



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA

MATERIALES METALURGIA

FLUOROTITANATURA Y FLUOROZIRCONATURA COMO MODIFICADORES DE  
SUPERFICIE EN ACERO AL CARBONO PARA USO AUTOMOTRIZ

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

GERARDO GARDUÑO CORVERA

TUTOR PRINCIPAL

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. MARZO 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

Secretario: Dr. Carlos Rosendo Arganis Juárez

Vocal: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala

2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Corrosión 211, Departamento de Ingeniería Metalúrgica Edificio D, Facultad de Química, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

-----  
**FIRMA**

## **Agradecimientos**

## Abreviaturas

Acero bajo carbono (ABC)

Ácido clorhídrico (HCl)

Ácido fluorhídrico (HF)

Ácido hexafluorotitanico (AHT -  $H_2TiF_6$ )

Ácido hexafluorozirconico (AHZ -  $H_2ZrF_6$ )

Alúmina ( $Al_2O_3$ )

Aluminio (Al)

Amonio ( $NH_4^+$ )

Amperes (A)

Azufre (S)

Bicarbonato de amonio ( $NH_4HCO_3$ )

Cadmio (Cd)

Cámara de niebla salina (CNS)

Capacitancia de la doble capa ( $C_{dc}$ )

Cesio (Cs)

Cloruro de sodio (NaCl)

Cobalto (Co)

Cobre (Cu)

Concentración molar (M)

Corriente Alterna (CA)

Corriente de corrosión ( $i_{corr}$ )

Cromo (Cr)

Cromo hexavalente (Cr VI)

Cromo trivalente (Cr III)

Densidad de corriente ( $i_{corr}$ )

Densidad de corriente de corrosión anódica ( $i_{corra}$ )

Densidad de corriente de corrosión catódica ( $i_{corrC}$ )

Electrodo saturado de calomel (ESC)

Elemento de fase constante (Q)

Espectrometría de energía dispersa (EDS) siglas en inglés

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) siglas en inglés

Fosfato (P)

Gramos (g)

Hafnio (Hf)

Hierro (Fe)

Iridio (Ir)

Itrio (Y)

Kilo electron volts (keV)

Lantano (La)

Litio (Li)

Magnesio (Mg)

Manganeso (Mn)

Mega Hertz (MHz)

Mega Pascales (MPa)

Micrómetros ( $\mu m$ )

Microscopio de fuerza atómica (AFM) siglas en inglés

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Mili Hertz (mHz)

Mili pulgadas por año (mpy)

Mili Volts (mV)

Mililitros (mL)

Milímetros por año (mm/año)

Molibdeno (Mo)

Nanómetros (nm)

Níquel (Ni)

Oro (Au)

Óxido de titanio ( $TiO_2$ )

Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

Pendiente anódica ( $b_a$ )

Pendiente catódica ( $b_c$ )

Peso Molecular (P.M.)

Plata (Ag)

Porcentaje en peso (% wt)

Potasio (K)

Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ )

Pulgadas por libra cuadrada (psi) siglas en inglés

Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ )

Resistencia del electrolito ( $R_s$ )

Resistencia del poro ( $R_{po}$ )

Rubidio (Rb)

Silicio (Si)

Oxígeno (O)

Sistema Unificado de Numeración (UNS) siglas en inglés

Sociedad de Ingenieros Automotrices – Instituto Americano del Hierro y del Acero (SAE – AISI) siglas en inglés

Sodio (Na)

Talio (Tl)

Titanio (Ti)

Tungsteno (W)

Vanadio (V)

Velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ )

Volts (V)

Volumen (V)

Zinc (Zn)

Zirconio (Zr)

## Contenido

Resumen .....	1
Abstract .....	2
Objetivos.....	3
Hipótesis.....	3
Capítulo 1 Antecedentes teóricos .....	4
1.1 Recubrimientos.....	5
1.2 Preparación superficial .....	6
1.3 Pre-tratamientos por conversión química.....	6
1.4 Proceso de cromatizado .....	7
1.4.1 Mecanismo de formación.....	8
1.4.2 Apariencia física .....	8
1.4.3 Mecanismo de protección anticorrosiva .....	9
1.4.4 Adhesión para acabados orgánicos.....	9
1.4.5 Condiciones de operación .....	9
1.4.6 Contaminación.....	10
1.5 Proceso de fosfatizado .....	10
1.5.1 Mecanismo de formación.....	11
1.5.1.1 Fosfatizado de hierro .....	11
1.5.1.2 Fosfatizado de zinc .....	11
1.5.2 Características de las películas .....	12
1.5.3 Mecanismo de protección anticorrosiva .....	13
1.5.4 Adhesión para acabados orgánicos.....	13
1.5.5 Condiciones de operación .....	13
1.5.5.1 Fosfato de hierro .....	13
1.5.5.2 Fosfato de zinc.....	14
1.5.6 Contaminación.....	14
1.6 Alternativas al proceso de cromatizado y fosfatizado.....	15
1.7 Técnica del sol-gel.....	16
1.8 Hexafluoro aniones y sus ácidos .....	17
1.8.1 Ácido hexafluorotitanico.....	18
1.8.2 Ácido hexafluorozircónico .....	19

1.8.3	Proceso de zirconización .....	21
1.8.4	Pre-tratamientos con zirconia a partir de la técnica sol-gel .....	21
1.9	Normas ASTM para evaluación de la corrosión y análisis de fallas .....	22
1.9.1	Norma ASTM 4541 – 02 Prueba de pull – off.....	22
1.9.1.1	Definición de adherencia .....	22
1.9.1.2	Descripción de la prueba de pull - off .....	23
1.9.2	Norma ASTM B117 – 03 Cámara de niebla salina.....	24
1.9.3	Norma ASTM D1654 – 02 Cruz de Evans .....	25
Capítulo 2.	Procedimiento experimental .....	26
2.1	Caracterización del material .....	27
2.2	Preparación de soluciones de pre-tratamiento.....	28
2.3	Preparación superficial del acero para los pre-tratamientos.....	28
2.4	Determinación del tiempo de inmersión .....	29
2.4.1	Potencial contra tiempo de las soluciones ácidas .....	29
2.5	Aplicación de los pre-tratamientos .....	29
2.5.1	Aplicación del pre-tratamiento de AHT.....	30
2.5.2	Aplicación del pre-tratamiento de AHZ.....	31
2.6	Aplicación de recubrimientos orgánicos.....	31
2.7	Caracterizaciones superficiales mediante técnicas de microscopía .....	32
2.7.1	Microscopía de fuerza atómica .....	32
2.7.2	Microscopía electrónica de barrido .....	32
2.8	Caracterizaciones mediante técnicas electroquímicas.....	32
2.8.1	Potencial contra tiempo en medios corrosivos .....	33
2.8.2	Curvas de polarización .....	33
2.8.3	Resistencia a la polarización .....	33
2.8.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	34
2.9	Caracterizaciones metalúrgicas mediante análisis de fallas.....	34
2.9.1	Norma ASTM 4541 - 02 Pruebas cuantitativas de adherencia pull-off .....	34
2.9.2	Procedimiento descrito en la norma.....	35
2.9.3	Norma ASTM B117 - 03 Cámara de niebla salina .....	35
2.9.4	Norma ASTM 1654 – 05 Prueba cualitativa de cruz de Evans.....	37
Capítulo 3.	Resultados y Discusión .....	38



3.1	Caracterización del acero .....	39
3.1.1	Composición química del acero .....	39
3.1.2	Metalografía del acero bajo carbono 1006 .....	40
3.1.3	Mediciones electroquímicas durante la aplicación de los pre-tratamientos sobre superficies de acero .....	40
3.1.3.1	Posibles reacciones sobre la superficie de acero durante la aplicación de los pre-tratamientos.....	40
3.1.3.2	Potencial contra tiempo: Determinación del tiempo de inmersión .....	41
3.1.3.3	Potencial de estabilización AHT 0.1 M y 0.5 M .....	41
3.1.3.4	Potencial de estabilización AHZ 0.1 M y 0.5 M .....	43
3.1.3.5	Potencial de estabilización: Comparación entre pre-tratamientos .....	45
3.2	Caracterización física de las superficies de acero con pre-tratamientos. ....	47
3.2.1	Proceso de aplicación de los pre-tratamientos.....	47
3.2.2	Apariencia física final de los pre-tratamientos.....	47
3.3	Caracterización superficial del acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos ..	49
3.3.1	Microscopio de fuerza atómica (AFM) .....	49
3.3.1.1	Imágenes de microscopio de fuerza atómica para el acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos .....	49
3.3.1.2	Morfología de la superficie acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos.....	51
3.3.1.3	Perfil de rugosidad y tamaños de partículas acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos.....	56
3.3.1.4	Comparación entre pre-tratamientos.....	57
3.3.2	Microscopio electrónico de barrido .....	58
3.3.2.1	Pre-tratamientos de AHT .....	58
3.3.2.2	Pre-tratamientos de AHZ.....	61
3.4	Caracterización electroquímica de las superficies de acero con y sin pre-tratamientos en medios corrosivos .....	64
3.4.1	Potencial contra tiempo en medios corrosivos .....	64
3.4.1.1	Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl .....	64
3.4.1.2	Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% NaCl .....	66
3.4.1.3	Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones 3% NaCl .....	68
3.4.1.4	Comparación entre pre-tratamientos.....	70
3.4.2	Curvas de Polarización.....	74

3.4.2.1	Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl .....	74
3.4.2.2	Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% en peso de NaCl	77
3.4.2.3	Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl	81
3.4.2.4	Comparación entre pre-tratamientos.....	86
3.4.3	Resistencia a la polarización (Rp).....	87
3.4.3.1	Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl .....	87
3.4.3.2	Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 de AHT y AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl	89
3.4.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica .....	90
3.4.4.1	Diagramas de Nyquist .....	90
3.4.4.2	Circuitos equivalentes .....	90
3.4.4.3	Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% de NaCl.....	91
3.4.4.4	Acero con pre-tratamientos AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl.....	95
3.4.4.5	Acero con pre-tratamientos AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl.....	99
3.4.4.6	Comparación entre pre-tratamientos.....	103
3.5	Caracterización metalúrgica mediante análisis de fallas del acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos .....	105
3.5.1	Cámara de Niebla Salina y Cruz de Evans .....	106
3.5.2	Resultados de prueba de Adhesión Pull-Off .....	109
Capítulo 4.	Conclusiones .....	111
Capítulo 5.	Bibliografía .....	114

## Resumen

El uso de compuestos de fósforo surgió como una alternativa dentro de los procesos de fabricación de recubrimientos, donde los compuestos de cromo han sido los más utilizados por los buenos resultados en la generación de recubrimientos resistentes a la corrosión. Sin embargo el cromo es altamente tóxico, lo que representa gastos elevados por el manejo de sus residuos.

A pesar de que el fósforo no es considerado un elemento contaminante o tóxico, el manejo de residuos de fosfatos vertidos a efluentes de agua, genera el crecimiento de algas y lirios que impiden la entrada del oxígeno dentro de ésta, perjudicando a los seres vivos del medio. Lo anterior se debe al efecto barrera de las espumas estables generadas por los compuestos de fósforo.

Estos inconvenientes ambientales, aunados con inconvenientes energéticos y de proceso relacionados con los pre-tratamientos para superficies metálicas como el fosfatado y el cromatizado, han sido las principales razones para la búsqueda de nuevas tecnologías ambientales y económicamente rentables. Estas tecnologías deben ser capaces de generar películas que ofrezcan un buen perfil de anclaje a sistemas de pinturas orgánicas, tener una buena adhesión al sustrato y proveer de protección contra la corrosión extra a la superficie metálica, a partir de la aportación de otros elementos como el titanio y zirconio.

En este estudio se evalúa y caracteriza a los ácidos hexafluorotitanico y hexafluorozirconico como soluciones capaces de cumplir con el propósito de generar perfiles de anclaje y proveer protección contra la corrosión extra a la superficie de acero al carbono para uso automotriz. Las películas se depositaron a partir de soluciones de ácido hexafluorotitanico y hexafluorozirconico, ambos en concentraciones de 0.1 M y 0.5 M, con pH de 4.45 y 5 respectivamente, ajustado con bicarbonato de amonio, mediante la técnica de dip – coating.

Se realizaron estudios de AFM y MEB en superficies de acero al carbono AISI 1006 que han sido tratadas con soluciones de ácido hexafluorotitanico y hexafluorozirconico, en ambas concentraciones de 0.1 M y 0.5 M. Además, se caracterizó el desempeño de las películas formadas mediante el uso de técnicas electroquímicas como el seguimiento del potencial de corrosión a través del tiempo, espectroscopía de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y curvas de polarización, todas en soluciones de 3% en peso de cloruro de sodio.

Los análisis de este trabajo muestran que estas soluciones sobre superficies de acero al carbono AISI 1006 permiten formar películas delgadas, altamente porosas y estructuradas nanométricamente, que ofrecen adherencia al sustrato metálico a recubrimientos orgánicos y poca protección contra la corrosión debido principalmente a la porosidad. Los resultados obtenidos de pruebas en medios corrosivos en soluciones de 3% en peso de cloruro de sodio, muestran que el pre-tratamiento de ácido hexafluorozirconico en ambas concentraciones protege en mayor medida la superficie de acero en comparación con pre-tratamiento de ácido hexafluorotitanico.

## Abstract

The use of phosphorus compounds emerged as an alternative in the manufacture of coating processes, where the chromium compounds have been the most utilized because of the good results in the generation of corrosion resistant coatings. Nevertheless, chromium is a highly toxic element, which represents high costs for their waste management.

Although phosphorus compounds are not considered pollutant or toxic, the discharge of this waste in water effluents generates the growth of algae and lilies that impede the oxygen supply, damaging environmental living forms. This is due to the barrier effect of stable foams generated by the phosphorus compounds.

These environmental problems, coupled with energy and process drawbacks related to pre-treatment processes such as chromated and phosphatized for metal surfaces have been the main reasons for seeking new environmentally and economically profitable technologies. They must be able to generate films that will provide good anchorage profile for organic paint systems, have good adhesion to the metal substrate and provide additional corrosion protection, from the contribution of other elements such as titanium and zirconium.

This study evaluated and characterized hexafluorotitanic and hexafluorozirconic acids as solutions capable to comply the purpose of creating anchoring profiles and additional corrosion protection to the surface of low carbon steel surface for automotive use. The films were deposited from solutions at 0.1 M and 0.5 M of hexafluorotitanic and hexafluorozirconic acids with a pH of 4.45 and 5 respectively, adjusted with ammonium bicarbonate, using the dip – coating technique.

AFM and SEM studies were made on surfaces of AISI 1006 carbon steel that has been treated with acid solutions of hexafluorotitanic and hexafluorozirconic acids. Moreover, the performance was characterized by the films formed using electrochemical techniques such as monitoring the corrosion potential at open circuit, EIS, polarization resistance and polarization curves in 3% by weight of sodium chloride solution.

Analysis have shown that these solutions are able to form highly porous, nano – structured films over the carbon steel surface, the films are capable of providing adhesion to the metal surface for organic coatings, and the low corrosion protection offered is mainly due to the highly porous structure. The test results in corrosive 3% by weight of sodium chloride solutions have shown that the pre-treatments formed due to the hexafluorozirconic acid at both concentrations stands better results than the hexafluorotitanic acid pre-treatments in terms of corrosion protection.

## Objetivos

### Objetivo General

Caracterizar y evaluar los pre-tratamientos de conversión química generados sobre superficies de acero al carbono, a partir de ácidos hexafluorotitanico (AHT) y hexafluorozirconico (AHZ) a diferentes concentraciones mediante técnicas de microscopia, electroquímicas y de análisis de fallas.

### Objetivos Particulares

- ✓ Promover y caracterizar la formación de películas de óxido de titanio y zirconio sobre la superficie de acero obtenido mediante el pre-tratamiento de fluorotitanatura y fluorozirconatura.
- ✓ Evaluar la protección anticorrosiva extra proporcionada al metal base.
- ✓ Promover y evaluar la adherencia de recubrimientos posteriores (sistemas de pintura) a los pre-tratamientos de fluorotitanatura y fluorozirconatura.

## Hipótesis

Las películas formadas a partir de los pre-tratamientos de fluorotitanatura y fluorozirconatura promueven la adherencia mediante mecanismos físicos, generando un perfil de anclaje y evitan la corrosión en un medio salino gracias a su aportación al efecto barrera. En consecuencia, hay protección anticorrosiva debido a control óhmico del sistema.

## Capítulo 1 Antecedentes teóricos

## 1.1 Recubrimientos

El acero al carbono es utilizado ampliamente en industria automotriz, de aparatos eléctricos, maquinaria y construcción debido a sus buenas propiedades mecánicas y buena maquinabilidad a bajo costo. Sin embargo, este material es altamente propenso a la corrosión, una de las principales razones que generan accidentes industriales, pérdida de recursos materiales y económicos debido al mantenimiento. [1,2]

Para mejorar la protección contra la corrosión y evitar los gastos en mantenimiento y reparación, se utilizan recubrimientos sobre las superficies metálicas generadas mediante una serie de procesos o etapas y diferentes constituyentes. La mayoría los recubrimientos están basados en el concepto de efecto barrera, donde la superficie del metal es protegida del oxígeno y del agua por una película densa y con la menor cantidad de defectos posible. [3]

En general existen tres tipos diferentes de recubrimientos:

- Recubrimientos orgánicos
- Recubrimientos metálicos
- Recubrimientos cerámicos

Las propiedades físicas y químicas, el método de aplicación y la composición afectan directamente su comportamiento. En general, los recubrimientos cerámicos son usados para aplicaciones de alta temperatura, mientras que los metálicos y orgánicos son utilizados en aplicaciones expuestas a atmósferas a temperatura ambiente y diferentes condiciones corrosivas.

Los mecanismos de protección para cada grupo difieren de igual forma. Muchas ocasiones los recubrimientos son utilizados con propósitos decorativos, en cuyos casos el énfasis está en la apariencia y el valor estético.

Los recubrimientos utilizados para la protección contra la corrosión pueden ser clasificados como recubrimientos ingenieriles o funcionales.

A pesar que la aplicación de los recubrimientos parece ser un proceso simple, existe una serie de requerimientos importantes para su buen desempeño. En primer lugar debe tener una buena unión con el sustrato metálico. Este problema no afecta mucho a los recubrimientos metálicos, pero sí lo hace con los recubrimientos orgánicos; donde propiedades como el coeficiente de expansión térmica, la resistencia a la abrasión y elasticidad deben ser compatibles con el sustrato metálico y altas respectivamente.

Además, deben ser consideradas características de proceso y económicas como rapidez de secado, poder cubriente, facilidad de aplicación y materias primas de bajo costo; así como tener un proceso de aplicación ecológicamente amigable y no tóxico.

El punto en común y esencial para la aplicación de cualquier tipo de recubrimientos es una adecuada preparación superficial.

## 1.2 Preparación superficial

El tener superficies libres de contaminantes es muy importante para la correcta aplicación de recubrimientos, este proceso está directamente afectado por compuestos residuales resultantes de procesos industriales de preparación, fabricación y protección para transportación.

La preparación superficial juega un papel muy importante en el desempeño del recubrimiento. Existen diferentes métodos de preparación de superficies que son seleccionados de acuerdo al tipo, tamaño y ambiente al cual estará expuesta la superficie metálica, a fin de asegurar un buen desempeño de los sistemas de recubrimientos.

Para una buena preparación superficial es necesario retirar por completo partículas de polvo, grasa y materia adherida a la superficie. Existen varias etapas involucradas en la preparación de superficies que pueden ser divididas en los siguientes apartados:

- Remoción mecánica de escamas y otros desperdicios con cepillo de alambre, granallado o desbaste.
- Remoción de pintura vieja.
- Desengrasado por solventes o emulsificación de materia grasosa o aceitosa.
- Decapado ácido o alcalino con inhibidores.
- Limpieza electrolítica.
- Aplicación de convertidores de óxidos.

Varios autores han demostrado que el incremento en la rugosidad de la superficie del sustrato mejora el desempeño de los recubrimientos o películas generadas a partir de pre-tratamientos de superficie.

Las variaciones físicas en la superficie del metal producidas por pulido, maquinado o ataques químicos afectan la apariencia del color de la superficie recubierta. [4]

## 1.3 Pre-tratamientos por conversión química

Los pre-tratamientos sobre superficies metálicas son utilizados antes de la aplicación de sistemas de pinturas orgánicas, a fin de mejorar la adhesión de estos a la superficie metálica; aportando un extra de protección contra la corrosión al sustrato. La generación de películas o recubrimientos por conversión química es uno de los procesos de pre-tratamiento utilizados a nivel industrial, el cual consiste en la precipitación de óxidos o hidróxidos sobre la superficie metálica a partir de soluciones de pre-tratamiento. [2, 3, 5-7]

Durante mucho tiempo se han utilizado pre-tratamientos con soluciones de compuestos base fósforo (fosfatizados) para la generación de estas películas. El uso de estos compuestos surgió como una alternativa al proceso base cromo (cromatizado), que es muy efectivo en la protección contra la corrosión; sin embargo es altamente tóxico y el manejo de sus desechos implica un alto grado de cuidado.



El proceso de generación de recubrimientos primarios (pre-tratamientos) a partir de compuestos de cromo (Cr) y fósforo (P), se basa en la premisa de generar capas pasivantes de dos maneras diferentes:

- ✓ A partir del **consumo de una pequeña cantidad del metal base** debido a la reacción de la solución de pre-tratamiento con la superficie metálica, formando un óxido o hidróxido estable en forma de cristal sobre la superficie, lo que aporta rugosidad a la superficie para la posterior aplicación de otro tipo de tratamientos o recubrimientos finales. Ejemplo: generación de una superficie pasiva sobre aluminio.
- ✓ **Aportación de otros elementos** contenidos en la solución de pre-tratamiento, a partir de los cuales se generarán capas de óxidos en forma de cristales pequeños que dan rugosidad a la superficie y sirven como zonas de anclaje para tratamientos posteriores de la misma manera que el primer método. Este proceso aplica para metales que generan capas de óxido poco adherentes y sin propiedades pasivantes. Ejemplo: eliminación de óxido de hierro sobre acero, y generación de una capa pasiva adherente.

En la actualidad, se ha buscado la sustitución al uso de compuestos base fósforo para los pre-tratamientos de conversión química durante la generación de películas sobre superficies metálicas, desarrollando alternativas orgánicas, inorgánicas y combinaciones de ambas. [3]

Algunas películas libres de compuestos base cromo y fósforo, no presentan cambios en la química superficial, y en términos de protección contra la corrosión deben solo confiar en la protección debida al efecto barrera y la estabilidad química de la película.[3]

A continuación, se darán breves descripciones acerca de los procesos de cromatizado y fosfatizado.

#### 1.4 Proceso de cromatizado

Elementos como el Cr, vanadio (V), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) en estados de alta valencia y solubilidad tienen la habilidad de prevenir la corrosión y limitar la generación de sales posteriores al ataque corrosivo. [8]

Los pre-tratamientos por conversión química con compuestos de cromo hexavalente (Cr VI) se utilizaron hasta finales del siglo XX sobre todo en la industria automotriz, gracias a su excelente resistencia contra la corrosión y buenas propiedades de adhesión a la superficie metálica. Además se desarrollaron muchas patentes de pre-tratamiento por conversión en varios metales, como el cobre, latón, cadmio, zinc y en ocasiones oro y plata. [8,9]

Son particularmente útiles protegiendo superficies metálicas contra la oxidación en condiciones de almacenamiento con alta humedad, exposición a atmósferas marinas,

manipulación y marcas de huellas y otras condiciones que normalmente causarían la corrosión del metal. [5]

Los pre-tratamientos por conversión base cromo (cromatizado) son producidos sobre superficies metálicas mediante reacciones químicas o electroquímicas, a partir de mezclas de Cr VI y otros compuestos en solución ácida. En términos generales las soluciones consisten de dicromato soluble en forma de sal, ya sea de sodio (Na) o potasio (K), y un catalizador. Además se pueden añadir otros aniones para alterar el carácter de la película formada. [5, 8, 10]

Estos compuestos han sido los inhibidores típicos contra la corrosión debido a las fuertes propiedades de oxidación del Cr VI. Además está en función del metal base al cual se aplica, así como el tratamiento y espesor de la película. [5, 10]

#### 1.4.1 Mecanismo de formación

La película es un gel coloidal que contiene Cr VI soluble, así como sales del metal base. Las películas se forman por la reacción química del Cr VI con una superficie metálica. Éste se reduce parcialmente a cromo trivalente básico (Cr III) durante la reacción, disminuyendo el pH y formando una mezcla compleja de cromato de cromo básico hidratado así como óxidos hidratados tanto de cromo como del metal base. Los cationes del metal pre-tratado se acumulan simultáneamente en la película líquida sobre la superficie del metal llevando a la precipitación de la capa de gel que contiene Cr III, Cr VI, cationes del metal tratado y otros componentes. [8]

Las películas de cromato se forman en presencia de cantidades reguladas de aniones, conocidos como activadores, entre los que están iones como el acetato, formato, sulfato, cloruro, nitrato, fosfato, fosfato y sulfamato. El carácter, la rapidez de formación y las propiedades de la película de cromo varían en función de la concentración de estos activadores, lo que genera formulaciones específicas para aplicaciones específicas. [5]

A pesar que la presencia del Cr VI es esencial, la concentración en muchas soluciones de pre-tratamiento varía con un efecto limitado, comparado con el del pH. La combinación de concentración de Cr VI, tipo y concentración de activador y el pH de la solución, determinan el tipo de recubrimiento que será obtenido. [5]

Este tipo de tratamientos pueden ser aplicados por el método de inmersión, esparado, cepillado o por medio de reacciones electroquímicas. [5, 8]

#### 1.4.2 Apariencia física

La apariencia física de la película generada mediante el pre-tratamiento de cromatizado varía según la formulación del baño, el metal base al que se aplica y los parámetros de proceso.

El espesor de la película o recubrimiento rara vez excede 0.00005 pulgadas (más de un micrómetro), es generalmente del orden de varias micro pulgadas. La cantidad de metal removido en forma de película de cromato puede variar con los diferentes procesos.

En el cromatizado se pueden obtener una variedad de colores principalmente en películas delgadas debido a la presencia de los compuestos de cromo. Las variaciones físicas en la superficie del metal producidas por pulido, maquinado o ataques químicos también afectan la apariencia del color de la superficie recubierta. [5]

#### 1.4.3 Mecanismo de protección anticorrosiva

Las películas generadas a partir de los pre-tratamientos por conversión química de Cr VI proveen una gran resistencia a la corrosión a las superficies metálicas principalmente por el efecto barrera.

En particular, la protección depende del efecto inhibitor del Cr VI para proteger la superficie metálica. Los compuestos de Cr VI en defectos de la película son lixiviados lentamente por exposición a medios acuosos. Los iones de cromato pueden interactuar con la superficie del metal formando un recubrimiento de conversión sólido hidratado  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

La capacidad de distribución del ion Cr VI, hacia bordes con defectos en la película mucho tiempo después de que el recubrimiento ha sido aplicado y curado es un requisito importante para el mecanismo de “auto-reparación” de estos recubrimientos. Aún películas rayadas o erosionadas proveen protección debido a este efecto que algunos autores señalan como de “auto-sanación”.

El grado de protección normalmente es proporcional al espesor de la película, por lo que películas muy delgadas y claras proveen suficiente protección contra la corrosión, los recubrimientos tornasol claro forman un grupo intermedio de protección contra la corrosión y los recubrimientos de color gris olivo oscuro a café provén la máxima protección contra la corrosión. [3, 5, 8]

#### 1.4.4 Adhesión para acabados orgánicos

Los pre-tratamientos por conversión química de cromo proveen un excelente medio de unión, enlazamiento y adherencia a pinturas, lacas y acabados orgánicos. La naturaleza protectora previene la subsecuente pérdida de adhesión debida a la corrosión bajo la película. Esta protección continúa aun cuando la superficie de acabado sea rayada hasta el sustrato metálico. También es necesario que los acabados orgánicos utilizados tengan buenas propiedades adhesivas, y como requisito indispensable el enlazamiento debe llevarse a cabo en una superficie limpia y suave. [5]

#### 1.4.5 Condiciones de operación

Además de las condiciones de la solución química, los siguientes factores también afectan la formación de la película:

- ✓ **Tiempo de inmersión o contacto:** varían desde 1 segundo hasta casi una hora. Depende de la solución utilizada y el metal a pre-tratar [5, 8]
- ✓ **Temperatura de la solución:** Varía desde la ambiental hasta la de ebullición (25° a 60° C), una vez más depende de la solución utilizada y el metal a pre-tratar. El

aumento en la temperatura puede acelerar la formación de la película y la rapidez de ataque a la superficie. [5]

- ✓ **Agitación de la solución:** Este parámetro acelera generalmente la reacción y provee de una película con mayor homogeneidad. [5]
- ✓ **Enjuague y secado:** Después de la inmersión o aplicación, la superficie debe ser enjuagada. Los tiempos entre la formación de la película y el enjuague deben de ser cortos para minimizar la reacción sobre la superficie (30 a 40 segundos). Es importante el tiempo y temperatura del enjuague, ya que si exagera en la temperatura o duración de este se puede disminuir el carácter protector de la película. [5, 8]

El tratamiento se puede aplicar mediante inmersión o esparcido, la capa final es formada después de un tratamiento de envejecimiento y se debe de poner especial atención en la preparación de la superficie (limpieza). [5, 8]

#### 1.4.6 Contaminación

El contacto con la piel, inhalación e ingestión puede provocar la entrada del Cr VI a los organismos vivos causando daños al ADN, alergias, cáncer y efectos toxicológicos de otro tipo. Es por esto que existe un estricto control y regulaciones ambientales para el uso de este tipo de pre-tratamientos, lo que abre un campo importante de investigación y desarrollo para nuevas tecnologías de tratamientos libres de cromo y amigables con el medio ambiente. Actualmente está prohibido su uso en la industria automotriz, la cual fue durante mucho tiempo una de sus principales aplicaciones. [3, 9 - 11]

El efluente de desperdicios debe ser tratado para remover el Cr VI; el método más común es la reducción con sulfito para formar Cr III, seguido de la precipitación de hidróxido de cromo tres ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). [8]

#### 1.5 Proceso de fosfatizado

El fosfatizado es uno de los pre-tratamientos de superficie más común para metales ferrosos (acero galvanizado, acero, hierro) y no ferrosos (aluminio), el cual genera una película insoluble e inerte de fosfatos metálicos de estructura cristalina o amorfa, mediante la reacción de una solución de fosfato ácido con la superficie metálica. La película formada tiene una alta adherencia al sustrato, posee cierta dureza y es homogénea, además de ser conductora de la electricidad. Este pre-tratamiento surgió como una alternativa al uso de los compuestos de cromo como pre-tratamiento de conversión química. [2, 6, 12, 13]

El pre-tratamiento de fosfatizado es importante en industrias como la automotriz, de aparatos eléctricos, metalmecánica y manufactura en general. La mayoría de los automóviles particulares son sometidos a un fosfatizado de zinc antes del proceso de pintura y acabados. Sus principales aplicaciones son:

- ✓ Preparación para el pintado de superficies.
- ✓ Protección temporal contra la corrosión.
- ✓ Lubricación en conformado frío (reducción de la fricción).

- ✓ Aislantes eléctricos.
- ✓ Protección contra la corrosión. [3, 8]

Los recubrimientos de fosfatos zinc y hierro (Fe) son los más comunes. Químicamente, los procesos de fosfatizado pueden ser separados en dos tipos. En los procesos del primer tipo, la mayoría de los iones metálicos de la capa de fosfatos provienen del sustrato. Estas capas conocidas como fosfatos alcalinos, amorfos o fosfatos de hierro, están basadas en fosfatos di hidrogenados de sodio y amonio.

En los procesos del segundo tipo, el baño fosfatizante provee parcial o totalmente los iones metálicos para la película. A este tipo de procesos pertenecen los recubrimientos de fosfato de zinc que contienen solo este elemento o iones modificantes como níquel, manganeso, calcio entre otros. Los fosfatos de zinc son también conocidos como fosfatos ácidos. [13]

Mientras que el fosfato de manganeso es utilizado solo en algunos procesos específicos, la química de los pre-tratamientos para pintura consiste o en el fosfato de hierro o zinc. Ambas tiene el mismo objetivo: producir una película o recubrimiento que mejore la adhesión de la pintura y la resistencia a la corrosión. [14]

A pesar de poseer el mismo objetivo, ambos producen películas o recubrimientos muy diferentes con algunas ventajas y desventajas. Conocer estos puntos permite a los fabricantes determinar cuál proceso es mejor para tu proceso. [14]

### 1.5.1 Mecanismo de formación

A continuación se describen brevemente los mecanismos de formación para los dos procesos importantes de fosfatizado para superficies metálicas.

#### 1.5.1.1 Fosfatizado de hierro

Durante la aplicación del pre-tratamiento de fosfatizado de hierro, la disolución de Fe II a Fe III, resulta en la formación de un recubrimiento amorfo que contiene fosfato de hierro,  $Fe_3(PO_4)_2$  como principal constituyente de la película.

