos de gran espesor. Estos se pueden clasificar según sus propiedades fisicoquímicas en alquidálicos, vinílicos, epóxicos, fenólicos y de silicón. Los tres factores más importantes para un buen depósito son: la preparación de la superficie, la selección del primer recubrimiento y la selección del recubrimiento exterior.

Metálicos. Estos modifican las propiedades superficiales del material sobre el cual se depositan promoviendo características que son imposibles de obtener en el metal base, mejorando la resistencia a la corrosión de la superficie, aislando el material base y protegiéndolo catódicamente. Pueden obtenerse por inmersión en caliente, electrodepósito, cementación, chapeado. Existen recubrimientos delgados que se definen desde micras hasta no más de 1 mm, pudiendo aplicarse tanto a metales como a aleaciones.

Por conversión química. Estos se generan por reacción química controlada para producir un producto de corrosión adherente y protector. Ejemplos de estos recubrimientos tenemos: anodizado, fosfatado, cromatado, fluorotitanatura, etc. La aplicación de este tipo de tratamientos tiene sobre todo una finalidad de mejora estética.

Para cualquier recubrimiento metálico, sin importar la forma de preparación, para el efecto protector lo importante es que sea compacto, no poroso y que cubra totalmente al metal base. El espesor está determinado por la duración y el uso de la pieza recubierta. Los recubrimientos muy delgados pueden presentar poros debidos a una morfología superficial desfavorable, o por oclusión de partículas de suciedad.

Un mal recubrimiento puede inducir la formación de pilas locales. En ciertos casos, el metal base funciona como ánodo y se disuelve, con lo que se forman picaduras ramificadas, mientras que en otros se disuelve el metal del recubrimiento y protegen al metal base mientras exista algo de recubrimiento sin disolver.

La elección de una buena protección debe ser, en todo caso, la que proporcione mayor seguridad, pero siempre se debe tener en cuenta que la protección es sólo temporal. El recubrimiento se desgasta por la acción del medio agresivo y cuando desaparece queda el metal base, fácilmente atacable al ser expuesto al medio corrosivo.

Las desventajas de los recubrimientos pueden asociarse con uno o más de los siguientes factores:

1. La presencia de una interfase y la necesidad de adherencia.
2. Una discontinuidad en las propiedades del material en la interfase.
3. La exigencia de métodos especiales de fabricación que pueden resultar costosos.
4. La necesidad de procesos de control para obtener un producto reproducible.
5. Las propiedades del recubrimiento pueden diferir respecto a las del material base.

Los objetos deben recubrirse de tal manera que el metal base quede completamente aislado del medio agresivo. De ello se deduce que las piezas a recubrir deben tener un acabado de tal forma que no requieran ningún acabado posterior, ya que este deterioraría el recubrimiento.

4. Tratamientos de Conversión Química

Muchos metales tienen una tendencia natural a formar películas de óxidos relativamente estables sobre su superficie. Estas películas pueden ser protectoras en ciertas condiciones específicas. Los tratamientos de conversión química son una modificación de la superficie metálica formando una película de óxido. Estos tratamientos tienen tres aplicaciones principales: estabilizar las películas de óxidos existentes frente a una posterior oxidación atmosférica, minimizar el manchado donde el aspecto sea importante y mejorar la adhesión de la pintura y lacas al suministrar rugosidad al metal.

Estos tratamientos pueden realizarse de dos maneras[15]:

Química. Originada por el depósito de un metal u óxido metálico que forma una película superficial estable.

Anódica o electroquímica. Esta se produce, cuando el óxido metálico se forma bajo condiciones controladas, de manera que la película formada sea adherente e impermeable, o puede conseguirse por un tratamiento posterior.

La mayoría de los procesos de tratamiento superficiales consisten en tres pasos. El primero es de limpieza y preparación de la superficie, en algunos casos este paso implica una activación superficial. 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[4].

4.1 Cromatado

El cromatado es uno de los tratamientos de conversión química más utilizados por la industria. Su función es de pasivar a materiales como el acero, ya que el cromato es un oxidante fuerte y producirá una película estable, las sales de cromo son un tipo de inhibidor anódico. Un método conocido para la aplicación y uso de cromo es el proceso llamado Cronak, que consiste en una inmersión breve en una disolución de dicromato sódico con

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 [14]. La formación de una película de cromatos se inicia por la disolución de la capa superficial (metal u óxido), y para asegurarse de una disolución uniforme, la solución de cromatos contiene un anión activo de halogenuros o de sulfatos.

El proceso es adecuado para una serie de metales como Aluminio, Cobre, Zinc, Magnesio y Plata, sobre los cuales se puede desarrollar una película de 0.1 - 0.001 mm de espesor, y puede o no complementar las películas pasivas existentes[14]. Los tratamientos de cromatos se pueden aplicar a piezas coladas de zinc para prevenir el empañado gris en atmósferas industriales y disminuir la formación del óxido voluminoso en atmósferas marinas[15].

El cromatado se efectúa generalmente por inmersión en la solución de cromato y las composiciones de los baños contienen dos constituyentes básicos: iones de cromo hexavalente y un ácido mineral[14].

El mecanismo del cromatado puede ser el siguiente:

a) El estaño se disuelve por el ácido dicrómico, aumentando así el pH cerca de la superficie:

$$Sn + 2H_2Cr_2O_7 \rightarrow Sn^{2+} + 2HCr_2O_7^- + H_2$$

b) La elevación del pH hace que se precipite algo de hidóxido, y el ion cromato se haga más estable:

$$HCr_2O_7^- + 3H_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + OH^-$$

$$HCr_2O_7^- + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 3H^+.$$

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

$$2Cr(OH)_3 + CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr(OH)_3 \cdot CrOH \cdot CrO_4 + 2H_2O.$$

4.2 Fluorotitanatura

Fedrizzi[16] y Smith[17,18,19] informan que los revestimientos de fluorotitanatura o fluorozirconatura, puede dar un rendimiento similar al tratamiento convencional a base de cromato, cuando se utiliza como tratamiento previo para un recubrimiento orgánico[16, 17, 18, 19].

Fedrizzi aplica tratamientos de conversión química de fluorotitanio sobre aluminio, modificando el tratamiento de limpieza (alcalino, ácido o una mezcla de estos), siendo las condiciones del baño de inmersión 30°C y un pH que varía de 3 a 5, con tiempos de inmersión de 60 a 180 s. Los resultados obtenidos muestran una menor protección anticorrosiva que los tratamientos con cromatos, pero una mejora en la adherencia de los recubrimientos orgánicos.

Por otro lado Smith propone tratamientos de conversión química utilizando ácido hexafluorotitanico con la adición de aditivos (ácido acrílico y ácido tánico), sobre una aleación de aluminio-magnesio. Al igual que Fedrizzi, Smith aplica un tratamiento de limpieza en una solución acida, a una temperatura mayor a la del ambiente, para la posterior inmersión en el baño de H_2TiF_6, después de 10s de inmersión las muestras fueron secadas durante 55s a 120°C. Encontrando que, al aplicar dichos aditivos disminuyen las propiedades protectoras del tratamiento sin la adición de los aditivos.

Cabe señalar que el empleo de H_2TiF_6 como tratamiento de conversión alternativo al cromo ha sido reportado en el informe DAAA21-93-C-0046 del Defensa Nacional para la Excelencia Ambiental de los E.U.A. Este informe muestra que existen al menos veinte alternativas al cromatado, el inconveniente de estos tratamientos radica en que varios de ellos no cumplen los requerimientos de desempeño señalados en normas establecidas, las cuales mencionan una resistencia mínima de 168h. en cámara de niebla salina y una alta resistividad eléctrica. De estos veinte tratamientos, dieciséis de ellos se encuentran disponibles comercialmente. Entre ellos, se encuentran el tratamiento permatreat 611, el cual utiliza como componente base compuestos de fluorotitanato como compuesto activo[32,33].

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1 Métodos electroquímicos

Debido a que la inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, han sido propuestas y aplicadas diferentes pruebas electroquímicas a fin de analizar y evaluar el proceso corrosivo de distintos sistemas, pues tienen la ventaja de que permiten obtener resultados en el laboratorio en corto tiempo, así mismo, permiten simular y explicar los procesos de corrosión.

Los métodos electroquímicos se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la obtención de la respuesta obtenida. Las perturbaciones que se pueden aplicar son: potencial o corriente, obteniéndose como respuesta corriente o potencial respectivamente.[21]

Las técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión pueden ser de corriente directa o corriente alterna, con ellas se puede evaluar la rapidez de corrosión del metal, así como los fenómenos involucrados en las reacciones de corrosión.

5.1.1 Potencial vs. tiempo

Cuando se mide el potencial de un metal respecto de un electrolito, se puede observar que no alcanza inmediatamente un valor estable, ya que el potencial es la respuesta eléctrica de la interacción entre el metal y el medio con el que interactúa. Por lo que el monitoreo del potencial con respecto al tiempo da lugar a establecer el punto en el que el sistema ha alcanzado el estado estacionario y a partir de éste obtener resultados reproducibles.

Esta prueba, junto con la Resistencia a la polarización (Rp) y la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) son complementarias, ya que de los resultados de estas

pruebas se obtiene un conocimiento del comportamiento del material para un mejor manejo de los mismos.

5.1.2 Resistencia a la polarización

Desde la década de los años cincuenta, los ensayos galvanostáticos realizados por Simmons y Skold y Larssen, mostraron que el grado de polarización a una determinada corriente aplicada era mayor para sistemas con menor rapidez de corrosión; asimismo demostraron que en el entorno del potencial de corrosión, la curva de polarización era aproximadamente lineal, siendo su pendiente inversamente proporcional a la rapidez de corrosión[35].

La *resistencia a la polarización*[6, 22, 23] se basa en las ecuaciones de la cinética electroquímica y de la teoría del potencial mixto, la cual se define como la pendiente en el origen de la curva de polarización lineal construida en escala E-i (Fig. 4).

$$Rp = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial I} \right)_{I=0,\, dE/dt \to 0}$$

Esta técnica se puede considerar una variante del método de polarización lineal, aunque su aplicación está restringida al intervalo en el cual la dependencia entre potencial e intensidad es lineal, esto es, en torno al potencial de corrosión (± 10-30 mV).

Stern y Geary establecieron correlaciones entre sus consideraciones teóricas y diversas observaciones experimentales, plasmándolas en la relación denominada ecuación de Stern-Geary, en la que establecen una correlación entre la resistencia a la polarización (Rp) con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de la siguiente manera:

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

donde *B* es la constante de proporcionalidad de Stern-Geary, dada por:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

donde:

- Rp es la resistencia a la polarización (la pendiente tiene unidades de resistencia)

- b_a y b_c son las pendientes de Tafel, anódica y catódica, sus unidades son volts/década de corriente
- i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, expresada en unidades de corriente por unidad de área, A/cm^2.

La ecuación final es escrita de la siguiente manera:

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) i_{corr}}$$

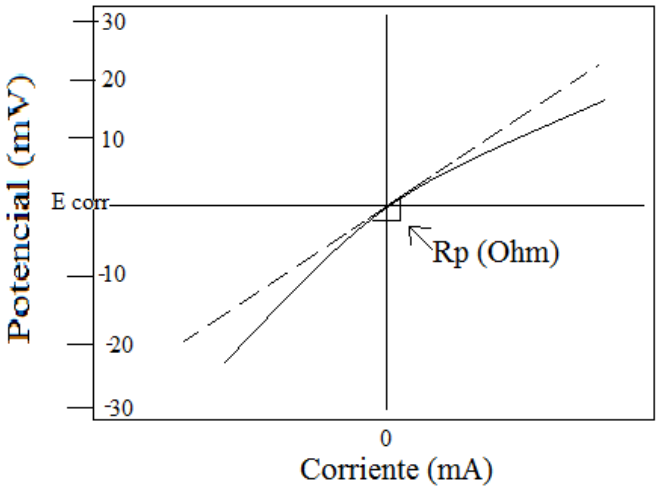


Figura 4. Medición de la resistencia a la polarización[24].

Cuando el proceso de corrosión es controlado por activación, se suelen encontrar valores para b_a y b_c de 0.12 Volts por década de corriente para metales desnudos inmersos en electrolitos conductores, en cuyo caso el valor de B = 0.026V, este valor se puede emplear cuando no se conocen los valores de las pendientes de Tafel. La ventaja de esta técnica es que proporciona la posibilidad de obtener la velocidad de corrosión instantáneamente.

Para realizar un estudio experimental de Rp, lo mejor es acudir a la norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”.

5.1.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica [22, 25, 26] (EIS, por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se define como: *Una técnica electroquímica en donde una señal de corriente alterna es usada, como un estímulo de frecuencia variable (potencial, corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo*. La técnica de impedancia al emplear una señal de corriente alterna involucra a las propiedades: magnitud del potencial, amplitud de la señal y una frecuencia característica que cambia con respecto al tiempo.

La EIS ha sido utilizada por su facilidad para monitorear los cambios que presenta una superficie metálica o un recubrimiento, ya sea orgánico o inorgánico, aplicado sobre un metal cuando son expuestos a una variedad de ambientes agresivos.

Así mismo, esta técnica se ha usado para discretizar un sistema electroquímico, i.e. las técnicas de corriente directa (DC) miden una sucesión de resistencias reportadas como un valor de resistencia final (Rp). En cambio, la técnica de corriente alterna (AC) permite detectar comportamientos asociados a *capacitancias*, *inductancias* y *resistencias*. La señal de AC separa los mecanismos de cada contribución eléctrica y los representa mediante un comportamiento característico.

Además de que permite separar los distintos fenómenos elementales que tienen lugar sobre el metal que se corroe. Es una técnica de bajo campo, lo cual posibilita el análisis que involucra a las reacciones electroquímicas y la posible adsorción de productos, también permite apreciar el transporte de materia por difusión, etc. La técnica emplea altas y bajas frecuencias con amplitud constante, para poder contar con una respuesta del material en los procesos mencionados anteriormente. Así, se puede detectar cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad del sistema electrodo/electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o incluso un estímulo externo.

La EIS [26, 27] se auxilia de un ajuste a partir de circuitos eléctricos análogos para la elaboración de predicciones, a partir de sus magnitudes y así poder obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión.

Esta información es interpretada basándose en una variedad de modelos de circuitos eléctricos equivalentes, es decir, una combinación de elementos eléctricos que se comportan de forma similar al electrodo en estudio. A partir de circuitos análogos, se realizan predicciones y se obtienen estimaciones cuantitativas de las características de la corrosión. Por ello, puede simular un proceso de corrosión electroquímico a partir de circuitos que emulan al sistema que sufre el fenómeno corrosivo.

Por lo general, la literatura se refiere al valor de la *Admitancia (Y)*, porque en el análisis (durante proceso experimental), rigurosamente se están realizando mediciones de admitancia más que impedancia.

Si a cualquiera de estos elementos se le aplica una AC, la corriente resultante se determina por la ley de Ohm, y la resistencia (R) correspondiente se substituye por la expresión apropiada para la reactancia, $X_{(Z)}$. Donde Z es asignada al elemento pasivo en cuestión, V es el voltaje del sistema e i es la corriente; la expresión es la siguiente:

$$V = i * X_Z$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresada en diferentes formas, siendo la más conveniente dada a través de la notación compleja con $j = \sqrt{-1}$:

$$X_R = R$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C}$$

$$X_L = j\omega L$$

Donde:

ω = frecuencia angular, donde $\omega = 2\Pi f$

R = resistencia, C = capacitancia , L = inductancia y f = frecuencia

La característica cuantificable más importante en fenómenos corrosivos y/o electroquímicos es la *impedancia*, que por ser un número complejo se define especificando la magnitud $|Z|$, y el ángulo (φ), o alternativamente al especificar las magnitudes de su componente real Z' y la componente Z".

Teniendo que:

$$Z' = Z\,Cos\varphi \text{ y } Z'' = Z\,Sen\varphi$$

Obteniendo la ecuación:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ''$$

El diagrama de Nyquist (fig. 5) es una representación de Z' vs Z", que proporciona información acerca de la resistencia de la solución del sistema (Re), y la resistencia a la polarización (Rp), siendo de gran utilidad para determinar la rapidez de corrosión [26,27,28].

La representación del plano complejo se usa con mayor frecuencia para los análisis relacionados a los mecanismos presentes del sistema, como es el número de relajaciones, el efecto del sistema cuando se presenta la difusión y cómo se modifica la misma.

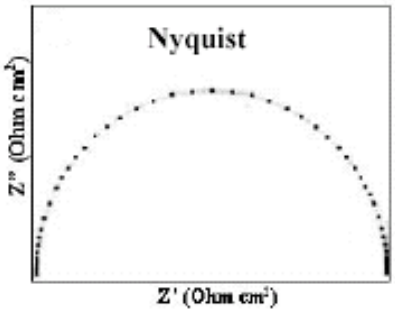


Figura 5. Diagrama de Nyquist

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 (Re), y el centro del semicírculo es igual a $\frac{R_{tc}}{2}$, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia de la transferencia de carga (Rtc) de la doble capa. Así, el máximo de la semicircunferencia

$R_{tc} = \dfrac{1}{\omega C_{dc}}$ permite calcular la capacidad de la doble capa, y la resistencia a que el material se polarice se define como la resistencia a la polarización (Rp), $Rp = R_{tc} + R_s$ (fig. 6).