Además está presente óxido de hierro (FeO) por el reordenamiento del hidróxido de hierro ( $Fe(OH)_3$ ), junto con porciones de fosfato de hierro terciario  $Fe_3(PO_4)_2$ . La condición oxidante necesaria para la formación del recubrimiento la proporcionan aceleradores como cloratos, nitratos, permanganatos o aire atrapado durante el esreado. [13]

#### 1.5.1.2 Fosfatizado de zinc

El proceso de fosfatizado consiste en la disolución de iones metálicos del sustrato y la precipitación de fosfatos metálicos en la superficie. En primer lugar, la reacción comienza cuando la solución ácida de fosfato de zinc está en contacto con la superficie de acero y provoca un ataque electroquímico. [3]

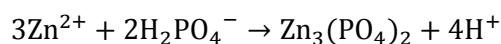
Los constituyentes esenciales son zinc, iones fosfato y un agente oxidante (en ocasiones nitrato de sodio  $NaNO_3$ ). La adición de otros cationes (magnesio, manganeso, níquel) modifican la solución fosfatizante y la película resultante, ofreciendo ventajas cuando son

utilizados antes de pintar; además de aumentar la protección contra la corrosión. Las especies obtenidas en la película formada cuando estos iones están presentes pueden ser escritas como  $Zn_2Me(PO_4)_2$  donde Me representa Ni, Mn, Ca, Mg o Fe. [8, 13]

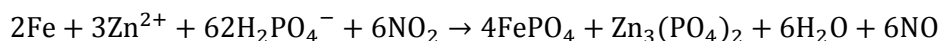
El proceso involucra el ataque ácido del sustrato metálico en zonas micro-anódicas y el depósito de cristales de fosfato en zonas micro-catódicas. El proceso incluye la liberación de hidrógeno y la formación de lodos de fosfatos. La reacción química para la disolución de hierro en conjunto con la precipitación del hierro disuelto como lodo en un sistema acelerado por nitrito es: [13]



El dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) es generado cuando el nitrito oxida al hidrógeno producido por el ataque a la superficie del metal para formar agua. La reacción total consume iones de hidrógeno reduciendo la acidez. La única fuente de estos iones en la interfase es la solución de fosfato di-hidrogenado de zinc. El resultado es que el fosfato de zinc cristaliza en la interfase superficie – solución formando capas de cristal fuertemente adheridas según la reacción: [13]



La reacción general es:



El uso de aditivos oxidantes impide la formación de una capa de hidrógeno sobre la superficie, la cual además oxida al Fe II a Fe III. El fosfato férrico ( $FePO_4$ ) precipita como lodo lejos de la superficie metálica. Dependiendo de los parámetros de la solución fosfatizante, se puede depositar también fosfato de hierro terciario y hierro ferroso sobre la red cristalina. [13]

### 1.5.2 Características de las películas

Las películas obtenidas mediante los pre-tratamientos de fosfatizado no pueden ser caracterizadas por métodos simples, sin embargo características como la apariencia, la porosidad, la composición y el tamaño del cristal si es el caso, se combinan para definir el desempeño de una película o recubrimiento.

Algunas de estas películas son amorfas y solo pueden ser caracterizados por el peso del recubrimiento. Los pesos de recubrimiento normalmente varían de 0.1 a 0.8  $g/m^2$ , aunque algunas formulaciones pueden alcanzar pesos de 1.2  $g/m^2$ . La determinación del peso se hace retirando las películas de las superficies de acero con soluciones de ácido crómico.

El fosfatizado de hierro, por ejemplo, produce una película o recubrimiento con estructura amorfa sobre las superficies de acero. El color del recubrimiento puede variar y ser gris, oro, azul o morado. Generalmente produce recubrimientos de menor peso que el zinc, es fácil de controlar, flexible, robusto y económico. [14]

El fosfatizado de zinc, por otro lado, forma un recubrimiento cristalino sobre las superficies de acero con apariencia de color gris. El tamaño y formación de los cristales se puede manipular basado en el uso de aditivos y parámetros de operación. En comparación con el fosfatizado de hierro este proceso produce recubrimientos de mayor peso. [14]

### 1.5.3 Mecanismo de protección anticorrosiva

En específico, el mecanismo de protección a diferencia del proceso de conversión química por cromatizado se debe al efecto barrera que da la película o recubrimiento formado a la superficie. El fosfato de zinc ofrece una mejor resistencia a la corrosión en comparación con el proceso de pre-tratamiento por fosfatos de hierro, debido a la generación de películas delgadas y que ofrecen poca protección contra la corrosión. [14]

Las películas pesadas de fosfatos de zinc y manganeso en conjunto con aceite protector proporcionan protección contra la corrosión, generalmente piezas como tornillos, tuercas y tubos. [8]

### 1.5.4 Adhesión para acabados orgánicos

Los pre-tratamientos de fosfatizado proveen adhesión mecánica a los sistemas de pintura gracias a la estructura cristalina o amorfa de la película formada, dando rugosidad a la superficie que genera un perfil de anclaje. En general el fosfato de hierro provee mejor adhesión en comparación con el proceso de pre-tratamiento por fosfatos de zinc. [5]

Para aplicaciones automotrices, los recubrimientos de fosfato de zinc del tipo “bajo zinc, modificados con manganeso” ofrecen muchas ventajas. Los recubrimientos de fosfatos aplicados como pre-tratamientos para base de pinturas pueden ser aplicados por tiempos de 2 a 5 minutos. [8, 13]

La principal aplicación del fosfato de hierro es en el pre-tratamiento de superficies para la aplicación de pinturas cuando se busca un resultado a largo plazo en calidad como en la industria automotriz y aparatos eléctricos. [13, 14]

### 1.5.5 Condiciones de operación

Los pre-tratamientos con fosfatizados son generalmente aplicados por esparado o por inmersión, dependiendo de factores como el número, tamaño y forma de las piezas a ser tratadas. El tipo de aplicación puede generar diferencias en la composición y morfología de los recubrimientos de fosfato. Las concentraciones varían considerablemente; aditivos como el nitrato, fluoruro, silicofluoruro, iones de níquel o manganeso son comunes. [8]

#### 1.5.5.1 Fosfato de hierro

El fosfatizado hierro es el proceso de elección donde importa más el costo sobre un máximo desempeño, gracias al bajo costo de reactivos, equipamiento, la buena adhesión con los sistemas de pinturas, fácil control y formación mínima de lodos.

El número de etapas pueden variar de dos (limpieza – fosfatizado, enjuague) a cinco (limpieza, enjuague, fosfatizado, enjuague, tratamiento posterior). Los requerimientos de



desempeño dictan el número de etapas de operación así como la necesidad de un tratamiento posterior. [13, 14]

Los fosfatos hierro de alta temperatura son aplicados en rangos de 65.5° a 76.7° C por periodos de 40 a 60 segundos. El sistema opera en rangos de pH de 4.5 a 5.5. La formación de fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) como producto de la reacción causa un incremento del pH, haciendo necesaria la reposición para mantener el baño en el rango de operación. [13]

#### 1.5.5.2 Fosfato de zinc

La secuencia de fosfatizado de zinc consiste en: limpieza, enjuague, acondicionamiento de la superficie, fosfatizado, enjuague final. Para el fosfatizado de zinc un enjuague efectivo antes de la aplicación del tratamiento de conversión permite el desarrollo de pequeños cristales necesarios para generar un perfil de anclaje adecuado para la adhesión de pinturas. [8,13]

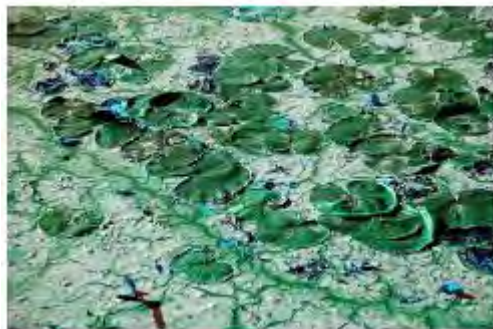
Las soluciones se aplican por esparcido o inmersión. El valor de pH está entre 2 y 3.5. El pH de la solución es ajustado a 3.2 con hidróxido de sodio (NaOH). Estos tratamientos fosfatizantes se llevan a cabo en rangos de temperatura de 45° - 65° C. [8]

Estas formulaciones son utilizadas a concentraciones similares de las variantes de alta temperatura sin embargo, deben tener mayor acidez y aceleración o catalización para compensar la baja temperatura de operación. [13]

#### 1.5.6 Contaminación

Los tratamientos de conversión han ido siendo reemplazados cada vez más con alternativas viables debido a los inconvenientes desde el punto de vista ambiental, energía y de proceso:

- **Ambiental:** las descargas de fosfatos de los baños concentrados utilizados durante el tratamiento de superficie tienen efectos negativos en los efluentes de agua ya que el fósforo es la causa más común de eutrofización en agua fresca de los lagos y reservas, como se aprecia en la figura de la derecha. Eutrofización es el enriquecimiento en nutrientes de un ecosistema, aportando masivamente nutrientes inorgánicos a un ecosistema acuático, haciendo necesario utilizar costosos tratamientos de desechos y almacenamiento. [2, 6, 12, 14, 15]
- **Energía:** los baños de fosfatos operan por encima de la temperatura ambiente, de 30° a 80° C (típicamente 50° C) lo que requiere consumo de energía para mantener la temperatura de las soluciones. [2, 6, 12]
- **Proceso:** Los baños forman grandes cantidades de lodos, por lo que es requerido mantenimiento de limpieza para mantener óptima la operación. Los tratamientos





de fosfatizado en general son porosos y requieren de procedimientos adicionales de sellado.[2,6,12]

Como resultado de estos aspectos acerca del proceso de fosfatizado y cromatizado, se han buscado nuevas tecnologías amigables con el medio ambiente sin comprometer el funcionamiento de los recubrimientos contra la corrosión. [12]

## 1.6 Alternativas al proceso de cromatizado y fosfatizado

Las preocupaciones en cuanto a riesgos y contaminación de los pre-tratamientos de conversión por cromatizado y fosfatizado descritos anteriormente, han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías no tóxicas para la generación de películas y recubrimientos con propiedades de adhesión y protección contra la corrosión. [2, 11, 15 – 17]

Las llamadas “tecnologías verdes” han cobrado importancia con requerimientos de operación competitivos, rentables y dentro de las normas legales. No hay duda de que los estándares de tratamiento de desechos están cambiando, las industrias en algunas comunidades están enfrentando incrementos en los precios de descarga industrial, lo que es una consideración adicional para la eliminación del flujo de desechos en la mayor medida posible. Es debido al aumento en las restricciones ambientales y la competencia global, que la industria de la manufactura se ha visto forzada a considerar nuevas alternativas a procesos convencionales. Entre estas están [11, 15-17]

- ✓ Tratamientos de conversión basados en Cr III, Cr III y cobalto, permanganatos, molibdatos y vanadatos.
- ✓ Tratamientos de conversión basados en silicatos y organosilicatos.
- ✓ Tratamientos base titanio, zirconio (con patentes como W09607772A1 y US 5961809), vanadio y hafnio en conjunto con fluoruros.[9,11,14]
- ✓ Tratamientos de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) y otros cloruros de tierras raras como lantano e iridio. [11]

Estos elementos poseen algunas propiedades químicas similares a las del cromo y no tienen efectos tóxicos en la salud. [14]

En cuanto a aleaciones de aluminio se refiere, las alternativas han sido tratamientos base titanio y zirconio, aplicados generalmente mediante la técnica de dip-coating o inmersión. Autores como Fedrizzi y sus colaboradores han reportado que los recubrimientos de fluorotitanatura y fluorozirconatura pueden ofrecer desempeños similares a los tratamientos convencionales base cromo cuando son utilizados como pre-tratamientos para un recubrimiento orgánico sobre superficies de aluminio. La resistencia a la corrosión de estos pre-tratamientos está afectada por la ausencia de la acción inhibitoria que es típica de los cromatos, sin embargo la protección contra la corrosión puede ser mejorada en gran medida por una apropiada formulación de la solución de pre-tratamiento así como del procedimiento de aplicación. [11]

Los factores más importantes que pueden afectar la resistencia a la corrosión de estos pre-tratamientos y su desempeño con acabados orgánicos posteriores son: [17]

- Adhesión entre el metal y el pre-tratamiento.
- Adhesión entre el pre-tratamiento y el recubrimiento orgánico.
- Número y dimensión de los defectos.
- Fenómenos de degradación del pre-tratamiento.
- Habilidad para detener la corrosión localizada sobre la superficie metálica.

Los pre-tratamientos y recubrimientos a base de cerámicos cada vez tienen más aplicaciones industriales con el objetivo de proveer resistencia al desgaste y erosión, protección contra la corrosión además de aislamiento térmico. [2]

### 1.7 Técnica del sol-gel

Los recubrimientos de sol-gel representan un potencial sustituto para los pre-tratamientos de superficie de compuestos base cromo y fósforo. Las películas derivadas de sol-gel inorgánico ofrecen buena adhesión entre los metales y los sistemas de pintura orgánicos. La adición de un compuesto inorgánico al sistema sol-gel inorgánico lleva a la formación de una película gruesa, flexible y funcional, además de tener una gran compatibilidad con diferentes tipos de recubrimientos inorgánicos. [10]

La técnica de sol-gel es versátil para el depósito de pre-tratamientos sobre superficies metálicas. Se ha demostrado que este método permite una buena reproducibilidad en el desempeño de los recubrimientos a pesar de posibles problemas con el depósito sobre formas complejas y de películas gruesas. [17]

La técnica de sol-gel permite generar una capa delgada y homogénea de óxido a temperaturas cercanas a la del medio ambiente en comparación con tecnologías para el procesamiento de cerámicos. Esta tecnología tiene un gran potencial de uso para la preparación de recubrimientos con modificaciones orgánicas e inorgánicas. [1,10]

Las películas generadas mediante la técnica de sol-gel tienen buena adhesión a los sustratos metálicos además de ofrecer un adecuado perfil de anclaje a sistemas de recubrimientos orgánicos (pinturas). Además, ésta técnica ofrece la posibilidad de preparar recubrimientos funcionales mediante diferentes caminos, lo que resulta en una amplia gama de propiedades resultantes. [10]

El proceso está basado principalmente en reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos. Los óxidos resultantes presentan estructuras que varían en el rango de soles (suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido) con nano partículas a geles poliméricos dependiendo de la rapidez de cada una de estas reacciones y etapas subsecuentes de secado y procesado. Variando diferentes parámetros influyentes en el proceso se pueden cambiar las propiedades de los recubrimientos finales. El control cercano de los parámetros de las reacciones sol-gel llevan a un diseño de nuevos materiales avanzados con propiedades interesantes y con muchas aplicaciones. [10]

La baja temperatura de reacción permite la introducción de grupos orgánicos en los materiales generando una nueva clase de materiales compuestos por partes orgánicas e inorgánicas. El componente inorgánico aumenta las propiedades mecánicas mientras que el componente orgánico aumenta la flexibilidad y la compatibilidad funcional con otros sistemas orgánicos de pinturas. Al juntar las propiedades de dos materiales diferentes se genera un material compósito, donde dos diferentes fases con propiedades físicas y químicas diferentes y complementarias son mezcladas. Estas propiedades no dependen solo de las propiedades de los componentes individuales, si no de la sinergia entre ellos dando mejores propiedades que las de los constituyentes. El proceso ha sido del interés de los investigadores gracias a la adaptabilidad de las propiedades funcionales de los recubrimientos al cambiar, precursores, tratamientos térmicos o la adición de partículas en el sol. [1,10]

Los recubrimientos cerámicos derivados de la técnica sol-gel son alternativas ambientalmente amigables capaces de producir recubrimientos que cumplan con un efecto barrera, el cual proporciona protección contra corrosión en superficies de metales y aleaciones. [1]

### 1.8 Hexafluoro aniones y sus ácidos

El uso de los ácidos de los hexafluoro aniones (como el ácido hexafluorotitanico AHT y hexafluorozircónico AHZ) ha sido utilizado por varias décadas para el pre-tratamiento de metales y está relacionado con la técnica de sol-gel. El uso más común que se les ha dado es en el tratamiento del aluminio.

La transición del uso de estos pre-tratamientos de solo superficies de aluminio a superficies usualmente tratadas con fosfatos (acero laminado en frío o caliente, acero galvanizado) y metales suaves no ha sido hecha con facilidad. Los primeros intentos de utilizar este tipo de ácidos para reemplazar el fosfatizado de hierro, resultó en baños inestables, partes oxidadas y resistencias a la corrosión menores que las que ofrece este pre-tratamiento. [14]

Las mejoras a estas soluciones como pre-tratamientos han sido alcanzadas en los últimos años, resultando en la introducción de nanotecnología dentro del mercado, la cual promete mejorar la resistencia a la corrosión ofrecida por el fosfato de hierro y en algunos casos alcanzar la resistencia a la corrosión ofrecida por el fosfato de zinc.

La importancia del uso de estas soluciones ácidas es la ausencia de los fosfatos, lo que elimina problemas ambientales asociados con el manejo de residuos y la posibilidad de genera un producto “verde” gracias a la eliminación del uso de metales como el zinc y cromo.

El bajo consumo de energía por las bajas temperaturas de operación ayuda al ahorro en el consumo de energéticos. Una ventaja más es el hecho del bajo consumo de reactivos químicos comparado con los procesos de fosfatizado. [14]

Estos procesos reducen en gran medida la generación de lodos en las soluciones de pre-tratamiento. La generación de lodos es un problema común en los baños de fosfatizado que resultan en un mantenimiento adicional para mantener las operaciones de una planta de tratamiento, sin mencionar los efectos sobre la calidad de los productos sometidos a este proceso que afectarían directamente tanto a la adhesión de los sistemas de pintura y acabados además de la resistencia a la corrosión. [14]

Ciertamente, se puede argumentar las ventajas que hay con los procesos probados y tradicionales de pre-tratamiento por fosfatos y cromatos; ya que estas están disponibles inmediatamente y es el proceso que utilizaría la industria, además de la zona de confort que ofrece un proceso probado y aprobado. Además el número de personas en el mercado laboral que poseen experiencia con los procesos mencionados es mucho mayor a aquella que trabaja con pre-tratamientos con metales de transición. Finalmente los cambios son difíciles ya que las personas inherentemente no los quieren y pueden llegar a haber circunstancias donde sea difícil cumplir con las especificaciones o aprobaciones. [14]

### 1.8.1 Ácido hexafluorotitánico

Los hexafluoro aniones del grupo 4 (IV B) son cristales octaédricos estables en medios ácidos. Las soluciones con  $\text{pH} > 4$  tienden a hidrolizar formando los dióxidos del metal. [13]

El ácido hexafluorotitánico (AHT) solo existe en medio acuoso en presencia de un exceso de ácido fluorhídrico (HF). Las sales metálicas de estos ácidos (metales alcalinos y alcalino térreos)  $\text{M}_2\text{XF}_6$ , donde X es titanio y M litio, sodio, potasio, rubidio, cesio,  $\text{NH}_4^+$  y talio, han sido aisladas como sólidos estables a temperatura ambiente. La concentración máxima de AHT es de 63% en presencia de 0.5 % en exceso de HF. Las sales de cationes como las del  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ , y  $\text{Na}^+$  son solubles en agua, mientras que la de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  son parcialmente solubles. [13]

El AHT es utilizado como agente para limpieza superficial, catalizador y solvente para acabado en superficies de aluminio. Los fluorotitanatos son utilizados en ruedas abrasivas y para la incorporación de titanio en aleaciones de aluminio. [13]

Aunque los compuestos de titanio son considerados fisiológicamente inertes, los fluoruros en general son considerados como tóxicos por encima de 3 ppm, y se debe de tener cuidado con el manejo de residuos en largas cantidades de sales de titanio y AHT. [13]

Rahme y colaboradores [6] estudiaron la influencia de la composición del AHT al 2% en solución con componentes como ácido fosfórico, fosfato de manganeso, titanio y fases orgánicas. Las inmersiones se realizaron durante 10 segundos sobre superficies de acero galvanizado.

Smit y colaboradores utilizaron soluciones 0.1 M y 0.5 M de ácido hexafluorotitánico preparadas en agua destilada con adiciones de aditivos en concentraciones de 40 g/L de ácido poli-acrílico y ácido tánico en superficies de aleaciones de aluminio – manganeso

mediante técnicas de inmersión y recubrimiento por giro, por al menos 10 segundos y secado a temperaturas de 120°C por 55 segundos. [16]

En varios de sus trabajos de investigación, Fedrizzi [8] ha caracterizado el comportamiento de los pre-tratamientos libres de cromo, con contenidos de titanio y sales de fluoruro. En superficies de aleaciones de aluminio con sistemas de recubrimientos finales de tipo epóxido o vinílico, ha estudiado la mejora de la protección contra la corrosión.

19

Estos autores entre otros parámetros han estudiado formulaciones de la solución de pre-tratamiento, procedimientos de aplicación, mejoras en la preparación de la superficie a tratar, concentración de sales y pH en la solución, así como el tiempo de inmersión para obtener películas de conversión más eficientes. En sus investigaciones, aplicaron el pre-tratamiento hasta por tiempos de dos minutos a temperaturas de 30° C.

En cuanto a resultados, el AHT mostró ser muy eficaz en la mejora de la adhesión entre la superficie de aluminio y los recubrimientos orgánicos, sin embargo la protección contra la corrosión de este pre-tratamiento fue menos efectiva con respecto a los pre-tratamientos por conversión química por cromatizado. [11]

El procedimiento de pre-tratamiento y la formulación de las soluciones pueden afectar el crecimiento de la película de conversión; una adecuada preparación de la superficie combinado con una alta concentración de sales de titanio favorece la formación de una película gruesa, homogénea y que es capaz de proveer más protección. [11]

La protección contra la corrosión de los pre-tratamientos de fluorotitanatura no son tan efectivos como los pre-tratamientos tradicionales por cromatizado, sin embargo su desempeño puede ser mejorado con una adecuada formulación de la solución y aplicación del pre-tratamiento. Estos autores reportan que los pre-tratamientos libres de cromo sobre aluminio tienen un buen desempeño en la promoción de adhesión de recubrimientos orgánicos. [11]

### 1.8.2 Ácido hexafluorozircónico

El ácido hexafluorozircónico (AHZ) es formado por la disolución del óxido, fluoruro o carbonato de zirconio en una solución acuosa de HF. Por la neutralización del ácido, muchas fluorozirconaturas estables pueden ser producidas, como  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CaZrF}_6$ . [13]

El AHZ es utilizado en el acabado de metales y para la limpieza de superficies, mientras que las fluorozirconaturas son utilizadas en la manufactura de ruedas abrasivas, en la metalurgia del aluminio, industria cerámica, manufactura de vidrio, celdas electrolíticas y como retardador del fuego. [13]

En la última década ha surgido una técnica prometedora para un potencial reemplazo del proceso de fosfatizado, aplicando óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) sobre superficies metálicas por el método de sol-gel o mediante inmersiones en AHZ. Las pruebas potenciodinámicas en

acero al carbono con  $ZrO_2$  depositado por el método de sol-gel revelan un buen desempeño en la protección contra la corrosión. [2, 6, 12]

Autores como Saikat Adhikari [12] han propuesto un proceso por esparcido o inmersión a temperatura ambiente que no requiere sellado con ácido crómico y que puede ser utilizado en una amplia variedad de superficies metálicas como acero, aluminio y zinc. El baño propuesto por estos autores está basado en el uso de AHT ( $Zr < 200$  mg/L) con pequeñas cantidades de componentes no dañinos de silicio y cobre añadido para un mejor desempeño a largo plazo. [12]

Di Maggio y sus colaboradores, estudiaron la formación de recubrimientos de dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) sobre acero al carbono y aluminio con varios precursores inorgánicos, comparando la adhesión y la protección contra la corrosión de los recubrimientos contra los obtenidos por procesos comerciales de fosfatizado cromatizado utilizando un proceso de sol-gel los recubrimientos resultantes de zirconio fueron delgados (20-400 nm) y amorfos. Estos autores concluyeron que los recubrimientos obtenidos pueden proveer una protección contra la corrosión muy similar o incluso mejor en comparación con los pre-tratamientos por conversión de fosfatos aunque estas películas no actuaron como barreras. [18,19]

Puomi y colaboradores investigaron el AHZ como pre-tratamiento de superficies de acero galvanizado. El tiempo de tratamiento fue de 2 a 60 segundos a una temperatura de entre  $20^\circ$  y  $40^\circ C$ , y la concentración del baño varió de 1.6 a 4.8 g/L de AHZ (700 – 2100 mg/L Zr) con un pH de 3.6 a 4.0. El espesor de recubrimiento de zirconio fue de 50 nm. [18,20]

Y. Zhai [3] y colaboradores investigaron pre-tratamientos basados en soluciones de AHT como remplazos al proceso de fosfatizado. La concentración de éste fue menor a 100 mg/L de zirconio y en algunas se añadieron cantidades mínimas de otros compuestos no contaminantes. El pH de estas soluciones fue ajustada con bicarbonato de amonio a valores de 4.5 a 5. Se utilizaron sustratos de acero laminado en frío pulido hasta lija 1200, pulidos con pasta de diamante de  $1 \mu m$  en alcohol etílico.

El procedimiento seguido para la aplicación del pre-tratamiento consistió en enjuagues con agua desionizada, inmersiones a temperaturas de  $30^\circ$  a  $35^\circ C$  durante 60 segundos, enjuague y secado con aire. [6]

Los pre-tratamientos aplicados fueron comparados en términos de morfología superficial, composición y actividad electroquímica. Estos autores encontraron que los recubrimientos en el sustrato producto de la solución diluida depositan nódulos de décimas de nm en tamaño y clústeres de estos nódulos de cientos de nm a  $\mu m$  en tamaño. Obtuvieron superficies con presencia de zirconio, silicio y oxígeno. La protección provista por estos pre-tratamientos es débil en un medio agresivo de sulfatos por periodos cortos de tiempo. Los espesores obtenidos mediante estos pre-tratamientos tuvieron alrededor de 20 nm de espesor, formando una película continua y adherente. [6]

Mohammadloo [2] y sus colaboradores probaron pre-tratamientos basados en AHZ reforzados con partículas de óxidos metálicos a fin de generar películas protectoras para acero laminado. En sus experimentos determinaron valores óptimos de temperatura y pH de la solución, a fin de observar el efecto del tiempo de inmersión como principal modificador de la morfología y de las propiedades de protección contra la corrosión. De acuerdo a sus resultados los lograron cuando el pH fue de 4, la temperatura de inmersión de 25°C y un tiempo de inmersión de 90 s.

### 1.8.3 Proceso de zirconización

El proceso químico de zirconización (uso de AHZ) cumple y supera características ofrecidas por un pre-tratamiento base fosfato como la fácil aplicación, adhesión para sistemas de pinturas y resistencia a la corrosión, además de proveer beneficios adicionales como el uso de menos reactivos químicos y una menor temperatura de operación. [14]

La solución de zirconización actúa de manera similar a la del fosfato de hierro, por lo que en ocasiones se pueden utilizar las mismas instalaciones industriales que poseen los fabricantes para la aplicación de dicho pre-tratamiento. El pH es mantenido entre 4 y 5. El ajuste del pH se hace con soluciones alcalinas como hidróxidos de potasio, amonio o sodio. Si el valor de pH es muy alto, se corre el riesgo de que la película no se forme además de hacer a la solución inestable. La temperatura de operación de la solución de zirconización es de la ambiente hasta aproximadamente 45° C, donde el aumento de la temperatura de operación resulta en una mayor resistencia a la corrosión.

Antes de aplicar el pre-tratamiento de zirconización, la superficie debe ser preparada superficialmente y limpiada. Una desventaja de este proceso comparado con el del fosfatado de hierro, es que este es más susceptible a la contaminación, por lo que se deben tener el mayor número de etapas posibles de enjuague y limpieza antes y después de la aplicación del pre-tratamiento sobre la superficie metálica.

### 1.8.4 Pre-tratamientos con zirconia a partir de la técnica sol-gel

Fedrizzi y colaboradores [9], depositaron zirconia ( $ZrO_2$ ) amorfa sobre superficies de acero bajo carbono mediante la técnica de dip-coating, utilizando diferentes reactivos complejantes. Mediante el control de la hidrólisis, depositaron películas que promovieron la adhesión de recubrimientos orgánicos de acabado. Como resultado de su estudio establecieron que películas delgadas de  $ZrO_2$  amorfa pueden tener un mejor comportamiento que el del fosfato de hierro comercial en cuanto a la promoción de la adhesión de los recubrimientos orgánicos al sustrato se refiere. Su estudio se basó en pruebas de cámara de niebla salina (CNS), pull-off y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

El  $ZrO_2$  formado a partir de soluciones de AHZ, es un cerámico importante que ha permitido aumentar la resistencia mecánica, estabilidad térmica, y resistencia a la corrosión y desgaste de las superficies donde se aplica. El  $ZrO_2$  presenta buena estabilidad química y alta dureza, su coeficiente de expansión térmica es muy cercano al



de muchos metales, lo que puede reducir la formación de grietas durante el proceso de curado a altas temperaturas. [1]

Autores como Tiwari y colaboradores [1] realizaron estudios de caracterización electroquímica a pre-tratamientos de  $ZrO_2$  generados a partir de la técnica sol-gel sobre superficies de acero al carbono, junto con el uso de estabilizadores como la itria y alúmina ( $Al_2O_3$ ). Estas películas depositadas, provén un efecto barrera al sustrato en soluciones 3.5% en peso de NaCl. Todos los recubrimientos de  $ZrO_2$  basados en sol-gel sin importar el estabilizador utilizado, provén un grado similar de protección contra la corrosión a las superficies aplicadas. Los tamaños de cristal obtenidos en el recubrimiento de  $ZrO_2$  fueron menores a 30 nm.

Gusmano [17] y colaboradores, presentan resultados de pruebas de corrosión llevadas a cabo sobre superficies de aluminio 1050 recubiertas con películas de  $ZrO_2$ , preparadas mediante la técnica de sol-gel y sujetas a tratamientos térmicos de baja temperatura. Los pre-tratamientos fueron obtenidos a partir de precursores orgánicos e inorgánicos.

Las superficies fueron caracterizadas por espectrometría de foto electrones de rayos X y microscopio de fuerza atómica (AFM). Estos autores concluyeron gracias a la técnica de ruido electroquímico que estos pre-tratamientos aumentaron la resistencia a la corrosión de la aleación, obteniendo los mejores resultados en las formulaciones a partir de precursores orgánicos. La composición y cubrimiento de las películas sobre esta superficie fue homogénea sin alteraciones significativas en especies químicas.

## 1.9 Normas ASTM para evaluación de la corrosión y análisis de fallas

Las pruebas en la industria automotriz son complicadas ya que cada compañía armadora tiene su propio método de prueba de corrosión cíclica y análisis de falla. Entre las pruebas en uso está la prueba Ford APGE, la prueba GM 9511 de corrosión cíclica y la prueba de “astillado” para Chrysler. Entre estas destacan pruebas que implican la inmersión en agua, exposición a la humedad y en menor grado la prueba de cámara de niebla salina. Además, todas las armadoras utilizan exposición al aire libre para evaluación del desempeño de la corrosión en periodos largos de tiempo. Los resultados de pruebas aceleradas y de servicio funcionan como indicadores de desempeño relativo. Estos resultados no predicen aplicaciones que duren largos periodos. [13]

### 1.9.1 Norma ASTM 4541 – 02 Prueba de pull – off

#### 1.9.1.1 Definición de adherencia

Rahme [6] y colaboradores definen en su artículo a la adhesión como un estado en el cual dos superficies se mantienen juntas por fuerzas interfaciales, que pueden consistir de fuerzas de valencia, fuerzas de anclaje o mecánicas o una combinación de ambas. Otra definición para este concepto es la fuerza que resiste la separación de dos superficies en contacto.



La adhesión al sustrato metálico en algunas situaciones prácticas, es considerada la propiedad más importante de un recubrimiento orgánico, sobre todo cuando los metales trabajan en ambientes húmedos o en contacto permanente con electrolitos. La presencia de moléculas polares como el agua, puede llegar a afectar las uniones químicas entre el metal y el recubrimiento orgánico. [15]

De acuerdo con lo anterior, la norma ASTM 4541 – 02 establece los procedimientos para medir la adhesión (fuerza de desprendimiento) de un recubrimiento sobre un sustrato rígido ya sea metálico, de madera o concreto.

La fuerza de desprendimiento de un recubrimiento es una propiedad importante de desempeño que es utilizada en especificaciones y mediante la medición de esta se logra determinar la adhesión de un recubrimiento o película al sustrato.

La protección anticorrosiva de cualquier metal mediante el uso de películas y recubrimientos protectores depende de una buena adhesión de la pintura al sustrato. La evaluación de esta propiedad es de gran importancia para el buen desempeño de un sistema de pinturas.

#### 1.9.1.2 Descripción de la prueba de pull - off

La prueba de pull – off permite determinar la mayor fuerza perpendicular (en tensión) que un área determinada puede soportar antes de que el material sea arrancando de la superficie, o bien la superficie de área que permanece intacta ante una fuerza aplicada (prueba de calidad pase – falla).

Este método de prueba sirve como medio para evaluar y reportar resultados de superficies recubiertas uniformemente. Es aplicable para cualquier medidor portátil que cumpla con los requerimientos básicos de determinación de fuerza de desprendimiento (pull-off) de un recubrimiento.

El método general de pull-off se lleva a cabo asegurando una probeta de carga normal (perpendicular) a la superficie del recubrimiento mediante el uso de un adhesivo. Una vez que el adhesivo está curado, se sujeta y alinea la probeta de carga al medidor portátil para aplicar una fuerza de tensión normal a la superficie de prueba. La fuerza aplicada a la probeta de carga aumenta gradualmente y es monitoreada hasta que se alcanza un valor deseado u ocurre el desprendimiento del material.

La falla sucederá a lo largo del plano más débil del sistema comprendido entre la probeta de prueba, el adhesivo, el sistema de recubrimiento o el sustrato; y estará expuesto por la superficie de fractura. Cuando el material es desprendido, el área expuesta representa el plano de fuerza limitante dentro del sistema. La naturaleza de la falla es calificada de acuerdo al porcentaje de fallas adhesivas y cohesivas, las intercaras y las capas involucradas.

La fuerza de desprendimiento se calcula con base en la carga máxima indicada por el medidor portátil, los datos de calibración del instrumento y el área superficial original sobre la cual se aplica el ensayo. Los resultados de ensayos de pull-off obtenidos

utilizando diferentes instrumentos pueden variar ya que los resultados dependen de los parámetros del instrumento.

Las mediciones de fuerza de pull-off dependen tanto del material como de los parámetros del instrumento. Los resultados obtenidos para cada método pueden arrojar resultados diferentes. Los resultados deben ser evaluados por cada método y no deben ser comparados con los de otros instrumentos. Existen 5 tipos de instrumentos, identificados en la norma como métodos de prueba A-E. Es muy importante identificar el método utilizado al reportar los resultados.

Para llevar a cabo la prueba se utiliza un medidor portátil de adhesión, el cual es capaz de aplicar una carga concéntrica a una superficie, con el fin de probar los recubrimientos aun cuando un solo lado es accesible. Las mediciones están limitadas por la fuerza de los enlaces de adhesión entre la probeta de carga y la superficie de la muestra, las fuerzas cohesivas del adhesivo, las capas de recubrimiento y el sustrato. La prueba es destructiva y puede llegar a ser necesaria la reparación del lugar donde se lleve a cabo.

Los valores son reportados en unidades estándar de MPa y además se reportan entre paréntesis los valores en psi con fines solo informativos.

### 1.9.2 Norma ASTM B117 – 03 Cámara de niebla salina

La prueba de esparado de solución salina ASTM B117 – 03 es la más común de corrosión acelerada, a pesar de que existen algunos desacuerdos en cuanto a la correlación de las pruebas y el desempeño real, ya que pueden llegar a existir variaciones en los resultados obtenidos al realizar la prueba en diferentes cámaras e incluso entre diferentes puntos dentro de la misma cámara. [5]

Varias pruebas de corrosión acelerada son empleadas para evaluar la efectividad de las películas en productos pintados. Estas pruebas están diseñadas para replicar el ambiente de servicio así como el mecanismo de corrosión para las piezas pintadas. En la industria de los aparatos eléctricos las pruebas más utilizadas incluyen la cámara de niebla salina entre otras.

La cámara de niebla salina provee un ambiente corrosivo controlado que se utiliza para producir información de resistencia a la corrosión de muestras metálicas o con recubrimientos metálicos en una cámara de prueba. [13]

La correlación y extrapolación del desempeño basado en la exposición a este tipo de ambientes de prueba provisto por la cámara de niebla salina, no siempre es posible de predecir. Las correlaciones y extrapolaciones solo deben considerarse en casos donde corroboraciones a largas exposiciones a la atmósfera han sido realizadas.

La reproducibilidad de los resultados de la exposición en la cámara de niebla salina depende del tipo de muestras probadas y de los criterios de evaluación seleccionados, así como del control de las variables de operación. En todo programa de prueba, se deben incluir suficientes muestras para establecer la variabilidad de los resultados.

Los aparatos para realizar esta prueba consisten en una cámara, una reserva de solución salina, una fuente de aire comprimido, boquillas atomizantes, soportes para las muestras, una fuente de calor para la cámara y los medios de control necesarios.

Las muestras deben ser limpiadas adecuadamente dependiendo de la naturaleza de la superficie y contaminantes. Las muestras recubiertas con pinturas o recubrimientos no metálicos no deben ser limpiadas excesivamente antes de la prueba.

Las muestras no deben estar en contacto unas con otras o con otro material metálico. Cada muestra debe ser montada de tal forma que permita la exposición total a la niebla salina. La solución salina de una muestra no debe gotear a otro espécimen.

Los racks o soportes deben ser contruidos o recubiertos de materiales adecuados como vidrio, caucho o madera recubierta. No se debe utilizar metal desnudo. Las muestras deben ser preferentemente detenidas por debajo o de lado.

### 1.9.3 Norma ASTM D1654 – 02 Cruz de Evans

Esta norma cubre el tratamiento de muestras previamente pintadas para exposición a corrosión acelerada y atmosférica, así como su subsecuente evaluación con respecto a la corrosión. Al hacer una marca sobre el sustrato recubierto, se busca iniciar ampollamiento asociado a la corrosión durante la exposición acelerada a medios altamente agresivos, lo cual derivará en pérdida de adherencia en la marca y zonas aledañas, así como otro tipo de fallas de la película o recubrimiento.

Provee medios para la evaluación y comparación del desempeño básico de la corrosión del sustrato, pre-tratamiento, sistema de recubrimiento o una combinación de esos posterior a la exposición a ambientes corrosivos.

## Capítulo 2. Procedimiento experimental

En este capítulo se describirán las metodologías seguidas y sus características para la evaluación y caracterización del acero al carbono 1006 sin pre-tratamiento como punto de comparación, así como de los pre-tratamientos formados a partir de soluciones de ácido hexafluorotitanico (AHT) y ácido hexafluorozirconico (AHZ), ambos en concentraciones 0.1 M y 0.5 M.

A continuación se muestra un diagrama resumido de las metodologías seguidas en este trabajo experimental de tesis.

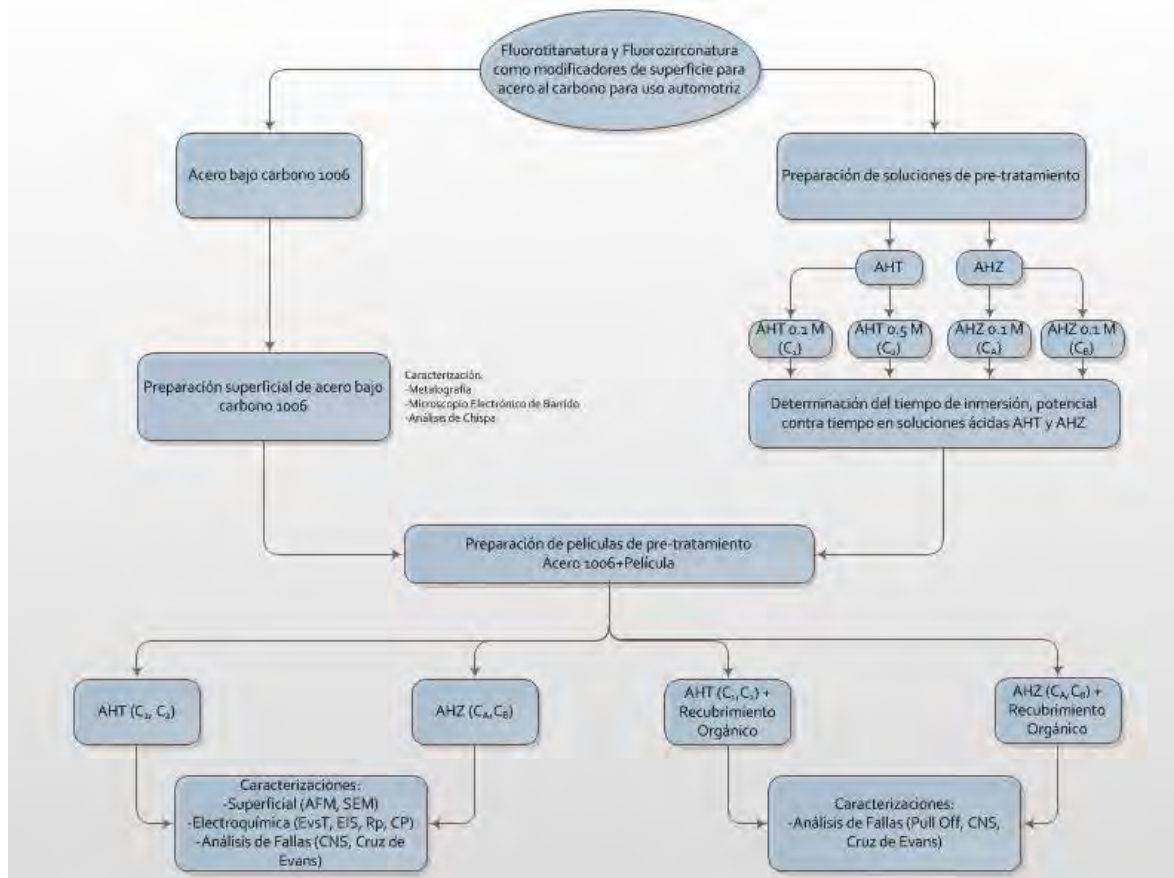


Figura 2.1 Diagrama de la metodología para el trabajo experimental de investigación.

## 2.1 Caracterización del material

Una muestra de la placa de acero AISI 1006 se sometió al análisis por Espectrometría de Emisión de Óptica o Análisis de Chispa en un equipo Spectrolab M-8, para confirmar su composición química.

Además, para corroborar esta información, se realizó una metalografía sobre la superficie de una muestra de la placa, analizando la microestructura encontrada. La superficie de acero 1006 fue preparada metalográficamente con lijas de carburo de silicio desde una

granulometría 240 hasta 600, atacada con una solución de Nital (2mL HNO<sub>3</sub> y 98 mL de Metanol CH<sub>3</sub>OH) y observada al microscopio óptico.

## 2.2 Preparación de soluciones de pre-tratamiento

Se prepararon soluciones para la aplicación de los pre-tratamientos sobre las superficies de acero al carbono 1006 en concentraciones 0.1 M y 0.5 M para ambas soluciones. Los reactivos a partir de los que se preparó las soluciones mencionadas fueron el ácido hexafluorotitanico (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, 60 wt. % en H<sub>2</sub>O, densidad 1.675 g/mL a 25°C) y el ácido hexafluorozirconico (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, 50 wt. % en H<sub>2</sub>O, densidad 1.525 g/mL a 25°C) marca Sigma - Aldrich®.

Las soluciones preparadas con éstos ácidos 0.1 M y 0.5 M tienen un pH muy ácido según se observa en la tabla 2.1. El pH de las soluciones de AHT y AHZ se ajustó con adiciones de bicarbonato de amonio (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) Reagent Plus ≥99.0% marca Sigma - Aldrich®.

Tabla 2.1 Cantidad en gramos necesaria para el ajuste del pH de las soluciones 0.1 M y 0.5 M AHT y AHZ

Solución	pH inicial promedio	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> promedio [g]	pH final
AHT 0.1 M	1.89	0.8094	4.45
AHT 0.5 M	1.74	3.5578	
AHZ 0.1 M	2.12	1.0539	5
AHZ 0.5 M	2.05	5.2479	

## 2.3 Preparación superficial del acero para los pre-tratamientos

El proceso de preparación de las superficies para la aplicación de los pre-tratamientos a evaluar consistió en un decapado químico para remover el óxido sobre la superficie con una solución de ácido clorhídrico con inhibidor hexametilentetramina (HCl + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), posterior a esto las placas fueron enjuagadas con agua y secadas con acetona y con aire a presión.

Una vez decapada la superficie de acero, las placas de diferentes tamaños se prepararon desbastando con lijas de carburo de silicio desde la granulometría 80 hasta 600 (80, 100, 150, 240, 320, 400 y 600). Entre cada lija se aplicó un enjuague con acetona como desengrasado. Una vez eliminada la capa de óxido y habiendo asegurado una superficie uniforme con cierto perfil de anclaje, las placas fueron sumergidas en acetona durante 10 minutos en una cuba de ultrasonido Ultron 2 de Cristófoli Biossegurança®. Este desbaste con lijas permitió crear un perfil de anclaje homogéneo sobre la superficie de acero sobre el cual se depositaría el pre-tratamiento durante la aplicación en las soluciones.

Las placas desbastadas y limpias se almacenaron dentro de un desecador con silica gel para mantenerlas libres de contaminación y humedad del medio ambiente y del laboratorio. Previo a ser utilizadas para la aplicación del pre-tratamiento por inmersión en las soluciones o a la realización de las diferentes técnicas electroquímicas, se aplicó un

enjuague rápido con acetona y secado con aire a presión para limpiar, desengrasar y secar nuevamente.

## 2.4 Determinación del tiempo de inmersión

El siguiente paso en la metodología, consistió en la determinación y aportación de evidencia experimental del tiempo planteado en la literatura revisada para la aplicación de los pre-tratamientos de AHT y AHZ, mediante el seguimiento del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) con respecto al tiempo.

### 2.4.1 Potencial contra tiempo de las soluciones ácidas

Para determinar el tiempo necesario que debían permanecer sumergidas las placas de acero en las distintas soluciones de diferente concentración (0.1 M y 0.5 M) de AHT y AHZ; se realizaron mediciones de potencial contra tiempo hasta por 10 minutos en una celda electroquímica.

Para esto se utilizó el potencióstato / galvanostato Bio-Logic® modelo VMP3, un electrodo saturado de calomel (ESC) como electrodo de referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo.

Para evitar interferencias de otros equipos del laboratorio como la campana extractora y la luz de la campana, la celda electroquímica donde se realizaron estas mediciones estuvo dentro de una jaula de Faraday como se muestra en la siguiente imagen. (Figura 2.2)



Figura 2.2 Arreglo utilizado durante las pruebas electroquímicas

Las superficies sobre las cuales se realizaron estas mediciones fueron preparadas superficialmente de acuerdo al método antes mencionado.

## 2.5 Aplicación de los pre-tratamientos

Una vez determinado el tiempo necesario que las placas de acero al carbono 1006 deben de ser sumergidas en las diferentes soluciones de pre-tratamientos de AHT y AHZ en concentraciones 0.1 y 0.5 M; las placas de acero preparadas superficialmente fueron pre-tratadas en las soluciones con la ayuda de un sistema de inmersión controlada diseñado y desarrollado por alumnos de Licenciatura de la Facultad de Química en Ingeniería Química Metalúrgica y del Posgrado en Ingeniería Química - Corrosión. Dicho sistema



eléctrico permite controlar la velocidad de inmersión de las placas dentro de la solución, manteniéndola constante durante la entrada y salida. A continuación se presenta una imagen del sistema. (Figura 2.3)



Figura 2.3 Sistema de inmersión controlada

El sistema funciona con un sistema de poleas y un motor eléctrico que tiene la posibilidad de regular las revoluciones por minuto mediante un potenciómetro y la alimentación del voltaje al circuito de control del motor. El sistema cuenta con la opción de trabajar en un medio aislado e inerte si es el caso, gracias al acrílico que forma su base; además de poder agitar la solución si esto fuese necesario. Cabe resaltar que este prototipo casi en su totalidad fue construido con material reciclado.

La técnica empleada para la aplicación de estos pre-tratamientos es la correspondiente al Dip – Coating o recubrimiento por inmersión. Gracias a la posibilidad de manejar un amplio rango de velocidades de inmersión ofrecida por el sistema de inmersión controlada, las velocidades de inmersión y extracción para las soluciones de AHT y AHZ fueron de  $0.9 \text{ cm}/\text{min}$  y  $1.4 \text{ cm}/\text{min}$  respectivamente.

Las placas fueron sujetadas de tal forma que las líneas de lijado quedarán paralelas al nivel de las soluciones, con el propósito de aprovechar el perfil de anclaje creado mediante la preparación superficial.

### 2.5.1 Aplicación del pre-tratamiento de AHT

La placa se sumergía a una velocidad de  $0.9 \text{ cm}/\text{min}$  hasta una distancia determinada en soluciones ligeramente agitadas de AHT a temperatura ambiente.



Al momento de alcanzar la distancia establecida dentro de la solución, se cronometraba 1 minuto de inmersión de toda el área. Posteriormente la placa era extraída a la misma velocidad de entrada.

Una vez extraída totalmente la placa se introducía la placa dentro de una mufla a 120° C por un minuto.

Las características de aplicación de este pre-tratamiento se basaron en las aplicadas por Rahme y colaboradores [6], Fedrizzi y colaboradores [8], Smit y colaboradores [16]

### 2.5.2 Aplicación del pre-tratamiento de AHZ

La placa se sumergía a una velocidad de  $1.4 \text{ cm}/\text{min}$  hasta la distancia determinada en soluciones ligeramente agitadas de AHZ a temperaturas de entre 30 y 35° C.

Al momento de alcanzar la distancia establecida dentro de la solución, se cronometraba 1 minuto de inmersión de toda el área. Posteriormente la placa era extraída a la misma velocidad de entrada.

Una vez extraída totalmente la placa se aplicaba un enjuague con agua destilada y un secado con aire a presión.

Las características de aplicación de este pre-tratamiento se basaron en las aplicadas por Zhai y colaboradores[3].

### 2.6 Aplicación de recubrimientos orgánicos

Con el fin de caracterizar en pruebas posteriores el perfil de anclaje ofrecido por los pre-tratamientos de Ti y Zr en pruebas de adherencia y de CNS, se aplicó una capa de barniz de poliuretano sobre las superficies de las placas pre-tratadas, así como de placas sin ningún pre-tratamiento.

Para esto se utilizó un barniz para exteriores transparente de poliuretano de la marca Polyform 11000, un catalizador 250 de poliuretano alifático de la marca Polyform y solvente especial para recubrimientos base poliuretano de la marca Polyform.

La preparación del barniz consistía en el uso de 3 partes de barniz del volumen total, por una parte de catalizador del volumen total; añadiendo entre 20% y 30% del volumen total de solvente.

La aplicación del barniz fue en una sola capa por el método de Dip-Coating o inmersión con ayuda del sistema de inmersión controlada, con una velocidad de inmersión  $1.4 \text{ cm}/\text{min}$  sin tiempo de residencia dentro del barniz.

La razón por la cual sólo se aplicó esta capa de barniz orgánico a placas sometidas a algunas pruebas es que la evaluación de las propiedades de protección de los pre-tratamientos de conversión se vuelve más difícil cuando hay un recubrimiento orgánico aplicado. En varios trabajos, autores como Fedrizzi [8] y sus colaboradores han mostrado que la protección contra la corrosión es debida principalmente a las propiedades de efecto

barrera de los recubrimientos orgánicos, e incluso es difícil en las curvas de impedancia distinguir la contribución eléctrica del recubrimiento que aquella aportada por el pre-tratamiento del sustrato.

## 2.7 Caracterizaciones superficiales mediante técnicas de microscopía

Para la caracterización del perfil de anclaje, tamaño, forma de la estructura y espesor de las películas depositadas sobre las superficies de acero posterior a los pre-tratamientos de AHT y AHZ se realizaron las siguientes técnicas de microscopía. El análisis de las películas mediante estas técnicas permitirá hacer comparaciones de la protección anticorrosiva que ofrezcan al acero 1006.

### 2.7.1 Microscopía de fuerza atómica

El uso del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) permitió obtener imágenes de la topografía depositada, la rugosidad, el tamaño de partícula y el espesor de las estructuras obtenidas posteriores a los pre-tratamientos sobre las placas de acero.

La técnica se aplicó con el uso de un AFM Jeol JSPM – 4210, mediante la técnica de tapping (contacto intermitente) con puntas de media micra  $\mu\text{mash}$ , (puntas de alta resolución DPIS / Hi Res/ ATBS).

### 2.7.2 Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de las películas depositadas sobre la superficie de acero con el uso de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Jeol JSM – 5900 LV. Además se realizaron análisis por espectrometría de energías dispersivas de rayos X sobre la superficie con ayuda de un espectroscopio acoplado EDS Oxford ISIS y mapeos de la distribución de los elementos Ti, Zr y O sobre la superficie observada.

La técnica de obtención de las imágenes fue a partir de microscopía de alto vacío por electrones secundarios y la energía primaria del haz de electrones fue de 20 KeV.

## 2.8 Caracterizaciones mediante técnicas electroquímicas

A continuación se describirá la metodología seguida y las condiciones de las pruebas electroquímicas utilizadas para evaluar el comportamiento de los pre-tratamientos sobre superficies de acero en medios corrosivos. Cada placa con pre-tratamiento fue sometida a cada una de las siguientes pruebas, las cuales fueron programadas y se realizaban de manera automática y por triplicado.

Además, con el fin de contar con un punto de comparación para poder caracterizar y cuantificar el efecto de los pre-tratamientos sobre las superficies de acero, se realizaron las mismas pruebas en placas testigo con la misma preparación superficial pero en ausencia de pre-tratamiento alguno.

Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado en el Potenciostato – Galvanostato BioLogic VMP3. (Figura 2.4)



Figura 2.4 Potenciostato – Galvanostato Biologic VMP3

### 2.8.1 Potencial contra tiempo en medios corrosivos

Una de las pruebas electroquímicas aplicadas a cada superficie con y sin pre-tratamiento, fue el seguimiento del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) durante una hora en soluciones de 3% en peso de NaCl. Se utilizó un electrodo saturado de calomel (ESC) como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo.

Esta técnica pertenece al grupo de pruebas sin perturbación externa, ya que sólo se miden los cambios de potencial en función del tiempo sin aplicar al sistema una estimulación externa. Como ya se ha mencionado anteriormente es una indicación cualitativa de carácter termodinámico sobre la actividad en la interfase del sistema.

Entre cada prueba realizada sobre la superficie de acero con o sin pre-tratamiento, se dejaba un periodo de 5 minutos de relajación en potencial a circuito abierto, es decir sin la aplicación de ningún estímulo al medio.

### 2.8.2 Curvas de polarización

La prueba de curva de polarización se realizaba después de un tiempo corto de relajación de potencial a circuito abierto, desde potenciales de  $-0.300\text{ V}$  hasta  $0.700\text{ V}$  con respecto al  $E_{corr}$ . Estas curvas se realizaron con una velocidad de barrido de  $60\text{ mV}/\text{min}$ .

Al igual que las pruebas anteriores, se utilizó un ESC como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo, en una solución de 3% en peso de NaCl.

### 2.8.3 Resistencia a la polarización

Posterior a un tiempo de relajación con potencial a circuito abierto, el equipo realizaba la prueba de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) con una velocidad de barrido de  $0.60\text{ mV}/\text{s}$  de  $-0.020\text{ V}$  a  $0.020\text{ V}$  con respecto al  $E_{corr}$ .

Las curvas de  $R_p$  fueron realizadas según la norma ASTM G59-97 a temperatura ambiente. Al igual que las pruebas anteriores, se utilizó un electrodo ESC como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo, en una solución de 3% NaCl.

### 2.8.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) aplicada sobre la superficie para estudiar la respuesta correspondiente. El procedimiento experimental aplica una señal de potencial (E) midiendo la respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias o viceversa.

Una vez alcanzado un  $E_{\text{corr}}$  estable o de equilibrio, el equipo comenzaba la prueba de EIS, con un barrido de frecuencias desde 1MHz hasta 1 mHz con una amplitud de señal 10 mV, obteniendo 10 puntos por década de frecuencia a temperatura ambiente.

Al igual que las pruebas descritas se utilizó un ESC como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo, en una solución de 3% en peso de NaCl.

34

## 2.9 Caracterizaciones metalúrgicas mediante análisis de fallas

La caracterización metalúrgica desde el punto de vista del análisis de fallas en las películas depositadas sobre las superficies de acero al carbono 1006, se realizó siguiendo las normas ASTM 4541 - 02, ASTM B117 - 03 y ASTM 1654 - 05, lo que permitió evaluar y cuantificar tanto la adherencia al sustrato de acero al carbono como la efectividad del perfil de anclaje ofrecido por los pre-tratamientos obtenidos.

### 2.9.1 Norma ASTM 4541 - 02 Pruebas cuantitativas de adherencia pull-off

Una vez aplicado el barniz de poliuretano, se determinó la fuerza de adherencia entre los pre-tratamientos aplicados y la superficie de acero mediante pruebas por triplicado del ensayo de adherencia mecánica o pull-off según la norma de ASTM 4541-02 con un equipo Elcometer 106 (figura 2.4), correspondiente al método de prueba B – Fixed Alignment Adhesion Tester Type II, operando el medidor de acuerdo al anexo A2 de la norma.

Esta técnica cuantifica la fuerza máxima necesaria para desprender una película o recubrimiento del sustrato al cual fue aplicado. Se realizó sobre superficies planas, limpiadas previamente, pegando y dejando secar por 24 horas a temperatura ambiente, probetas de carga de aluminio con ayuda de un adhesivo industrial de cianoacrilato marca “Kola Loka” sobre la superficie barnizada. La superficie de dichas probetas fue preparada con lijas de carburo de silicio de granulometría 600, para asegurar una superficie plana, libre de defectos y con cierto perfil de anclaje.

Para medir la fuerza necesaria para desprender la probeta de carga, se utilizó un medidor de adherencia, el cual aplica una fuerza normal a la superficie donde está adherida la probeta de carga, a una velocidad que no debe exceder  $1 \text{ N/mm}^2$  (MPa) o  $150 \text{ lb/in}^2$  o un tiempo máximo de 100s. Se utilizó un anillo metálico colocado concéntricamente alrededor de la probeta de carga sujeta a la superficie recubierta.

Para todas las pruebas que fallaron se estimó el porcentaje de fallas adhesivas y cohesivas de acuerdo a las áreas respectivas y la localización dentro del sistema de prueba.

Al momento de ocurrir la falla (desprendimiento), se registró el valor de la fuerza aplicada por el equipo y se reportó el porcentaje de área desprendida, así como la interfase en la que sucedió la falla.

### 2.9.2 Procedimiento descrito en la norma

Para llevar a cabo el procedimiento, se debe centrar el anillo metálico de sujeción en la superficie recubierta concéntrica a la probeta de carga. Este debe entrar por debajo de la cabeza de la probeta de carga, girando en sentido contrario a las manecillas del reloj la tuerca superior.

Antes de la prueba, se debe asegurar que los tres soportes de la base del medidor estén alineados para que esté perpendicular a la superficie del anillo de sujeción metálico.

Sujetando firmemente el instrumento con una mano para que la base no se mueva o deslice durante la prueba, la otra mano gira la tuerca en sentido de las manecillas del reloj utilizando un movimiento constante que no exceda una velocidad de  $1 \text{ N/mm}^2$  (MPa) o  $150 \text{ lb/in}^2$  o un tiempo máximo de 100s.

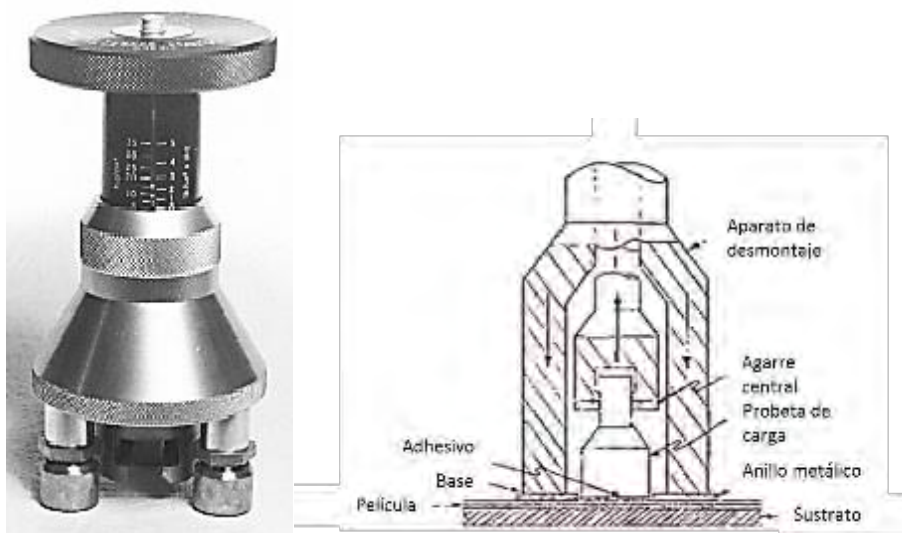


Figura 2.5 Equipo Elcometer 106, correspondiente al método de prueba B – Fixed Alignment Adhesion Tester Type II, Norma ASTM 4541-02

### 2.9.3 Norma ASTM B117 - 03 Cámara de niebla salina

Esta prueba provee un ambiente corrosivo controlado que se utiliza para producir información de resistencia a la corrosión de muestras metálicas o recubrimientos metálicos en una cámara de prueba.

La prueba se realizó en una Cámara de Niebla Salina marca Weiss Technik (figura 2.6), donde placas por triplicado con pre-tratamientos de AHT y AHZ en concentraciones 0.1 M y 0.5 M con y sin barniz fueron expuestas durante 168 horas a un ambiente altamente corrosivo de humedad, temperatura y alta concentración de cloruros. Además se realizaron pruebas con un grupo de placas testigo sin pre-tratamiento alguno, con y sin barniz sobre su superficie.

La solución salina utilizada se preparó disolviendo en  $5 \pm 1$  partes de masa de NaCl en 95 partes de agua destilada según la norma ASTM D1193. La sal utilizada no contuvo más de 0.3% en masa total de impurezas.

Las placas sometidas a la prueba fueron soportadas a un ángulo de  $30^\circ$  de la vertical sobre soportes de plástico (figura 2.6). La temperatura a la cual se atomizó la solución fue de  $35^\circ\text{C} + 1.1 - 1.7^\circ\text{C}$  y el pH se mantuvo entre 6.5 y 7.2 de acuerdo a lo que indica la norma ASTM B117 - 03.

Se colocó un colector entre la torre de esparado (nebulizado o rociado) y el soporte de las muestras. La niebla debe de ser tal que por cada  $80 \text{ cm}^2$  de área horizontal, se colecten de 1 a 2 mL de solución por hora, basado en un promedio de prueba de al menos 16 horas.

Debe tenerse especial cuidado para impedir que las gotas de solución acumuladas en el techo o cubierta de la cámara caigan sobre las muestras sujetas a prueba. Además las gotas que caigan de las muestras no deben ser devueltas a la reserva de solución para evitar que sean esparadas nuevamente.



Figura 2.6 Cámara de Niebla Salina donde se llevaron a cabo la exposición al ambiente corrosivo y muestra del acomodo de las placas dentro de la Cámara de Niebla Salina

Si no existe otra especificación, las muestras deben de ser soportadas o suspendidas entre  $15^\circ$  y  $30^\circ$  de la vertical y preferentemente paralelos a la dirección principal de flujo de la niebla a través de la cámara, basado sobre la superficie dominante a prueba.

La continuidad de la exposición, salvo especificaciones del material o producto a prueba, debe ser continua, lo cual implica que la cámara debe estar cerrada y el esparado

operando continuamente, excepto por la interrupción corta necesaria para realizar la inspección, reacomodo o remoción de muestras, así como para la revisión del nivel de la reserva de solución y realización de mediciones.

#### 2.9.4 Norma ASTM 1654 – 05 Prueba cualitativa de cruz de Evans

Para cada una de las placas preparadas con y sin pre-tratamiento, y con y sin recubrimiento orgánico de barniz de poliuretano para la prueba de cámara de niebla salina según el apartado anterior, se realizaron marcas longitudinales, de forma tal que la superficie de acero estuviera expuesta directamente al ambiente altamente corrosivo.

37

Dichas marcas se realizaron con una herramienta con filo a un ángulo de 70° a 90° de la superficie, posicionando la herramienta de forma que la punta afilada estuviese en contacto con la superficie según lo indica la norma ASTM.

Las marcas realizadas sobre las placas de acero fueron lo suficientemente largas para cubrir el área significativa de prueba, cuidando no llegar hasta los bordes de la muestra y asegurando que esta penetrara sobre todas las capas de pre-tratamiento y recubrimiento de la superficie, lo cual representa en industria automotriz un requerimiento indispensable.

Una vez removidas las placas después del número de horas soportadas dentro de la cámara de niebla salina, esta marca permitió hacer evaluaciones cualitativas del desempeño y posibles fallas del pre-tratamiento y sistema de recubrimientos (pre-tratamiento más recubrimiento de barniz de poliuretano) así como pérdida de adherencia, ampollamiento y corrosión presente sobre la superficie de la placa de acero al carbono 1006.

## Capítulo 3. Resultados y Discusión



En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos siguiendo la metodología planteada y descrita en el capítulo anterior, a fin de llevar a cabo las caracterizaciones físicas, electroquímicas y metalúrgicas de los pre-tratamientos de AHT y de AHZ en concentraciones 0.1 M y 0.5 M sobre superficies de acero al carbono.

### 3.1 Caracterización del acero

A continuación se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización de la placa de acero sobre las que se aplicaron los pre-tratamientos de AHT y de AHZ, ambas a concentraciones 0.1 M y 0.5 M. Esta caracterización se realizó para confirmar que las superficies sobre las cuales se realizarían los pre-tratamientos de fluorotitanatura y fluorozirconatura correspondiera efectivamente a la de un acero bajo carbono 1006 (ABC 1006).

#### 3.1.1 Composición química del acero

El análisis por espectrometría de emisión óptica o análisis de chispa realizado a una muestra de la placa de acero dio los resultados reportados en la tabla 3.1. Este análisis se realizó para confirmar que los pre-tratamientos se aplicaron sobre un ABC 1006, material utilizado típicamente en la industria automotriz e identificar exactamente su clasificación de acuerdo a la SAE-AISI.

Tabla 3.1 Composición química del acero obtenida mediante el análisis de chispa

Número UNS	Número	Límites y porcentajes de composición			
	SAE-AISI	C	Mn	P máx.	S máx.
<b>G10060</b>	1006	0.08 máx.	0.45 máx.	0.040	0.050
<b>Análisis de Chispa</b>		0.0143	0.1495	0.0055	0.0098

Los porcentajes obtenidos mediante este análisis al ser comparados con los reportados en el ASM Metals Handbook referente a “Propiedades y selección de Hierros, Aceros y Aleaciones de Alto Desempeño” de la tabla 3.1 (composición de acero al carbono, aplicable solo a formas estructurales, placas, hojas y tubos soldados), permitieron corroborar con base en los contenidos de C, Mn y Azufre (S) que la superficie con la que se trabajó pertenece efectivamente a un acero grado G10060 de acuerdo a la UNS (Sistema Unificado de Numeración, por sus siglas en Inglés) o un acero número 1006 de acuerdo a la clasificación de SAE-AISI (Sociedad de Ingenieros Automotrices – Instituto Americano del Hierro y del Acero, por sus siglas en Inglés).

La superficie de acero sometida a los pre-tratamientos está clasificada como un acero de bajo carbono (ABC), por su contenido por debajo del 0.30% de C. La principal presentación de esta clase de acero son productos laminados (lámina u hoja), usualmente en condiciones de laminado en frío o con un tratamiento térmico de recocido. El contenido de C para estos aceros de alta conformabilidad es muy bajo, menos del 0.10% C con

hasta 0.4% de Mn. Los usos típicos de este tipo de material son en paneles para uso automotriz, hojalata y alambres.

Autores como Saikat Adhikari [12] y Mohammadloo [2], en estudios referentes al uso de AHZ sobre superficies de acero, aplicaron este pre-tratamiento sobre superficies de acero con contenidos similares de elementos aleantes a los utilizados en este trabajo experimental.