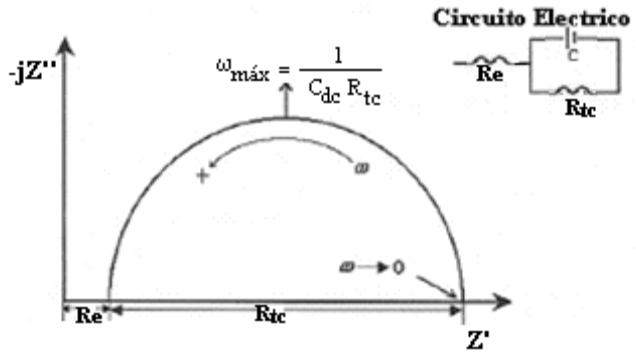


Figura 6. Diagrama de Nyquist para un sistema de transferencia de carga simple.

En el diagrama de Nyquist la forma que aparece cuando un proceso presenta transferencia de masa, es una línea recta de pendiente de π/4 (45º), como se muestra en la figura 7, conocido como impedancia de Warburg a frecuencias bajas. La rapidez de reacción electroquímica está influenciada por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o hacia fuera de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se adsorben o recubrimientos.

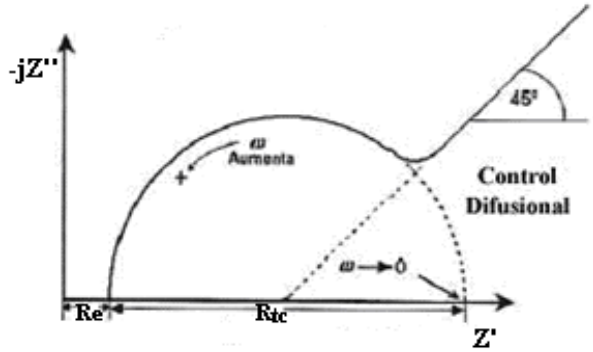


Figura 7. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por la transferencia de carga y difusión.

Los circuitos que representan a un sistema de un metal inmerso en un electrolito son: (a) Randles, y b) Warburg (fig. 8):

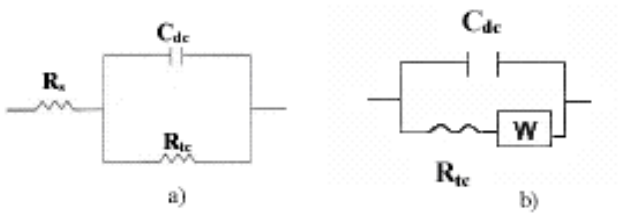


Figura 8. Diagramas de Circuitos Equivalentes: a) Randles y b) Warburg.

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 una pseudo-inductancia, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial. Este *loop* inductivo es debido al posible efecto de la película sobre los efectos faradaicos, como la adsorción o desorción de especies, que presenta el material, esto se muestra en la figura 9.

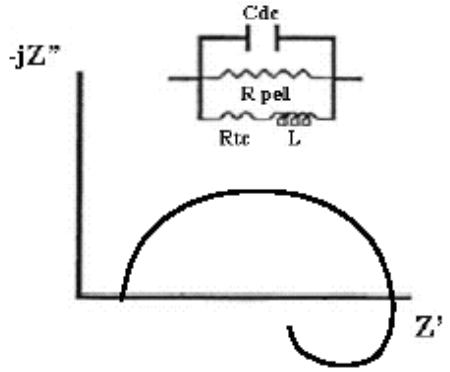


Figura 9. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por la transferencia de carga y por adsorción de especies.

El *loop* inductivo se presenta cuando la señal de impedancia muestra valores negativos en el eje Z" y es representado con una bobina como elemento eléctrico dentro del circuito equivalente.

Cuando en los diagramas de Nyquist se presenta cierta incertidumbre sobre el comportamiento que sigue el material de trabajo, el análisis se suele apoyar en los diagramas de Bode (fig. 10), ya que estos presentan información en los gráficos, como la presencia de zonas horizontales o mesetas que están asociadas con elementos resistivos, mientras que las pendientes negativas están asociadas a elementos capacitivos.

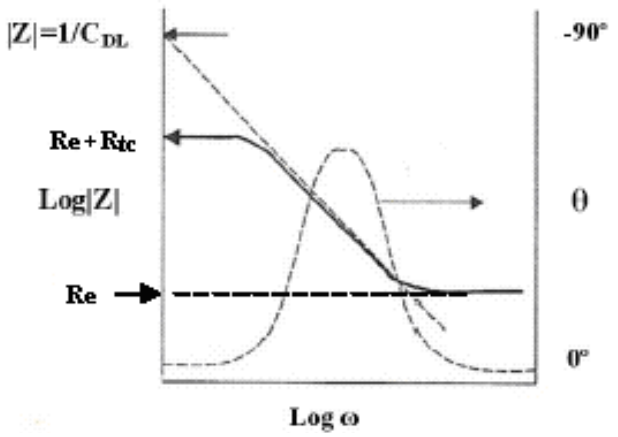


Figura 10. Diagrama de Bode para un sistema electroquímico.

La curva de log |Z| vs log ω proporciona los valores de Re + Rp, para altas frecuencias, el diagrama de Bode muestra que las resistencias óhmicas dominan la impedancia y la Re es leída a partir de la meseta horizontal a altas frecuencias.

Para bajas frecuencias la resistencia de polarización también contribuye con el término log (Re + Rp), el cual es leído a partir de la meseta horizontal a bajas frecuencias. A frecuencias intermedias, la curva debe mostrar una línea recta con pendiente (-1). Extrapolando esta línea al eje de log |Z|, para $\omega = 1$, se obtiene el valor de Cdl a partir de la relación: |Z| = 1/Cdl.

5.2 Adherencia

Es evidente que la adherencia del recubrimiento al metal base debe ser buena, pues de lo contrario se produciría un desprendimiento parcial o total del sistema de protección y por consecuencia un ataque al metal. En un punto en la superficie en el cual no haya protección se iniciará el ataque, que progresará por debajo del recubrimiento, una vez que haya penetrado el agente corrosivo.

La causa fundamental de una mala adherencia suele ser una preparación defectuosa de la superficie de la pieza a recubrir. La pieza debe haberse limpiado a fondo, siendo su superficie puramente metálica, es decir, libre de suciedad de partículas metálicas

procedentes del trabajo previo y sobre todo de grasa, esta se quita en parte con ácidos orgánicos y en parte mediante soluciones alcalinas con o sin corriente eléctrica.

El decapado con ácidos o álcalis elimina la mayor parte de los óxidos existentes que perjudicarían la adherencia. Mediante el desbaste y el pulido o por el abrillantado electrolítico o químico, se da a la superficie el aspecto final que debe presentar el objeto acabado después de recubierto. Los recubrimientos electrolíticos de mejor adherencia se logran cuando los cristales del metal depositado crecen sobre la propia estructura cristalina del metal base.

La forma más fácil de medir esta propiedad es utilizando la prueba conocida como método para la resistencia de un recubrimiento, utilizando un probador portátil (fig. 11) ASTM D 4541, también conocida comúnmente como “Pull Off”.

Dicha prueba sirve para evaluar la resistencia del recubrimiento a ser desprendido del sustrato (referido como adhesión), lo cual ocurre cuando el recubrimiento se desquebraja, se desprende en forma de hojuelas, o se levanta del sustrato, determinando la fuerza máxima para que esto suceda y el área de falla, la cual se determina visualmente y depende del observador, que nos indica qué tan adherido se encuentra el recubrimiento al sustrato[29].

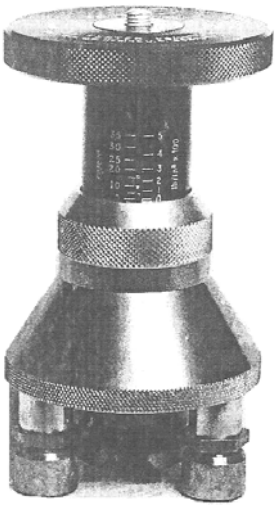


Figura 11. Probador de adhesión portátil [29].

5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, sus siglas en inglés) es el instrumento más empleado para el estudio y análisis de la morfología característica de los materiales (fig.12).

Entre los componentes básicos de un SEM están el cañón de electrones; el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de sección transversal pequeño y de alta energía, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetivo); encargadas de focalizar el haz, y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen[30].

Una vez que el haz penetra en la muestra se generan diferentes señales que pueden ser registradas con dispositivos electrónicos o detectores, que permiten convertir la radiación proveniente de la muestra en una señal eléctrica[30]. Entre la gran variedad de señales generadas, se pueden mencionar: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, radiación cátodo luminiscente, electrones Auger, entre otras. Todas estas interacciones pueden ser usadas para proporcionar información acerca de la naturaleza de la muestra, tales como forma, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.

Al barrer la muestra con un haz electrónico, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo de rayos catódicos[30].

El principal uso de un SEM es el estudio de la topografía superficial de muestras sólidas y su resolución se encuentra típicamente entre 6 y 5 nm. Hoy en día se estudian materiales sólidos conductores, semiconductores o aislantes y se pueden examinar directamente los materiales no conductores sin una preparación especial (recubrimiento conductor delgado), utilizando los SEM de bajo vacío que permiten caracterizar cualquier material.

El principio con el cual funciona el equipo es un haz de electrones que pasa a través de una columna al vacío, se enfoca por lentes electromagnéticos sobre la superficie del espécimen en sincronía con un haz proveniente de un tubo de rayos catódicos para formar la imagen que aparece en la pantalla, la cual representa la morfología de la muestra. Equipado con un detector con ventana de berilio se realiza el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales localizadas. El SEM ha sido aplicado a metales, cerámicos, polímeros, compósitos y materiales biológicos. Las superficies naturales de los materiales pueden ser estudiadas en sus características interiores expuestas por fracturas o seccionadas. Se han desarrollado instrumentos para llevar a cabo la observación de la muestra bajo una variedad de condiciones ambientales.

Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5600 LV.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las diferentes etapas que se plantean para la preparación y caracterización de las películas empleadas en este trabajo son las siguientes:

1. Preparación de superficie.
2. Preparación de los tratamientos de conversión.
3. Caracterización electroquímica.
4. Caracterización morfológica.
5. Caracterización mecánica.

PREPARACIÓN DEL PLACAS DE HOJALATA

Se empleó una placa de Hojalata la cual se seccionó en dimensiones de 20 x 20 x 1 mm. y 40 x 40 x 1 mm. Las cuales se lavaron con agua y detergente comercial, seguido de un enjuague con agua destilada para remover las posibles sales del agua potable que se hayan quedado sobre la superficie de la hojalata y por último se desengrasaron con acetona.

Para los tratamientos de conversión se activó la superficie mecánicamente debido a que esta no se mojaba, por lo que las placas se lijaron con papel de lija 1000 de manera uniforme y posteriormente se lavaron, de la misma manera que las mencionadas anteriormente y se limpiaron con acetona, para posteriormente aplicar los tratamientos de conversión química.

CROMATADO

Se utilizó el proceso conocido como Cronak sobre las placas de hojalata, para lo cual se sumergieron en una solución con una composición de 200 g/L $K_2Cr_2O_7$ y 5 mL/L H_2SO_4, aforada con agua destilada, a temperatura ambiente, por 30s, siendo este el tiempo reportado en la literatura consultada que ofrece mejores propiedades anticorrosivas para aceros galvanizados (Fe-Zn) y se empleo estas condiciones para la hojalata (Fe-Sn). Las placas se dejaron secar durante veinticuatro horas a temperatura ambiente, antes de realizar pruebas sobre estas.

FLUOROTITANATURA

Para determinar el tiempo óptimo de inmersión en la solución fluorotitanante se utilizaron dos concentraciones de ácido hexafluorotitánico (H_2TiF_6) 0.1M y 1.0M, a temperatura ambiente, midiendo el E_{corr} en el tiempo, utilizando para ello un potenciostato-galvanostato VIMAR, tomando lecturas cada segundo hasta 10 minutos.

Se aplicaron tratamientos con una concentración de 0.1M H_2TiF_6 a 10s, 1, 2, y 4 minutos de inmersión, y en 1.0M H_2TiF_6 a 1, 2 y 8 minutos de inmersión, en ambos casos variando tanto la temperatura del baño (20°C y 30°C), como la temperatura de secado (temperatura ambiente y 55s a 120°C).

PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Para la caracterización electroquímica se empleó un arreglo de celda de tres electrodos como se muestra en la figura 13, usando como electrodo de referencia el de calomel saturado (ESC) [$Hg/Hg_2Cl_2,Cl^-$], un contraelectrodo de carbón grafito y como electrodo de trabajo las placas de hojalata de 20x20x10 mm. con y sin tratamiento de conversión. Las pruebas fueron realizadas por triplicado.

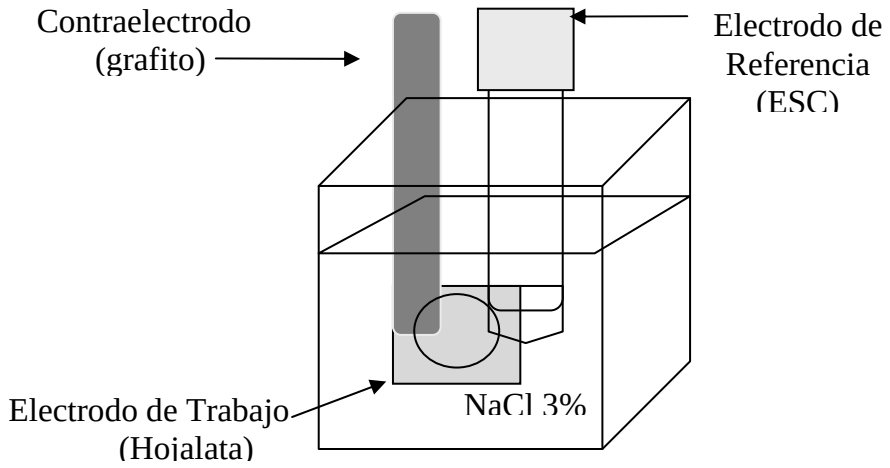


Figura 13.- Esquema de la celda electroquímica empleada.

MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN (E_{CORR})

Estas pruebas se realizaron en un potenciostato-galvanostato Gill acoplado a una computadora, tomando lecturas cada segundo, durante 1 hora, empleando el arreglo de celda electroquímica previamente mencionado. El potencial de las probetas fue medido en soluciones de NaCl al 3% wt, CH_3COOH pH=4 y NaCl 3% wt. + CH_3COOH pH=4.

CURVAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)

Las curvas de resistencia a la polarización (Rp) fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM G 59-97, en un potenciostato-galvanostato Gill AC acoplado a una computadora, empleando soluciones de NaCl al 3% wt, CH_3COOH pH=4 y NaCl 3% wt. + CH_3COOH pH=4, a temperatura ambiente, aplicando una polarización de ± 20 mV, a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, para determinar tanto la resistencia a la corrosión de los tratamientos de conversión química, como la resistencia del sustrato, cada 15 minutos durante 90 minutos. El valor de Rp fue calculado de la siguiente manera:

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} * Área = \Omega * cm^2$$

PRUEBAS DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) fueron realizadas utilizando un potenciostato- galvanostato Gill AC acoplado a una computadora, a tiempos de 0, 45 y 90 minutos, una vez estabilizado el potencial, utilizando soluciones de NaCl al 3% wt, CH_3COOH pH=4 y NaCl 3% wt. + CH_3COOH pH=4, para las pruebas se aplicó una barrido de frecuencia de 10,000 a 0.01 Hz (sólo se presentan resultados hasta la frecuencia de 0.1 Hz debido a la alta dispersión obtenida en los datos), con una amplitud de señal de 10 mV y obteniendo 10 puntos por década de frecuencia a temperatura ambiente, utilizando un arreglo de celda de tres electrodos como el mencionado anteriormente.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

La caracterización morfológica y topográfica de las diferentes películas delgadas se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM 5600 LV) mostrado en la figura 12. La caracterización se llevó a cabo antes de someter la muestra a la caracterización electroquímica para observar el estado inicial del tratamiento de conversión. Todos los tratamientos fueron observados bajo las mismas condiciones.

El microscopio utiliza un filamento de tungsteno como fuente de iluminación, el cual proporciona una resolución espacial del orden de 5 nm. La aceleración de electrones utilizada para la generación de imágenes fue de 20 kV.

Las muestras fueron colocadas sobre cilindros de latón y adheridas con cinta de carbón, para favorecer una conductividad eléctrica y evitar el exceso de carga producido por el bombardeo de los electrones. Se obtuvieron imágenes a partir de electrones retrodispersados.

El microscopio JEOL está provisto de un detector de Rayos-X, marca Noran enfriado con nitrógeno líquido, con un sistema de análisis elemental que permitió identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras bajo estudio.

ENSAYO DE ADHERENCIA

Después de aplicarles el tratamiento de conversión química, las placas de 40 x 40 x 10 mm se pintaron con barniz de poliuretano trasparente *Polyform* de la serie 1100, utilizando un dosificador BYK Gardner serie AG-300, aplicando un espesor de película húmeda de 100 micras, obteniendo un espesor de película seca de 35-50 micras después de 48 horas de secado a temperatura ambiente. Este espesor se determinó con un medidor de espesores marca ELCOMETER modelo 345.

Se determinó la fuerza de adherencia entre el recubrimiento orgánico y el sustrato (placas de hojalata) que pudieran proporcionar los tratamientos de conversión química, para lo cual se realizaron, por triplicado, ensayos de adherencia mecánica, utilizando el método Pull-off de acuerdo con la norma ASTM D4541-85 con un equipo Elcometer 106.