### 3.1.2 Metalografía del acero bajo carbono 1006

En la figura 3.1a se muestra una imagen de la metalografía realizada a una muestra de la placa de ABC 1006, preparada hasta lija de granulometría 600, pulida con alumina de 0.5 micras y atacada con Nital a fin de revelar la microestructura. En la figura 3.1b se muestra una comparación con un acero con 0.013% C, con un laminado final a una temperatura de 845°C y atacado con el mismo reactivo. Ambas imágenes fueron obtenidas a una amplificación de 100x.

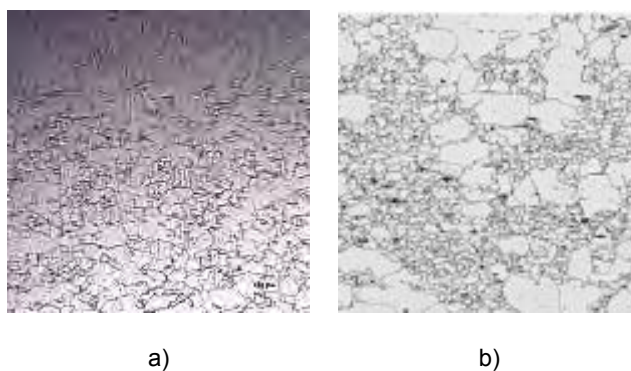


Figura 3.1 a) Metalografía del ABC 1006 a 100x atacado con Nital b) Imagen de la microestructura de un acero con 0.013% de C ASM Metals Handbook Vol. 09 a 100x

La microestructura revelada con el ataque de Nital en la placa de ABC 1006 es muy parecida a la encontrada en el Atlas de Microestructuras de Aceros al Carbono y Aleados del Metals Handbook Vol. 09 [24, 25]. Las imágenes revelan claramente los límites de grano, la matriz de ferrita y la presencia de perlita en algunas zonas de la superficie. En comparación con la imagen del Atlas, la microestructura del acero utilizado para este estudio presenta granos de ferrita de menor tamaño.

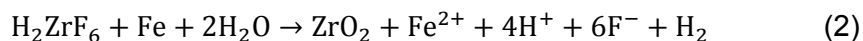
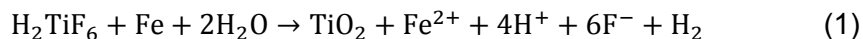
### 3.1.3 Mediciones electroquímicas durante la aplicación de los pre-tratamientos sobre superficies de acero

A continuación se presentan los resultados obtenidos de potencial contra tiempo para las soluciones de pre-tratamiento de fluorotitanatura y fluorozirconatura en contacto con las superficies de ABC 1006.

#### 3.1.3.1 Posibles reacciones sobre la superficie de acero durante la aplicación de los pre-tratamientos

Las soluciones de pre-tratamiento contienen AHT y AHZ, agua y bicarbonato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) como ajustador de pH. De acuerdo con las siguientes reacciones, una película

tanto de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como de  $\text{ZrO}_2$  se formaría sobre la superficie de ABC 1006 durante la inmersión en dichas soluciones. Las siguientes reacciones representan las posibles reacciones de formación tanto para la solución de AHT (reacción 1) como de AHZ (reacción 2) en ambas concentraciones.



Según las ecuaciones planteadas, la solución tanto de AHT como de AHZ reaccionan con la superficie de acero en un medio acuoso, para depositar los óxidos tanto de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), liberando iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ion hidronio ( $\text{H}^+$ ), fluoruro ( $\text{F}^-$ ) y gas hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Al entrar en contacto estas soluciones con el acero, los iones fluoruro liberados atacan (oxidán) la superficie, liberando iones  $\text{Fe}^{2+}$  y creando sitios activos, en los cuales los metales de aporte como el Ti y Zr se depositan en forma de óxido para formar la película sobre la superficie.

### 3.1.3.2 Potencial contra tiempo: Determinación del tiempo de inmersión

A fin de contar con un parámetro termodinámico que permitiera determinar el tiempo necesario que la superficie de ABC 1006 debe de estar en contacto con las diferentes soluciones, tanto de AHT y AHZ en concentraciones 0.1 M y 0.5 M se realizaron mediciones de potencial contra tiempo en superficies de ABC 1006 en contacto con las soluciones mencionadas. Además, estos resultados permitieron corroborar información obtenida durante la revisión bibliográfica, que sugieren rangos de tiempo desde los 30 segundos o menos hasta de más de un minuto y medio de contacto entre la soluciones y la superficie durante la aplicación de estos pre-tratamientos.

Durante el periodo de formación de la película, la composición y microestructura de los pre-tratamientos por conversión cambian dinámicamente con respecto al tiempo. Varios autores aseguran que el tiempo que las superficies son tratadas en las soluciones de pre-tratamiento tiene una correlación directa con la morfología, la composición química y el desempeño de la película depositada contra la corrosión. La inmersión por un tiempo corto puede llevar a la formación incompleta de la película haciendo que la resistencia contra la corrosión sea mínima. Sin embargo si la muestra es sumergida por un tiempo mayor al necesario, puede llegar a promover agrietamiento, falta de homogeneidad e inclusive disolución de la película cuando el pH de la solución es bajo. [2]

### 3.1.3.3 Potencial de estabilización AHT 0.1 M y 0.5 M

La figura 3.2 muestra la gráfica de tendencia del potencial promedio de estabilización a 3 diferentes tiempos; 0, 30 y 60 segundos para concentraciones 0.1 M y 0.5 M de AHT.

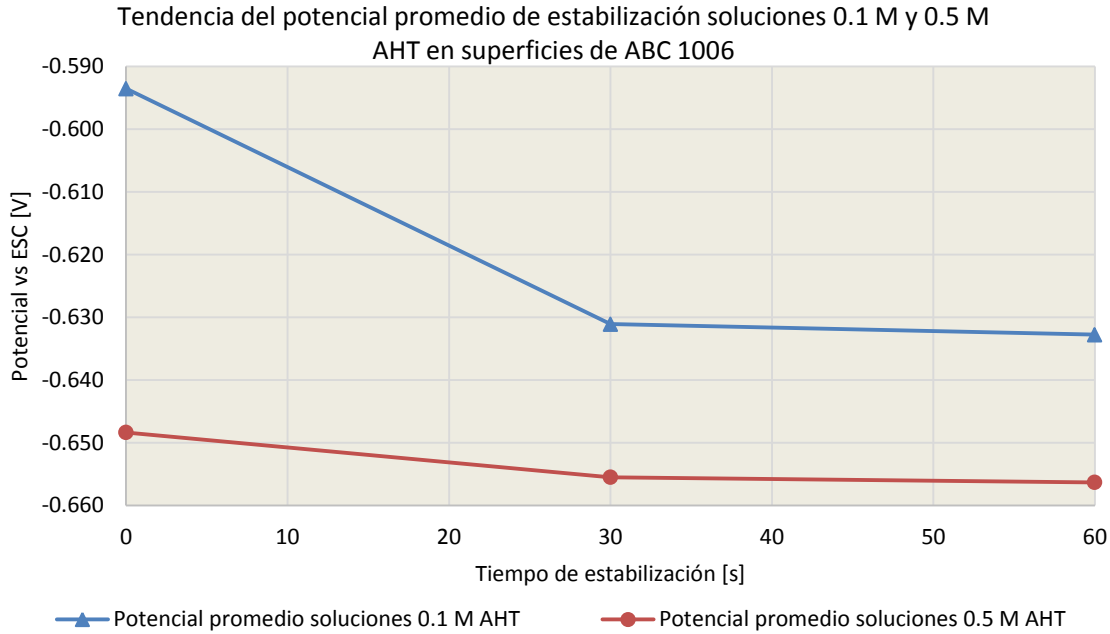


Figura 3.2 Tendencia del potencial promedio a los 0, 30 y 60 segundos de contacto entre la superficie de ABC 1006 y las soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT.

Dicha gráfica y promedios se obtuvieron de las diferentes experiencias llevadas a cabo para determinar el tiempo necesario para la estabilización, en conjunto con la información de la tabla 3.2, se observa que los potenciales promedio para las soluciones menos concentradas de Ti, son más positivos que para las soluciones más concentradas. Además la caída de potencial al contacto con la superficie de ABC 1006 en los primeros segundos es mucho más brusca que para las soluciones más concentradas.

Tabla 3.2 Valores de potencial promedio a diferentes tiempos para las soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT

Soluciones	Tiempo [s]		
	0	30	60
Potencial promedio 0.1 M AHT vs ESC [V]	-0.594	-0.631	-0.633
Potencial promedio 0.5 M AHT vs ESC [V]	-0.648	-0.655	-0.656

En ambos casos a partir de los 30 segundos es posible asegurar que la variación del potencial es mínima, lo que permite asumir que el proceso que se está llevando a cabo en la interfase, en este caso, el depósito de una película de óxido de otro metal de aporte, ha ocurrido en toda la superficie.

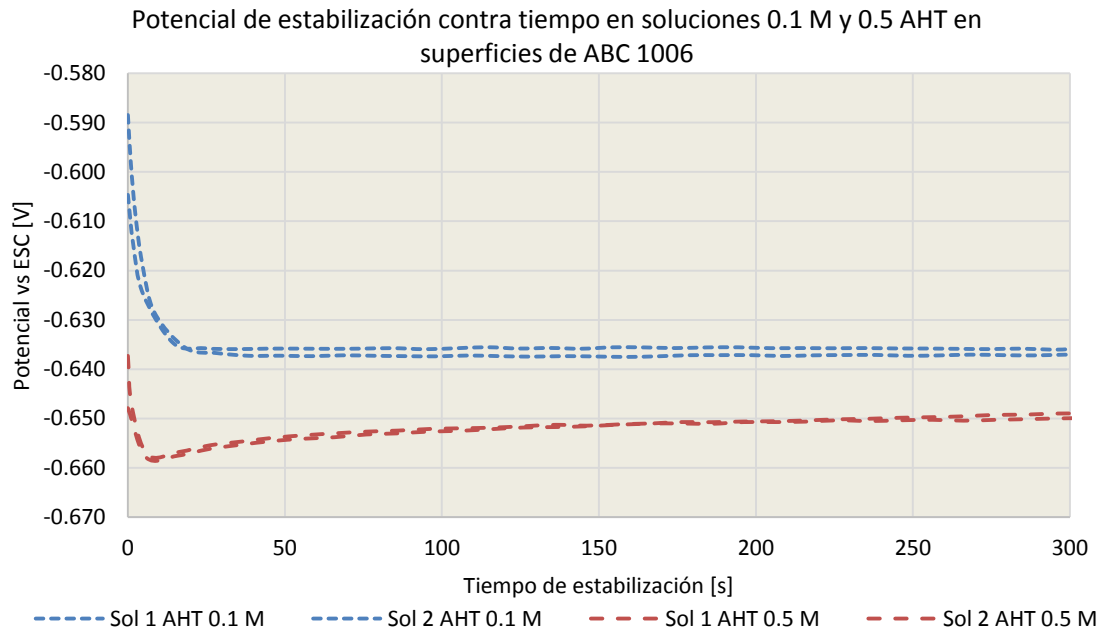


Figura 3.3 Curvas del potencial de estabilización contra tiempo para soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT en superficies ABC 1006.

La gráfica representada en la figura 3.3 muestra curvas representativas de potencial contra tiempo para diferentes soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT, seleccionadas de las diferentes experiencias realizadas para determinar el tiempo de estabilización. Los potenciales al tiempo cero, en el que la superficie de ABC 1006 y la solución entran en contacto varían de forma mínima (alrededor de 20 mV para las soluciones 0.1 M; y alrededor de 10 mV para las soluciones 0.5 M), debido probablemente a diferencias mínimas en la superficie de éste, a pesar de haber recibido la misma preparación superficial. Además, en esta gráfica se puede observar la estabilidad alcanzada en tiempos cortos (a partir de los 30 s), que se mantiene constante conforme el tiempo avanza en -0.630 V para las soluciones 0.1 M y en -0.650 V para las soluciones 0.5 M.

#### 3.1.3.4 Potencial de estabilización AHZ 0.1 M y 0.5 M

La figura 3.4 muestra la gráfica de tendencia del potencial promedio de estabilización a 3 diferentes tiempos; 0, 30 y 60 segundos para concentraciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ, similar a la planteada para las soluciones AHT.

Tanto la gráfica como los promedios se obtuvieron de las diferentes experiencias llevadas a cabo para determinar el tiempo necesario para la estabilización en la interfase entre el ABC 1006 y las soluciones de Zr.

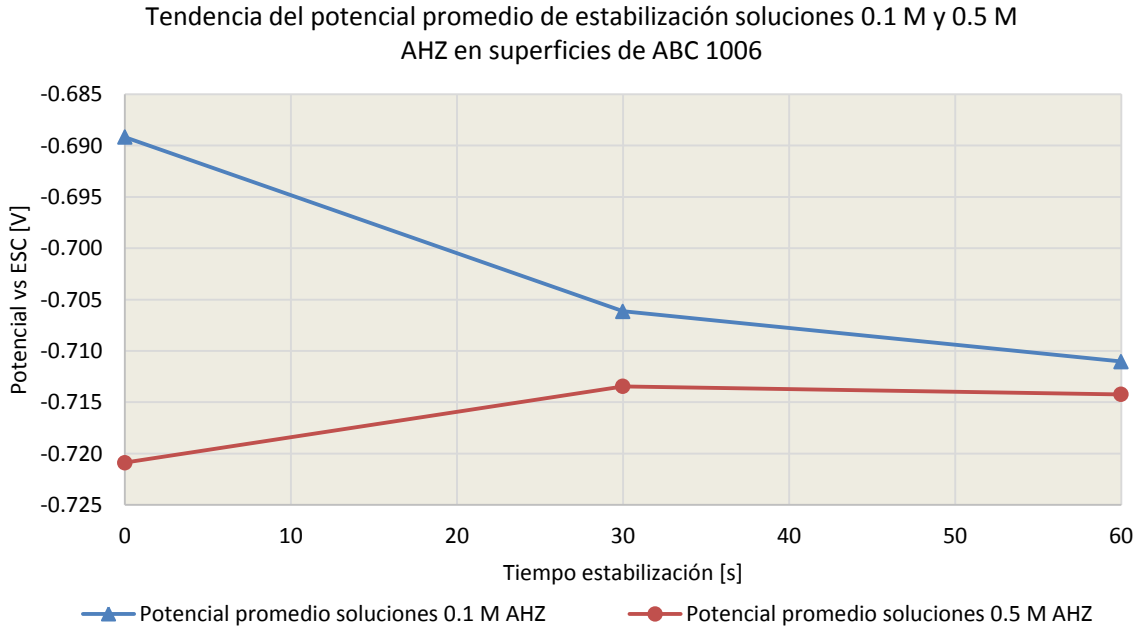


Figura 3.4 Tendencia del potencial promedio a los 0, 30 y 60 segundos de contacto entre la superficie de ABC 1006 y las soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ.

Con esta información (Figura 3.4 y tabla 3.3) se observa que los potenciales promedio para las soluciones menos concentradas de Zr, son menos negativos que para las soluciones más concentradas. Al igual que en el caso de las soluciones 0.1 M de Ti, la caída de potencial al momento del contacto de la solución de AHZ con la superficie de ABC 1006 en los primeros segundos, es mucho más brusca que para las soluciones más concentradas, en las cuales el potencial sube ligeramente a valores menos negativos. En ambos casos, y al igual que para los pre-tratamientos de AHT, a partir de los 30 segundos se puede asegurar que la variación del potencial es mínima, lo que permite asumir que el proceso que se está llevando a cabo en la interfase, en este caso, el depósito de una película de óxido de otro metal de aporte, ha ocurrido en toda la superficie.

Tabla 3.3 Valores de potencial promedio a diferentes tiempos para las soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ

Soluciones	Tiempo [s]		
	0	30	60
Potencial promedio 0.1 M AHZ vs ESC [V]	-0.689	-0.706	-0.711
Potencial promedio 0.5 M AHZ vs ESC [V]	-0.721	-0.713	-0.714

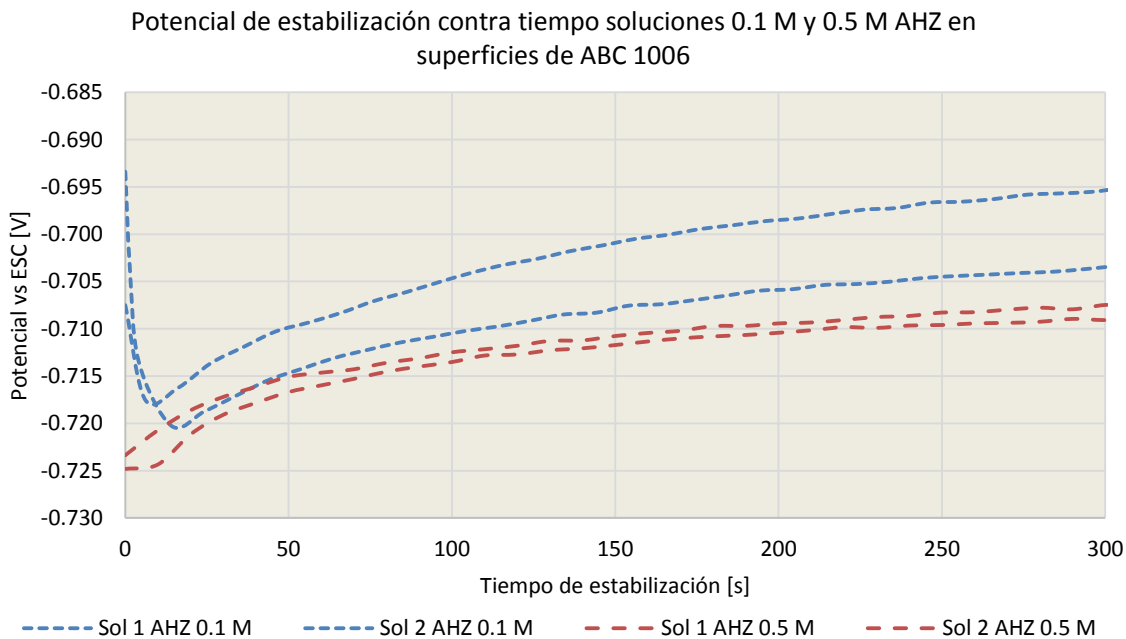


Figura 3.5 Curvas del potencial de estabilización contra tiempo para soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ en superficies ABC 1006.

La figura 3.5 muestra las curvas representativas de potencial contra tiempo para diferentes soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ. Cuando diferentes superficies de ABC 1006 y las soluciones a concentraciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ entran en contacto (tiempo cero), se pueden apreciar variaciones de apenas 20 mV para las soluciones 0.1 M de AHZ y de menos de 10 mV para las soluciones 0.5 M de AHZ, esto se debe a las diferencias superficiales producto de la preparación ya mencionadas. Además se puede observar la estabilidad alcanzada en tiempos cortos (entre 30 y 40 s) y que ésta se mantiene con mínimas variaciones conforme avanza el tiempo.

### 3.1.3.5 Potencial de estabilización: Comparación entre pre-tratamientos

La figura 3.6 hace una comparación de las curvas representativas de potencial contra tiempo para ambas soluciones (AHT y AHZ) en concentraciones de 0.1 M y 0.5 M. Esto permite observar que los potenciales estables son mucho más negativos para las soluciones ácidas que contienen Zr comparadas con las que contienen Ti. Ambas pre-tratamientos en este par de concentraciones alcanzan la estabilidad en tiempos cortos y son mantenidas conforme el tiempo avanza hasta los 300 segundos. Esta gráfica representa el comportamiento general del potencial contra tiempo entre las soluciones de AHT y AHZ y el ABC 1006 obtenido durante la realización de estas experiencias.

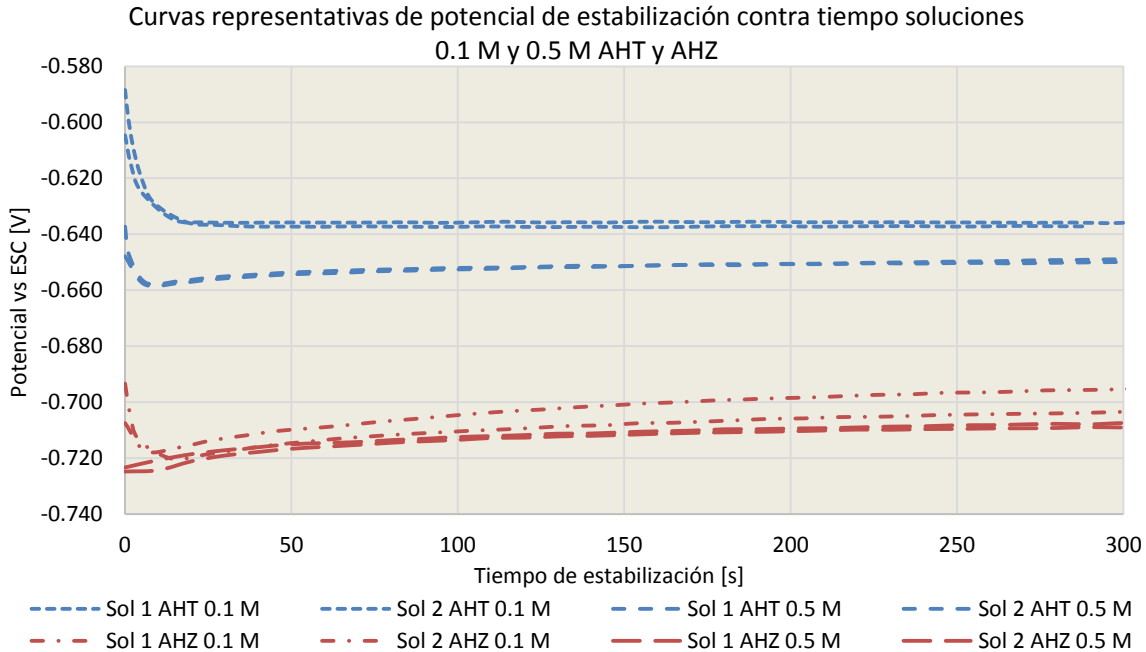


Figura 3.6 Comparación de curvas representativas de potencial contra tiempo para soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ en superficies de ABC 1006.

Las curvas de potencial de estabilización de una placa de ABC 1006 en las diferentes soluciones de pre-tratamiento AHT y AHZ, presentan etapas de estado estable e inestable (figura 3.6). Durante la etapa inestable (primeros segundos de contacto entre la solución y la superficie), el potencial disminuye claramente con el incremento del tiempo de inmersión. La disminución de dicho potencial se puede deber como manifiestan algunos autores como Mohammadloo y colaboradores [2], a la activación de la superficie metálica como resultado de la disolución del sustrato por el medio ácido, acompañado con la evolución simultánea de gas hidrógeno ( $H_2$ ). A partir de entre 30 y 40 segundos de inmersión, la curva alcanza un valor constante o meseta, lo que es indicativo del establecimiento de una situación de estado estable relacionada con el posible formación de la película sobre la mayor parte de la superficie de ACB 1006.

Durante la aplicación de los pre-tratamientos y dependiendo de la velocidad de inmersión aplicada, el tiempo total desde que iniciaba el proceso de inmersión (momento en el que una placa de 2.5 cm x 2.5 cm toca la solución de pre-tratamiento) hasta que la placa era totalmente extraída y los remanentes de solución se evaporaban de su superficie, tomaba 6:30 minutos. Para las placas de 2.5 cm x 2.5 cm el tiempo de inmersión y extracción tomaba de 1:50 minutos.



## 3.2 Caracterización física de las superficies de acero con pre-tratamientos.

### 3.2.1 Proceso de aplicación de los pre-tratamientos

La aplicación de los pre-tratamientos de AHT y AHZ en ambas concentraciones (0.1 M y 0.5 M) a superficies de ABC 1006 constaba de tres etapas principales: inmersión y permanencia, extracción y secado. De acuerdo a esto, se reportan las siguientes observaciones durante el proceso de aplicación.

47

Durante la inmersión y permanencia de las placas dentro de las soluciones de pre-tratamiento de AHT y AHZ no se observaba reacción o cambio alguno sobre la superficie, las soluciones después del ajuste de pH con  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  se tornaban espesas (a mayor concentración más espesas) y de color lechoso. Debido a esto y a la agitación de las soluciones no era posible observar cambios sobre la superficie de acero.

Al momento de extraer las placas de las soluciones de pre-tratamiento de AHT y AHZ 0.1 M y 0.5 M se observó en todos los casos un frente de secado que avanzaba de arriba hacia abajo, donde el remanente de la solución sobre la superficie se evaporaba, esto a la temperatura ambiente del laboratorio. El avance de este frente era lento en algunos casos, como el de la solución AHT 0.1 M, pero en todos homogéneo.

Durante la etapa de secado y dependiendo del pre-tratamiento aplicado (dentro del horno a  $120^\circ\text{C}$  durante un minuto para las soluciones de AHT en ambas concentraciones, o con aire a presión a temperatura ambiente para las soluciones de AHZ en ambas concentraciones) se observaron los primeros cambios en la coloración sobre las superficies; por ejemplo las placas sumergidas en soluciones de AHT 0.1 M obtenían un color dorado intenso y opaco; mientras que las sumergidas en soluciones AHT 0.5 M durante el secado mostraban una coloración gris opaco que a contraluz tenía un dorado muy tenue.

En la etapa de secado, las superficies con pre-tratamientos en soluciones AHZ a concentraciones 0.1 M y 0.5 M recibían un enjuague con agua destilada y secado con aire a presión a temperatura ambiente, después del cual las superficies pre-tratadas con soluciones AHZ 0.1 M adquirirían un color morado oscuro con algunas zonas de color dorado si se observaba a contra luz. En cambio las superficies pre-tratadas con soluciones 0.5 M de AHZ presentaban un color gris opaco, el cual a contraluz daba la impresión de un morado muy tenue; ambas con apariencia homogénea sobre toda la superficie.

### 3.2.2 Apariencia física final de los pre-tratamientos

El siguiente grupo de imágenes contenidas en la figura 3.7, muestra el acabado final obtenido sobre superficies de ABC 1006 posterior a la aplicación de los pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ.

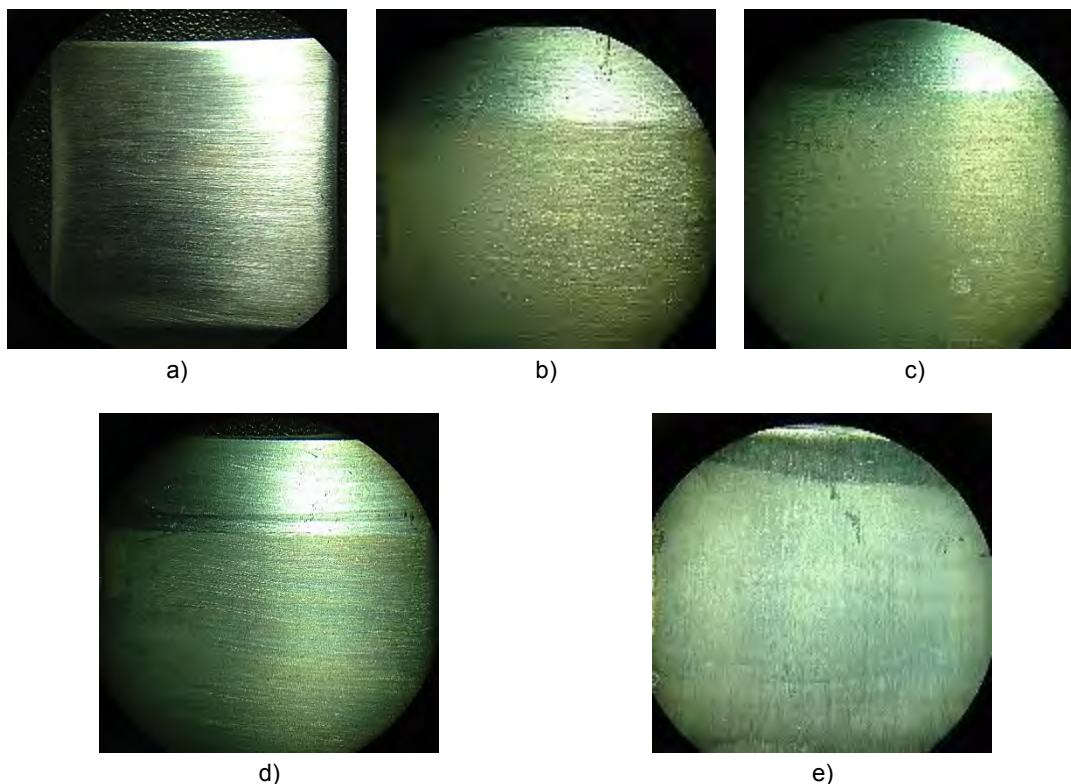


Figura 3.7 Imágenes del estereoscopio para superficies de ABC 1006 a) sin pre-tratamiento; b) con pre-tratamiento AHT 0.1 M; c) con pre-tratamiento AHT 0.5 M; d) con pre-tratamiento AHZ 0.1 M; e) con pre-tratamiento AHZ 0.5 M.

Como se puede observar, comparando todas las imágenes con la figura 3.7a, correspondiente al ABC 1006 sin pre-tratamiento, el cambio sobre la superficie es evidente, en cada uno de los pre-tratamientos se puede apreciar un cambio en la coloración y brillo sobre el área sumergida.

La apariencia física final de la superficie de ABC 1006 de las placas sumergidas en soluciones 0.1 M de AHT obtenía una coloración dorada brillante y homogénea (figura 3.7 b); mientras que las placas sumergidas en soluciones 0.5 M de AHT obtenían sobre la superficie un color dorado claro pero con menos brillo que la obtenida en soluciones de menor concentración (figura 3.7 c).

En el caso de las superficies de ABC 1006 tratadas con soluciones 0.1 M de AHZ, la coloración final obtenida es dorada con pequeñas zonas de color morado y con brillo (figura 3.7 d).

La apariencia final de las superficies de ABC 1006 tratadas con soluciones 0.5 M de AHZ resultaba en una coloración entre morada y dorada mucho más clara y opaca comparada con la de los pre-tratamientos 0.5 M de AHZ (figura 3.7 e).

### 3.3 Caracterización superficial del acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos

#### 3.3.1 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

A continuación se mostrarán los resultados de la caracterización morfológica de las superficies pre-tratadas con las diferentes soluciones de AHT y AHZ; así como una comparación contra la superficie sin pre-tratamiento o blanco, mediante la técnica del microscopio de fuerza atómica (AFM).

49

El objetivo de la realización de estos estudios fue el de observar la forma, tamaño y espesor de la estructura de la película obtenida posterior a los pre-tratamientos de fluorotitanatura y fluorozirconatura. El espesor obtenido y reportado en este apartado juega un papel muy importante para poder realizar comparaciones de desempeño en cuanto a las propiedades de protección anticorrosiva que aporten estas películas, así como de adherencia a sistemas de recubrimientos orgánicos posteriores.

##### 3.3.1.1 Imágenes de microscopio de fuerza atómica para el acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos

A continuación se presentan las imágenes obtenidas durante el estudio de las placas de ABC 1006 con y sin pre-tratamientos de AHT y AHZ realizados en el AFM.

En la figura 3.8 se reportan las imágenes obtenidas de la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento (figura 3.8 a – d), así como las obtenidas a partir de superficies pre-tratadas con soluciones 0.1 M (figura 3.8 e – h) y 0.5 M (figura 3.8 i – l) de AHT. Las imágenes muestran la presencia de una estructura a nivel micro y nanométrico, así como la modificación de la morfología de la superficie de ABC 1006, en comparación con los blancos.

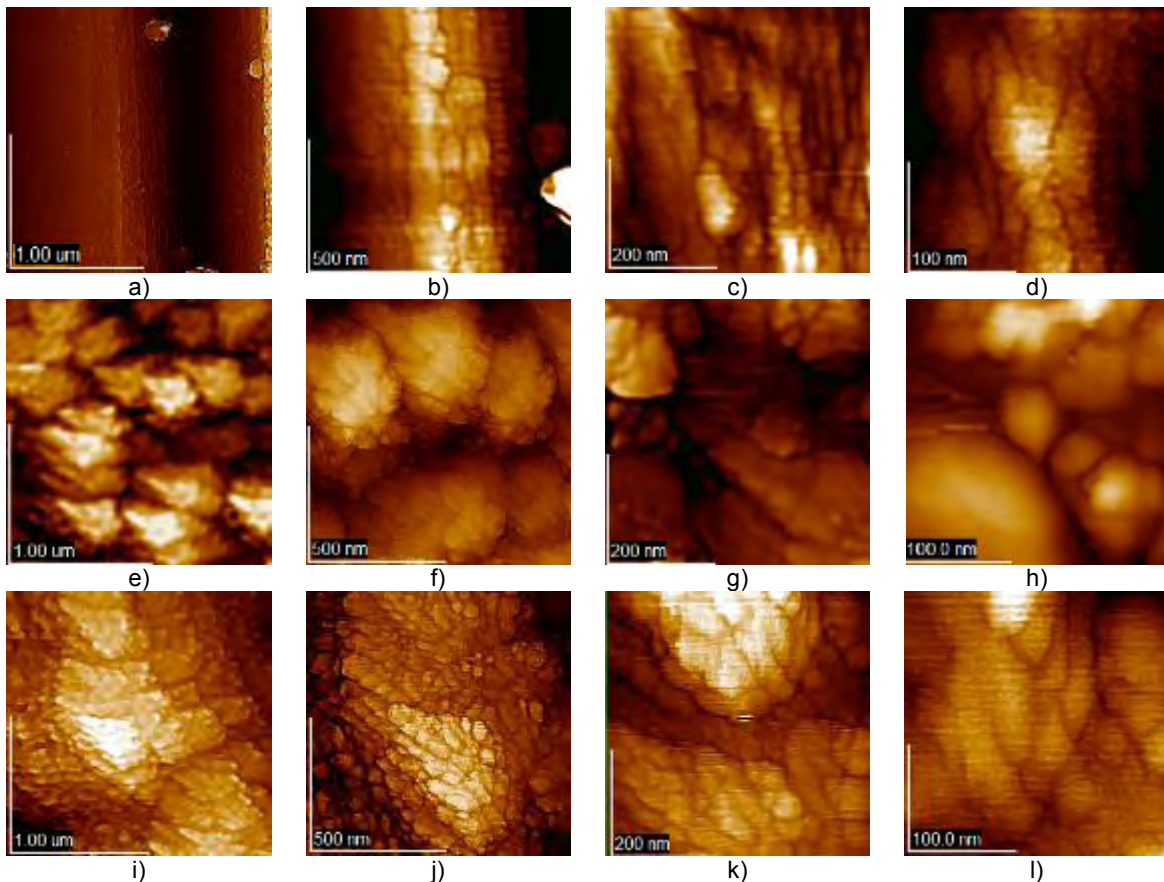


Figura 3.8 Imágenes obtenidas de las superficies de ABC 1006 sin pre-tratamientos a)  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , b)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , c)  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ , d)  $0.25 \times 0.25 \mu\text{m}$ ; con pre-tratamiento 0.1 M AHT e)  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , f)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , g)  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ , h)  $0.25 \times 0.25 \mu\text{m}$ ; con pre-tratamiento 0.5 M AHT i)  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , j)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , k)  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ , l)  $0.25 \times 0.25 \mu\text{m}$

Estas estructuras en el caso del pre-tratamiento AHT 0.1 M (figura 3.8 e – h) están conformadas por aglomeraciones o clústeres de pequeñas esferas, que aparentan estar distribuidas de forma homogénea sobre la superficie pre-tratadas.

En el caso del pre-tratamiento AHT 0.5 M (figura 3.8 i – l), muestra una estructura mucho más compacta y homogénea, con una superficie de la estructura mucho más rugosa en comparación con la muestra AHT 0.1 M.

A escala nanométrica, las esferas del pre-tratamiento 0.1 M de AHT son mucho más definidas que las que se encuentran en la superficie del pre-tratamiento 0.5 M de AHT, como es apreciable en las imágenes de la figura 3.8 h y 3.8 l.

En la figura 3.9 se encuentran las imágenes obtenidas de la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento (figura 3.9 a – d) comparadas con aquellas pre-tratadas con soluciones 0.1 M (figura 3.9 e – h) y 0.5 M (figura 3.9 i – l) de AHZ. De nueva cuenta, es posible observar una modificación sobre la morfología de la superficie con estructuras formadas por pequeñas esferas y con presencia homogénea sobre la superficie de ACB 1006. Estas pequeñas esferas muestran tener tamaños de cientos de micras, lo que nos permite asegurar que las películas depositadas sobre la superficie de ABC 1006 son nanoestructuradas para ambos casos.



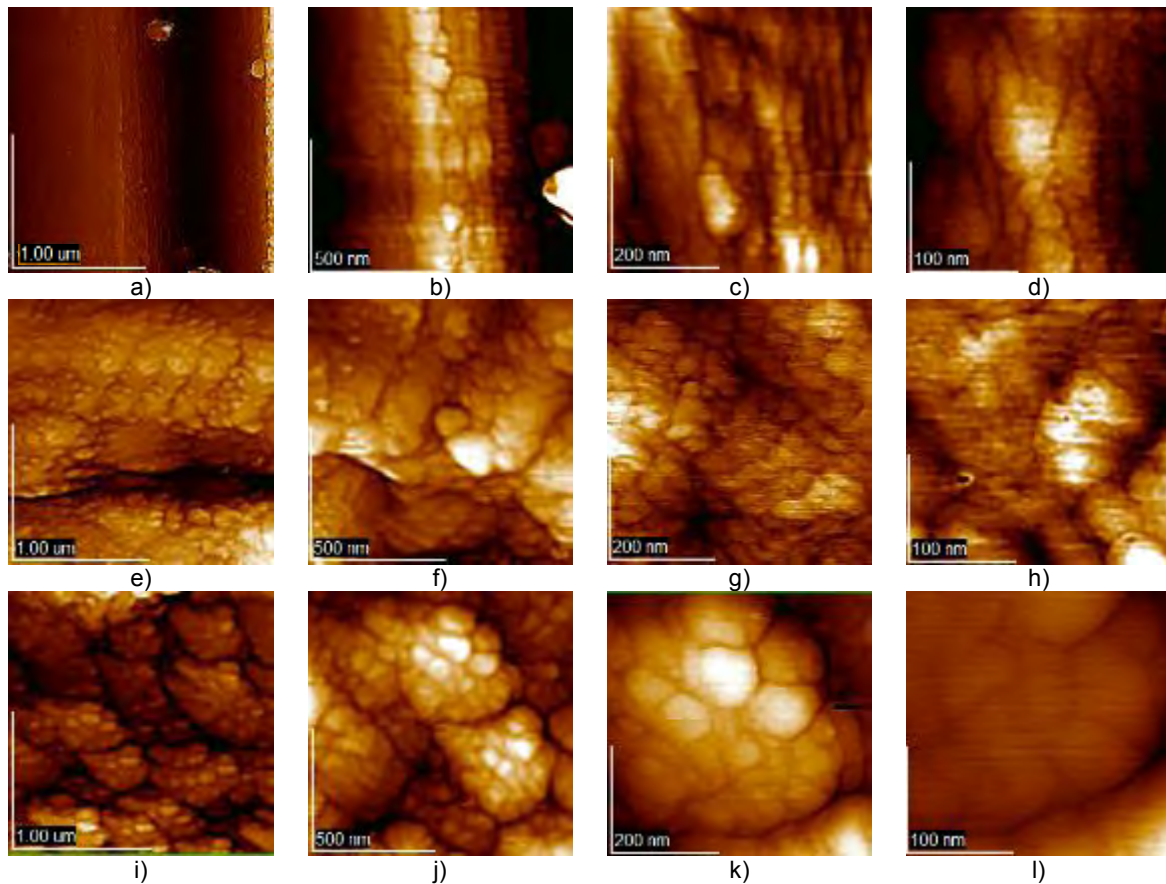


Figura 3.9 Imágenes obtenidas de las superficies de ABC 1006 sin pre-tratamientos a) 2x2  $\mu\text{m}$ , b) 1x1  $\mu\text{m}$ , c) 0.5x0.5  $\mu\text{m}$ , d) 0.25x0.25  $\mu\text{m}$ ; con pre-tratamiento 0.1 M AHZ e) 2x2  $\mu\text{m}$ , f) 1x1  $\mu\text{m}$ , g) 0.5x0.5  $\mu\text{m}$ , h) 0.25x0.25  $\mu\text{m}$ ; con pre-tratamiento 0.5 M AHZ i) 2x2  $\mu\text{m}$ , j) 1x1  $\mu\text{m}$ , k) 0.5x0.5  $\mu\text{m}$ , l) 0.25x0.25  $\mu\text{m}$

En el caso de los pre-tratamientos de AHZ, la concentración 0.5 M permite depositar clústeres mucho más definidos en forma que en el caso de la concentración 0.1 M de AHZ.

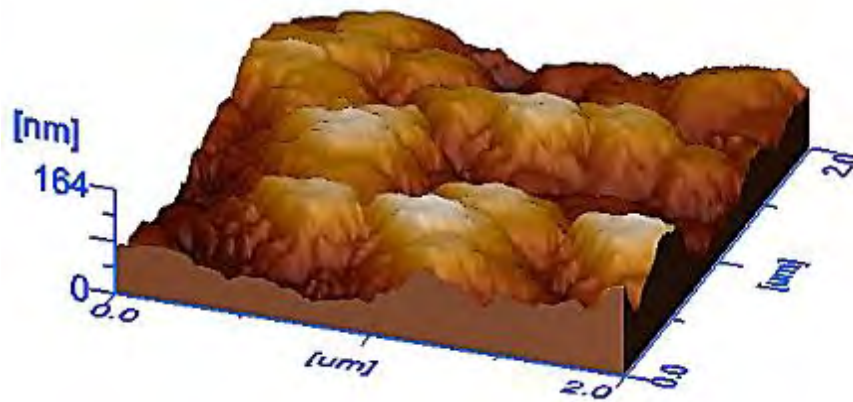
Los resultados muestran un cubrimiento uniforme sobre la superficie de ABC 1006 al menos a esta escala. Las imágenes de la figura 3.9 j y 3.9 k muestran una estructura granular caracterizada por granos grandes sobre los cuales otros granos más pequeños se depositaron durante la aplicación del pre-tratamiento AHZ 0.5 M.

### 3.3.1.2 Morfología de la superficie acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos

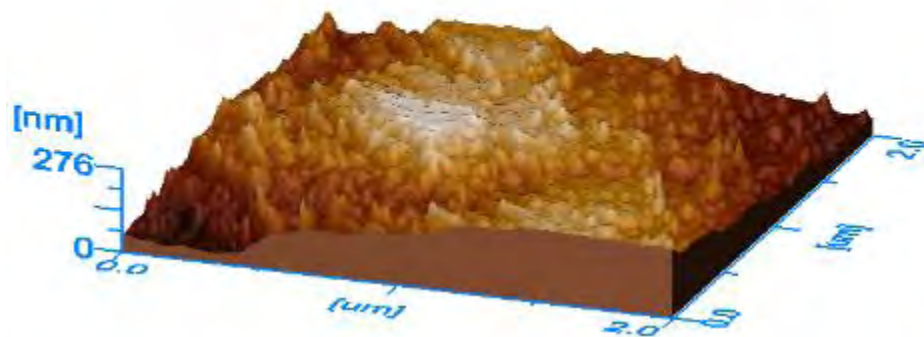
A partir de las imágenes obtenidas en un mapeo de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ , el software WinSPM Processing de JEOL, permite obtener imágenes de la morfología de la superficie en 3D con el espesor de la capa más externa, así como los perfiles de rugosidad y la medición en cualquier dirección del tamaño de las partículas sobre la superficie estudiada.



a)



b)



c)

Figura 3.10 Imágenes de la morfología de la superficie de ABC 1006 a) sin pre-tratamiento, b) AHT 0.1 M y c) AHT 0.5 M

Con ayuda de este tipo de imágenes es fácil tener una idea del aspecto físico o morfológico de la superficie estudiada con el AFM. A pesar de que es posible obtener este

tipo de imágenes en cualquier área de mapeo, se decidió utilizar el mapeo de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  por ser el más amplio y el que nos puede aportar un aspecto general del sitio observado sobre la superficie.

La superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento muestra rugosidad escasa después de la preparación superficial recibida, además permite asegurar que la superficie sobre la cual se aplicaban los pre-tratamientos tiene alto grado de homogeneidad (Figura 3.10 a). Sobre ella se observan pequeñas agujas distribuidas uniformemente producto de la preparación superficial, con zonas de agujas de gran tamaño que dispararon el rango en el eje de la z. Con base en ésta escala en la imagen de la figura 3.10 a, podemos plantear un espesor de la capa más externa de 92 nm de acero sin pre-tratamientos aproximadamente en la mayor parte de la superficie de ABC 1006.

La imagen correspondiente al pre-tratamiento AHT 0.1 M (figura 3.10 b) revela la presencia de protuberancias que asemejan medias esferas con rugosidad, las cuales a su vez están formadas por unas mucho más pequeñas que se encuentran sobre la superficie de la película y que posiblemente aporten rugosidad a la superficie de las estructuras de mayor tamaño; éstas estructuras no parecen tener una dirección preferencial de crecimiento.

Este perfil en 3D corresponde a la imagen reportada en la figura 3.8 e, es decir que las protuberancias mencionadas son las identificadas como clústeres durante la discusión de esos resultados. Las zonas más altas identificadas por un color café más claro, son aproximadamente de 164 nm en la escala del eje de la z. Con lo anterior y con base a la escala, la base de la película se encuentra en aproximadamente 82 nm, que de tratarse de la superficie de ABC 1006 nos puede dar una idea de que el espesor de esta película depositada a partir del pre-tratamiento AHT 0.1 M es de 70 y 80 nm, si por el contrario la base observada pertenece a la película el espesor puede ser mayor incluso a los 160 nm.

El pre-tratamiento obtenido mediante la solución AHT 0.5 M (figura 3.10 b) genera sobre la superficie de ABC 1006 estructuras en forma de picos distribuidos uniformemente sobre toda la superficie de la película. Estos picos además poseen alturas homogéneas y no parecen tener una dirección preferencial de crecimiento. Este perfil de rugosidad corresponde a la figura 3.8 i, de la cual se discutió una estructura compacta en comparación con la obtenida con el pre-tratamiento AHT 0.1 M.

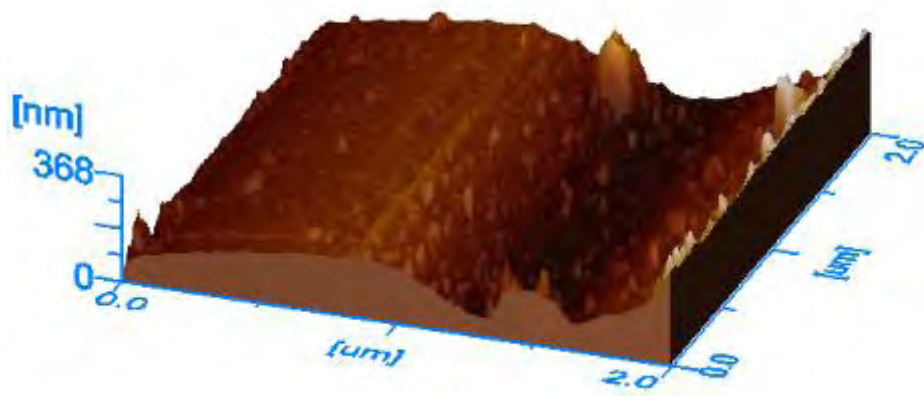
Esta película posee un espesor homogéneo sobre la mayor parte del área observada, de aproximadamente 138 nm. Las zonas más bajas parecen tener una altura o espesor de alrededor de 70 nm, lo cual coincide en cierta forma con los observados tanto para el pre-tratamiento AHT 0.1 M y blanco. De ser así, y encontrarse el sustrato metálico a dicha altura, el espesor de esta película estaría alrededor de los 70 nm, valor muy cercano al obtenido en la muestra de AHT 0.1 M. Si por el contrario la base observada pertenece a la película depositada y no al sustrato metálico el espesor puede ser mayor a los 140 nm.

De ser correcto este planteamiento, el proceso estaría permitiendo aplicar capas de espesores en un rango determinado en base a las condiciones de operación del sistema de inmersión controlada.

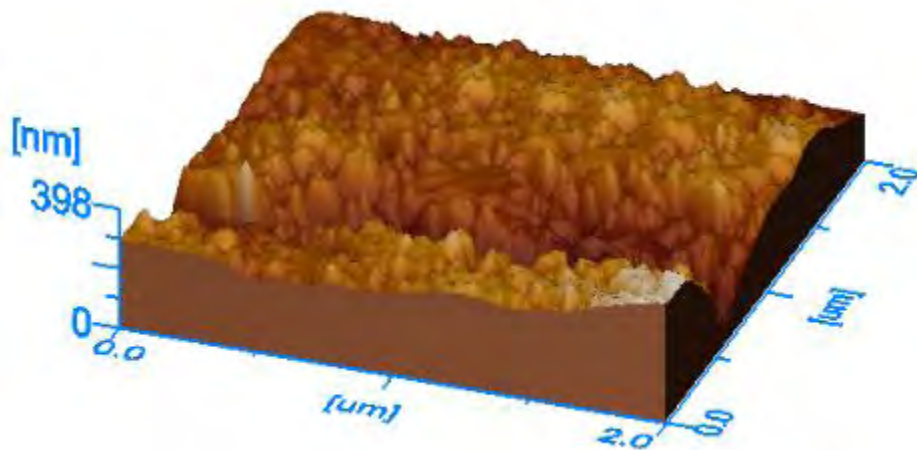
Las imagen correspondiente al pre-tratamiento AHZ 0.1 M revela una película con un espesor mucho más grueso que los obtenidos en los pre-tratamientos de AHT con un espesor mayor a los 300 nm (figura 3.11 b). La superficie de esta película parece tener un espesor homogéneo salvo el pequeño escalón que se observa dentro del área estudiada. La superficie es rugosa conformada por estructuras de ángulos agudos, asemejando picos que de acuerdo a lo observado parecen tener un tamaño y una distribución homogénea. Estos ángulos pueden ser relacionados con estructuras cristalinas y podría ser válido decir que presentan una cierta orientación en sus lados. A diferencia de los análisis hechos para los pre-tratamientos de AHT, en esta ocasión es difícil seguir el razonamiento planteado para determinar un espesor de la película; sin embargo, el escalón localizado nos podría dar un indicio de que se encuentra en valores de 300 nm de espesor aproximadamente.

La película depositada a partir de la solución AHZ 0.5 M es de igual forma homogénea en espesor sobre el área de superficie estudiada, pero a diferencia del pre-tratamiento de AHZ 0.1 M, esta presenta estructuras cristalinas de mayor tamaño y que no parecen depositarse con una orientación ni tamaño preferencial y homogéneo. Es también la película obtenida mediante esta solución de pre-tratamiento, mucho menor en espesor en comparación con la solución 0.1 M de AHZ. De igual forma, el análisis utilizado para la estimación de los espesores en estos pre-tratamientos es difícil de seguir, pero se puede asegurar un espesor promedio de 150 nm.

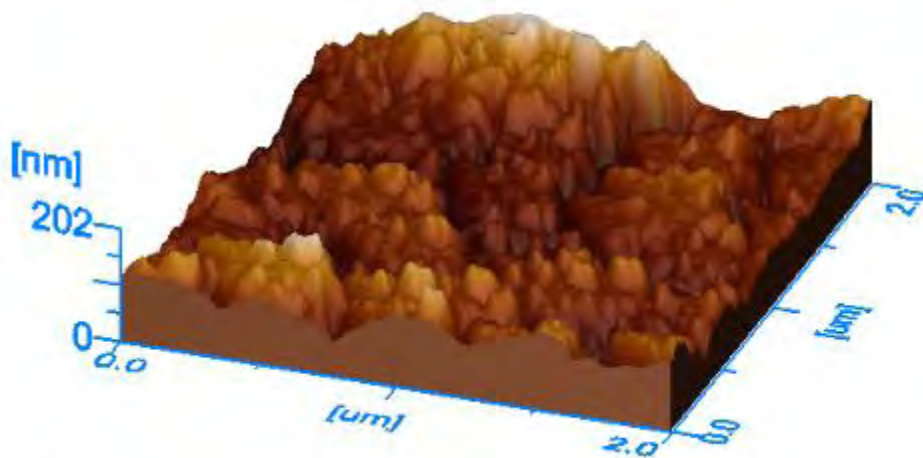




a)



b)



c)

Figura 3.11 Imágenes de la morfología de la superficie de ABC 1006 a) sin pre-tratamiento, b) AHT 0.1 M y c) AHZ 0.5 M

### 3.3.1.3 Perfil de rugosidad y tamaños de partículas acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos

De la misma forma en la que se obtuvieron las imágenes de morfología en 3D a partir de la manipulación de las imágenes con ayuda del software, es posible obtener un perfil de la rugosidad de la superficie en cualquier dirección y hacer mediciones de las partículas encontradas sobre la superficie estudiada.

La figura 3.12 es una muestra de la información que es posible obtener a través del software mencionado. En esta figura podemos apreciar el cambio en el perfil de rugosidad sobre la superficie de ABC 1006 al aplicar los pre-tratamientos de AHT y AHZ.

La superficie de ABC 1006 presenta un perfil rugoso con pequeños picos homogéneos y un espesor o altura promedio de la sección estudiada de 78.4 nm (figura 3.12 a), producto de la preparación superficial que recibió cada placa.

Los pre-tratamientos AHT 0.1 M y 0.5 M modifican claramente el perfil de rugosidad, generando el primero estructuras formadas por semi-esferas de gran tamaño y con un espesor mayor al obtenido en promedio con la muestra sin pre-tratamiento (figura 3.12 b). Es la solución 0.5 M AHT la que genera un espesor mayor con mayor homogeneidad de espesor y sitios o puntos de anclaje para los sistemas de pinturas posteriores (figura 3.12 c). Es también en esta concentración en la cual se logró obtener un patrón similar de estructuras en comparación con las obtenidas en el pre-tratamiento 0.1 M de AHT.

El tamaño de las partículas encontradas en el perfil del pre-tratamiento 0.1 M AHT es de entre 300 y 600 nm; mientras que en el pre-tratamiento 0.5 AHT son de entre 95 a 137 nm de longitud (figura 3.12 b y c).

En cuanto a los pre-tratamientos AHZ, estos generan superficies más homogéneas en cuanto a las estructuras encontradas en el perfil así como en el espesor, comparadas con los obtenidos con los pre-tratamientos de AHT (figura 3.12 d y e).

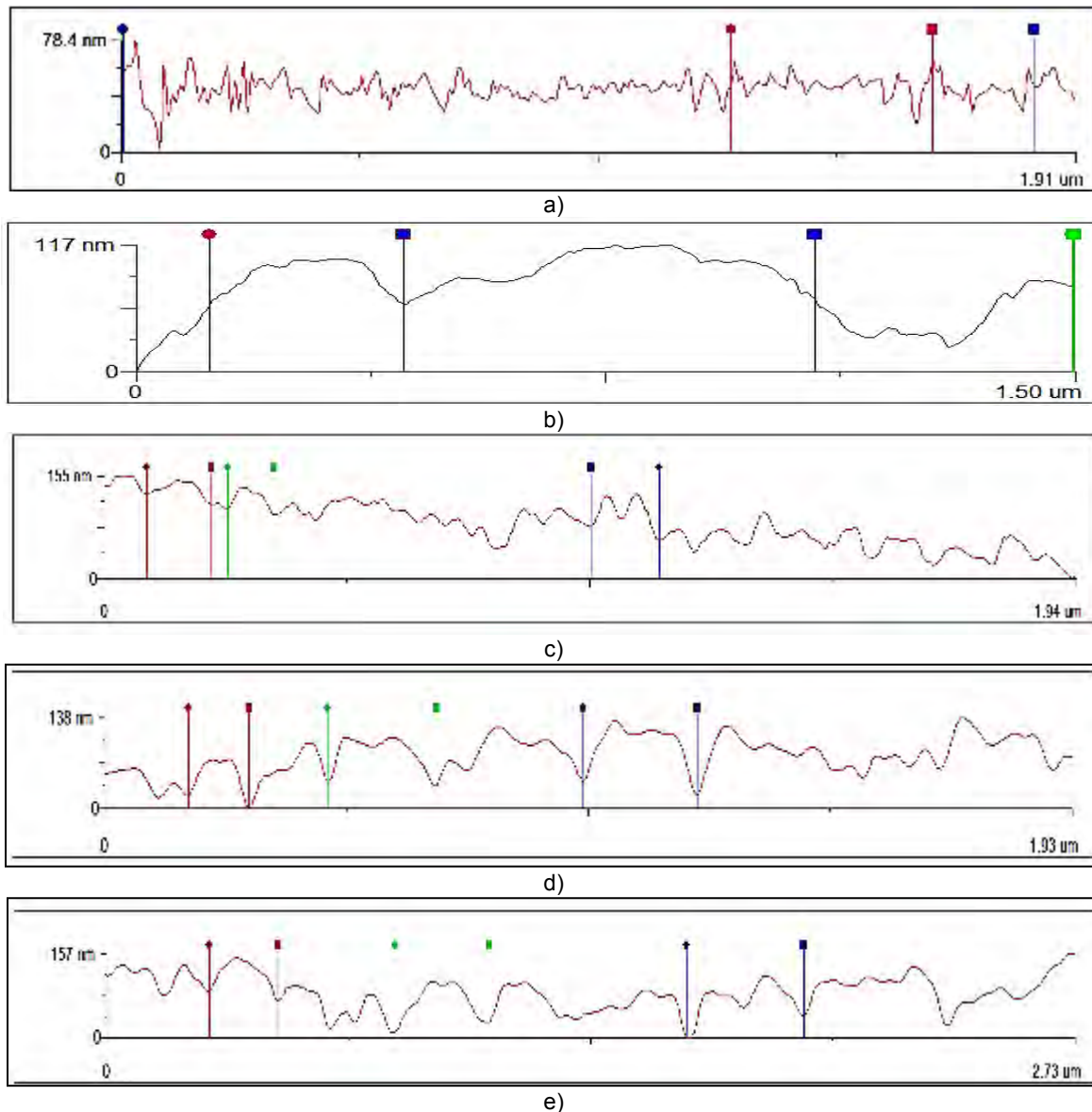


Figura 3.12 Perfiles de rugosidad sobre las superficies de a) ABC 1006 sin pre-tratamiento, b) AHT 0.1 M, c) AHT 0.5 M, d) AHZ 0.1 M, e) AHZ 0.5 M

La rugosidad y sitios de anclaje para los sistemas de pinturas son más homogéneos que los obtenidos en el pre-tratamiento AHT 0.5 M. Los tamaños de partículas encontrados en el pre-tratamientos 0.1 M AHZ van desde 120 nm hasta 230 nm (figura 3.12 d), mientras que los del pre-tratamiento 0.5 M de AHZ están entre 198 y 330 nm (figura 3.12 e).

### 3.3.1.4 Comparación entre pre-tratamientos

Con excepción de las películas obtenidas con los pre-tratamientos AHZ 0.1 M con espesores de entre 300 y 400 nm, los pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT y 0.5 M de AHZ obtuvieron películas de espesores muy parecidos, lo que permitirá hacer comparaciones en las caracterizaciones electroquímicas y de aportación de anclaje a recubrimientos orgánicos que se apliquen sobre estas.

Como se pudo observar en las imágenes obtenidas, la estructura difiere entre cada concentración y cada pre-tratamiento, sin embargo las superficies con mayores sitios de anclaje distribuidos uniformemente sobre la superficie del ABC 1006 aportarán la mayor adherencia a los recubrimientos orgánicos aplicados después a los pre-tratamientos.

De acuerdo con lo anterior, las superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos AHZ 0.1 M y 0.5 M presentan a nivel superficial una rugosidad homogéneamente distribuida gracias a la presencia de estructuras aparentemente cristalinas. Así mismo, el pre-tratamiento AHT 0.5 M aporta rugosidad gracias al depósito de una película con de pequeños picos distribuidos homogéneamente sobre su superficie.

Por último, el pre-tratamiento AHT 0.1 M por el tipo de estructura depositada formada por estructuras de mayor tamaño y sin rugosidad aparente sobre la superficie de estas, probablemente ofrezca un menor perfil de anclaje en comparación con los demás pre-tratamientos.

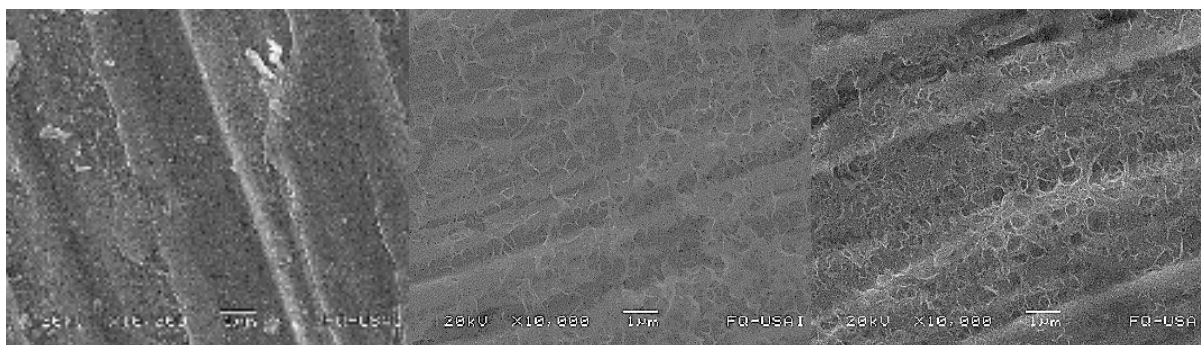
### 3.3.2 Microscopio electrónico de barrido

Con ayuda del MEB se obtuvieron imágenes desde 1,000 hasta 25,000 aumentos con el fin de analizar las estructuras obtenidas después de la aplicación de ambos pre-tratamientos a concentraciones de 0.1 M y 0.5 M sobre superficies de ABC 1006.

La necesidad de obtener imágenes a tan altos aumentos de las superficies con pre-tratamientos de AHT y AHZ en ambas concentraciones, apoya los resultados obtenidos en AFM, al tratarse de películas de espesores muy delgados.

#### 3.3.2.1 Pre-tratamientos de AHT

Se obtuvieron imágenes de diferentes superficies de ABC 1006 pre-tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT. A continuación se presentan las más representativas.



Blanco

AHT 0.1 M

AHT 0.5 M

Figura 3.13 Imágenes obtenidas con el MEB a 10,000 aumentos superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos de 0.1 M y 0.5 M de AHT.

La figura 3.13 muestra las imágenes obtenidas a 10,000 aumentos de una superficie sin pre-tratamiento y con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT. En ellas se logra apreciar un cambio sobre la superficie posterior a la aplicación de estos pre-tratamientos.

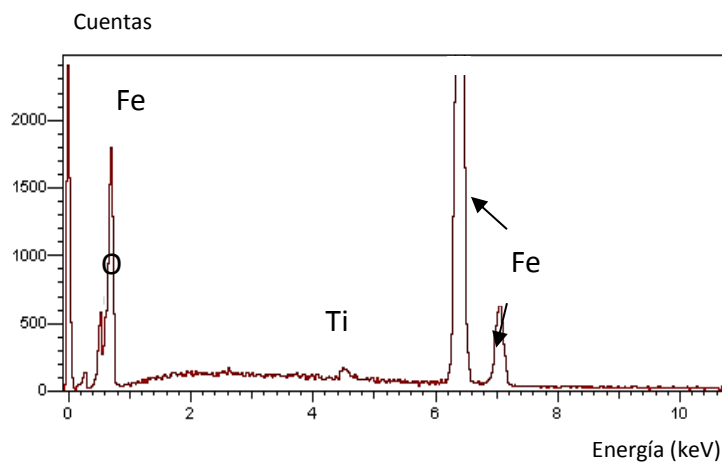
Sobre la superficie se logra observar la presencia de pequeñas agujas finas depositadas. A mayor concentración, el grosor y presencia de estas estructuras identificadas aumenta. Incluso a concentraciones de 0.5 M de AHT el depósito sobre la superficie asemeja una estructura de tipo esponja y con porosidad.

Mediante el análisis químico por espectrometría de energía dispersa (EDS) sobre las superficies observadas al microscopio se logró identificar la presencia de elementos químicos como O y Ti, además de por supuesto la matriz de Fe. A continuación se muestran los resultados obtenidos en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados de análisis por EDS en superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos AHT 0.1 M y 0.5 M

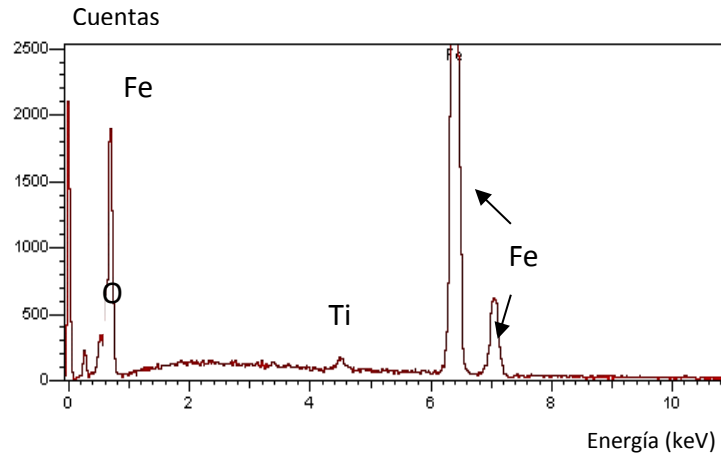
	AHT 0.1 M		AHT 0.5 M	
	% wt	% Atómico	% wt	% Atómico
<b>Oxígeno</b>	3.21	10.37	1.73	5.77
<b>Titanio</b>	0.59	0.64	0.81	0.90
<b>Hierro</b>	96.20	88.99	97.47	93.33
<b>Total</b>	100	100	100	100

Los resultados muestran la presencia en pequeñas porcentajes en peso (% wt) la presencia de O y Ti. Esto se justifica ya que se trata de pre-tratamientos de superficie. Sin embargo, este análisis elemental no permite determinar si estos elementos están formando algún óxido sobre la superficie.



0.1 M AHT





0.5 M AHT

Figura 3.14 Resultados de análisis EDS a superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 AHT.

Es notable el mayor porcentaje en peso de O encontrado en la placa con pre-tratamiento 0.1 M de AHT que el encontrado la superficie con pre-tratamiento 0.5 M de AHT. Dicha tendencia se encontró en todas las placas analizadas. A su vez, el uso de una solución con mayor concentración de AHT se traduce en un ligero aumento en la cantidad de Ti depositado sobre la superficie. Lo anterior se puede observar en la figura 3.14 en donde están reportados los resultados del análisis de EDS.