Con esta prueba se evalúa la resistencia de un recubrimiento a ser desprendido del sustrato, determinando la fuerza máxima que alcanza antes de separarse del substrato. En primer lugar, se seleccionó un área plana, a la cual se le realizó un tratamiento de limpieza, y se colocó en la "dolly" (que es una sección metálica de área conocida) que será la que se adhiera a la superficie pintada por medio de un adhesivo instantáneo marca TOP. Se dejó secar por un periodo de 24 horas en el laboratorio a temperatura ambiente, después de dejar secar el adhesivo, se corta el área delimitada por la "dolly" y se coloca el medidor de adherencia, la fuerza se aplica en forma vertical, a una velocidad no mayor a $1N/mm^2$ (MPa) ó 150 lb/in^2, el tiempo de la prueba no deberá de exceder de los 100 segundos.

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

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hojalata

Se caracterizó el material base (hojalata) para determinar la continuidad y composición química de la misma, con la finalidad de posteriormente poder comparar los tratamientos superficiales aplicados, empleando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y el análisis químico (EDS), con el cual se puede determinar principalmente el contenido de estaño y hierro sobre la superficie metálica. En la figura 14, se puede observar una capa de estaño no homogénea, en forma de láminas paralelas.

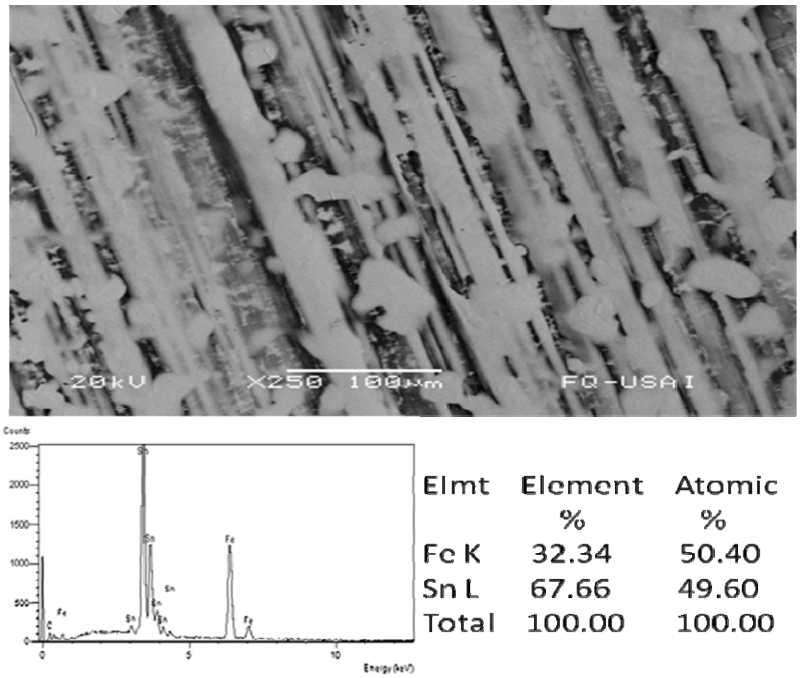


Figura 14. Hojalata observada en el SEM.

El espesor del recubrimiento de estaño fue observado y estimado utilizando el microscopio óptico, la muestra se colocó transversalmente y con el propio software del equipo se estimó el espesor. En la figura 15 se aprecia que el espesor de la película de estaño no es uniforme sobre la placa de hierro, ya que en la imagen A se obtuvo un espesor promedio de 104.91µm, mientras que en la imagen B se tiene un espesor promedio de 57.14µm, asimismo, hay zonas en las cuales no se aprecia estaño sobre el hierro base, facilitando la posibilidad de ataques localizados en estos sitios más vulnerables.

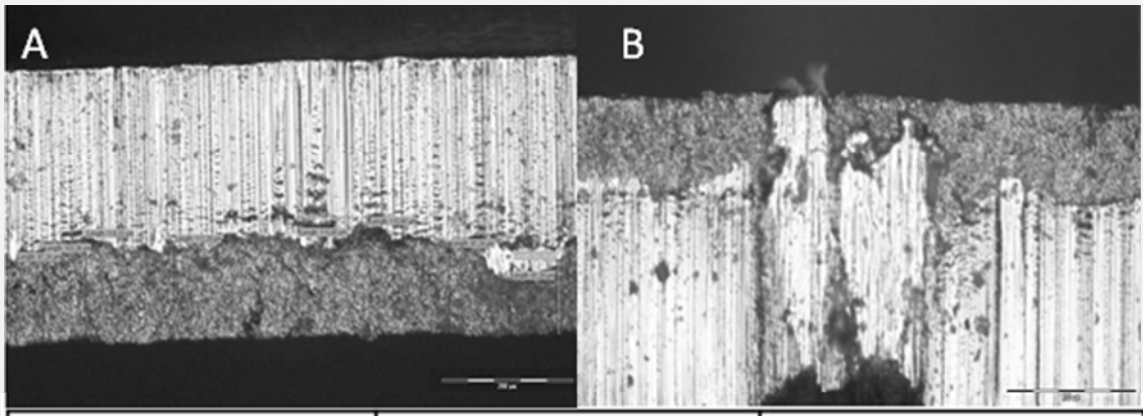


Imagen	Espesor (µm)	Desv. Estándar (µm)
A	104.91	17.39
B	57.14	8.99

Figura 15. Corte trasversal de la hojalata

Una vez analizado el espesor y la composición química de la hojalata, se determinó el comportamiento electroquímico en tres distintos medios, que se muestran en la Tabla 1, los cuales se seleccionaron debido a que estos medios pueden presentarse en alimentos que son contenidos en envases de hojalata.

Medio	***pH***
NaCl 3%wt.	6.66
Acido acético	4.04
NaCl 3%wt.+Ac. Acético pH=4 (*mezcla*)	4.17

Tabla 1. pH de las soluciones empleadas para evaluar la hojalata y los tratamientos de conversión química.

Para determinar el comportamiento electroquímico de la hojalata y el tiempo en el cual el material alcanza el estado estacionario en los distintos electrolitos de trabajo, se realizó la medición del potencial a circuito abierto (OCP) en función del tiempo, por espacio de una hora, tomando la lectura del potencial cada segundo, como se muestra en la figura 16. El comportamiento del E_{corr} de la hojalata en NaCl 3%wt. varía desde -460 mV hasta -537mV; en los primeros 20 minutos se presentan los mayores cambios de potencial, esta súbita variación puede deberse a que los iones Cl^- reaccionan formando corrosión localizada en zonas donde no hay película de estaño que cubra al hierro. En el caso de la hojalata evaluada en ácido acético y en la *mezcla* (NaCl 3%wt.+Ac. Acético pH=4) el E_{corr} es de -550mV y de -570mV respectivamente, estos potenciales se estabilizan alrededor de los 7 minutos, presentándose en ambos un comportamiento similar, lo cual puede ser indicador de que el ácido acético es el medio que controla el comportamiento del E_{corr} en ambos

medios. Esta rápida estabilización del potencial con respecto a la hojalata evaluada en NaCl, se puede explicar a la posible formación de compuestos complejos con los iones estaño como se reporta en la literatura. [12, 33]

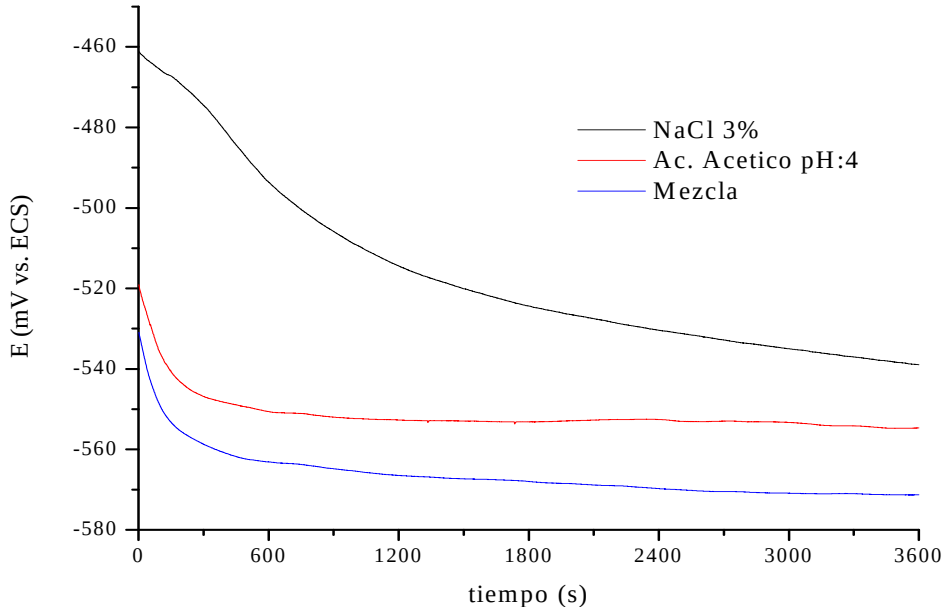


Figura 16. E_{corr} en función del tiempo de la hojalata en los tres electrolitos de trabajo

Posterior a la determinación del comportamiento del E_{corr} se realizaron las pruebas de resistencia a la polarización (Rp), después de diez minutos de estar en contacto el metal con el electrolito de trabajo, para tener puntos de comparación y superar los súbitos cambios de potencial.

En la figura 17 se muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización (Rp) para la hojalata evaluada en los tres electrolitos de trabajo. Se aprecia una tendencia similar en los tres medios, incrementándose la resistencia en los primeros minutos y luego manteniéndose constante, siendo el medio más agresivo la combinación de NaCl 3%wt.+Ac. Acético pH=4 (*mezcla*) presentando resistencias a la polarización (Rp) en el intervalo de 7000 a 12000 Ω*cm^2, el ácido acético presenta Rp entre 19000 a 22000 Ω*cm^2, mientras que la hojalata en NaCl 3% wt. varía alrededor de los 16000 Ω*cm^2. En los tres sistemas a tiempo 0 min. el valor de Rp es menor, posiblemente debido a que el material reacciona con los electrolitos formando productos de corrosión y después de este tiempo se estabiliza con el medio circundante.

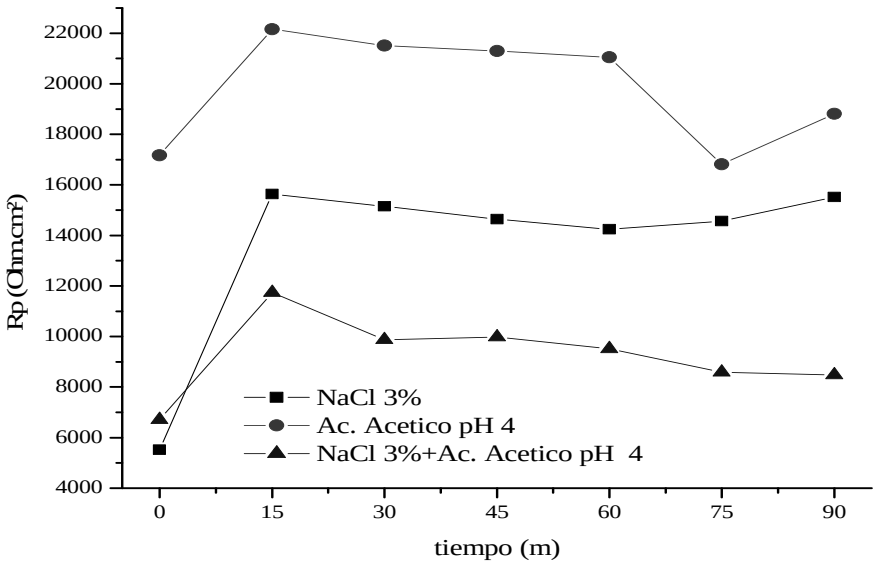


Figura 17. Evaluación de la hojalata mediante Rp en función del tiempo.

Los valores de Rp de la hojalata en ácido acético son los mayores, lo cual significa que la velocidad de corrosión es baja, debido a que, en la mayoría de los casos, el potencial de reducción del estaño es más positivo al del hierro pero en presencia de ácidos orgánicos como el ácido acético el potencial del estaño se vuelve más negativo con respecto al del hierro, lo cual justifica estos valores. En cambio, al evaluar la hojalata en la *mezcla* que también contiene ácido acético la velocidad de corrosión aumenta, debido a la presencia de iones Cl^- que en conjunto con la acidez del medio favorece la formación de pilas galvánicas, por lo que el mecanismo que controla el proceso de corrosión puede ser la formación de picaduras.

Para corroborar los resultados obtenidos por resistencia a la polarización, se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), una vez que se dejó estabilizar el sistema 10 min., al igual que en la prueba de Rp, con un barrido de 10000Hz a 0.1Hz y una amplitud de 10 mV; en los tres electrolitos se evaluó la hojalata a tiempos de 0 min., 45min. y 90 min.. El resultado de estas pruebas se reportan como diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase. Las figuras 18 a la 20 muestran los diagramas de EIS en donde se aprecia la presencia de solo una constante de tiempo, esto observando los gráficos de bode (ángulo de fase). Al realizar el análisis de los gráficos de impedancia mediante el software de Zview y obtener los valores de Rp_z, se graficaron como se muestra en la figura 20, en donde se aprecia que dichos valores son de órdenes de magnitud similares.

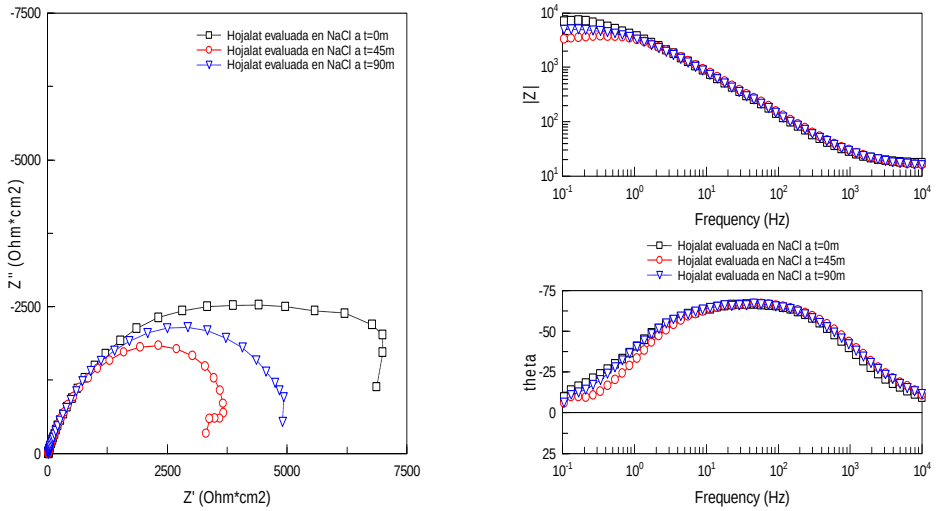


Figura 18. Diagrama de impedancia de la hojalata evaluada en NaCl 3% wt. en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

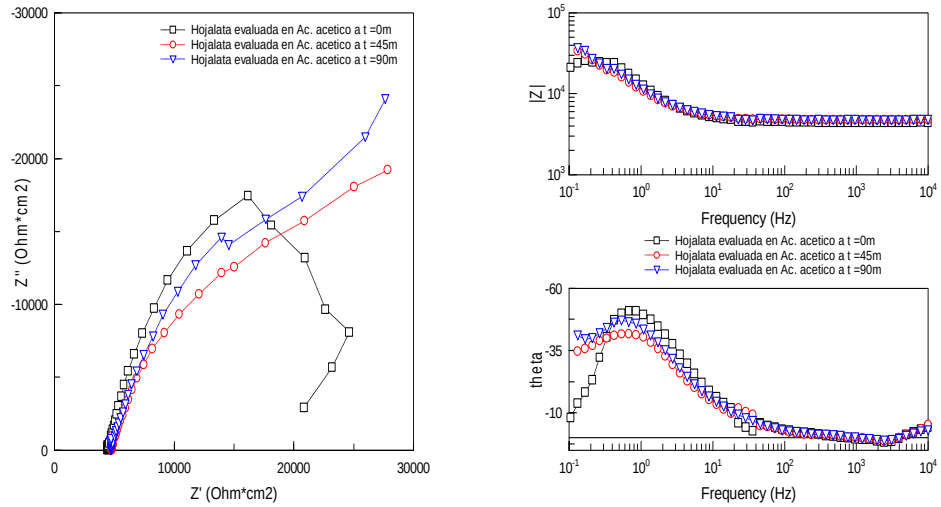


Figura 19. Diagrama de impedancia de la hojalata evaluada en ácido acético a pH:4. en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

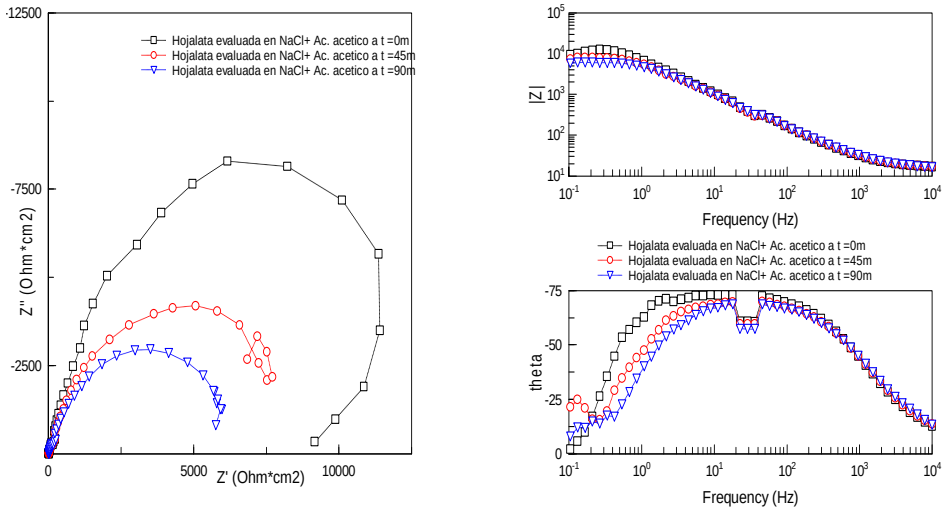


Figura 20. Diagrama de impedancia de la hojalata evaluada en NaCl 3% wt.+ácido acético a pH:4. en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

Los semicírculos de Nyquist presentan la tendencia a disminuir en función del tiempo, lo cual quiere decir que la rapidez de corrosión del material aumenta, sin embargo al realizar el análisis se observa que no en todos los casos sucede lo mismo.

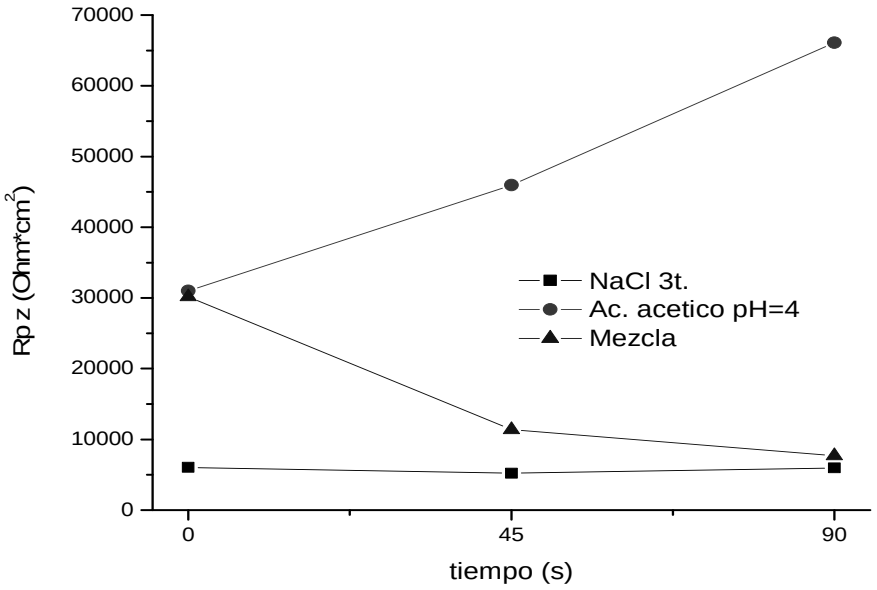
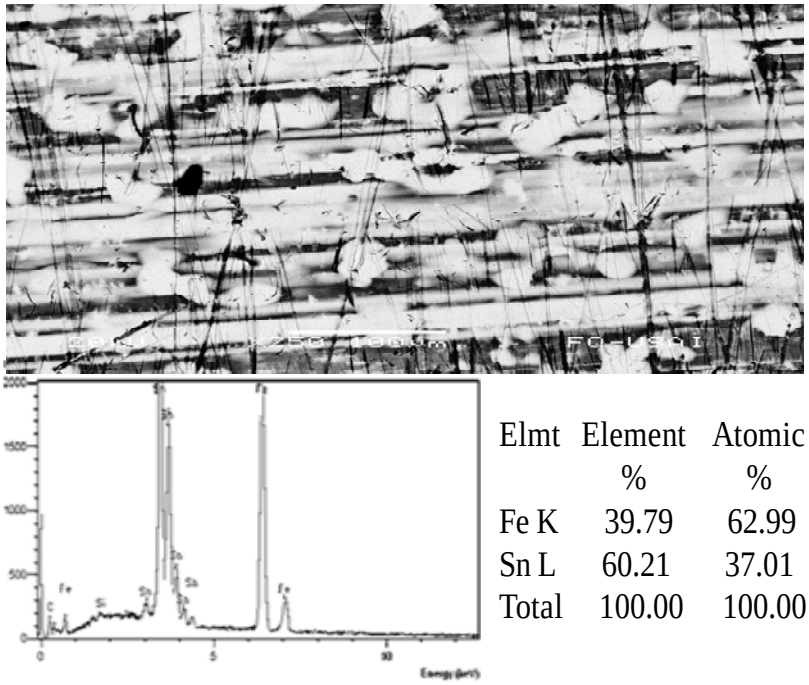


Figura 21. Rp_z obtenida de los diagramas de impedancia en función del tiempo

Al analizar los valores de Rp_z se aprecia que la hojalata en contacto con ácido acético presenta la mayor Rp_z lo cual corrobora el resultado que se obtuvo en la técnica de Rp, en donde el sistema hojalata - ácido acético presenta los valores de Rp mayores, sin embargo al examinar la hojalata evaluada en NaCl mediante impedancia se observa que presenta los menores valores de Rp_z lo cual indicaría que la presencia de los iones Cl^- rompe la película pasiva que pueda estar presente en la superficie de la hojalata, no obstante los valores de Rp_z obtenidos en la *mezcla* son mayores que los obtenidos en NaCl, pero presenta la tendencia a disminuir en función del tiempo, lo que corrobora que los iones Cl^- son los que controlan el mecanismo de corrosión en este sistema. Para discriminar los resultados obtenidos entre estas dos técnicas, hay que tener en cuenta la resistividad de los electrolitos obtenida mediante la técnica de EIS, ya que la resistencia del NaCl y la de la mezcla, en promedio es de los 15 $\Omega*cm^2$ lo cual muestra que las soluciones son conductoras, por otro parte la resistencia del ácido acético es del orden de 4700 $\Omega*cm^2$ con lo cual se puede señalar que los resultados obtenidos con EIS son más confiables, recordando que la técnica Rp sólo es aplicable cuando el electrolito es muy conductor.

Hojalata activada mecánicamente

Una vez caracterizada la hojalata se realizaron los tratamientos de conversión química, los cuales no presentaban adherencia a la superficie metálica, por lo cual se decidió activar la superficie empleando ácidos y bases. Sin embargo, no se apreció una mejoría en la adherencia de los tratamientos, por lo cual se decidió activarla mecánicamente, mediante el empleo de papel lija del número 1000, para no afectar el recubrimiento de estaño. El análisis superficial y químico de la hojalata activada se muestra en la figura 22, en la cual se observa que el contenido de estaño disminuye en comparación con el análisis realizado a la hojalata no activada, asimismo, se pueden apreciar las láminas de estaño horizontales y líneas trasversales que se deben a la activación mecánica.



Elmt	Element %	Atomic %
Fe K	39.79	62.99
Sn L	60.21	37.01
Total	100.00	100.00

Figura 22. Hojalata activada mecánicamente observada en el SEM.

Como los tratamientos de conversión química se realizaron sobre la hojalata activada mecánicamente, fue necesario evaluar las propiedades electroquímicas del material activado para compararlas con los resultados electroquímicos de los tratamientos superficiales.

La figura 23 muestra el comportamiento del potencial de corrosión en función del tiempo para la hojalata activada en los tres electrolitos de trabajo. Se puede apreciar que los valores obtenidos de potencial son más activos con respecto a los valores sin activación superficial del orden de -100mV (tabla 2). Estos resultados eran previsibles, ya que al activar la superficie se removieron los óxidos o productos de corrosión que no fueron removidos por el agua y jabón. Los valores más activos (más negativos) se obtuvieron al evaluar la hojalata activada en ácido acético, mostrando pequeñas zonas de estabilidad seguidas de disminuciones de potencial, esto puede atribuirse a que la cantidad de estaño presente en la superficie metálica no es capaz de modificar el potencial y por lo tanto polarizar al hierro base, sin embargo en el medio donde se encuentran presentes tanto el ácido acético como los cloruros, el potencial se estabiliza a partir de los 15 minutos, posiblemente debido a la formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica que actúan como una barrera inhibidora entre el electrolito y la hojalata.

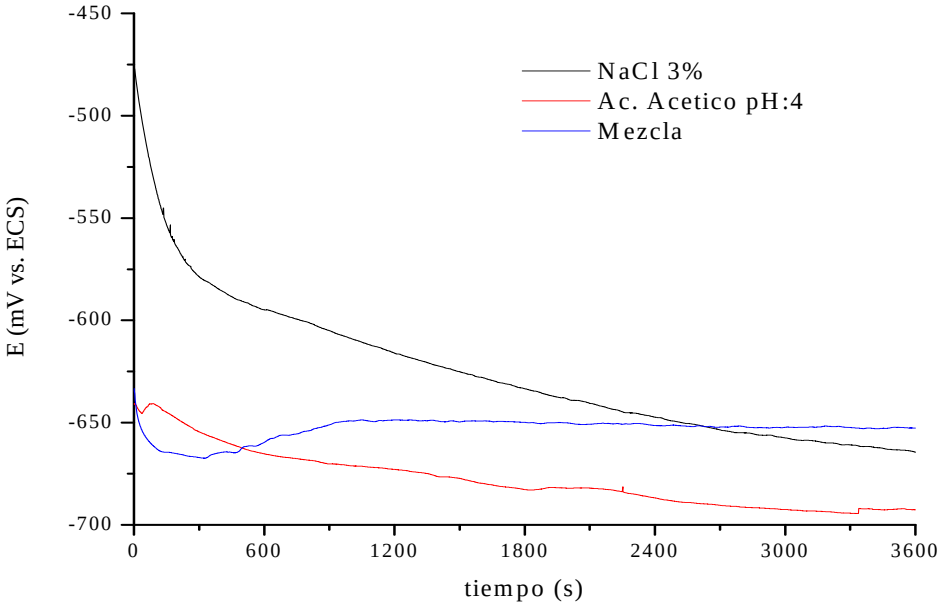


Figura 23. E vs. t en los distintos medios evaluados en la hojalata con activación mecánica.

La hojalata evaluada en NaCl 3% presenta la misma tendencia con y sin activación mecánica, con una zona inicial de cambio brusco de potencial seguido de un periodo de cambios más lentos de potencial y a partir de los 45 minutos disminuye por debajo del potencial del sistema hojalata - *mezcla*.

Medio	E_{corr}(mV) vs. ECS en hojalata	E_{corr}(mV) vs. ECS en hojalata activada
NaCl 3% wt.	-520	-650
Acido acético pH= 4.	-550	-675
NaCl 3%wt.+Ac. Acético pH=4 (*mezcla*)	-570	-650

Tabla 2. Comparación entre los valores de E_{corr} en estado estacionario, en los distintos electrolitos de trabajo.

Al activar la superficie metálica, la resistencia a la corrosión se abate en un orden de magnitud, como se observa en la figura 24. Los valores de la hojalata evaluada en NaCl varían de 500 a 1000 Ω*cm^2 siendo este sistema el que presenta la mayor velocidad de corrosión, por el contrario, al evaluar en ácido acético se obtiene una Rp de 5800 Ω*cm^2 y disminuye hasta un valor constante de 2000 Ω*cm^2 a los 30 minutos de estar expuesta la hojalata en este medio, probablemente debido a que este tiempo es el necesario para se formen los complejos de estaño y cambie la polaridad del hierro, reduciendo por lo tanto la rapidez de corrosión del hierro. [12,33]

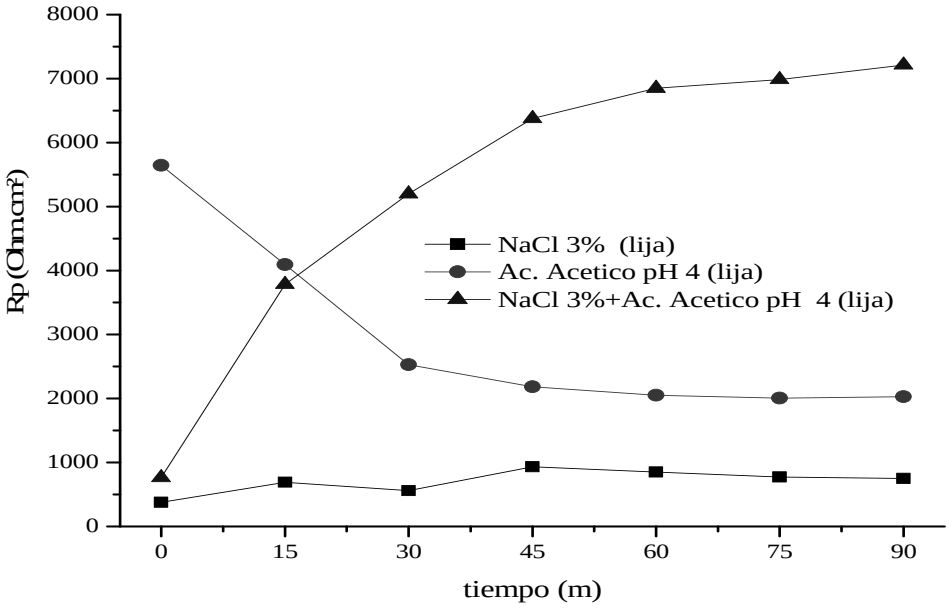
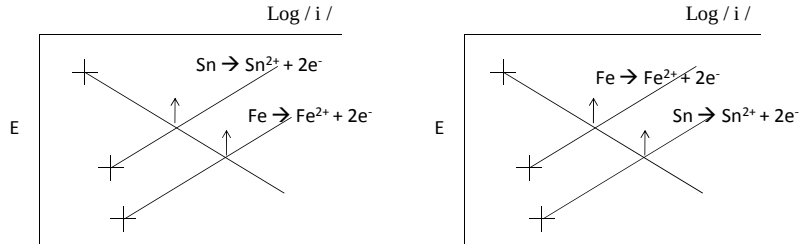


Figura 24. Evaluación de la hojalata mediante Rp vs. t con activación mecánica.

Al valorar la hojalata en la *mezcla*, la Rp aumenta con respecto al tiempo de valores de 1000 hasta 7000 Ω*cm^2. Este aumento de resistencia a la corrosión se puede deber a que en un inicio los productos de corrosión formados actuaron como barrera física o inhibidora, además, posiblemente entre los productos de corrosión se pueden encontrar iones de estaño

libres que interactúan con el ácido acético llevando el potencial del estaño hasta valores más activos que el del hierro, y de esta forma proteger el sustrato. En la figura 25 se muestran los diagramas de Evans, en los que se indica el cambio de polaridad del estaño y se realiza un cálculo teórico para determinar la concentración de iones Sn^{2+} necesaria para que ocurra dicho fenómeno, observando que está es muy pequeña.



Por ejemplo:

$E_{Fe^{2+}/Fe}$=-0.44 V (Si $|Fe^{2+}|$=1M) vs. ENH

Para que se produzca el cambio de polaridad el potencial del Sn^{2+}/Sn debe ser por lo menos -0.45 V. vs. ENH

Empleando la ecuación de Nerst para el equilibrio Sn^{2+}/Sn tenemos:

$E_{Sn^{2+}/Sn}$=-0.136 V + 0.059/2 log $|Sn^{2+}|$

Igualando el valor necesario para invertir la polaridad con la ecuación de Nerst se tiene:

$E_{Sn^{2+}/Sn}$=-0.136 V + 0.059/2 log $|Sn^{2+}|$ = -0.45 V vs. ENH

$|Sn^{2+}|$ = 10^((-0.45+-0.136)/0.0295)

$|Sn^{2+}| = 2.27*10^{-11}$ M

Por lo tanto para que se dé el cambio de polaridad la concentración de Sn^{2+} debe ser por lo menos de $2.27*10^{-11}$ M

Figura 25. Diagramas de E-log/i/, donde se esquematiza el cambio de polaridad de la hojalata.

Observando los diagramas de impedancia (fig. 26-28) sólo presentan un semicírculo visible tanto en los diagramas de Nyquist, así como una constante de tiempo en el diagrama del ángulo de fase. En el sistema evaluado en NaCl 3% a tiempo 0 min., se presenta comportamiento inductivo en el intervalo de 1 a 0.1 Hz, lo cual puede abatir la resistencia a la corrosión; y a lo largo del tiempo la resistencia aumenta como se había visto en la técnica de Rp.

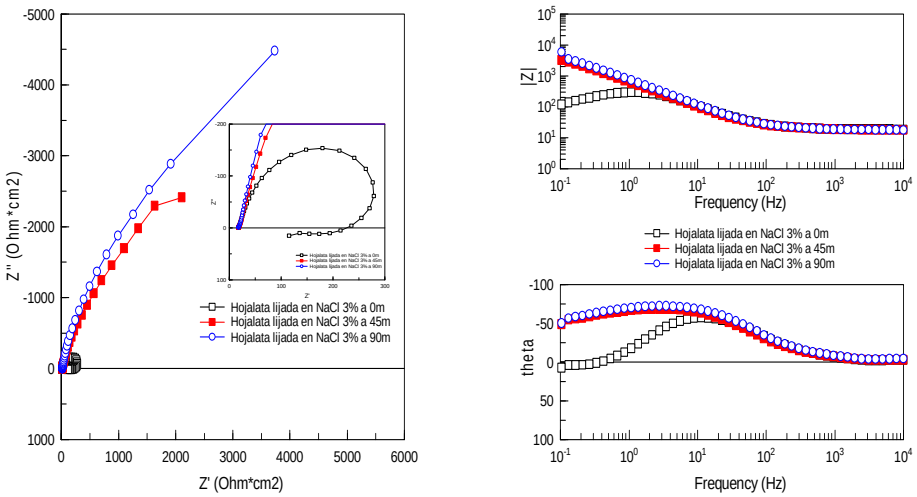


Figura 26. Diagrama de impedancia de la hojalata (activada) evaluada en NaCl 3% wt. en función del tiempo, 0 min. (negro), 45 min. (rojo) y 90 min. (azul).