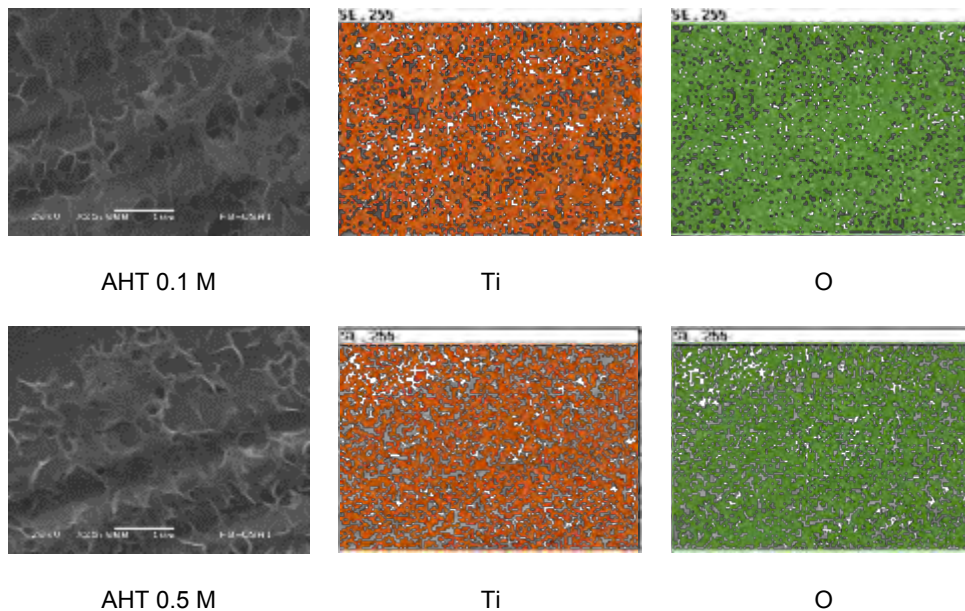


Figura 3.15 Mapeo de la presencia de Ti y O en superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT.

La figura anterior muestra el mapeo a 25,000 aumentos de superficies pre-tratadas con AHT en ambas concentraciones 0.1 M y 0.5 M. Como ya se ha mencionado, hay una distribución homogénea sobre la superficie analizada en ambas concentraciones tanto

para el Ti como para el O, incluso se podría afirmar que las zonas con Ti coinciden con las de O, lo que permite suponer que podría tratarse de algún óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

Al editar las imágenes obtenidas con el mapeo de elementos químicos presentes (figura 3.15), se logró sobreponer las imágenes para identificar las zonas donde están presentes estos elementos. Como se puede observar en la imagen presentada, las estructuras antes descritas en forma de aguja, que forman estructuras sobre la superficie de ABC 1006 en forma de esponja, están constituidas por Ti y O, muy probablemente en forma de algún compuesto de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3.2.2 Pre-tratamientos de AHZ

La obtención de estas imágenes se realizó por triplicado a diferentes placas de ABC 1006 tratadas mediante el mismo proceso de pre-tratamiento definido para el AHZ a diferentes concentraciones con diferentes soluciones. A continuación se reportan las imágenes más representativas obtenidas.

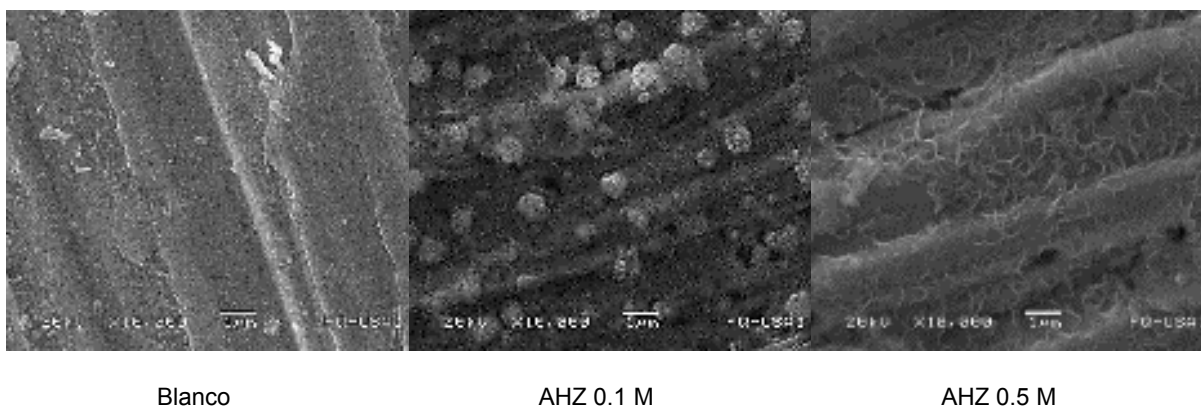


Figura 3.16 Imágenes obtenidas con el MEB a 10,000 aumentos superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos de 0.1 M y 0.5 M de AHZ.

En la figura anterior se observan imágenes obtenidas a 10,000 aumentos de una superficie sin pre-tratamiento y con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ. Al igual que con los pre-tratamientos de AHT, es apreciable el cambio sobre la superficie después de la inmersión en el pre-tratamiento de AHZ en ambas concentraciones.

La superficie con pre-tratamiento AHZ 0.1 M, presentó una estructura peculiar con crecimiento de pequeños clústeres. Dichos clústeres estaban homogéneamente repartidos sobre la superficie de ABC 1006.

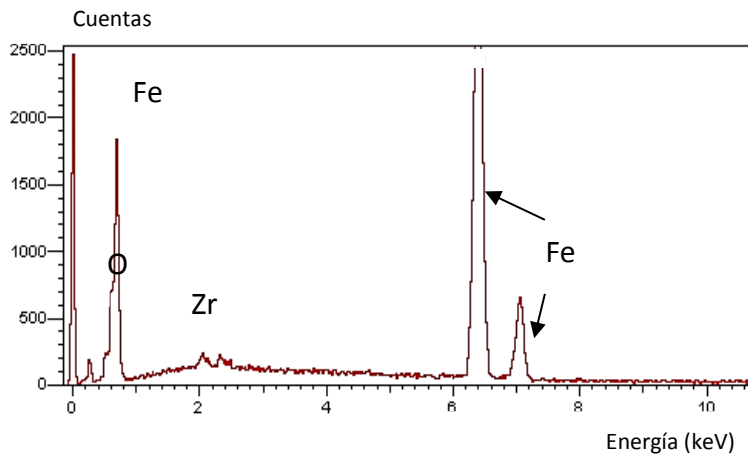
La superficie con pre-tratamiento AHZ 0.5 M mostró una estructura similar a las encontradas con los pre-tratamientos de AHT 0.1 M. Se logró observar crecimiento de pequeñas agujas sobre la superficie que forman una estructura tipo esponja con porosidad.

Mediante el análisis químico por EDS sobre las superficies observadas al microscopio, se logró identificar la presencia elementos como el O y Zr presentes en la película depositada. A continuación se muestran los resultados obtenidos en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Resultados de análisis por EDS en superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos AHZ 0.1 M y 0.5 M

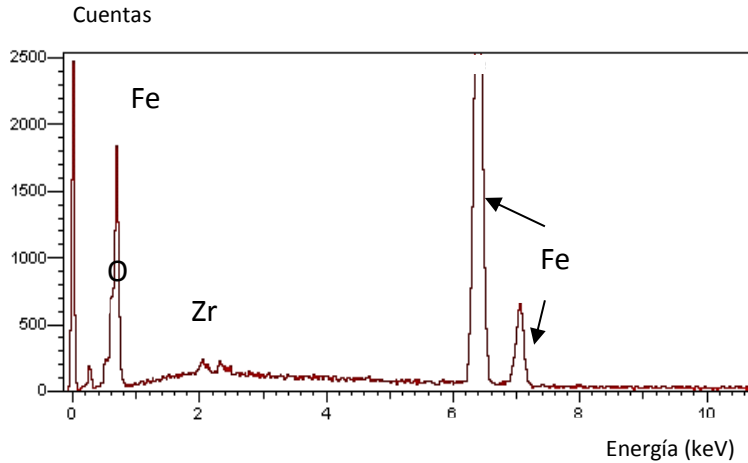
	AHZ 0.1 M		AHZ 0.5 M	
	% wt	% Atómico	% wt	% Atómico
<b>Oxígeno</b>	1.77	5.95	3.01	9.78
<b>Zirconio</b>	0.85	0.50	0.11	0.06
<b>Hierro</b>	97.38	93.55	96.88	90.16
<b>Total</b>	100	100	100	100

La presencia en porcentajes en peso (% wt.) tan bajos, al igual que en el caso de las soluciones obtenidas a partir de soluciones de AHT, se debe como ya se ha mencionado al hecho de que el objetivo de estos pre-tratamientos no es el de depositar una gran cantidad del elemento u óxido, sino de formar una película adherente a la superficie de acero, que ofrezca un perfil de anclaje a tratamientos posteriores (sistemas de pinturas). Sin embargo este análisis no nos permite determinar si estos elementos están formando algún óxido sobre la superficie.



0.1 M AHZ





0.5 M AHZ

Figura 3.17 Resultados de análisis EDS a superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 AHZ.

Es notable el mayor porcentaje en peso de zirconio encontrado en la placa con pre-tratamiento 0.1 M de AHZ que el encontrada en la superficie con pre-tratamiento 0.5 M de AHZ. Dicha tendencia se encontró en todas las placas analizadas. Al contrario de las soluciones de AHT, el uso de una solución con mayor concentración resulta en una disminución de la cantidad de Zr depositado sobre la superficie.

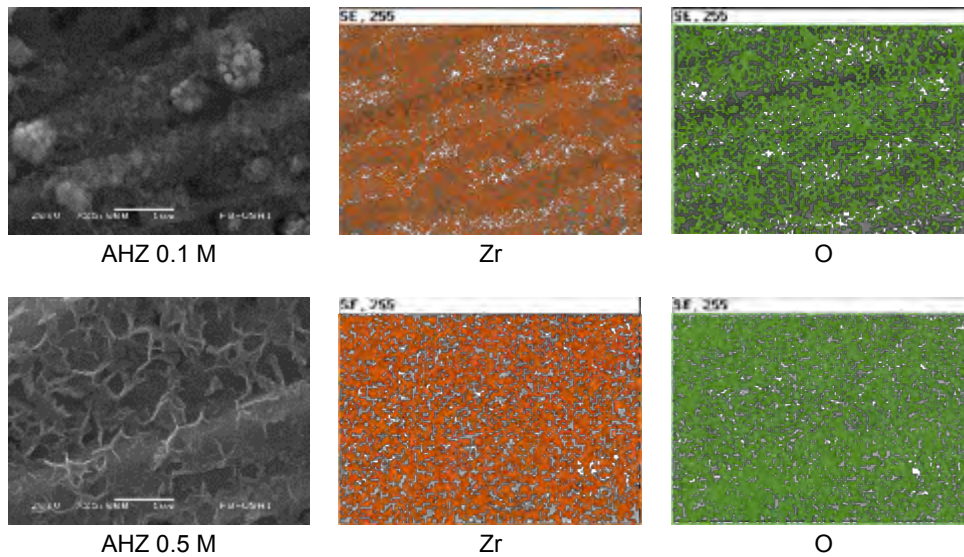


Figura 3.18 Mapeo de la presencia de Zr y O en superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT.

La figura 3.18 muestra el mapeo a 25,000 aumentos de superficies pre-tratadas con AHZ en ambas concentraciones 0.1 M y 0.5 M. Como ya se ha mencionado, hay una distribución homogénea sobre la superficie analizada en ambas concentraciones tanto para el Zr como para el O.

Al editar las imágenes obtenidas con el mapeo de elementos químicos presentes (figura 3.18), se logró sobreponer las imágenes para identificar las zonas donde están presentes estos elementos. Como se puede observar en la imagen presentada, las estructuras antes descritas en forma de aguja, que forman estructuras sobre la superficie de acero bajo carbono 1006 en forma de esponja, están constituidas por Zr y O.

### 3.4 Caracterización electroquímica de las superficies de acero con y sin pre-tratamientos en medios corrosivos

A continuación se presentaran el grupo de resultados correspondientes a los estudios electroquímicos realizados sobre las placas de acero con y sin pre-tratamiento.

#### 3.4.1 Potencial contra tiempo en medios corrosivos

##### 3.4.1.1 Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl

Con el fin de tener una referencia en la respuesta del potencial de corrosión en equilibrio ( $E_{corr}$ ) en la interfase del ABC 1006 sin pre tratamiento con la solución 3% en peso de NaCl (electrolito), se tomaron medidas durante una hora, con respecto a un ESC.

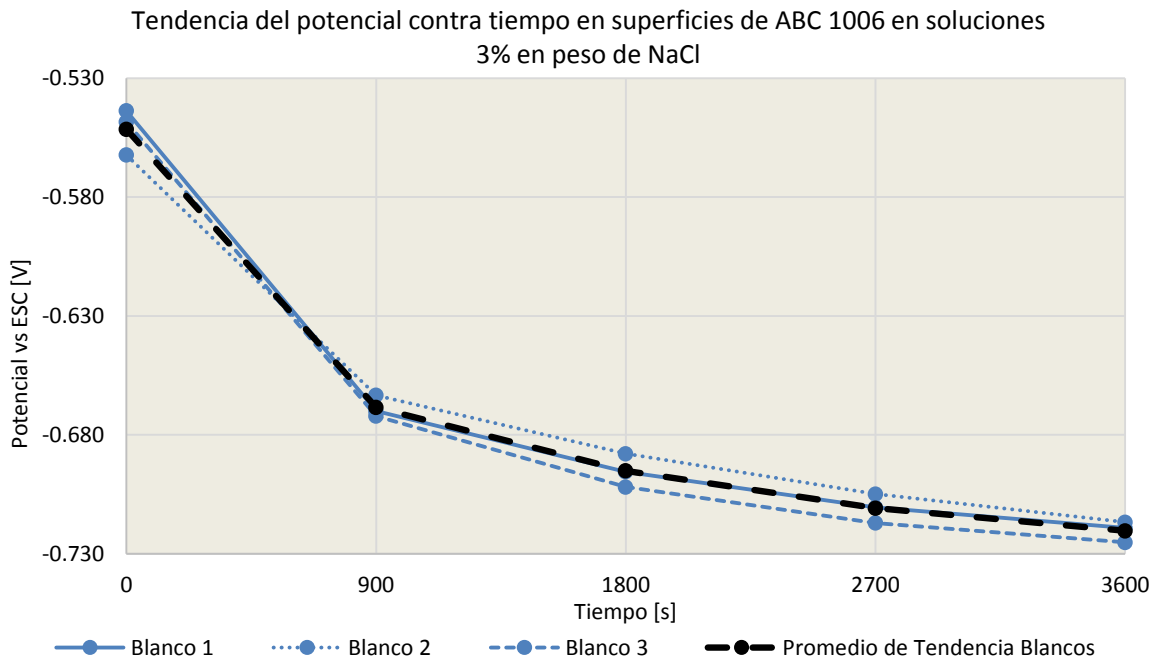


Figura 3.19 Tendencia del potencial promedio contra tiempo para superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento en presencia de soluciones de 3% en peso de NaCl.

En la figura anterior se muestra la gráfica del resultado de las líneas tendencia del potencial promedio de superficie con respecto al tiempo durante una hora en diferentes placas testigo de ABC 1006 para tiempos de 0, 900, 1800, 2700 y 3600 segundos, es decir cada 15 minutos. La línea de tendencia negra con guiones, representa el promedio de estos resultados.

La tendencia encontrada indica que al inicio la superficie sin pre-tratamiento tiene potenciales de -0.55 V en promedio y conforme el tiempo avanza cae a potenciales más negativos estabilizándose durante los últimos minutos de la prueba en potenciales de -0.720 V, lo cual implica un cambio en la superficie de ABC 1006 por el contacto con la solución de cloruros. La tabla 3.6 muestra los valores promedio de potencial para cada lapso de tiempo.

Tabla 3.6 Valores de potencial promedio contra tiempo en superficies ABC 1006 en soluciones de 3% en peso de NaCl.

	Tiempo [s]				
	0	900	1800	2700	3600
<b>Blanco 1 vs ESC [V]</b>	-0.544	-0.670	-0.696	-0.710	-0.719
<b>Blanco 2 vs ESC [V]</b>	-0.562	-0.663	-0.688	-0.705	-0.717
<b>Blanco 3 vs ESC [V]</b>	-0.548	-0.672	-0.702	-0.717	-0.725
<b>Blancos vs ESC [V]</b>	<b>-0.551</b>	<b>-0.668</b>	<b>-0.695</b>	<b>-0.711</b>	<b>-0.720</b>

Los valores de potencial al tiempo 0 reportados para las diferentes placas muestran una muy ligera variación, la cual se atribuye a diferencias mínimas en la superficie de cada placa, como ya se ha mencionado anteriormente.

Al avanzar el tiempo, dichas diferencias se vuelven casi despreciables y todas muestran la misma tendencia de ir hacia valores menores a -0.7 V con una ligera estabilización en dichos potenciales. Lo anterior indica que sobre la interfase acero – electrolito está ocurriendo una reacción de ataque a la superficie sin pre-tratamiento de ABC 1006, que a tiempos mayores de 30 minutos está presente sobre casi la totalidad del área expuesta a la solución de cloruros y se manifiesta con una cuasi estabilidad en los potenciales obtenidos.

Las líneas de tendencia (figura 3.19) y curvas (figura 3.20) permiten asegurar que hubo reproducibilidad de las experiencias durante la realización de esta técnica electroquímica, así como la posibilidad de manejar una curva o línea de tendencia representativa para la superficie de ABC 1006 en presencia de soluciones 3% en peso de NaCl (en negro y con guiones en cada gráfica) para observar los efectos de los pre-tratamientos sobre la superficie de ABC 1006 en esta técnica electroquímica.

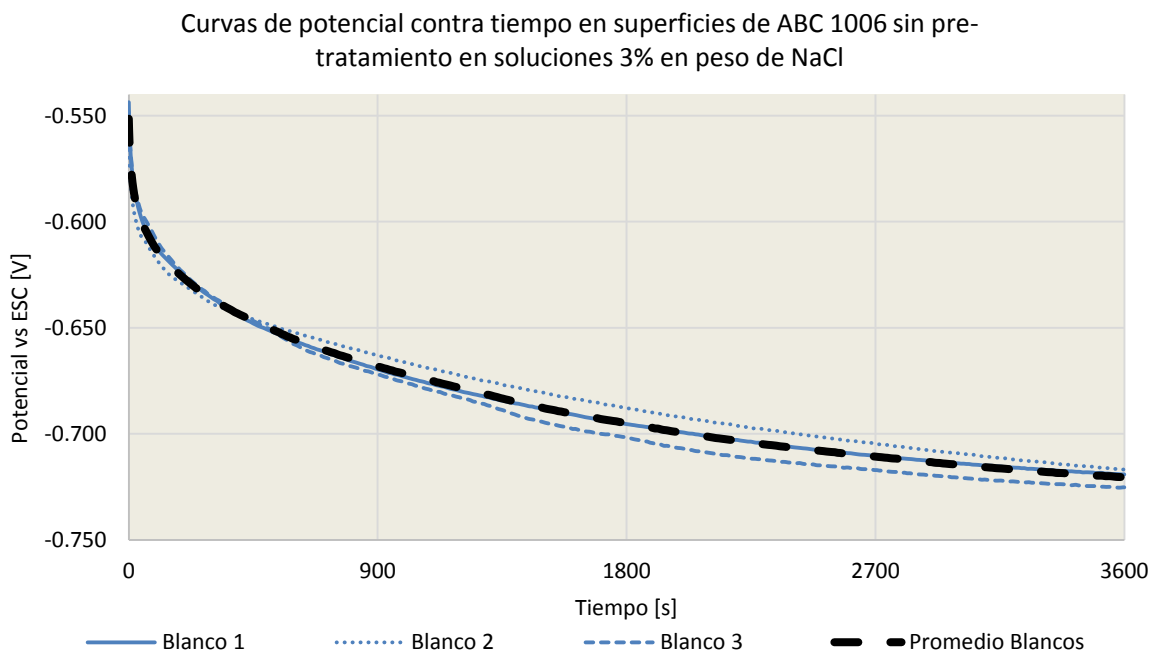


Figura 3.20 Curvas de potencial tiempo, para superficies de ABC 1006 sin pre tratamiento en presencia de soluciones de 3% en peso de NaCl.

#### 3.4.1.2 Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% NaCl

Placas de ABC1006 con pre-tratamientos en soluciones de AHT a concentraciones 0.1 M y 0.5 M fueron expuestas a soluciones de 3% en peso de NaCl para la medición del potencial contra tiempo durante una hora.

La figura 3.21 muestra los resultados obtenidos de la tendencia del potencial contra tiempo en soluciones 3% en peso de NaCl, donde se comparan los resultados obtenidos de superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos en ambas concentraciones de AHT (0.1 M y 0.5 M), con la línea de tendencia de la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento, discutida en el apartado anterior (línea con guiones en color negro).

Como se puede observar en la figura 3.21, las superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos en soluciones de AHT en ambas concentraciones, sufren modificaciones en el  $E_{corr}$  durante los primeros minutos, llevándolo a valores menos negativos o nobles de entre -0.5 V (AHT 0.5 M) y -0.45 V (AHT 0.1 M) en comparación con el valor del potencial de la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento de -0.550 V.

La tendencia del potencial a lo largo de una hora (3600 s) para las superficies pre-tratadas con soluciones 0.1 M de AHT son ligeramente menos negativos, o más nobles que los de las superficies tratadas con 0.5 M de AHT, los cuales siguen una tendencia muy parecida a la del blanco sin pre-tratamiento en la misma solución. A pesar de que la presencia de pre-tratamientos en soluciones 0.1 M de AHT sobre superficies de ABC 1006 modifica ligeramente los potenciales promedio durante los primeros minutos de contacto con la

solución de 3% en peso de NaCl, al avanzar el tiempo seguirán la tendencia que presentó la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento.

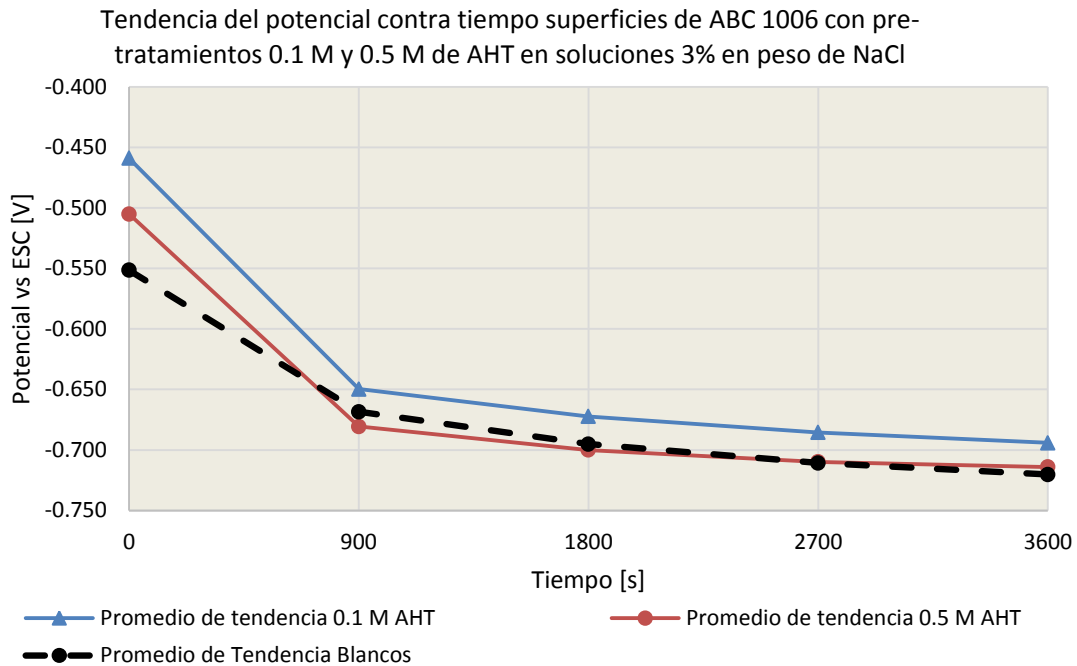


Figura 3.21 Tendencia del potencial promedio a diferentes tiempos para superficies de ABC 1006 pre-tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% en peso de NaCl

Los valores de potencial promedio presentados en la figura 3.21 se encuentran reportados en la tabla 3.7, donde además son comparados con los valores del potencial promedio de las pruebas realizadas a superficies de ABC 1006 sin ningún pre-tratamiento.

Tabla 3.7 Valores de potencial promedio para superficies de ABC 1006 pre-tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl

	Tiempo [s]				
	0	900	1800	2700	3600
<b>AHT 0.1 M vs ESC [V]</b>	-0.459	-0.650	-0.672	-0.686	-0.694
<b>AHT 0.5 M vs ESC [V]</b>	-0.505	-0.681	-0.700	-0.710	-0.714
<b>Blancos vs ESC [V]</b>	-0.556	-0.669	-0.696	-0.711	-0.719

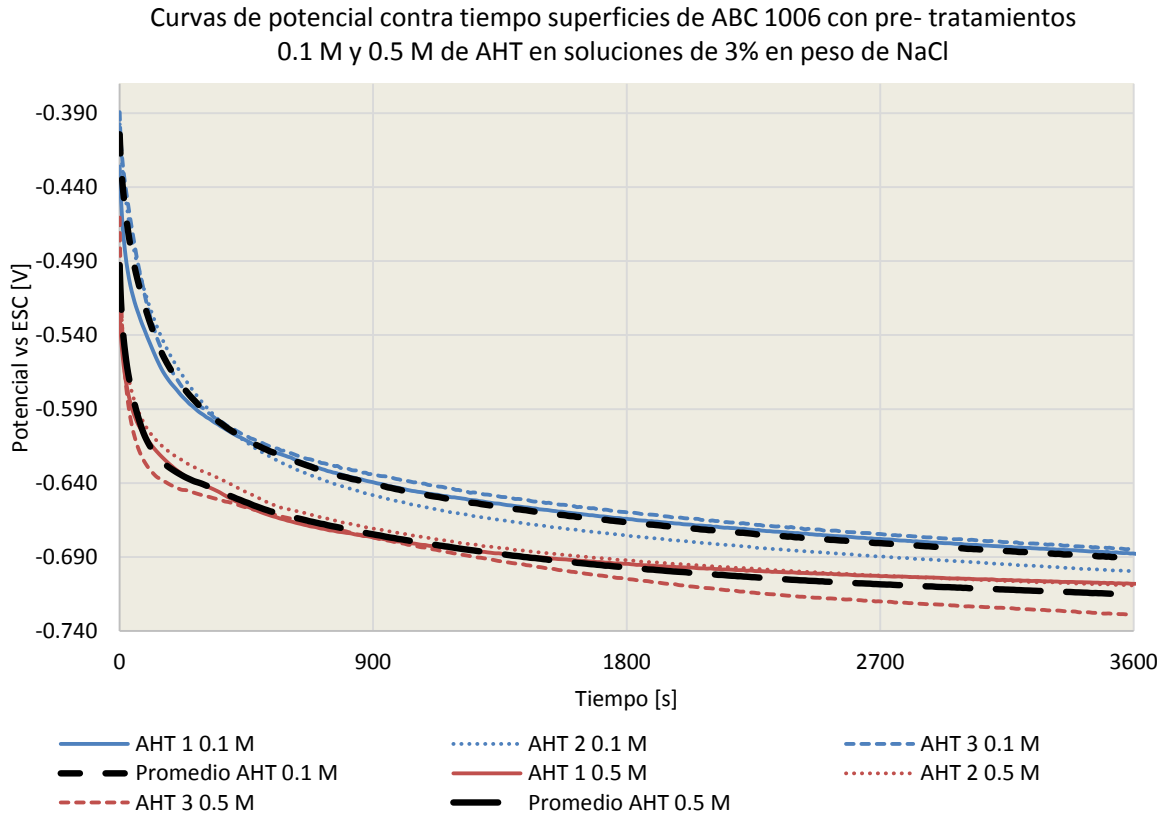


Figura 3.22 Curvas de potencial contra tiempo para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% en peso de NaCl.

Finalmente, en la figura 3.22 se muestran curvas representativas de potencial contra tiempo para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% NaCl durante una hora. Las líneas punteadas en color negro corresponden al promedio obtenido de estas tres curvas con comportamientos similares y corroboran lo ya discutido en párrafos anteriores.

### 3.4.1.3 Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones 3% NaCl

Al igual que las superficies pre-tratadas con soluciones de AHT, una vez aplicado el pre-tratamiento de AHZ a la superficie de ABC 1006 en soluciones 0.1 M y 0.5 M, se realizaron las pruebas de potencial contra tiempo durante una hora en soluciones de 3% en peso de NaCl, y los resultados se compararon con los obtenidos en superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento.

La figura 3.23 muestra la tendencia del potencial promedio de las diferentes experiencias realizadas por triplicado durante una hora en soluciones de 3% NaCl. Las superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos en soluciones de Zr sufren una modificación del potencial en la interfase en los primeros segundos, llevándolo a valores menos negativos o nobles de entre -0.530 V (AHZ 0.5 M) y -0.400 V (AHZ 0.1 M). Durante los primeros 15 minutos, la presencia de pre-tratamientos 0.1 M de AHZ sobre superficies de ABC 1006 aumenta el

Ecorr es hasta 0.150 V, haciéndolo más noble en comparación con la superficie sin pre-tratamiento.

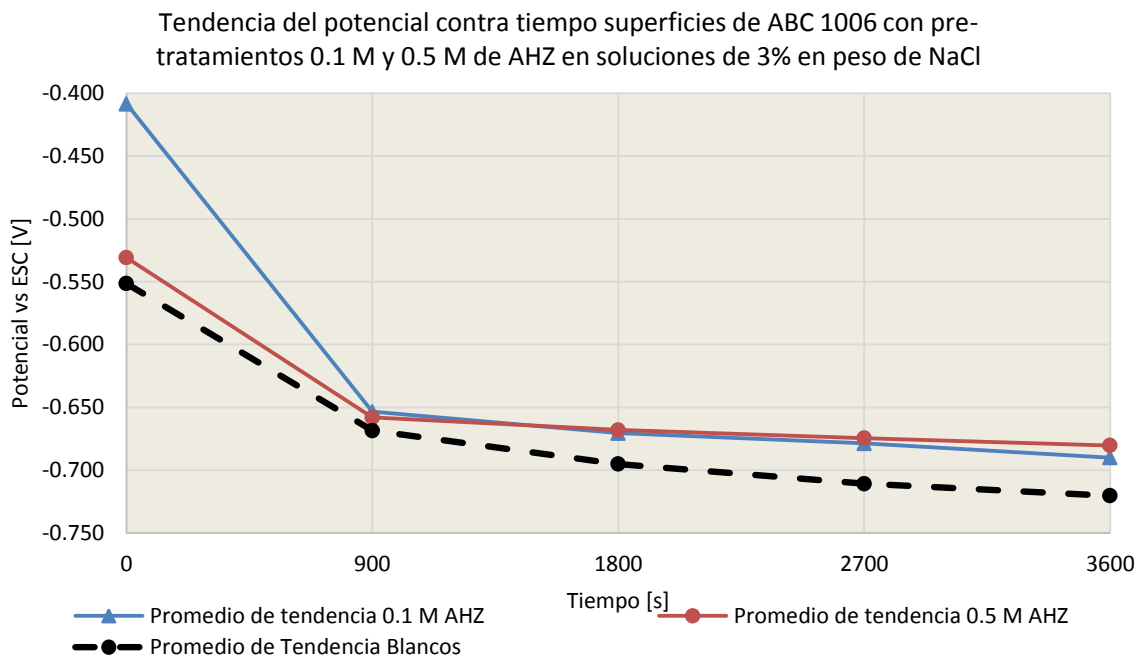


Figura 3.23 Tendencia del potencial promedio a diferentes tiempos para superficies pre tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ.

A diferencia de las superficies tratadas con Ti, después de 15 minutos de contacto entre la solución de cloruros y la superficie pre-tratada con soluciones de Zr, el potencial se mantiene un tanto estable y no sigue la tendencia del potencial promedio de los blancos.

A partir de los 15 minutos de contacto de la superficie de ABC 1006 con pre-tratamientos de Zr y la solución de cloruros, los valores de  $E_{corr}$  se mantienen estables entre -0.650 V y -0.690 V para ambas concentraciones (tabla 3.8). Es decir, que las películas formadas con estos pre-tratamientos en soluciones AHZ en ambas concentraciones, presentan una mayor estabilidad en tiempos mayores a 15 minutos, en comparación con aquellas superficies pre-tratadas en soluciones de AHT. Esto es posible relacionarlo con una menor porosidad en la película formada, lo que impide de alguna forma el contacto entre la superficie de ABC 1006 y la solución de cloruros.

Tabla 3.8 Valores de potencial promedio para superficies de ABC 1006 pre-tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

	Tiempo [s]				
	0	900	1800	2700	3600
<b>AHZ 0.1 M vs ESC [V]</b>	-0.438	-0.653	-0.671	-0.679	-0.690
<b>AHZ 0.5 M vs ESC [V]</b>	-0.531	-0.658	-0.668	-0.675	-0.680
Blancos vs ESC [V]	-0.556	-0.669	-0.696	-0.711	-0.719

La figura 3.24 muestra las curvas de representativas de potencial contra tiempo de superficies pre-tratadas con concentraciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ. A pesar de observar una gran modificación del potencial en los primeros minutos de la superficie pre-tratada con estas soluciones, estos se mantienen cercanos y en valores relativamente estables.

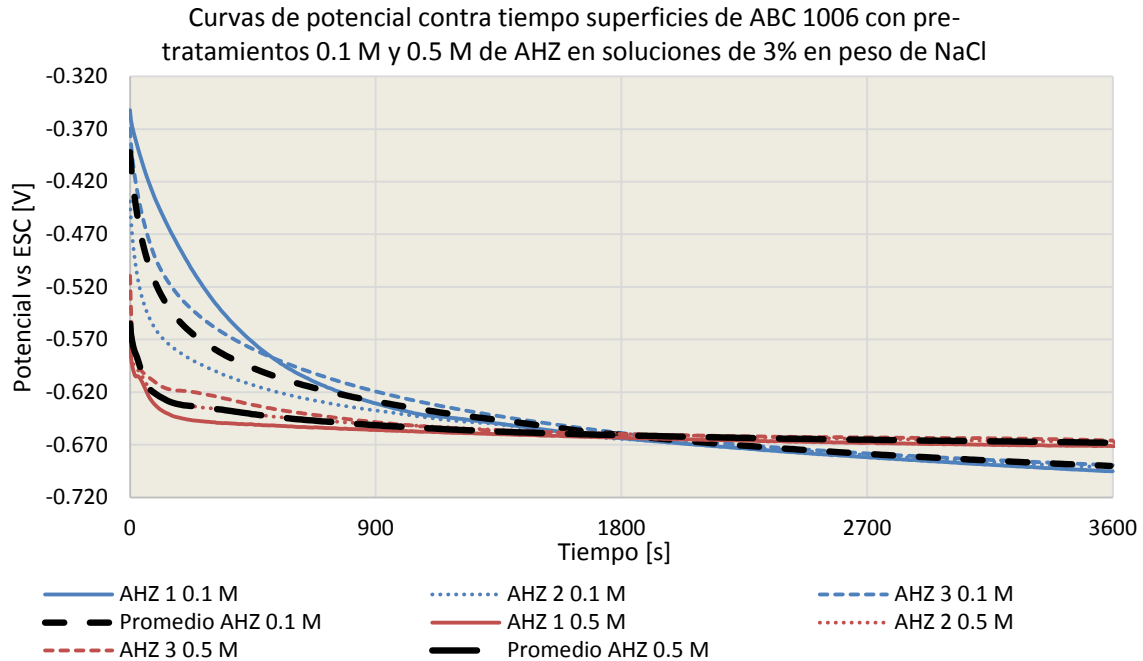


Figura 3.24 Curvas de potencial contra tiempo para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl.