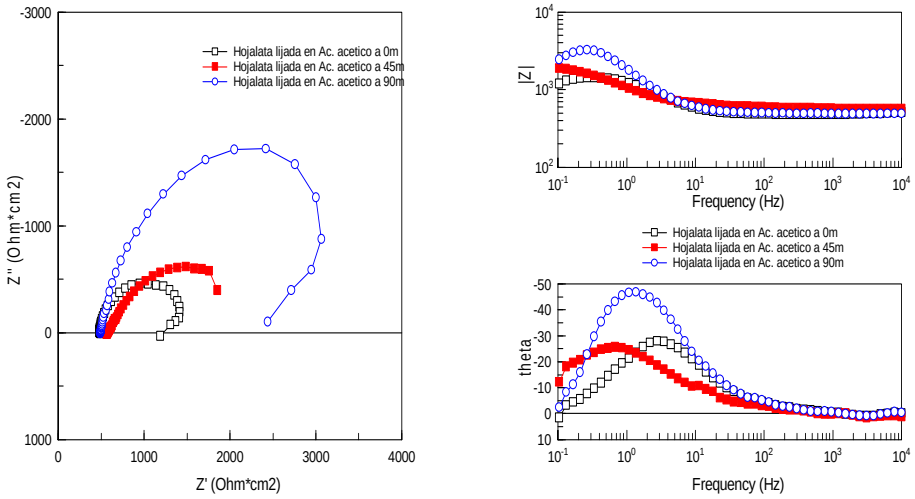


Figura 27. Diagrama de impedancia de la hojalata (activada) evaluada en ácido acético a pH:4. en función del tiempo, 0 min. (negro), 45 min. (rojo) y 90 min. (azul).

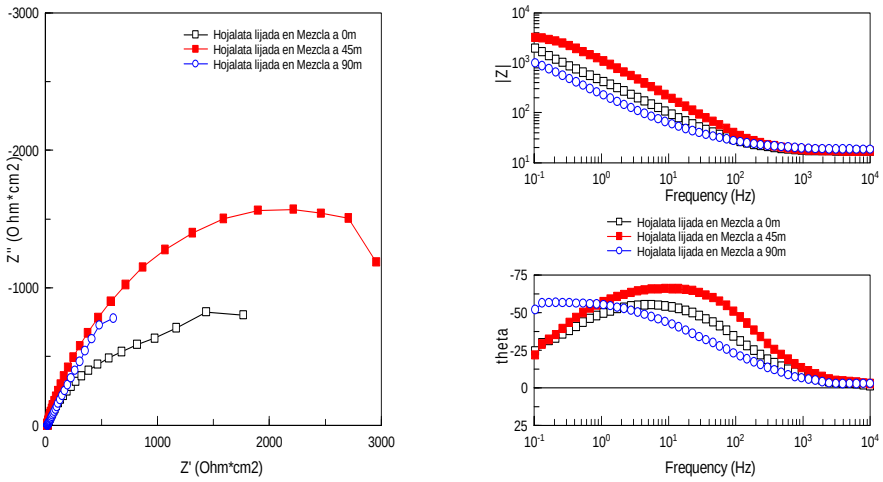


Figura 28. Diagrama de impedancia de la hojalata evaluada en NaCl 3% wt.+ácido acético a pH:4. en función del tiempo, 0 min. (negro), 45 min. (rojo) y 90min. (azul).

En general la Rp_z aumenta en función del tiempo en todos los diagramas de impedancia, independientemente del electrolito en el cual se evaluó. En la figura 29 se muestran los valores obtenidos empleando el software de Zview, realizando una simulación en un circuito de Randles. Al realizar el análisis de la simulación se aprecia que todos los sistemas presentan la misma tendencia a aumentar su resistencia a lo largo del tiempo, al realizar el análisis del sistema hojalata-NaCl a tiempo 0 se observa la presencia de una parte inductiva, por lo que el cálculo de la Rp_z se obtuvo evaluando solo la parte capacitiva; el medio menos agresivo fue la mezcla a tiempo 0m, y hacia el final de la prueba el medio más agresivo es el acido acético con una Rp_z de 4000 $\Omega*cm^2$.

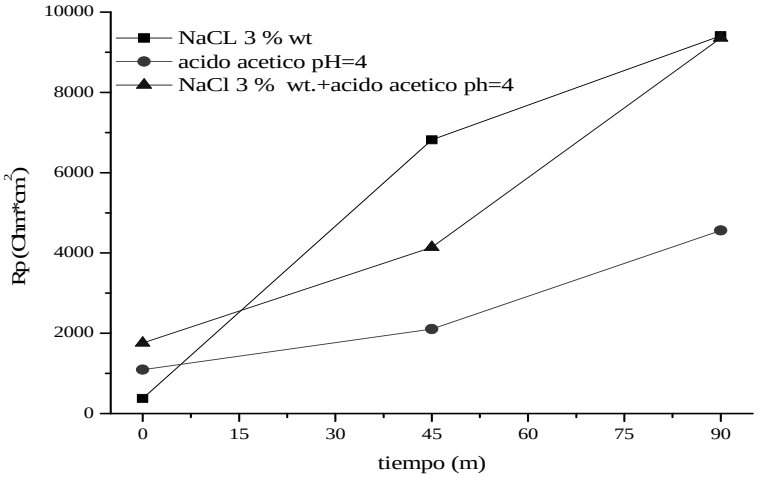
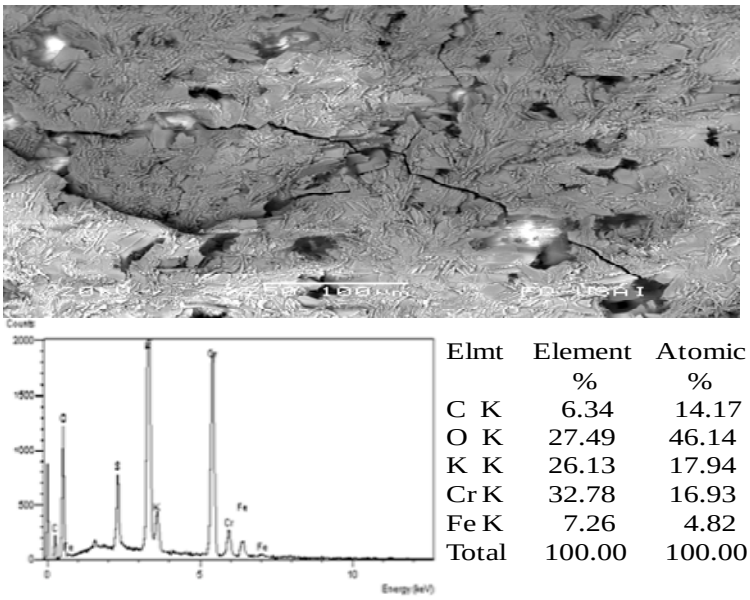


Figura 29. Rp_z en función del tiempo de la hojalata (activada) en los electrolitos de trabajo.

Los resultados obtenidos podrían ser extrapolables en caso de que la hojalata presente un defecto que remueva un fragmento del recubrimiento de estaño de la superficie, por ejemplo una ralladura.

Hojalata-cromatado

Una vez caracterizada la hojalata activada, se realizó el tratamiento de conversión química de "cromatado". Dicho tratamiento se aplicó para poder comparar el tratamiento de fluorotitanatura, que es el tratamiento propuesto en este trabajo para mejorar las propiedades anticorrosivas y de adherencia de la hojalata. El cromatado se eligió debido a que es el tratamiento de conversión química por excelencia utilizado en la industria[14,37]. El tiempo de inmersión de la hojalata en la solución cromatante (200g/L de $K_2Cr_2O_7$ + 5mL de H_2SO_4) fue de 30s ya que éste es el tiempo óptimo reportado en la literatura[36]. El análisis químico del tratamiento se realizó por medio del SEM. En la figura 30, se aprecia una película en la superficie de la hojalata, que por su composición química se determinó como la película de cromato resultante del tratamiento al que se le sometió. Dicha película no es totalmente continua, sino que presenta discontinuidades y un agrietamiento en la película, lo cual no es significativo debido a sus propiedades inhibidoras. Llama la atención que el porcentaje de Fe sea bajo en este análisis, pero esto evidencia que hay un buen cubrimiento de la superficie con cromato, preferentemente sobre el estaño.



Elmt	Element %	Atomic %
C K	6.34	14.17
O K	27.49	46.14
K K	26.13	17.94
Cr K	32.78	16.93
Fe K	7.26	4.82
Total	100.00	100.00

Figura 30. Tratamiento de conversión química (cromatado) observado en el SEM.

El comportamiento del E_{corr} en la hojalata sin tratamiento de conversión química en comparación al observado en el sistema hojalata-cromatado, se contraponen, pues mientras que en el primero el electrodo evaluado en la solución de NaCl tarda en estabilizarse (hojalata activada), en el segundo tratamiento, el E_{corr} se estabiliza a partir de 15m. Este comportamiento puede atribuirse a las propiedades inhibidoras del Cr VI presente en el tratamiento superficial.

En la figura 31 se muestra este comportamiento del E_{corr} en los tres electrolitos de trabajo, se puede apreciar que los potenciales son más nobles que los potenciales de la hojalata activada en los mismos medios, por lo menos en 50 mV. Esto sugiere que el tratamiento de conversión química ofrece una protección a la hojalata. Una vez estabilizado, el potencial más noble se obtiene al evaluar en NaCl con valores de entre -540mV a -550mV. Al evaluar el sistema en la *mezcla* se tiene el potencial más activo de los tres electrolitos de trabajo, con potenciales del orden de -645mV que muestran la tendencia a aumentar de forma gradual.

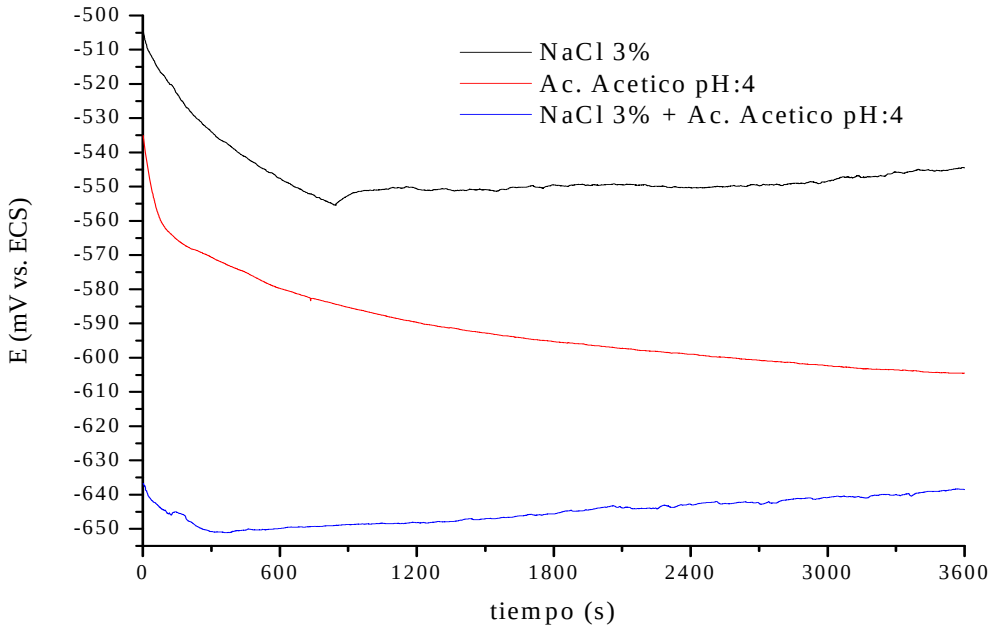


Figura 31. E_{corr} en los distintos medios evaluados con el tratamiento de conversión química de cromatado.

En la figura 32 se muestran los valores obtenidos al emplear la técnica de Rp en el sistema hojalata-cromatado. Los valores obtenidos al evaluar en NaCl y en la *mezcla* son del mismo orden de magnitud y van de 1000 a 3000 $\Omega*cm^2$, esto puede deberse a que la película no

cubre totalmente la superficie de la hojalata, presentando zonas expuestas al electrolito, donde las propiedades inhibidoras de los cromatos no protegen el sustrato base, formando micropilas. Los valores en ácido acético se encuentran alrededor de los 5000 Ω*cm^2, lo cual puede indicar que además del beneficio que proporciona el tratamiento de conversión, hay interacción entre el estaño y el electrolito, formando iones complejos de estaño en las zonas donde no existe película de cromo. Estos dos factores favorecen la protección del sustrato, disminuyendo la velocidad de corrosión.

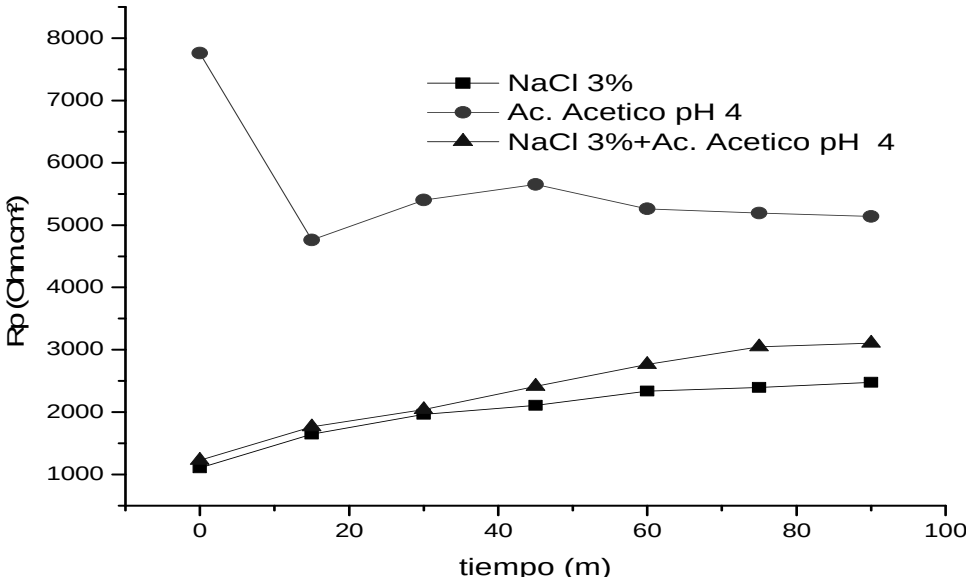


Figura 32. Evaluación de la hojalata- cromatado mediante Rp vs. t.

Al analizar los diagramas de Nyquist (figura 33 a la 35) se aprecia que la impedancia aumenta en función del tiempo en los distintos medios de trabajo, esto se ve reflejado en un aumento en la resistencia a la corrosión de cada uno de los sistemas. En general, se puede observar la presencia de un semicírculo que es atribuible a la película formada sobre la hojalata. Solo al evaluar en NaCl y en la *mezcla* a tiempo cero, se observa la presencia de 2 pendientes en el diagrama del módulo de impedancia vs. frecuencia, lo cual indica la presencia de dos constantes de tiempo (RC) que estarían relacionadas con la película de conversión y con el sustrato.

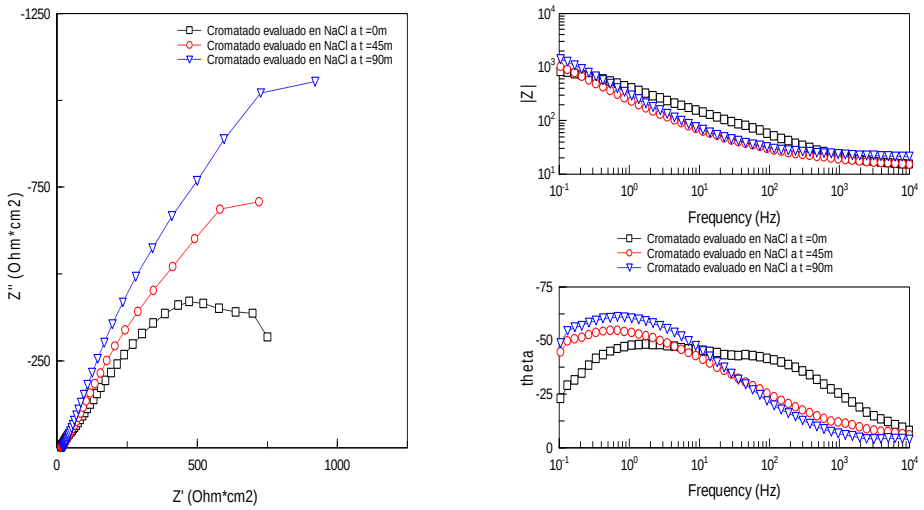


Figura 33. Diagrama de impedancia del sistema hojalata (activada)-Cromatado evaluada en NaCl 3% wt. en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

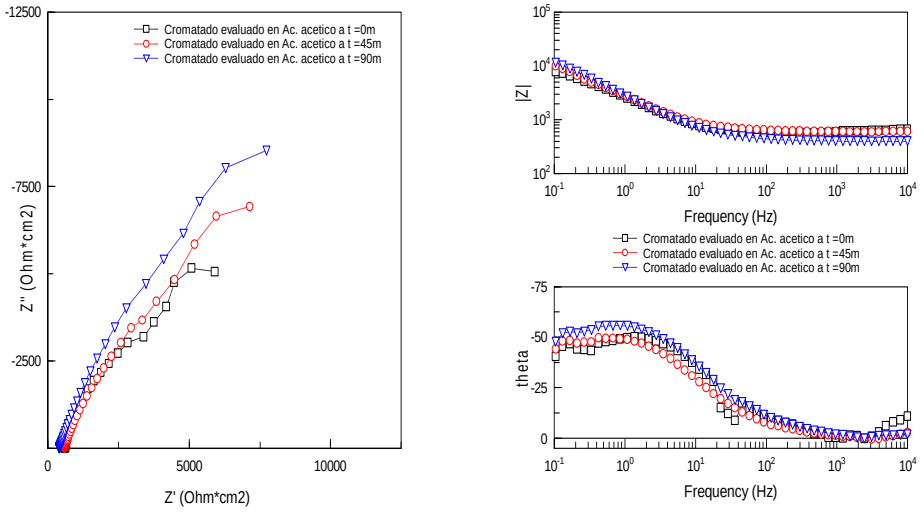


Figura 34. Diagrama de impedancia del sistema hojalata (activada)-Cromatado evaluada en ácido acético pH=4 en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

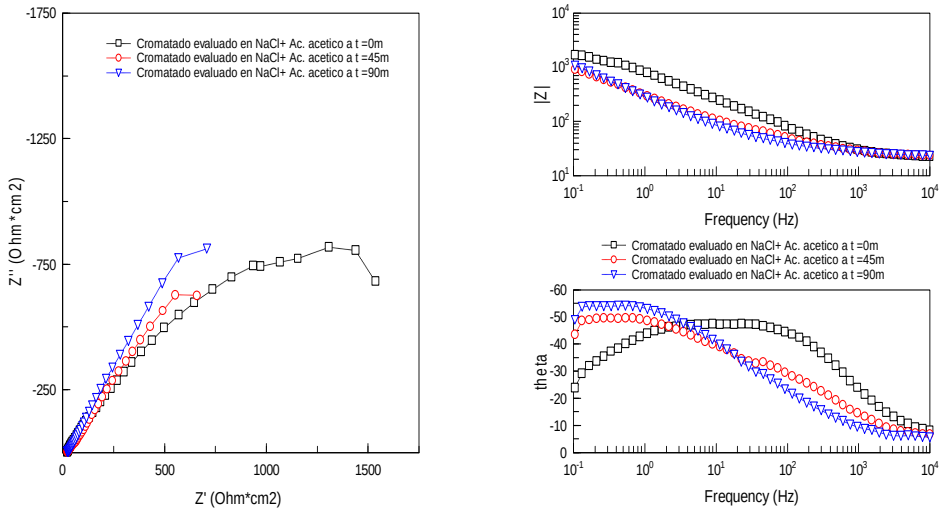


Figura 35. Diagrama de impedancia del sistema hojalata (activada)-Cromatado evaluada en NaCl 3% wt.+ácido acético pH=4 en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

La figura 36 representa la resistencia a la polarización obtenida de la simulación en Zview de los diagramas de Nyquist (en el que se supuso un circuito de Randles). En este análisis se observa la misma tendencia que con la técnica de Rp, donde las Rp_z de los sistemas evaluados en NaCl y *mezcla* presentan la menor resistencia a corroerse; sin embargo, la respuesta obtenida es de mayor magnitud que la obtenida mediante la técnica de corriente continua en todos los electrolitos, esto puede deberse a que al modelar únicamente se tomó en cuenta una constante de tiempo lo que conllevaría a la suma de la resistencia que ofrece el sustrato y la resistencia que brinda la película de conversión, en lugar de discriminar entre ambas.

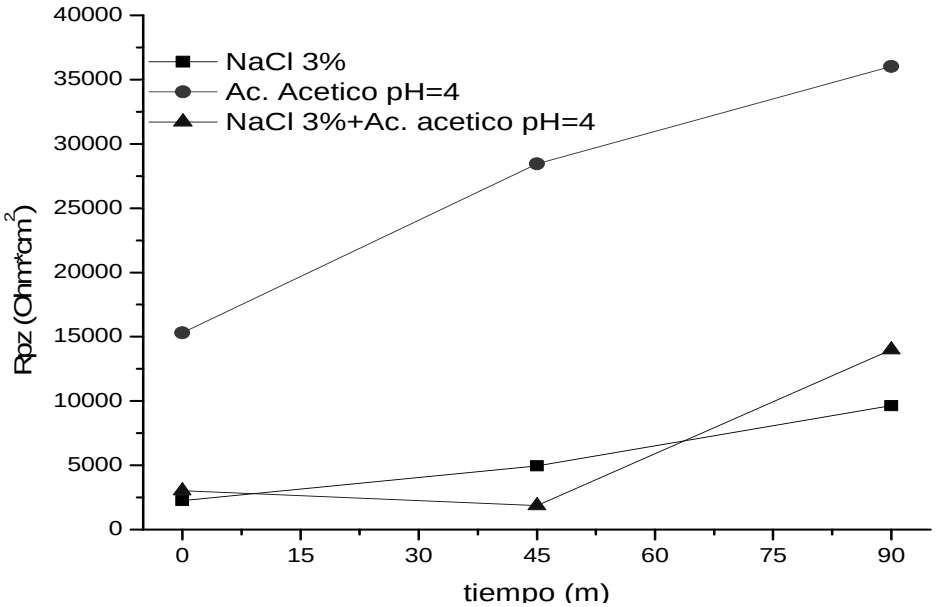


Figura 36. Rp_z en función del tiempo del sistema hojalata (activada)-cromatado en los electrolitos de trabajo.

Al comparar los valores de Rp_z (figura 37) entre la hojalata y el sistema hojalata-cromatado, se aprecia que en NaCl y *mezcla* los resultados son similares. Sin embargo, en ácido acético la resistencia a la corrosión en el sistema hojalata cromatado es mucho mayor, lo cual indica que, en general, el tratamiento de conversión proporciona una mayor protección a la hojalata. En NaCl a t=0 se observa que el tratamiento de cromatado brinda mayor resistencia a la corrosión en comparación al de la hojalata desnuda, sin embargo, hacia el final de la prueba los valores se igualan.

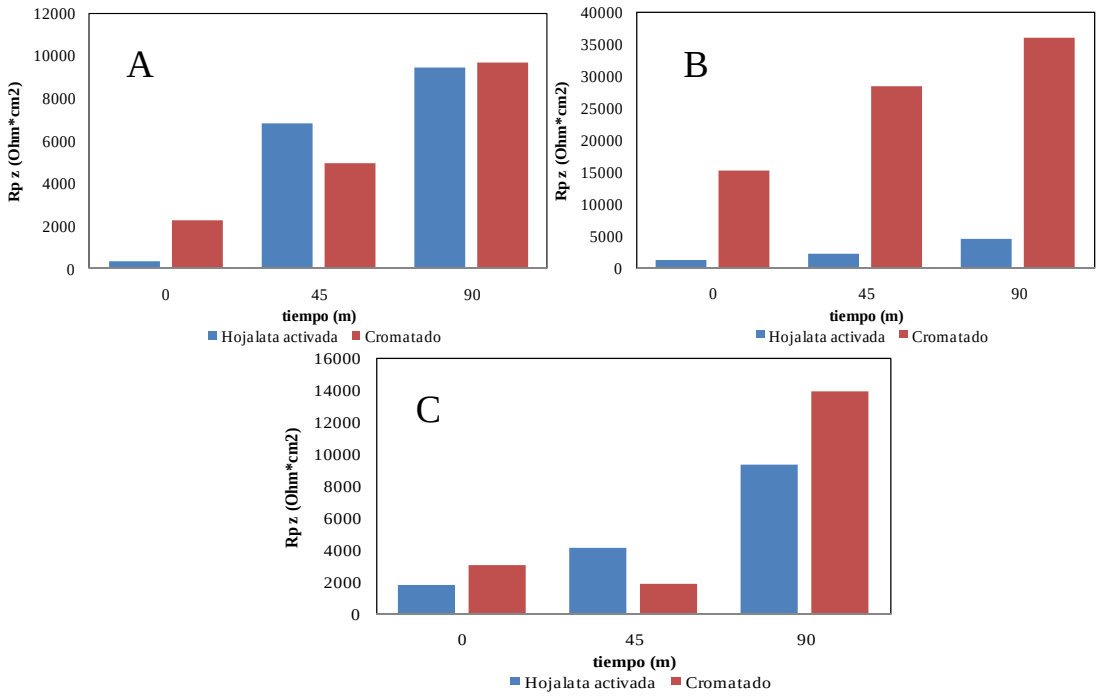


Figura 37. Comparación de la Rp_z de la hojalta activada con la del sistema Hojalata-Cromatado evaluado en NaCl 3%wt.(A), Ác. acético pH=4 (B) y NaCl 3%wt.+Ác. acético pH=4 (C)

Hojalata-fluorotitanatura (H_2TiF_6)

Como alternativa al tratamiento de cromatado, se aplicó el tratamiento de conversión química "fluorotitanatura". Para determinar el tiempo óptimo de inmersión de la hojalata en la solución fluorotitanante se midió el potencial de corrosión utilizando dos concentraciones 0.1M y 1M.

La figura 38 muestra los resultados del E_{corr} en función del tiempo de la hojalata (una vez activada mecánicamente), en donde se aprecia que en la concentración de 0.1 M de H_2TiF_6 el comportamiento varía alrededor de 10mV, durante los 10 minutos que duró la prueba, obteniéndose después de 4 minutos un potencial promedio de -500 mV, considerándose éste el tiempo óptimo de inmersión, en esta concentración.

Al sumergir la hojalata activada a una concentración 1M donde la presencia de especies activas es mayor, se observan dos mesetas de potencial, la primera con un potencial estable de -470 mV, aproximadamente durante los primeros 6 minutos, y la segunda con un potencial más noble de -370 mV a los 8 minutos de prueba. Estas mesetas pueden deberse a que una de las especies en la solución se oxida, favoreciendo la protección de la hojalata.

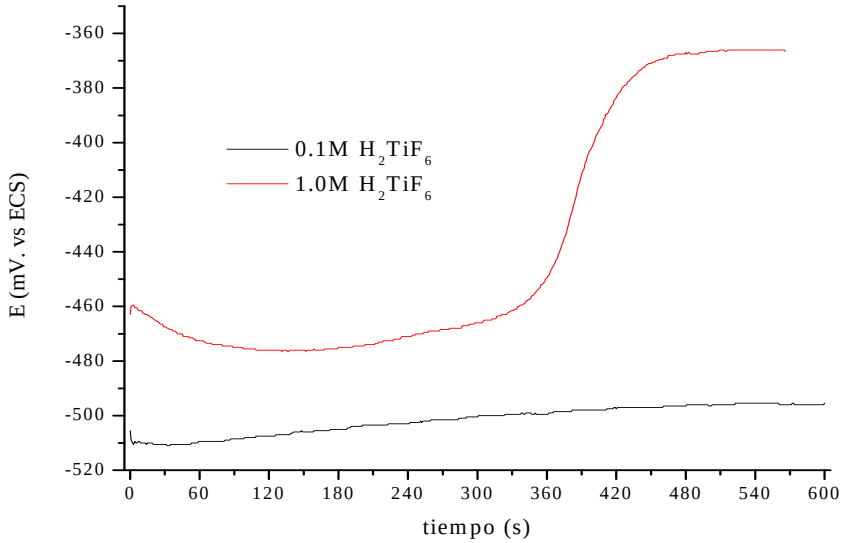


Figura 38. E_{corr} vs. tiempo para determinar el tiempo óptimo de inmersión en H_2TiF_6

Una vez determinados los tiempos óptimos de inmersión en el baño fluorotitanante para las dos concentraciones, los cuales fueron 4m en 0.1M H_2TiF_6 y 8m en 1M H_2TiF_6, se realizaron los tratamientos y se evaluaron en NaCl 3%wt., debido a que es el medio más

agresivo de los tres electrolitos de trabajo como se apreció al evaluarlo en la hojalata y en el cromatado, empleando la técnica de resistencia a la polarización Rp.

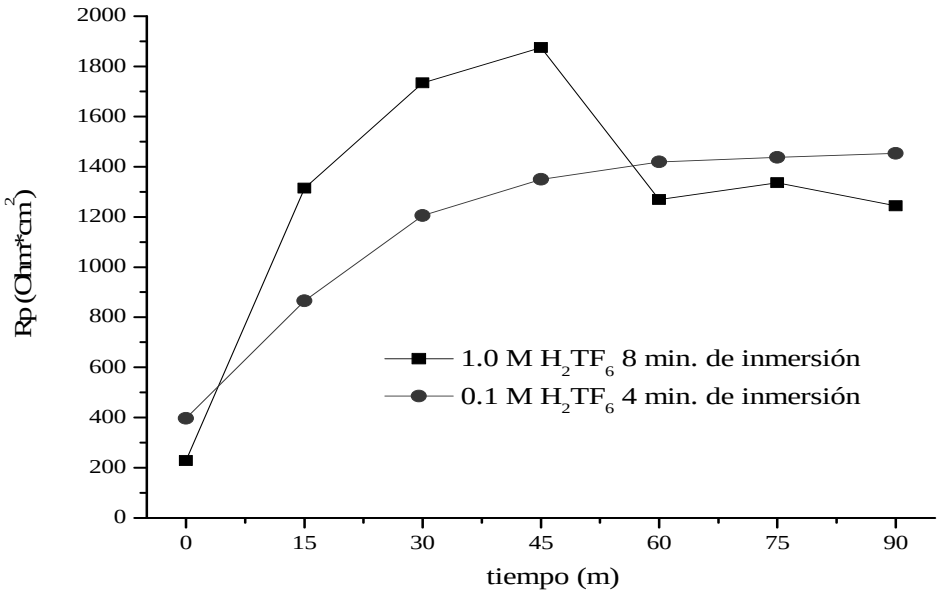


Figura 39. Rp de los tiempos óptimos de inmersión en H_2TiF_6 evaluados en NaCl 3% wt.

En la figura 39 se observa el comportamiento de la Rp en función del tiempo, mostrando una tendencia a incrementarse conforme pasa el tiempo; sin embargo, en el tratamiento de 8m de inmersión en la solución de 1M de H_2TiF_6, de los 45 a los 60 minutos hay una disminución de la Rp en 700 Ω*cm^2, posiblemente debido a la ruptura de la película de conversión. Los valores de Rp en los dos tratamientos varían entre 200 y 1900 Ω*cm^2, sin embargo, al analizar la totalidad de los datos no se aprecia una diferencia significativa entre los valores de Rp, lo cual indicaría que no existe una diferencia en la velocidad de corrosión al aumentar la concentración del tratamiento fluorotitanante.

Por otra parte en trabajos reportados en la literatura[17,18] y realizados en el Grupo de Corrosión (Tesis de Luis Antonio palomera, en revisión) sobre aluminio se menciona que al aumentar la velocidad de secado, una vez realizado el tratamiento de conversión, secando 55s dentro de un horno a 120°C la resistencia a la corrosión aumenta, por lo que se fluctuaron los tiempos de inmersión en las dos concentraciones y la velocidad de secado, tanto a temperatura ambiente como dentro del horno, para determinar si es necesario aplicar este tratamiento de secado después del tratamiento de conversión.

En la figura 40 se muestran los tratamientos de fluorotitanatura a distintas condiciones de concentración de H_2TiF_6 (0.1M y 1M), tiempo de inmersión (10s, 1m, 2m, 4m, 8m), temperatura del electrolito (temperatura ambiente o 30°C) y condiciones de secado de las muestras (temperatura ambiente o en el horno a 120°C); evaluados en NaCl 3%wt.

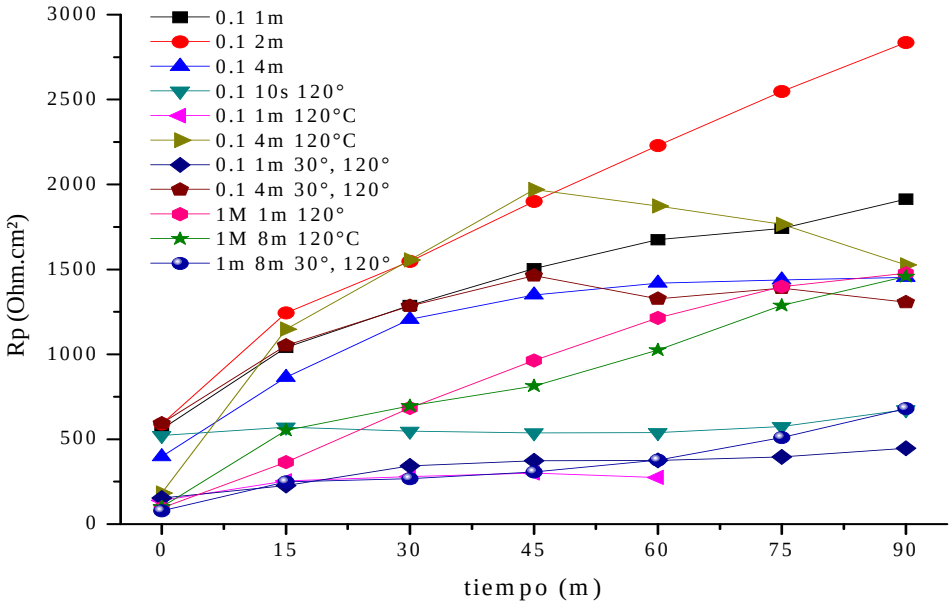


Figura 40. Rp vs. t en H_2TiF_6 a distintas condiciones de tratamiento.

Además de evaluar los recubrimientos mediante Rp, se realizaron pruebas de adherencia mediante *Pull Off*, pues como se había mencionado con anterioridad, además de mejorar la resistencia a la corrosión los tratamientos de conversión favorecen el aumento de la adherencia. Estos resultados se analizaran más adelante.