#### 3.4.1.4 Comparación entre pre-tratamientos

La figura 3.25 muestra una gráfica comparativa de las tendencias de los potenciales promedio entre las superficies ABC 1006 pre-tratadas con soluciones de AHT y AHZ 0.1 M y 0.5 M. Destacan las modificaciones provocadas en el potencial promedio de las superficies con pre-tratamientos 0.1 M de Ti y Zr así como 0.5 M de Zr.

Como ya se había discutido anteriormente, el pre-tratamiento 0.5 de AHT en superficies de ABC 1006 no presenta una modificación notable con respecto a la tendencia que siguen las superficies sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl. Además, en cualquier caso, la superficie seguirá la tendencia del acero sin pre-tratamiento en soluciones con ligeras modificaciones del potencial y estabilidad de éste en tiempos mayores a 15 minutos (900 s).



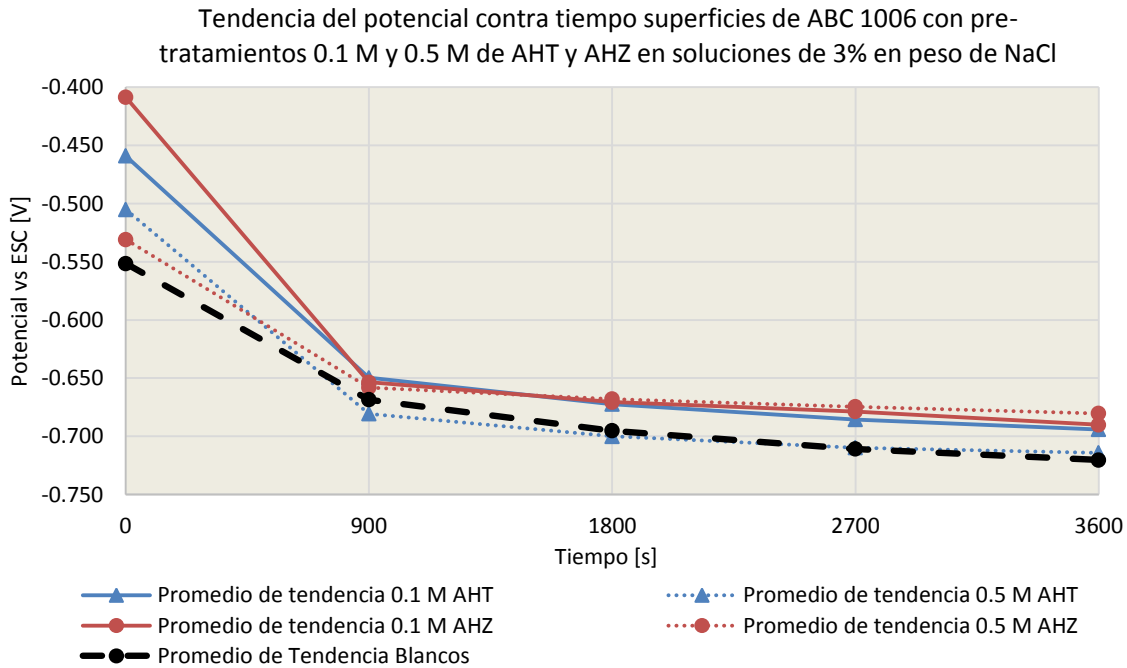


Figura 3.25 Comparación de las tendencias del potencial promedio a diferentes tiempos para superficies tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl.

De la misma forma que en cuanto a la apariencia física de las superficies (cambio de coloración sobre la superficie) los valores de potencial contra tiempo hasta este momento analizados y comparados con los de una superficie de acero sin pre-tratamiento, refuerzan la suposición de la presencia de un tipo de estructura sobre la superficie de tipo poroso, debido a las diferencias en los potenciales al tiempo cero (momento del contacto inicial de la solución de cloruros con la superficie de ABC 1006); y a la tendencia de seguir a tiempos mayores de 15 minutos el mismo comportamiento del blanco sin pre-tratamiento con una modificación mínima del potencial de la interfase.

En los resultados mostrados de potencial contra tiempo para la placa de acero sin pre-tratamiento, las modificaciones en el potencial a tiempo cero fueron mínimas comparadas con las encontradas en los promedios de los pre-tratamientos aplicados con cada solución (AHT y AHZ en ambas concentraciones), resultado que refuerza la suposición de la presencia de una estructura porosa depositada sobre la superficie y que será analizada con los resultados de microscopio electrónico de barrido (MEB).

La figura 3.26 resume los resultados obtenidos con una comparación de las curvas promedio para cada concentración de solución de pre-tratamiento AHT y AHZ, así como el promedio de las superficies de acero sin algún pre tratamiento. Esta gráfica representa el comportamiento general de la respuesta del potencial contra tiempo de cada una de las películas depositadas sobre superficies de acero en presencia de soluciones de 3% en peso de NaCl.

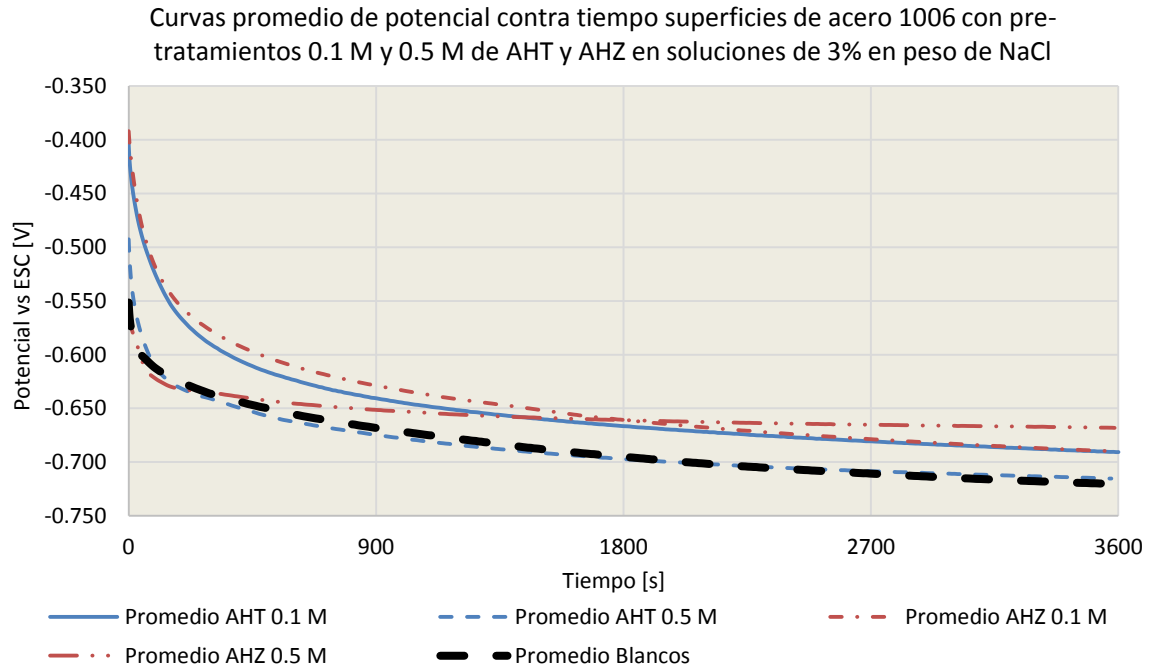


Figura 3.26 Comparación de las curvas promedio de potencial contra tiempo en superficies de acero 1006 con pre tratamiento 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl.

Retomando el análisis de las imágenes obtenidas en el MEB, las estructuras porosas depositadas después de la inmersión de las superficies de ABC 1006 en las soluciones de AHT y AHZ 0.1 M y 0.5 M, se relacionan con las diferencias en el potencial tiempo en la interfase en contacto con la solución de 3% en peso de NaCl. La gráfica en la figura 3.26 muestra las diferencias en el valor de  $E_{corr}$ , sobre todo durante los primeros segundos de las mediciones cuando las superficies pre-tratadas están en contacto con las soluciones de 3 % en peso de NaCl.

Curvas de potencial contra tiempo para ABC 1006 con pre-tratamientos AHT Y AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

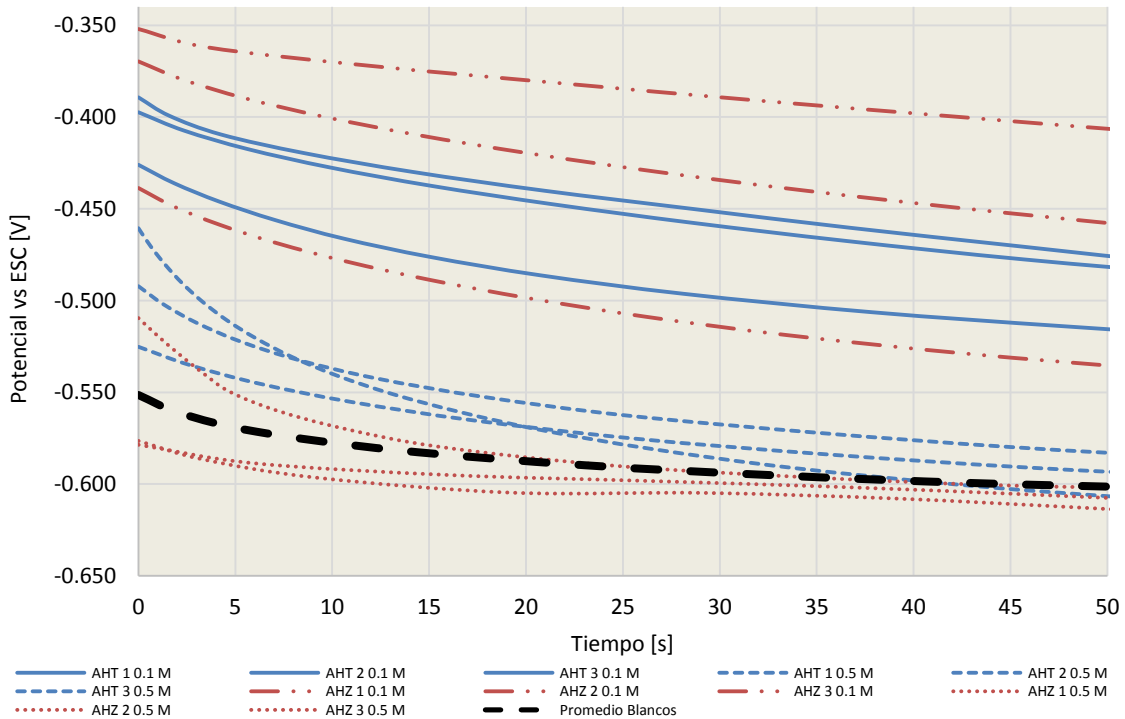


Figura 3.27 Variación en los primeros segundos del potencial de corrosión de placas de ABC 1006 con pre-tratamientos de AHT y AHZ 0.1 M y 0.5 M en presencia de soluciones de 3% en peso de NaCl.

De acuerdo a las estructuras observadas con las imágenes de MEB, al tratarse de películas porosas, estas dejan zonas no cubiertas en mayor o menor medida sobre la superficie de ABC 1006, lo cual modifica de manera notable los valores de  $E_{corr}$  a lo largo del tiempo.

Podríamos plantear, que entre más tienda la modificación del  $E_{corr}$  debido a la presencia de la película depositada hacia el valor promedio de los blancos representado por la línea punteada negra, la porosidad o el área no recubierta tenderá a ser mayor. De acuerdo a esto, las superficies tratadas con soluciones 0.5 M de AHT y AHZ en comparación con las 0.1 M tienen una mayor cantidad de poros y zonas no recubiertas, en las cuales el tamaño de los poros en estas estructuras es mayor ya que impiden en menor medida el contacto eventual del electrolito con la superficie de ABC 1006.

La tendencia de todas las experiencias de potencial contra tiempo hacia un comportamiento similar al del promedio de los blancos en tiempos mayores a 30 minutos, también está relacionado y puede ser explicado con las imágenes del MEB observadas anteriormente.

### 3.4.2 Curvas de Polarización

#### 3.4.2.1 Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl

Al igual que en la técnica electroquímica de potencial contra tiempo, se realizaron curvas de polarización para placas sin pre-tratamientos superficiales con el objetivo de tener una referencia del cambio en el comportamiento al momento de caracterizar los pre-tratamientos con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ.

En estas gráficas se presenta la respuesta de la salida de corriente a través del área en contacto de la superficie de ABC 1006 al ser polarizada en una solución con 3% en peso de NaCl.

La figura 3.27 presenta las curvas de polarización representativas de la superficie de acero, en forma de logaritmo de la densidad de corriente contra el sobrepotencial aplicado con respecto al potencial de corrosión de la placa en contacto con la solución de 3% en peso de NaCl.

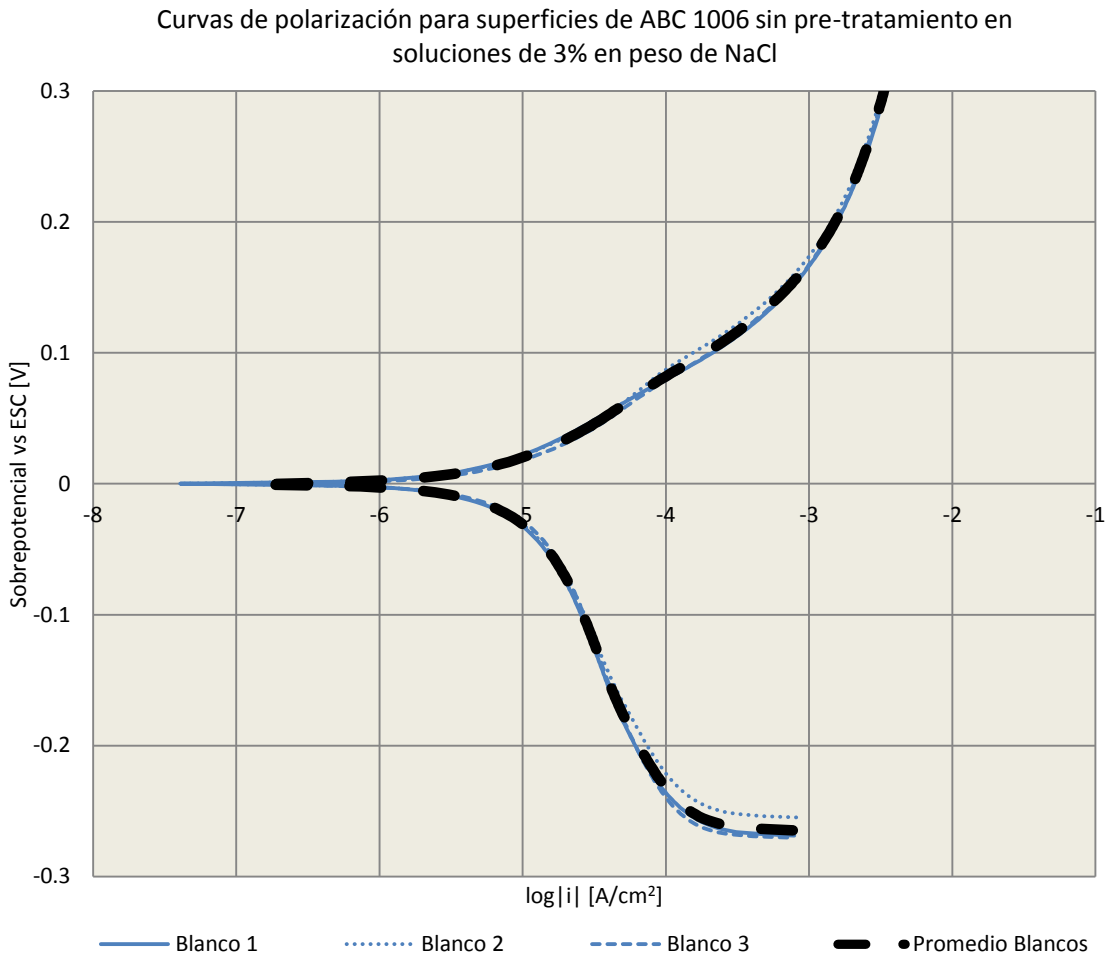


Figura 3.27 Curvas de polarización en sobrepotencial para superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento en presencia de soluciones de 3% en peso de NaCl.

Las curvas de polarización presentadas en la figura 3.27 permiten obtener información de la velocidad de corrosión aplicando la aproximación de Tafel, la cual consiste en ajustar líneas rectas sobre regiones de la curva de polarización entre  $\pm 120$  mV hasta  $\pm 300$  mV a partir del  $E_{corr}$ . Estas líneas rectas son extrapoladas hasta que intersecten el eje de las abscisas ( $\log |i|$  [ $A/cm^2$ ]) para obtener valores de  $i_{corr,a}$  e  $i_{corr,c}$ ; y la intersección entre éstas que de la misma forma permite obtener un valor de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

La figura 3.28 es una muestra gráfica de la forma en la que se aplica la aproximación de Tafel sobre la curva de polarización representativa de la figura 3.27 (curva con guiones en color negro). A partir de esta aproximación es posible obtener valores de las pendientes anódicas y catódicas ( $b_a$  y  $b_c$ ), la densidad de corriente de corrosión anódica y catódica ( $i_{corr,a}$  e  $i_{corr,c}$ ) y con estas últimas las velocidades de corrosión en milímetros por año (mm/año) y mili pulgadas por año (mpy).

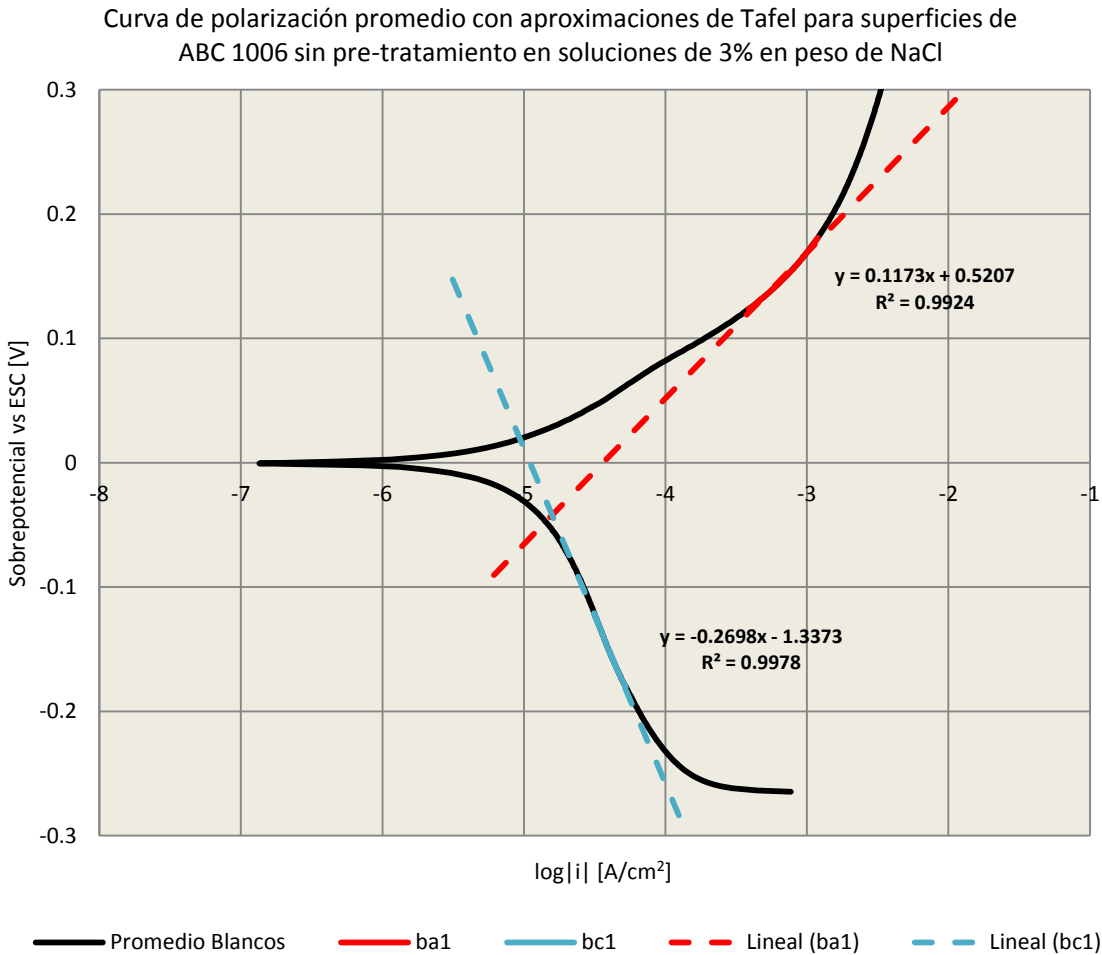


Figura 3.28 Curva de polarización promedio en sobrepotencial para superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento en solución 3% en peso de NaCl con aproximaciones de Tafel.

El análisis de esta información determina que la mayor velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ), y por consiguiente el valor representativo desde el punto de vista ingenieril y de diseño, lo presenta la rama anódica con un deterioro del material a una tasa de 0.35 mm/año o 13.78 mm/año, es decir que cuando se polariza la superficie a potenciales positivos con respecto al potencial de corrosión de la placa en la solución de 3% en peso de NaCl la superficie de acero sufrirá el mayor daño.

Esta tabla también presenta los valores de la intersección de las aproximaciones lineales de las pendientes de Tafel en cada rama, la cual arroja un valor de  $V_{corr}$  de 6.59 mpy o 0.167 mm/año. Este valor es el que estrictamente debe tomarse como  $V_{corr}$  del material a prueba según la aproximación y se encuentra entre los valores de  $V_{corr}$  de la rama anódica y de la rama catódica.

Tabla 3.9 Información de las aproximaciones de Tafel para superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl

		Blanco 1	Blanco 2	Blanco 3	Promedio
Catódica	$E_{corr}$ vs ESC [V]	-0.765	-0.776	-0.764	<b>-0.768</b>
	$b_c$ [V/dec]	-0.2846	-0.2304	-0.2774	<b>-0.2641</b>
	Log $ i_{corr} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-4.94	-5.02	-4.95	<b>-4.97</b>
	$V_{corr}$ [mm/año]	0.13	0.11	0.13	<b>0.12</b>
	$V_{corr}$ [mpy]	5.24	4.35	5.12	<b>4.89</b>
Anódica	$b_a$ [V/dec]	0.1148	0.1009	0.1258	<b>0.1138</b>
	Log $ i_{corr} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-4.44	-4.69	-4.44	<b>-4.52</b>
	$V_{corra}$ [mm/año]	0.42	0.23	0.42	<b>0.35</b>
	$V_{corra}$ [mpy]	16.57	9.32	16.57	<b>13.78</b>
Intersección	Log $ i_{corr} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-4.80	-4.92	-4.80	<b>-4.84</b>
	$i_{corr}$ [A]	1.58x10 <sup>-5</sup>	1.20x10 <sup>-5</sup>	1.58x10 <sup>-5</sup>	<b>1.42x10<sup>-5</sup></b>
	$V_{corr}$ [mm/año]	0.18	0.13	0.18	<b>0.16</b>
Valor Mayor	$V_{corr}$ [mpy]	7.23	5.48	7.23	<b>6.59</b>
	$i_{corr}$ [A]	3.73x10 <sup>-5</sup>	2.08x10 <sup>-5</sup>	3.74x10 <sup>-5</sup>	<b>3.18x10<sup>-5</sup></b>
	Log $ i_{corr} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-4.44	-4.69	-4.44	<b>-4.52</b>
	$V_{corr}$ [mm/año]	0.42	0.23	0.42	<b>0.35</b>
	$V_{corr}$ [mpy]	16.57	9.32	16.57	<b>13.78</b>

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica de curvas de polarización para superficies pre-tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ. Los resultados presentados son promedios de los obtenidos con las

diferentes soluciones de cada concentración trabajada, mientras que las curvas son las más representativas para cada concentración de pre-tratamiento.

Las curvas de polarización obtenidas permiten tener una idea clara del tipo protección que estos pre-tratamientos son capaces de dar a la superficie de ABC 1006 de acuerdo a las modificaciones sufridas en la cinética de esta.

#### 3.4.2.2 Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% en peso de NaCl

77

En la figura 3.29 se presentan las curvas de polarización representativas de superficies con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones 3% NaCl. Con el fin de observar claramente las modificaciones a nivel cinético que generan ambas concentraciones de AHT sobre la superficie de ABC 1006, las curvas están comparadas entre sí y con la curva de polarización promedio obtenida de las superficies de ABC 1006 sin ningún pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl.

Es fácil notar la modificación que provocan estos pre-tratamientos en la salida de corriente a través del área en contacto a medida que se polariza de potenciales negativos hacia potenciales positivos.

La tabla 3.10 presenta los resultados de los valores promedio obtenidos a partir de las experiencias realizadas para cada solución de AHT, además de presentar la información promedio obtenida a partir de las aproximaciones de Tafel aplicadas en las curvas obtenidas. Los resultados muestran las velocidades de corrosión de la aproximación lineal de la rama anódica, catódica y de la intersección entre estas.

Curvas de polarización para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl

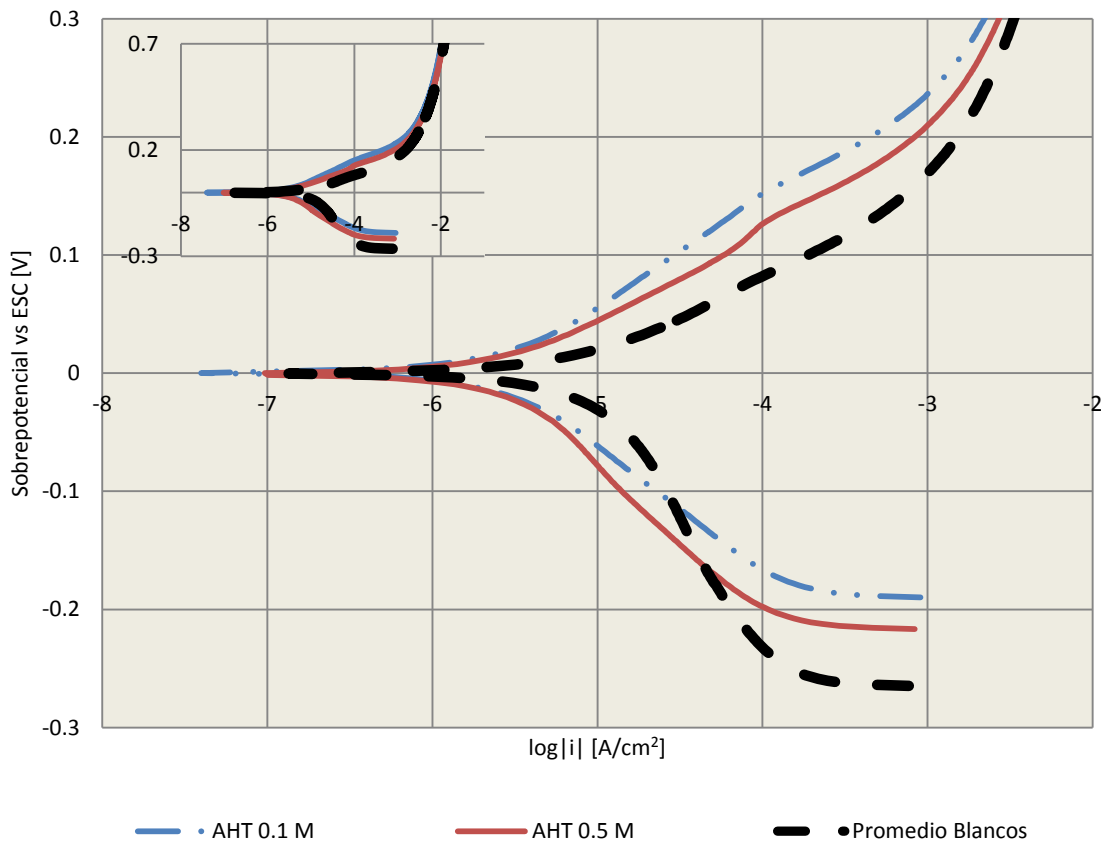


Figura 3.29 Curvas de polarización en sobrepotencial para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl. El recuadro muestra la curva de polarización completa.

Como ya se ha discutido anteriormente, desde el punto de vista ingenieril, de diseño y protección, lo recomendable es tomar el valor de  $V_{corr}$  más alto a fin de tener un estimado de la resistencia mínima que tendrá el material ante la corrosión. Esto permitirá planear de manera adecuada posibles mantenimientos a la superficie o incluso el tiempo de vida útil aproximada que presentará, así como el momento aproximado en el cual del material deberá de ser reemplazado por cuestiones de seguridad.

Con el análisis de los datos reportados en la tabla 3.10, es posible cuantificar las modificaciones que sufre la superficie metálica de ABC 1006 con y sin pre-tratamientos en soluciones de 3 % en peso de NaCl.



Tabla 3.10 Información de las aproximaciones de Tafel para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl

	AHT 0.1 M	AHT 0.5 M	Blanco	
Catódica	$E_{corr}$ vs ESC [V]	-0.830	-0.826	-0.768
	$b_c$ [V/dec]	-0.1029	-0.1050	-0.2641
	$\text{Log }  i_{corr} $ [ $A/cm^2$ ]	-5.73	-5.84	-4.97
	$V_{corr}$ [mm/año]	0.021	0.016	0.12
	$V_{corr}$ [mpy]	0.85	0.65	4.89
	% Reducción $V_{corr}$	82.6	86.5	-
Anódica	$b_a$ [V/dec]	0.0761	0.0753	0.1138
	$\text{Log }  i_{corr} $ [ $A/cm^2$ ]	-6.01	-5.84	-4.52
	$V_{corra}$ [mm/año]	0.011	0.016	0.35
	$V_{corra}$ [mpy]	0.44	0.65	13.78
		% Reducción $V_{corra}$	96.7	95.2
Intersección	$\text{Log }  i_{corr} $ [ $A/cm^2$ ]	-5.80	-5.77	-4.84
	$i_{corr}$ [A]	$1.58 \times 10^{-6}$	$1.69 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-5}$
	$V_{corr}$ [mm/año]	0.018	0.019	0.16
	$V_{corr}$ [mpy]	0.72	0.77	6.59
		% Reducción $V_{corr}$	89.04	88.25
Valor Mayor	$i_{corr}$ [A]	$1.89 \times 10^{-6}$	$1.49 \times 10^{-6}$	$3.18 \times 10^{-5}$
	$\text{Log }  i_{corr} $ [ $A/cm^2$ ]	-5.73	-5.84	-4.52
	$V_{corr}$ [mm/año]	0.011	0.016	0.35
	$V_{corr}$ [mpy]	0.44	0.65	13.78

Para las superficies pre-tratadas con soluciones 0.1 M de AHT, es posible observar una importante reducción de la  $V_{corr}$  tanto en la rama anódica como en la rama catódica, al disminuir de 0.35 a 0.011 mm / año la velocidad en la rama anódica (reducción del 96.7% con respecto a la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento); y de 0.12 a 0.021 mm / año en la rama catódica (reducción del 82.6% con respecto a la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento).

La intersección de las aproximaciones de Tafel lineales en la curva de polarización representativa para superficies con pre-tratamientos 0.1 M de AHT, muestra que la reducción de la  $V_{corr}$  con respecto al blanco es de 0.16 a 0.018 mm / año (reducción del 89%).

De la misma forma, los resultados promedio obtenidos para las superficies con pre-tratamientos en soluciones 0.5 M de AHT, muestran una reducción de 0.35 a 0.016 mm/año en la rama anódica (reducción del 95.2% con respecto a la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento); y de 0.12 a 0.016 mm / año en la rama catódica (reducción del 86.5% con respecto a la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento).

La intersección de las aproximaciones de Tafel para las superficies de ABC 1006 pre-tratadas con soluciones 0.5 M de AHT, da un valor resultado de reducción en la  $V_{corr}$  de 0.16 a 0.019 mm / año (reducción de 88.2% con respecto a la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento).