La modificación de las condiciones de inmersión y secado no manifiesta una mejoría de la resistencia a la corrosión y en algunos casos empeora esta propiedad, aún aumentando la concentración fluorotitanante. A partir de esta prueba, se puede aseverar que las condiciones óptimas para realizar el tratamiento de conversión sobre la hojalata son 2 min. de inmersión en una solución de 0.1M de H_2TiF_6 (a temperatura ambiente) y dejarlo secar 24h (a temperatura ambiente).

Una vez precisadas las condiciones del tratamiento de conversión, se determinó la evolución del E_{corr} en función del tiempo en los tres electrolitos de trabajo (fig. 41). En

estos resultados se puede apreciar que el potencial más noble se obtiene al evaluar el sistema hojalata-fluorotitanatura en ácido acético obteniéndose valores de -520 mV a -570 mV a los 40 m. Al evaluar el tratamiento en la solución *mezcla*, de los 0m a los 30m, se observa un comportamiento similar al obtenido en ácido acético pero con una diferencia de -20 mV, entre ambas, y a partir de los 40m una respuesta análoga a la obtenida en NaCl, esto se podría explicar por una competencia entre los iones presentes en la solución.

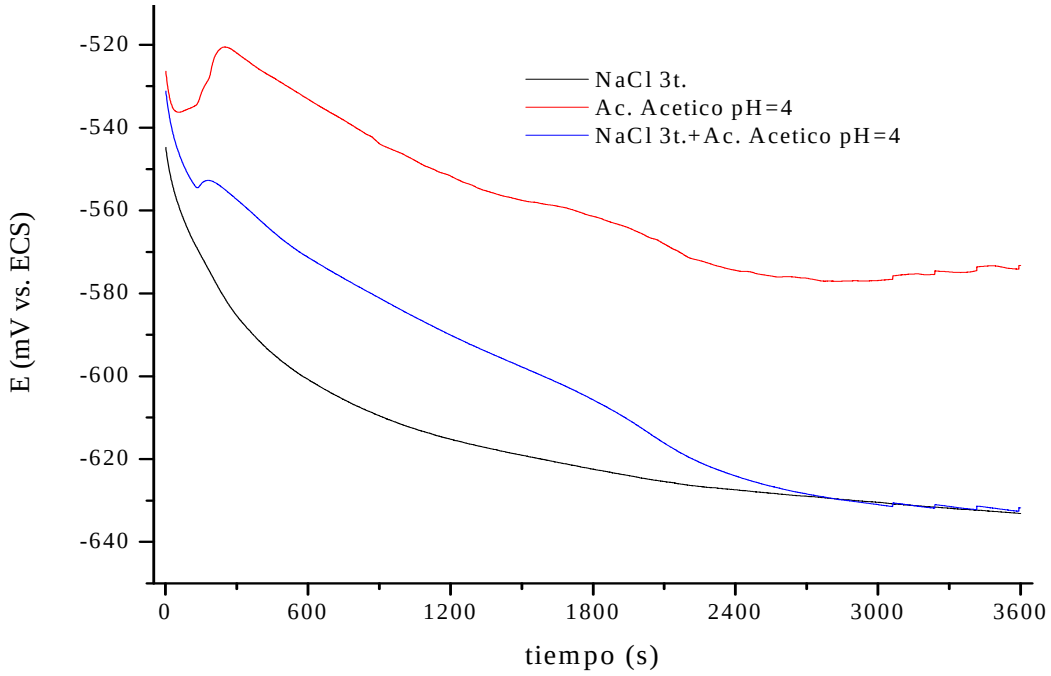


Figura 41. E_{corr} en el tiempo del sistema hojalata-H_2TiF_6 0.1M en los tres electrolitos de trabajo

La tabla 3 hace una comparación de los E_{corr} una vez estabilizados. Se aprecia que la hojalata no activada mecánicamente presenta valores de potencial más noble que aquellos en los cuales se activó la superficie, esto debido a que no se modificó la superficie, ya que la película pasiva que hubiera sobre el sustrato no es removida y no hay sitios activos que modifiquen el potencial. Sin embargo, al comparar la superficie activada con los tratamientos de conversión, existen valores más activos lo cual indica que la aplicación de estos tratamientos superficiales protegen a la hojalata una vez que se origine un defecto sobre ésta. El tratamiento de conversión que termodinámicamente (E_{corr}) presenta la menor tendencia a corroerse tanto en NaCl como en ácido acético es el cromatado, al evaluarse en la *mezcla* cualquier de los dos tratamientos resultaría efectivo.

Medio	E_{corr}(mV) vs. ECS en hojalata	E_{corr}(mV) vs. ECS en hojalata activada	E_{corr}(mV) vs. ECS sistema hojalata-cromatado	E_{corr}(mV) vs. ECS sistema hojalata-H_2TiF_6
NaCl 3% wt.	-530	-650	-550	-570
Acido acético pH= 4.	-550	-675	-600	-630
NaCl 3% wt.+Ac. Acético pH=4 (*mezcla*)	-570	-650	-640	-630

Tabla 3. Comparación de los E_{corr} en estado estacionario, para los distintos tratamientos, en los diferentes electrolitos de trabajo.

Al evaluar la Rp de los sistemas hojalata-fluorotitanatura en los electrolitos de trabajo (fig. 42) se confirma lo observado en la medición del potencial, en donde el electrodo en ácido acético presenta los mayores valores de Rp, de 13000 Ω*cm^2 a tiempo cero y disminuyen hasta 8500 Ω*cm^2. Estos valores son mayores que los obtenidos al evaluar el sistema en la solución de la *mezcla* y NaCl, donde se presentan valores que aumentan conforme pasa el tiempo de 500 a 1000 y 3000 Ω*cm^2, respectivamente, este incremento puede deberse a la formación de los productos de corrosión, que junto con el tratamiento de conversión funcionan como barrera física, que limita el contacto del electrolito con el sustrato.

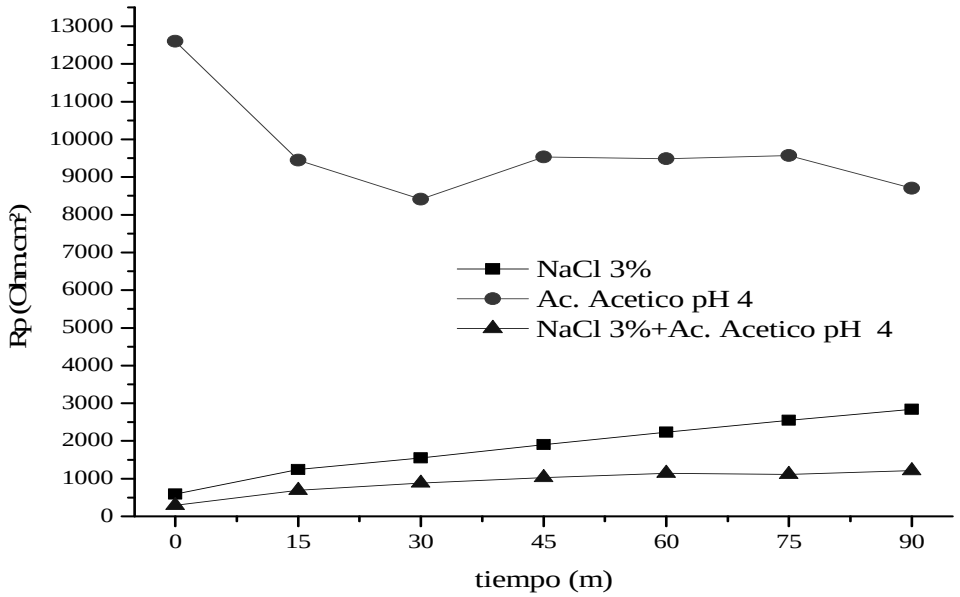


Figura 42. Rp vs. t del sistema Hojalata –fluorotitanatura en los tres electrolitos de trabajo.

En las figuras 43 a la 45 se puede observar un aumento de la capacitancia, conforme pasa el tiempo de exposición de las muestras en el electrolito de trabajo. En los diagramas de Nyquist se observa la presencia de un semicírculo que se debe a la película de conversión. Al evaluar las placas en ácido acético, el diagrama de impedancia presenta una modificación en la resistencia del electrolito, que disminuye en función del tiempo, esto puede deberse a que hay un aumento en la conductividad debido a una probable disolución de la película de conversión o a los productos de corrosión formados.

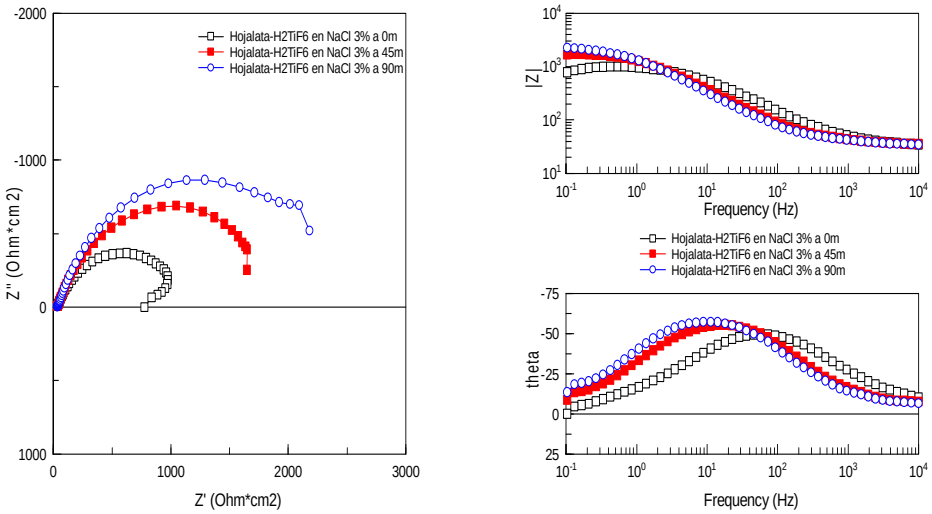


Figura 43. Diagrama de impedancia del sistema hojalata (activada)-H_2TiF_6 evaluada en NaCl 3% wt. en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

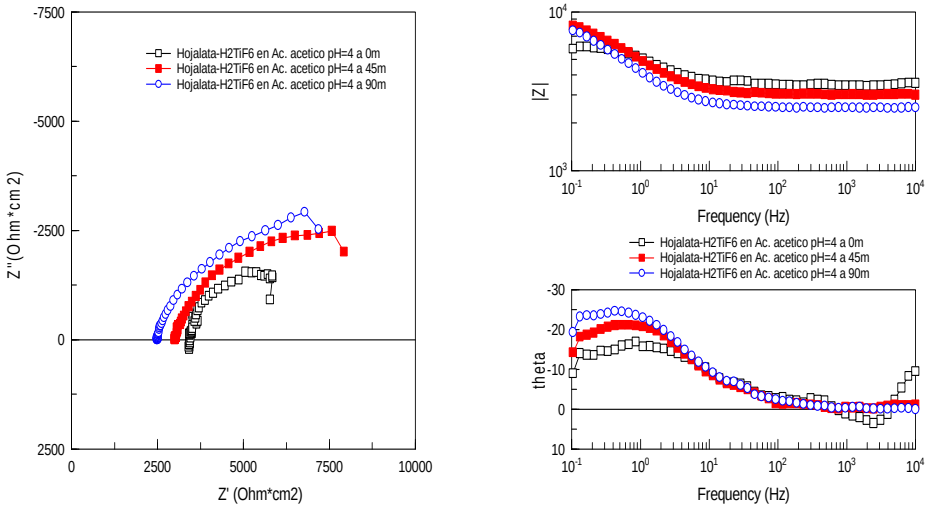


Figura 44. Diagrama de impedancia del sistema hojalata (activada)-H_2TiF_6 evaluada en ácido acético pH=4 en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

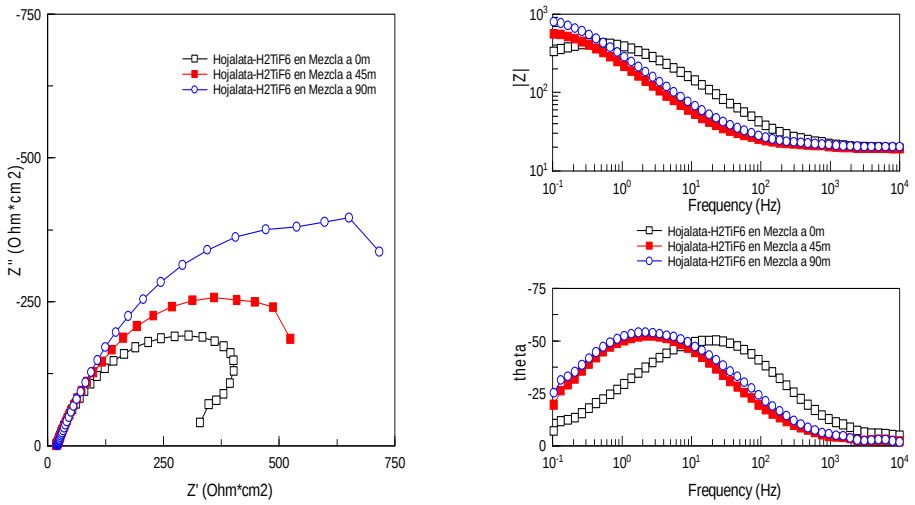


Figura 45. Diagrama de impedancia del sistema hojalata (activada)-H_2TiF_6 evaluada en NaCl 3% wt.+ácido acético pH=4 en función del tiempo, 0m (negro), 45m (rojo) y 90m (azul).

Al graficar los valores de Rp_z obtenidos de los diagramas de Nyquist para cada uno de los electrolitos (fig. 46), se observa la misma tendencia que se obtuvo en la técnica de corriente continua Rp, donde la mayor resistencia a la corrosión se presenta al evaluar el sistema hojalata-fluorotitanatura en ácido acético, con valores alrededor de los 8500 Ω*cm^2. El electrolito más corrosivo es la *mezcla*, esto posiblemente debido a que la película de conversión no es continua, por lo que el ion Cl^- reacciona con el sustrato que no está protegido, formando productos de corrosión que interactúan con el ácido acético (de la *mezcla*) que los disuelve, dejando expuesta nueva superficie que sigue reaccionando.

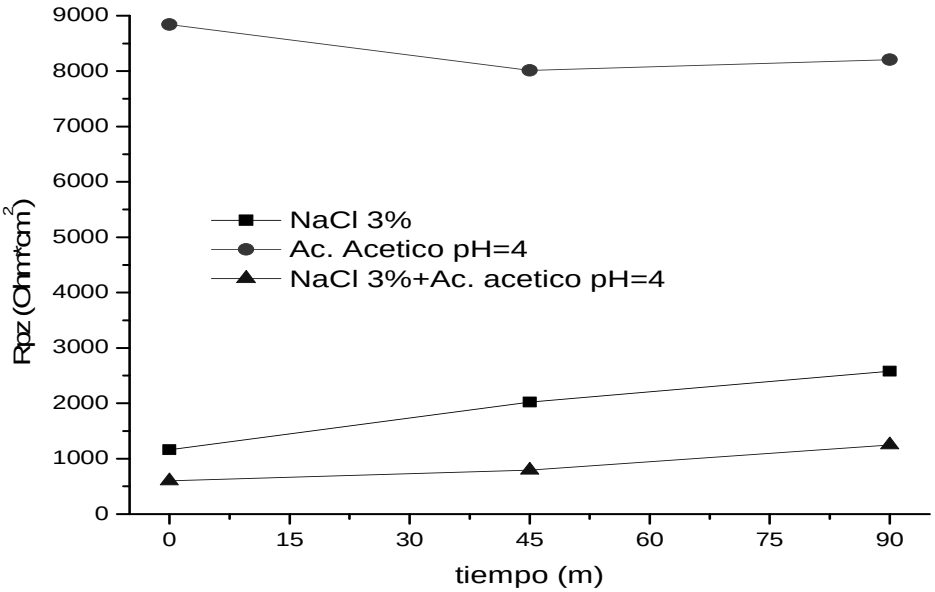


Figura 46. Rp_z en función del tiempo del sistema hojalata (activada)-H_2TiF_6 en los electrolitos de trabajo.

La figura 47 es una comparación de las Rp_z obtenidas mediante el programa Zview de los diagramas de impedancia entre los distintos tratamientos de conversión y los resultados de la hojalata activada. Se aprecia que el tratamiento de cromatado presenta la mayor resistencia a la corrosión o en algunos casos análoga al la hojalata activa, lo cual era de esperarse, pues según la literatura reportada [35, 38, 37], este es el tratamiento de conversión química que ofrece mayor protección anticorrosiva, sin embargo, el uso de este tratamiento se intenta remplazar debido a la toxicidad del cromo hexavalente. En general, el tratamiento de fluorotitanatura solo muestra una Rp_z mayor cuando se evalúa en ácido acético, pues el tratamiento evaluado en los medios con cloruros (NaCl y *mezcla*) en lugar de proteger, se incrementa la degradación del material.

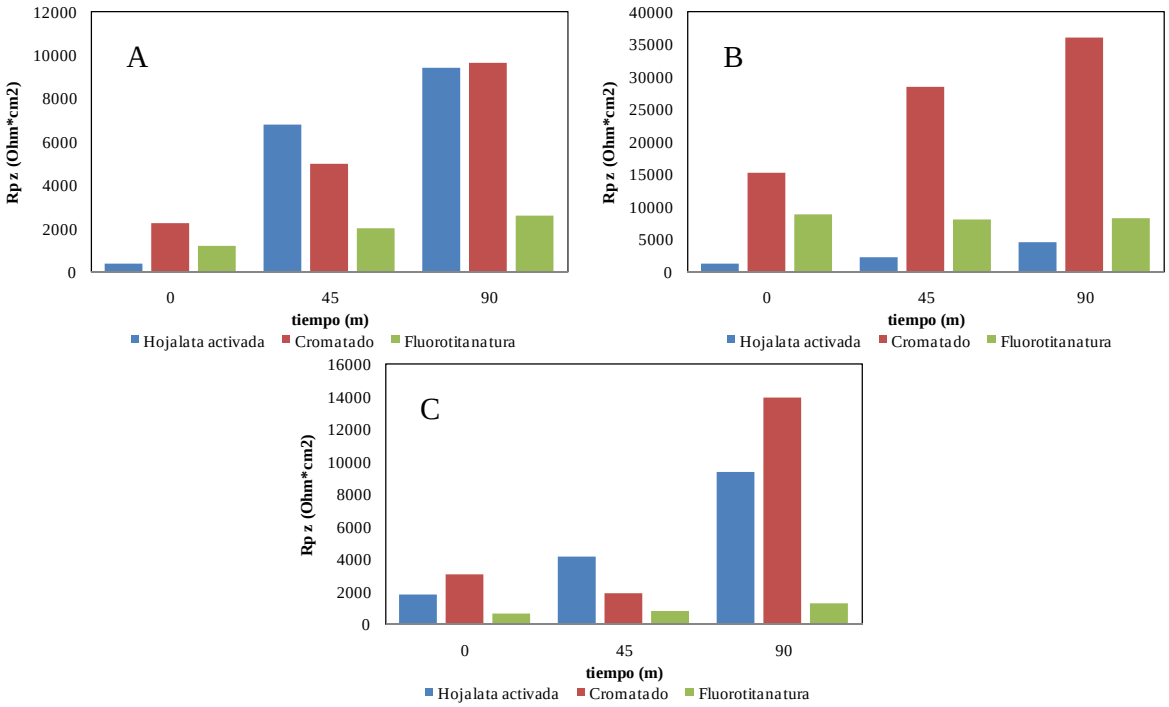
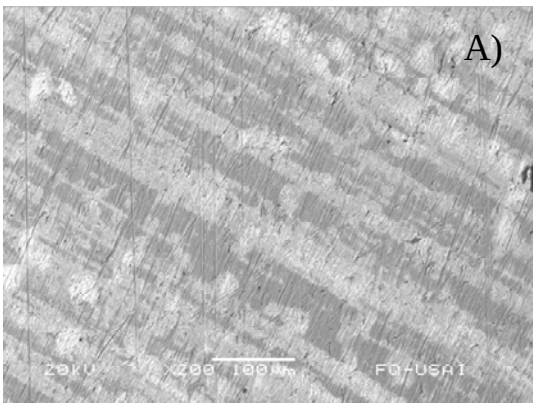
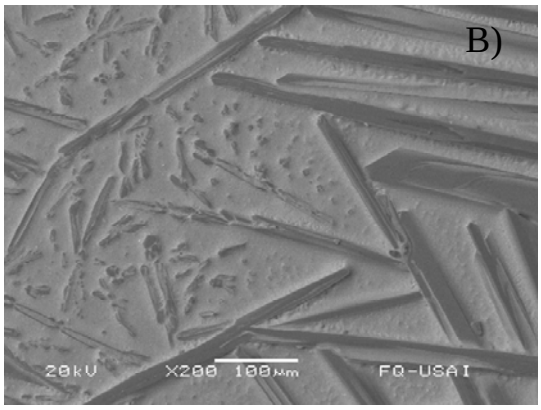


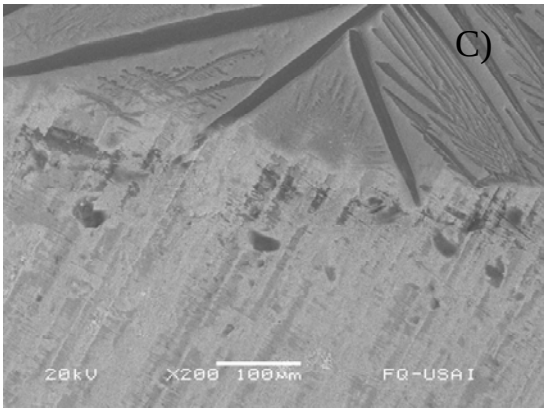
Figura 47. Comparación de la Rp_z de la hojalta activada con la del sistema Hojalata-Cromatado y Hojalata-Fluorotitanatura evaluado en NaCl 3%wt.(A), Ác. acético pH=4 (B) y NaCl 3%wt.+Ác. acético pH=4 (C)

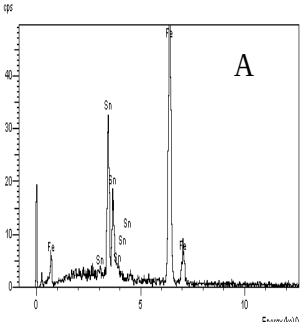
Una vez analizado electroquímicamente el sistema hojalata-fluorotitanatura se realizó la inspección visual mediante el SEM (fig. 48). En la imagen A se distingue el tratamiento fluorotitanante en las condiciones óptimas, al realizar el análisis elemental no se observa la presencia de Ti sobre la superficie metálica, lo cual indicaría que la película formada sobre la hojalata es muy delgada y por ello no fue detectada en el análisis de EDS, ésta puede ser una de las causas por la que la resistencia a la corrosión fuera tan pequeña en sistemas que

contenían iones cloruro. La imagen B muestra una mayor acumulación de la película (fluorotitanatura) en pequeñas zonas sobre la superficie de la hojalata, lo cual es el resultado del secado de la muestra a 120°C durante 55s, tratamiento que se utilizó para determinar la presencia de dicha película. La estructura acicular podría ser buena desde el punto de vista de la promoción de la adherencia, pues está aumentando el área superficial y el perfil de anclaje, por lo que un aumento en la adherencia desde el punto de vista mecánico sería esperable. La imagen C muestra el límite entre la película formada mediante secado a 120°C y el sustrato.

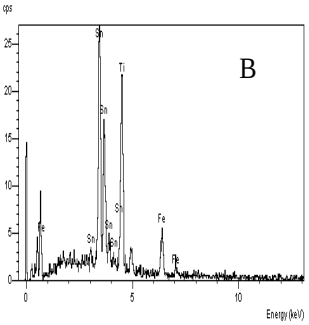








Elmt	Element %	Atomic %
O K	0.56*	1.93*
F K	0.64*	1.84*
Ti K	0.51*	0.58*
Fe K	96.92	95.02
Sn L	1.37	0.63
Total	100.00	100.00



Elmt	Element %	Atomic %
O K	9.57	23.20
F K	20.49	41.82
Ti K	19.70	15.95
Fe K	7.14	4.96
Sn L	43.10	14.08
Total	100.00	100.00

Figura 48. Tratamiento de Conversión química 0.1M de H2TiF6 a 2m de inmersión y dos distintos tipos de secado: a) Tamb., b) 55s a 120°C, c) límite donde se implemento el secado a 120°C.

Caracterización Mecánica (Pull Off).

Otra de las características de los tratamientos de conversión química, además de aumentar la resistencia a la corrosión, es crear un perfil de anclaje para favorecer la adherencia de subsecuentes recubrimientos. En la tabla 4 se muestran los valores de adherencia de los distintos sistemas.

Condiciones de depósito	Presión	Esfuerzo	% área de falla	Fuerza necesaria (Mpa) para desprender el 100% de recubrimiento
	Mpa	lb/in^2		
Hojalata	0.6	0.8	80	0.75
Hojalata Activada Mecánicamente	1.0	1.5	65	1.54
Cromatado	0.9	1.2	98	0.92
Fluorotitanatura				
Tamb del baño-Tamb. de secado				
H2TiF6 0.1M 1m	0.5	0.8	97	0.52
H2TiF6 0.1 M 2m	0.7	1.1	90	0.78
H2TiF6 0.1 M 4m	0.7	1.1	100	0.70
H2TiF6 1M 8m	0.3	0.5	100	0.30
Tamb del baño - T. de secado				
H2TiF6 0.1M 1m - 55s 120°C	0.7	1.1	90	0.78
H2TiF6 0.1M 2m- 55s 120°C	0.5	0.8	97	0.52
H2TiF6 0.1M 4m- 55s 120°C	0.4	0.6	80	0.50
H2TiF6 1M 2m- 55s 120°C	0.7	1.1	100	0.70
H2TiF6 1M 8m - 55s 120°C	0.5	0.7	90	0.56
T. del baño - T. de secado				
H2TiF6 0.1M 30°C 1m- 55s 120°C	0.5	1.1	60	0.83
H2TiF6 0.1M 30°C 4m - 55s 120°C	0.6	0.8	88	0.68
H2TiF6 1M 2m 30°C- 55s 120°C	0.6	0.4	100	0.60
H2TiF6 1M 30°C 8m- 55s 120°C	0.5	0.7	100	0.50

Tabla 4. Presión, esfuerzo y % área de falla, requerida para desprender el recubrimiento del sustrato metálico.

La evaluación de la adherencia de los diferentes tratamientos y de la hojalata con y sin activación mecánica, se llevó a cabo por medio del ensayo *Pull-Off* (ASTM D 4541). Para ello, las placas se pintaron con un barniz transparente de Polyform, obteniendo espesores de película seca de 40 $\pm$ 5 μm aproximadamente.

El criterio que se tomó en cuenta para analizar la adherencia es la fuerza de tracción, en MPa, necesaria para desprender el 100% de área del recubrimiento. En la tabla 4 se observa que la hojalata activada mecánicamente tiene la mayor adherencia con un valor de 1.54 MPa, siendo necesaria el doble de fuerza en la hojalata no activada mecánicamente (0.75 MPa), lo que se explica debido a que el perfil de rugosidad que se crea al activarla es uniforme. En el tratamiento de cromatado se necesitan 0.92 MPa de fuerza de tracción, pero es un tratamiento tóxico. Al analizar la adherencia de las distintas condiciones del tratamiento de fluorotitanatura se aprecia que la mayor adherencia se obtiene con las condiciones de 0.1M H_2TiF_6 a 30°C durante 1m con un secado en el horno, pero hay que tener en cuenta que la Rp de estas condiciones al ser evaluadas en NaCl es menor a los valores obtenidos en las condiciones óptimas (0.1M H_2TiF_6 durante 2 minutos) siendo necesarios 0.78 MPa en estas condiciones, este valor es del mismo orden que el de la hojalata no activada (figura 39). En general, los tratamientos de conversión química favorecen la adherencia de subsecuentes recubrimientos al sustrato.

V. CONCLUSIONES

- Los tratamientos de conversión química como la fluorotitanatura y el cromatado disminuyen la velocidad de corrosión de la hojalata, en medios específicos, y pueden fungir como promotores de adherencia, aumentando o igualando esta propiedad.

- Al comparar las propiedades de la hojalata activada mecánicamente y no activada, en la primera se aprecia una disminución significativa de la resistencia a la corrosión, debido a la remoción de la película pasiva que ocurre al activarla, además de que con ésta se obtiene un incremento de la adherencia de subsecuentes recubrimientos.

- Las condiciones óptimas de inmersión en la solución fluorotitanante son 2 minutos de inmersión en una concentración de 0.1M de H_2TiF_6, dejando secar a temperatura ambiente.

- El tratamiento de cromatado de 30 segundos de inmersión en la solución *Cronak* y secado a temperatura ambiente, reportado en la literatura[37, 38, 39], presenta las mejores propiedades anticorrosivas, disminuyendo la velocidad de corrosión de la hojalata y aumentando la adherencia de los recubrimientos.

- Las pruebas electroquímicas (E_{corr}, Rp y EIS) y físicas (adherencia) muestran que la hipótesis inicial en la que el tratamiento de fluorotitanatura sobre la hojalata, se plantea como un tratamiento de conversión alternativo al cromatado, bajo las condiciones estudiadas, muestran que el tratamiento (fluorotitanatura) presenta una disminución de la resistencia a la corrosión y en algunos casos, inclusive, menor a la obtenida en la hojalata desnuda.

RELEVANCIA DEL TRABAJO.

La aportación de este trabajo es que la implementación de la fluorotitanatura como tratamiento alternativo al cromatado en la hojalata no es un proceso viable en las condiciones propuestas, debido a que sólo muestra mejoras en medios específicos. Además de no haber trabajos en la literatura que apliquen los tratamientos superficiales analizados en este trabajo sobre la hojalata.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Zumelzu E. y C. Cabezas. 2003. Adherencia, caracterización y desempeño de recubrimientos epoxifenólicos sobre hojalatas electrolíticas. Jornadas SAM - CONAMET- Simposio MATERIA. pp. 914-917.

2. Zumelzu E. y C. Cabezas. 2001. Predicción del comportamiento a la corrosión de hojalatas para envases obtenidas por colada y Recocido continuo. Jornadas SAM - CONAMET-AAS.

3. HOLASA hojalata y laminados S.A., en línea: http://www.holasa.com.co/temas_producto.php?idprod=24&dsproducto=Hojalata%20electrol%C3%ADtica.

4. Andrade M. y C. Feliu. 1991. Corrosión y Protección Metálicas. Vol. 1, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

5. Uhlig H.1979. Corrosión y Control de la Corrosión. Trad. Eduardo Aguilar. Ed. Urmo S.A. España.

6. Ávila J. y J. Genescá. 1985. Más allá de la Herrumbre. Fondo de cultura económica, México.

7. Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales. 2003. Corrosión y Protección. Facultad de Ingeniería, UNAM, México.

8. Dupont. Aplicaciones. En línea: http://www.psm-dupont.com.mx/paginas/aplicacion.htm

9. Sherir, L. 1976. Corrosion control. Vol. 2. USA.

10. Munger C. 1984. Corrosion prevention by protective coatings. NACE.

11. Otero-Huerta E. 2001. Corrosión y degradación de Materiales. Ed. Síntesis. Madrid España.

12. Scully J. 1968. Fundamentos de la corrosión. Ed. Alhambra, 1ª ed., España.

13. Bradley W. y R. Burns. 1964. Recubrimientos protectores de los metales. Ediciones Interciencias, Madrid.

14. Rufinovna G. 1975. Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas. Editorial Alhambra, España.

15. Feliu S. y M. Morcillo. 1991. Corrosión y Protección Metálicas II. RASCAR. S.A. España.

16. Fedrizzi L., F. Deflorian y P. Bonora. 1997. Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. Electrochimica Acta. 42(6): 969 - 978.

17. Smit M., J. Sykes, J. Hunter, J. Sharman y G. Scamans. 1999. Titanium based conversion coatings on aluminium alloy 3003. Surface Engineering. 15(5): 407-410.

18. Smit M., J. Hunter, J. Sharman, G. Scamans y J. Sykes. 2003. Effect of organic additives on the performance of titanium-based conversion coatings. Corrosion Science. 45: 1903-1920.

19. Smit M., J. Hunter, J. Sharman, G. Scamans y J. Sykes. 2004. Effect of thermal and mechanical treatments on a titanium-based conversion coating for aluminium alloys. Corrosion Science. 46: 1713-1727.

20. SpecialChem Innovation and solutions in Coatings and Inks. En línea: http://www.specialchem4coatings.com/tc/silanes/

21. Cortés M., P. Guerrero e I. Martínez. 2005. Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos. Ingenierías (VII) 26: 22-28.

22. 8.-Genescá J. 2002. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. UNAM, México D.F.

23. ASTM Internacional. 2003. Designation: G 59-97: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. Annual Book of ASTM Standrs.

24. Thompson N. y Payer J. 1998. DC Electrochemical Test Methods. NACE International. E.U.A.

25. A.S.M. Handbook Corrosion, 9 th. Edition 1992, Vol 13, American Society of Metals. International Committee. USA.

26. Bard J. y L. Faulkner. 2001. Electrochemical methods, John Wiley & Sons.

27. Hladky K. y L. Callow. 1980. Corrosion Rates from impedance Measurements; An introduction. Corrosion. 15 (1): 20-25.

28. Macdonald D. 1991. Application of electrochemical impedance Spectroscopy in Electrochemistry and corrosion science. Pp516-525.

29. ASTM Internacional. 2002. Designation: D 4541-02: Standard test method for Pull-Off Strengt of coatings Using Portable Adhesión Testers. Annual Book of ASTM Standrs. Pp. 341-353.

30. Goldstein J. y D. Newbury. 1992. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York, NY.

31. Ávila J. y J. Genescá. 1985. Más allá de la Herrumbre II. Fondo de cultura económica, México.

32. Joint group on acquisition pollution prevention (JG-APP) thechnology survey, 1996, NDCEE. E.U.A

33. Engineering and thechnical services for joint group on acquisition pollution prevention (JG-APP) pilot Projects, Potential alternatives report HM-A-1-1, 1998, NDCEE. E.U.A.

34. GLOSSARY OF CORROSION-RELATED TERMS. 2000. NACE International

35. Vázquez A. y J. De Damboronea. 2000. Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. Consejo Superior de investigaciones Científicas. Madrid. 632 pp.

36. Cruz Hernández Karina. Protección Anticorrosiva de Acero Galvanizado y Aleaciones Aluminio-Zinc con Soluciones de Cromato. Tesis de Licenciatura UNAM, México, 2006.

37. Onofre Bustamante Edgar. Evaluación de Tratamientos de Conversión Química Alternativos (Ecológicos) en Acero AISI 1010. Tesis de Doctorado UNAM, México, 2008.