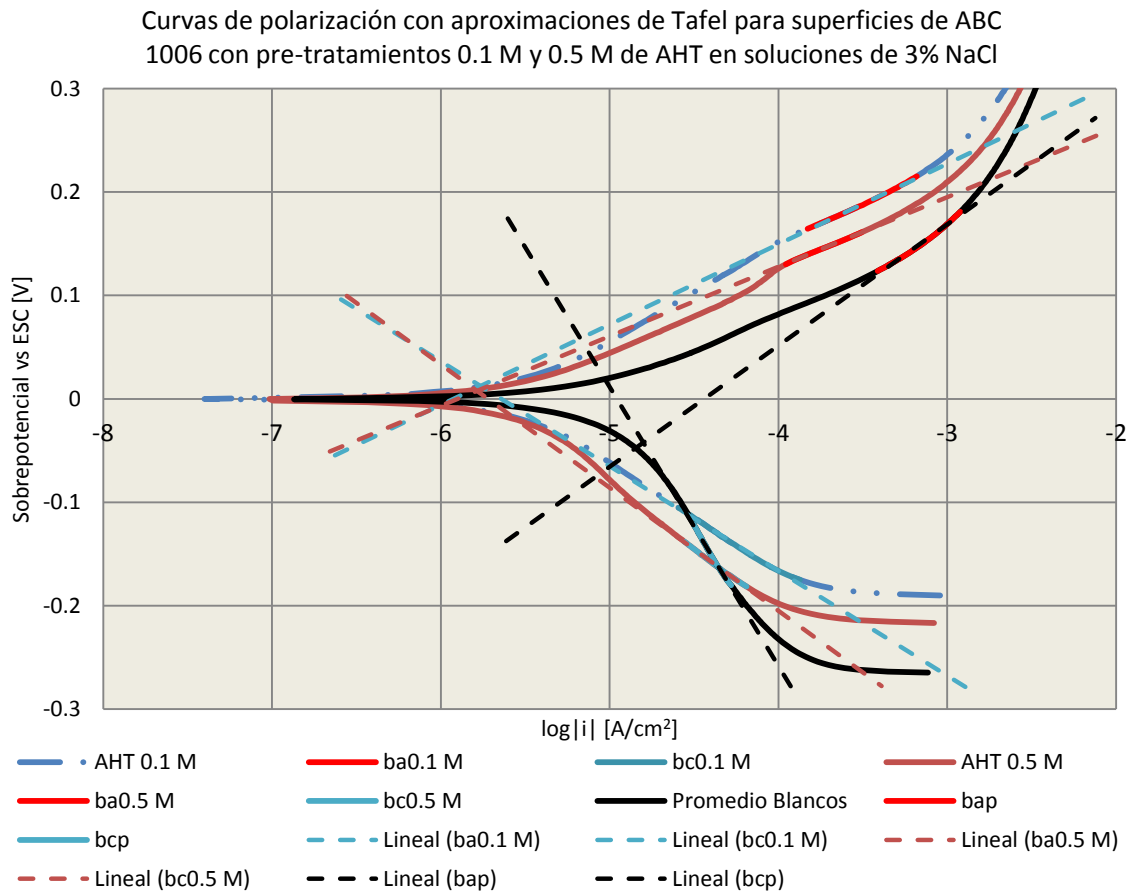


Figura 3.30 Curva de polarización en sobrepotencial para superficies ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% NaCl con aproximaciones de Tafel.

La figura 3.30 es una muestra de la aplicación grafica de la aproximación de Tafel descrita anteriormente, sobre las curvas de polarización obtenidas a partir de superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT.

En esta figura se observan con más detalle los cambios en las ramas anódica y catódica en comparación con la curva representativa de las superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento (color negro). También es posible observar las intersecciones entre cada

pendiente, anódica y catódica (línea punteada de color negro para los blancos, rojos para 0.1 M AHT y azul para 0.5 M AHT) y las de cada una de éstas con el eje.

Del análisis de los resultados promedio en cuanto a  $V_{corr}$  en los pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT, las reducciones de la  $V_{corr}$  son considerables, además de ser valores cercanos entre sí. Las mayores modificaciones ocurren en la rama anódica (sobrepotenciales positivos) de cada curva representativa en ambas soluciones, en las que se observa la mayor reducción de la  $V_{corr}$  en porcentajes superiores al 90%.

Los valores de  $i_{corr}$ , corresponden a la salida de corriente en amperes [A] cuando la pieza está en el  $E_{corr}$  en dicha solución. Al tratarse de un área constante de la superficie de las placas expuesta a la solución de cloruros, estos valores permiten hacer una estimación del área no recubierta si son comparadas con la  $i_{corr}$  promedio para las muestras sin pre-tratamiento (blancos) sobre la superficie. El proceso de fluorotitanatura busca generar películas sobre la superficie que reduzcan la salida de corriente a través de un área (en este caso constante) lo que se traduce en disminuciones de la  $V_{corr}$  y de la cinética de las reacciones anódicas y catódicas que sucedan sobre la superficie de acero bajo carbono 1006.

En base a lo anterior, la tabla 3.11 muestra una relación entre las  $i_{corr}$  promedio de las superficies pre-tratadas con soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHT con respecto al promedio de los blancos, lo cual nos permite obtener un estimado del área no cubierta por la película formada durante la inmersión.

Tabla 3.11 Estimado del área no recubierta en relación a las  $i_{corr}$

	$i_{corr}$ promedio [A]	Área no cubierta [cm <sup>2</sup> ]	Área no cubierta [%]
<b>AHT 0.1 M</b>	$1.58 \times 10^{-6}$	0.1097	<b>10.75</b>
<b>AHT 0.5 M</b>	$1.69 \times 10^{-6}$	0.1173	<b>11.50</b>
<b>Blancos</b>	$1.44 \times 10^{-5}$	1.0207	100

La reducción en la  $i_{corr}$  en presencia de los pre-tratamientos sobre la superficie expuesta a la solución de cloruros durante la realización de la técnica de curvas de polarización, corrobora la presencia de una película que no cubre en su totalidad el área expuesta debido a que presenta porosidad en su estructura. Las diferencias vuelven a ser mínimas entre ambas concentraciones de AHT, siendo la más destacada en este aspecto la de 0.1 M, por un margen mínimo.

#### 3.4.2.3 Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl

En la figura 3.31 se presentan las curvas de polarización representativas de superficies con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl. Al igual que en el caso de los pre-tratamientos de AHT, se comparan los resultados de los pre-tratamientos de AHZ en ambas concentraciones con el resultado de la curva de

polarización representativa del ABC 1006 sin pre-tratamiento en la superficie en soluciones de 3% en peso de NaCl.

En la figura 3.31, es notable la modificación que provocan estos pre-tratamientos en ambas concentraciones (0.1 M y 0.5 M de AHZ) en la salida de corriente a través del área en contacto a medida que se polariza de potenciales negativos (-0.3 V vs  $E_{corr}$ ) hacia potenciales positivos (0.7 V vs  $E_{corr}$ ). Dichas modificaciones se observan en las curvas representativas tanto en la rama catódica como en la anódica.

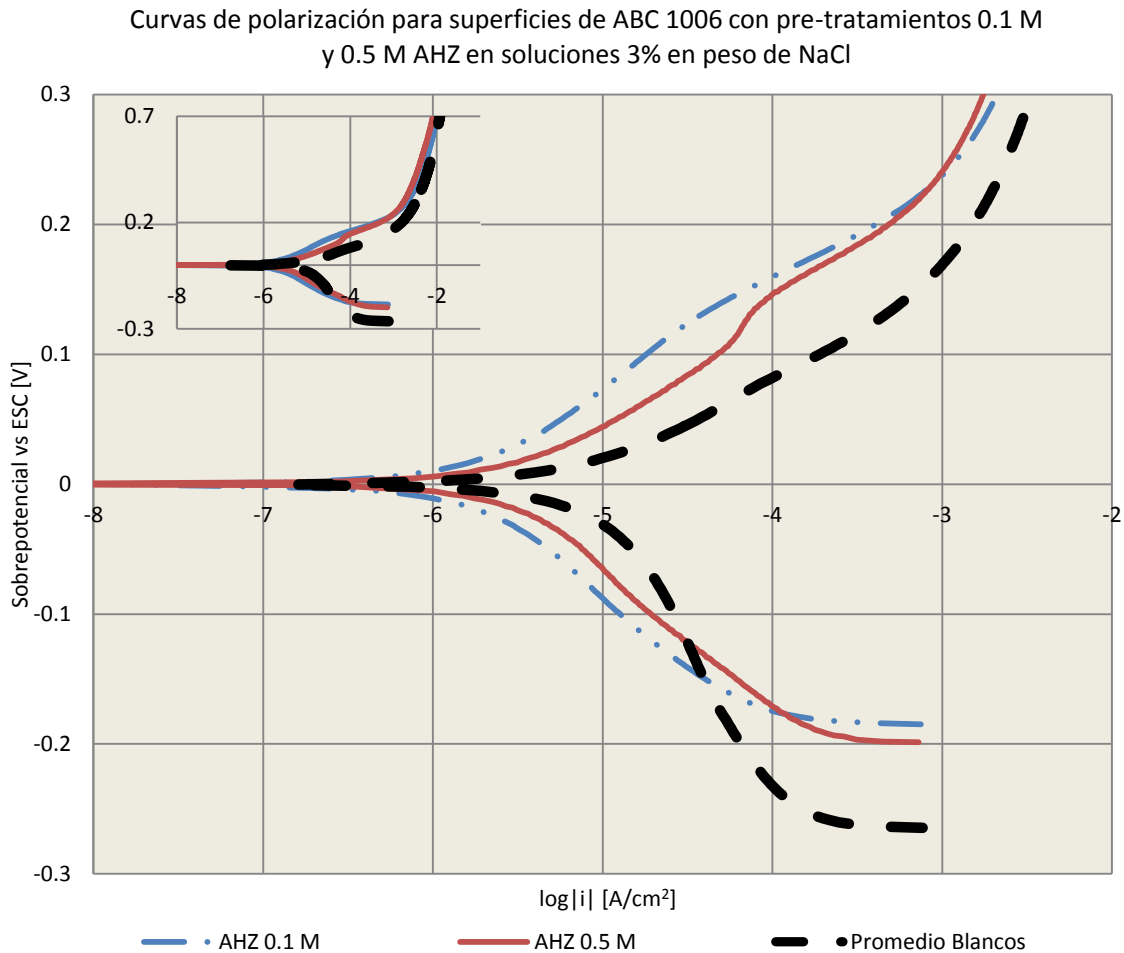


Figura 3.31 Curvas de polarización representativas para superficies de acero bajo carbono 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl. El recuadro muestra la curva de polarización completa.

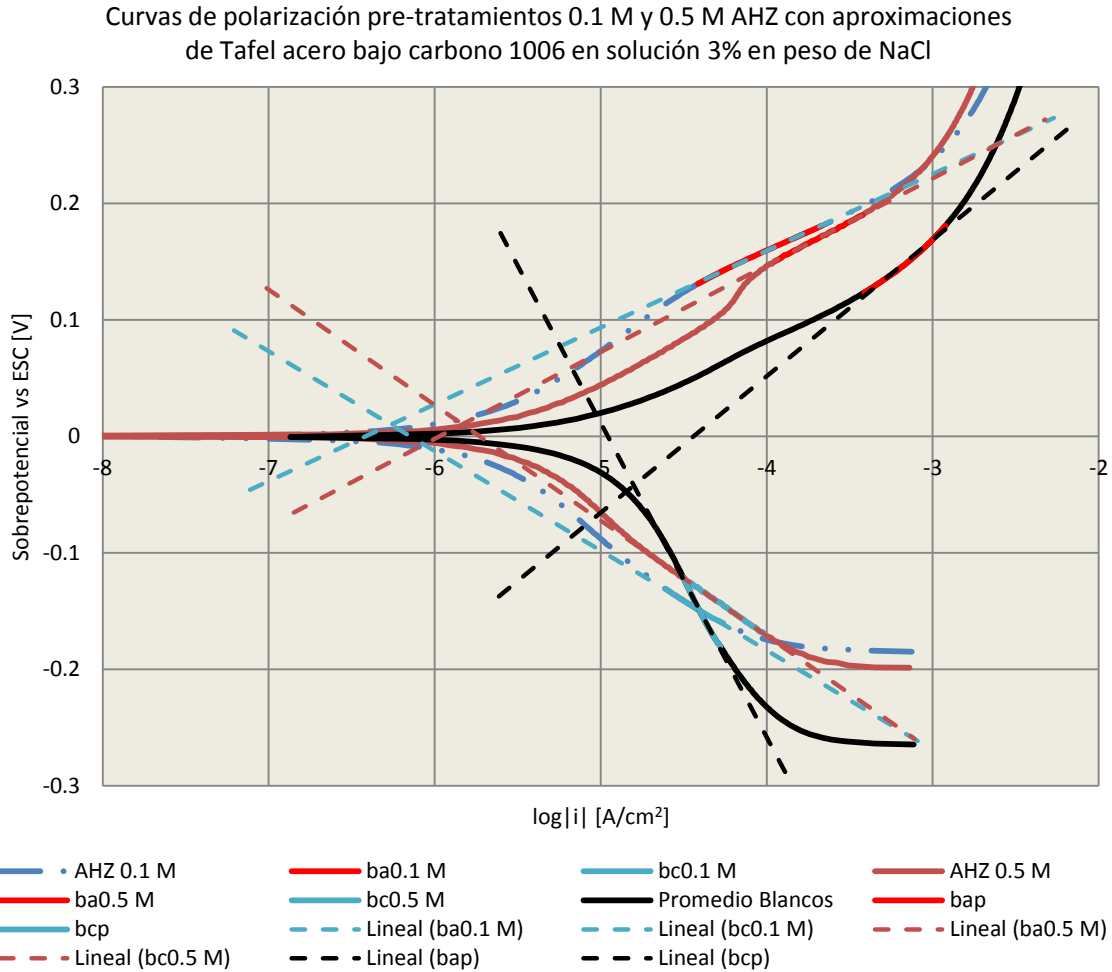


Figura 3.32 Curva de polarización en sobrepotencial para superficies ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl con aproximaciones de Tafel.

Las mayores modificaciones ocurren en la rama anódica de cada curva representativa de ambas soluciones (0.1 M y 0.5 M), en las que se observa la mayor reducción de la  $V_{corr}$  (figura 3.32), al igual que en los pre-tratamientos de en soluciones de AHT.

La figura 3.32 es una muestra de la aplicación de las aproximaciones de Tafel sobre las curvas de polarización. En esta figura se observan con mucho más detalle los cambios en las ramas tanto anódica como catódica en comparación con la curva promedio de las superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento (color negro) en lo que a las pendientes se refiere. También es posible observar las intersecciones entre cada pendiente, anódica y catódica (línea punteada de color negro para los blancos, rojos para 0.1 M AHZ y azul para 0.5 M AHZ) y las de cada una de estas con el eje.

Los resultados promedio en cuanto a  $V_{corr}$  en los pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ muestran que las reducciones de la  $V_{corr}$  son considerables, además de ser valores cercanos entre sí, destacando los de los pre-tratamientos 0.1 M de AHZ. La tabla 3.13 presenta los valores promedio obtenidos a partir de las experiencias realizadas para cada

solución de AHZ, además de presentar la información promedio obtenida a partir de las aproximaciones de Tafel aplicadas en las curvas obtenidas (figura 3.32), estos resultados permiten cuantificar las modificaciones que sufre la superficie metálica de ABC 1006 con y sin pre-tratamientos en soluciones de 3% en peso de NaCl.

Tabla 3.12 Información de las aproximaciones de Tafel para superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

		AHZ 0.1 M	AHZ 0.5 M	Blanco
Catódica	$E_{\text{corr}}$ vs ESC [V]	-0.838	-0.787	<b>-0.768</b>
	$b_c$ [V/dec]	-0.0870	-0.1292	<b>-0.2641</b>
	Log $ i_{\text{corr}c} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-6.07	-5.76	<b>-4.97</b>
	$V_{\text{corr}c}$ [mm/año]	0.0099	0.020	<b>0.12</b>
	$V_{\text{corr}c}$ [mpy]	0.38	0.79	<b>4.89</b>
	% Reducción $V_{\text{corr}c}$	92.06	83.78	-
Anódica	$b_a$ [V/dec]	0.0798	0.0703	<b>0.1138</b>
	Log $ i_{\text{corr}a} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-6.00	-6.05	<b>-4.52</b>
	$V_{\text{corr}a}$ [mm/año]	0.011	0.010	<b>0.35</b>
	$V_{\text{corr}a}$ [mpy]	0.45	0.40	<b>13.78</b>
	% Reducción $V_{\text{corr}a}$	96.69	97.05	-
Intersección	Log $ i_{\text{corr}} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-5.94	-5.85	<b>-4.84</b>
	$i_{\text{corr}}$ [A]	$1.14 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-6}$	<b><math>1.42 \times 10^{-5}</math></b>
	$V_{\text{corr}}$ [mm/año]	0.013	0.016	<b>0.16</b>
	$V_{\text{corr}}$ [mpy]	0.52	0.64	<b>6.59</b>
	% Reducción $V_{\text{corr}}$	92.06	90.23	-
Valor Mayor	$i_{\text{corr}}$ [A]	$1.03 \times 10^{-6}$	$1.77 \times 10^{-6}$	<b><math>3.18 \times 10^{-5}</math></b>
	Log $ i_{\text{corr}} $ [A/cm <sup>2</sup> ]	-6.00	-5.76	<b>-4.52</b>
	$V_{\text{corr}}$ [mm/año]	0.0011	0.020	<b>0.35</b>
	$V_{\text{corr}}$ [mpy]	0.45	0.79	<b>13.78</b>

Con el pre-tratamiento en la solución 0.1 M AHZ hay una importante reducción de la  $V_{\text{corr}}$  tanto en la rama anódica como en la rama catódica, al disminuir de 0.35 a 0.011 mm / año la  $V_{\text{corr}}$  en la rama anódica (reducción del 96.69% con respecto al blanco sin pre-tratamiento) y de 0.12 a 0.0099 mm / año en la rama catódica (reducción del 92.06% con respecto al blanco sin pre-tratamiento).

La intersección de las aproximaciones de Tafel lineales (figura 3.32) en la curva de polarización representativa para superficies con pre-tratamientos 0.1 M de AHZ, muestra que la reducción de la  $V_{corr}$  con respecto al blanco es de 0.16 a 0.013 mm / año (reducción 92.06%).

De la misma forma, los resultados promedio obtenidos para las superficies con pre-tratamientos en soluciones 0.5 M de AHZ, muestran una reducción de 0.35 a 0.010 mm / año en la rama anódica (reducción del 97.05% con respecto al blanco sin pre-tratamientos) y de 0.12 a 0.020 mm / año en la rama catódica (reducción del 83.78% con respecto al blanco sin pre-tratamiento).

La intersección de las aproximaciones de Tafel para las superficies de ABC 1006 tratadas con soluciones 0.5 M de AHZ, da un valor resultado de reducción en la  $V_{corr}$  de 0.16 a 0.016 mm / año (reducción del 90.23% con respecto al blanco sin pre-tratamiento).

Al igual que el proceso de fluorotitanatura, la fluorozirconatura busca generar películas sobre la superficie que reduzcan la salida de corriente a través de un área, en este caso constante, lo que se traduce en disminuciones de la  $V_{corr}$  y de la cinética de las reacciones anódicas y catódicas que sucedan sobre la superficie de ABC 1006.

La tabla 3.13 muestra una relación entre las  $i_{corr}$  promedio de las soluciones 0.1 M y 0.5 M de AHZ con respecto al promedio de los blancos, lo cual nos permite obtener un estimado del área no cubierta por la película formada durante la inmersión.

Tabla 3.13 Estimado del área no recubierta en relación a las  $i_{corr}$

	$i_{corr}$ promedio [A]	Área no cubierta [cm <sup>2</sup> ]	Área no cubierta [%]
<b>AHZ 0.1 M</b>	$1.14 \times 10^{-6}$	0.0791	7.74
<b>AHZ 0.5 M</b>	$1.41 \times 10^{-6}$	0.0790	9.59
<b>Blancos</b>	$1.44 \times 10^{-5}$	1.0207	100

La reducción en la  $i_{corr}$  en presencia de los pre-tratamientos sobre la superficie expuesta a la solución de cloruros durante la realización de la técnica de curvas de polarización, corrobora la presencia de una película que no cubre en su totalidad el área expuesta o que es probable que presente porosidad en su estructura. Las diferencias vuelven a ser mínimas entre ambas concentraciones de AHZ, siendo la más destacada en este aspecto la de 0.1 M de AHZ con un 7.74% de área no cubierta.

Como se ha visto en los resultados de porcentaje de área no recubierta tanto para los pre-tratamientos de AHT y AHZ en ambas concentraciones, nos hacen suponer una alta porosidad, e incluso como algunos autores señalan es tener prácticamente descubierta la superficie, donde aún porcentajes bajos de 0.1% de área no cubierta no se consideran como recubrimientos protectores.



3.4.2.4 Comparación entre pre-tratamientos

La figura 3.33 muestra una comparación de todas las curvas representativas para cada concentración de los pre-tratamientos con soluciones AHT y AHZ. Los cambios más significativos se obtienen en la rama anódica de cada curva representativa, siendo los de las superficies con AHZ 0.1 M los que obtienen una menor salida de corriente a través del área en contacto con la solución de NaCl.

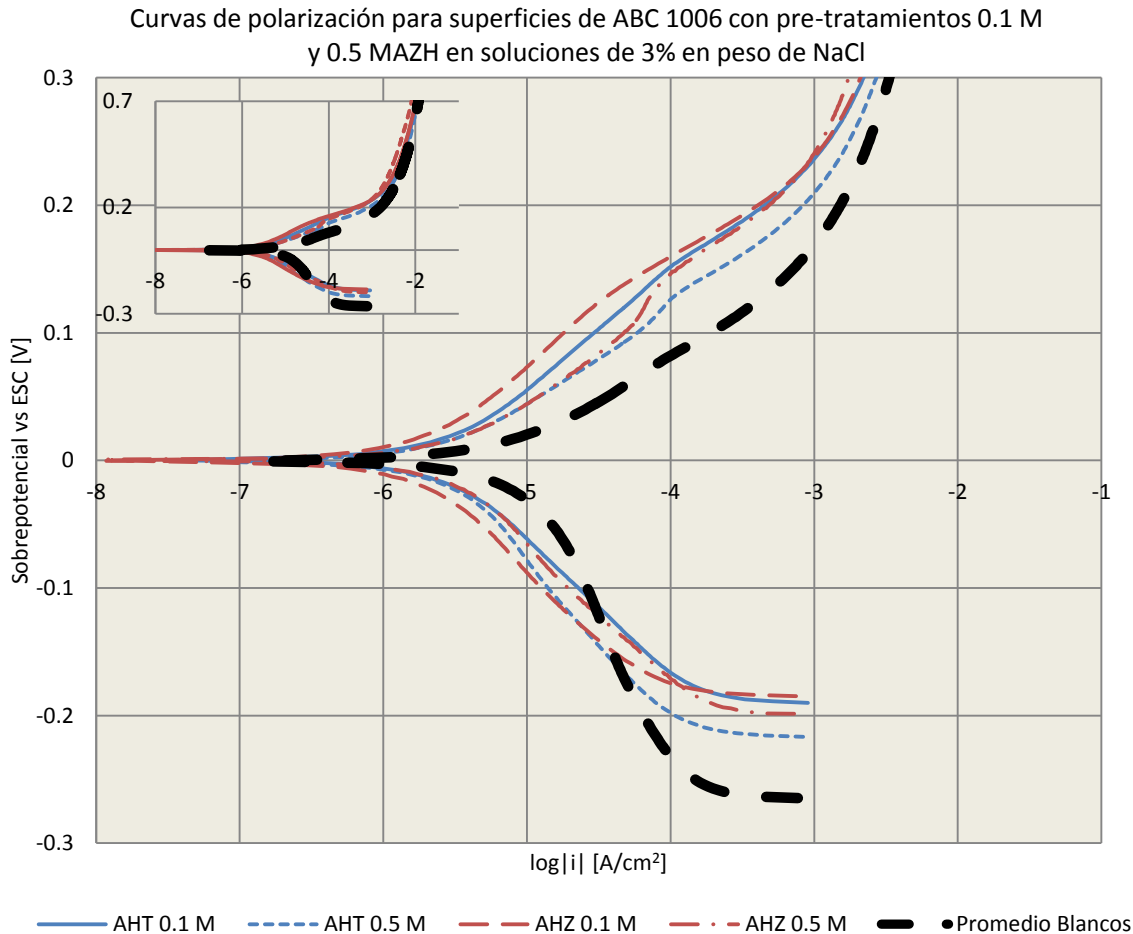


Figura 3.33 Curva de polarización promedio en sobrepotencial para acero bajo carbono 1006 en solución 3% en peso de NaCl sin pre tratamiento, con aproximaciones de Tafel.

Cuantificando la  $V_{corr}$  en cada rama anódica del grupo de curvas destaca la superficie pre-tratada con AHZ 0.5 M con la menor velocidad de corrosión de 0.010 mm / año (con respecto a la superficie sin pre-tratamiento), lo que representa un 97% de reducción en la velocidad de corrosión de la superficie.

La solución AHZ 0.1 M reduce en un 92% la  $V_{corr}$  en la rama catódica con 0.009 mm/año con respecto a la superficie sin pre-tratamiento. La  $V_{corr}$  obtenida con la intersección de las pendientes de Tafel de ambas ramas (anódica y catódica) de esta solución es también la

menor con 0.013 mm / año, todo con respecto a la superficie sin pre-tratamiento. Todos estos valores están reportados en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Resumen de resultados de velocidad de corrosión para pre-tratamientos AHT y AHZ 0.1 M y 0.5 M

	$V_{corr_a}$ [mm/año]	$V_{corr_c}$ [mm/año]	$V_{corr}$ [mm/año]
<b>AHT 0.1 M</b>	0.011	0.021	0.018
<b>AHT 0.5 M</b>	0.016	0.016	0.019
<b>AHZ 0.1 M</b>	0.011	0.009	0.013
<b>AHZ 0.5 M</b>	0.010	0.020	0.016
<b>Blancos</b>	0.350	0.124	0.167

El efecto de estos pre-tratamientos sobre la superficie de ABC 1006 de las soluciones AHT y AHZ puede ser clasificado como anódico, debido a que es sobre esta rama en cada una de las curvas representativas donde se encuentra la mayor modificación de la cinética de reacción, además de las mayores disminuciones de salida de corriente ( $i_{corr}$ ) y por ende de  $V_{corr}$ .

Estos cambios se deben a la modificación del área reactiva, dando el indicio de un posible efecto barrera de las películas depositadas. Así la resistencia a la corrosión de estos pre-tratamientos no está afectada por una acción inhibidora, como es típica en el pre-tratamiento de cromatizado [8].

El porcentaje obtenido de área descubierta mediante la relación de las corrientes de corrosión obtenidas en las curvas de polarización y el la extrapolación de Tafel, está igualmente relacionado con la menor porosidad observada en las imágenes de MEB y puede llegar a ser relacionado con los potenciales más nobles aportados por las superficies pre-tratadas con las soluciones AHT y AHZ 0.1 M observados en el apartado de potencial contra tiempo.

### 3.4.3 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

#### 3.4.3.1 Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl

En la tabla 3.15 se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de la técnica electroquímica de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) a las superficies de ABC 1006 sin pre-tratamientos de AHT y AHZ.

Tabla 3.15 Resultados promedio de Rp de superficies de ABC 1006 sin pre-tratamientos en soluciones de 3% en peso de NaCl

	<b>Rp</b> [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	<b>ba</b> [V/dec]	<b> bc </b> [V/dec]	<b>B</b>	<b>i<sub>corr</sub></b> [A/cm <sup>2</sup> ]	<b>V<sub>corr</sub></b> [mm/año]	<b>V<sub>corr</sub></b> [mpy]
<b>Blanco 1</b>	2318	0.1148	0.2846	0.035	1.53x10 <sup>-5</sup>	0.178	7.00
<b>Blanco 2</b>	2569	0.1009	0.2304	0.030	1.18x10 <sup>-5</sup>	0.138	5.41
<b>Blanco 3</b>	2346	0.1258	0.2774	0.037	1.60x10 <sup>-5</sup>	0.186	7.31
<b>Promedio</b>	2411	0.1138	0.2641	0.034	1.43x10 <sup>-5</sup>	0.166	6.54

El valor promedio de Rp para estas superficies es de 2411 Ω·cm<sup>2</sup>, que representa todas las contribuciones resistivas del sistema. Este valor representa la resistencia a la transferencia de carga en la superficie al estar en presencia de una solución de 3% en peso de NaCl. A partir de estos resultados y las pendientes de Tafel obtenidas de las curvas polarización, se obtuvo el valor de velocidad de corrosión promedio empleando la ecuación de Stern y Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad B = \frac{(b_a b_c)}{[2.303(b_a + b_c)]}$$

Los valores obtenidos a partir de esta ecuación de i<sub>corr</sub> y V<sub>corr</sub> son similares a los mostrados en los resultados obtenidos con la aproximación de Tafel aplicadas a las curvas de polarización del ABC 1006 sin pre-tratamiento. La comparación de estos valores se presenta en la tabla 3.16.

Tabla 3.16 Comparación de densidades, velocidades y potenciales de corrosión obtenidas a partir de técnicas de curvas de polarización y resistencia a la polarización

	<b>CP</b>			<b>Rp</b>		
	<b>i<sub>corr</sub></b> [A/cm <sup>2</sup> ]	<b>V<sub>corr</sub></b> [mm/año]	<b>E<sub>corr</sub> vs</b> <b>ESC [V]</b>	<b>i<sub>corr</sub></b> [A/cm <sup>2</sup> ]	<b>V<sub>corr</sub></b> [mm/año]	<b>E<sub>corr</sub> vs</b> <b>ESC [V]</b>
<b>Blanco 1</b>	1.58x10 <sup>-5</sup>	0.183	-0.765	1.53x10 <sup>-5</sup>	0.178	-0.730
<b>Blanco 2</b>	1.20x10 <sup>-5</sup>	0.139	-0.776	1.18x10 <sup>-5</sup>	0.138	-0.727
<b>Blanco 3</b>	1.58x10 <sup>-5</sup>	0.183	-0.764	1.60x10 <sup>-5</sup>	0.186	-0.723
<b>Promedio</b>	1.44x10 <sup>-5</sup>	0.167	-0.768	1.43x10 <sup>-5</sup>	0.166	-0.727

A partir de estos valores, se podrá evaluar la modificación que los pre-tratamientos AHT y AHZ provoquen a la superficie de ACB 1006 en cuanto a Rp.

Un recubrimiento o película protectora impide o debería de impedir idealmente el contacto del electrolito con el metal, dificultando el establecimiento de un potencial estable, representando un problema para la medición de la Rp. [28]

3.4.3.2 Acero con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 de AHT y AHZ en soluciones 3% en peso de NaCl

A diferencia de la técnica de impedancia, la resistencia a la polarización suma todas las contribuciones resistivas del sistema, como ya se ha mencionado anteriormente.

Tabla 3.17 Resultados promedio de Rp de superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

	Rp [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	E <sub>corr</sub> vs ESC [V]	i <sub>corr</sub> [A/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>corr</sub> [mm/año]	Reducción [%]
<b>AHT 0.1 M</b>	2546	-0.716	7.46x10 <sup>-6</sup>	0.087	47.9
<b>AHT 0.5 M</b>	2646	-0.729	7.19x10 <sup>-6</sup>	0.083	49.7
<b>AHZ 0.1 M</b>	3198	-0.706	5.65x10 <sup>-6</sup>	0.066	60.5
<b>AHZ 0.5 M</b>	3278	-0.692	6.02x10 <sup>-6</sup>	0.070	57.9
<b>Blanco</b>	2411	-0.724	1.43x10 <sup>-5</sup>	0.166	0

Los valores de Rp de la superficie de ABC 1006 con pre-tratamientos de AHT y AHZ en concentraciones 0.1 M y 0.5 M presentan un cambio mínimo en comparación a valor obtenido con la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento. El mayor aumento y mejores resultados se obtienen con las películas obtenidas a partir de las soluciones de AHZ en ambas concentraciones. Los valores de i<sub>corr</sub> y V<sub>corr</sub> disminuyen en casi 60% en presencia de estas películas; además los E<sub>corr</sub> se desplazan a valores más nobles.

Retomando las estimaciones hechas en el apartado anterior en cuanto a los valores de porcentaje de área no cubierta, son precisamente las películas obtenidas a partir de las soluciones de AHZ aquellas que obtuvieron un valor de porcentaje menor al 10% de área no recubierta (7% - 9%). Estos valores indican que la porosidad en estas películas es menor en comparación con las obtenidas a partir de las soluciones AHT, lo que representa mayor protección de la superficie de ABC 1006 en contacto con soluciones corrosivas. Así, los resultados obtenidos en estas dos técnicas están en concordancia y continúan aportando información a la hipótesis de que las películas depositadas son porosas y ofrecen poca protección contra la corrosión.

La velocidad de corrosión obtenida a partir de la técnica de Rp aumenta en todos los casos debido a la porosidad de las películas, indicando un fenómeno de corrosión localizada. Esto se debe a que al realizar el cálculo de velocidad de corrosión ya sea en mm/año o mpy's, se toma en cuenta toda el área de la superficie, lo que implica considerar una velocidad de corrosión uniforme, situación que es errónea. Al tratarse de películas porosas, ciertas zonas de la superficie de acero están cubiertas y otras tantas no, por lo cual en realidad se debería considerar un área menor, situación que no afectaría los valores de densidad de corriente como lo hace en la tabla 3.17, es decir que estos valores están influidos por el área reactiva pero sobre todo por la presencia de la película.

### 3.4.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La EIS es una técnica que provee información cualitativa y cuantitativa y juega un papel importante en el estudio de los fenómenos de corrosión. Esta técnica se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) aplicada al electrodo de trabajo, analizando la respuesta correspondiente. [13]

Mediante esta técnica es posible evaluar el comportamiento electroquímico de películas y recubrimientos sobre sustratos metálicos en dos aspectos importantes: el deterioro de los recubrimientos por acción del electrolito y el incremento de la  $V_{\text{corr}}$  del sustrato.

Uno de los beneficios de la técnica de impedancia es que permite separar las contribuciones resistivas, pero con algunos límites. El caso de los pre-tratamientos estudiados está dentro de estos límites, debido a la similitud de los valores de capacitancia obtenidos por la simulación.

#### 3.4.4.1 Diagramas de Nyquist

Los diagramas de Nyquist, dan información acerca de la resistencia óhmica del electrolito ( $R_s$ ) y resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) la cual es útil para determinar la  $V_{\text{corr}}$ . Procesos sencillos de transferencia de carga dan un semicírculo sobre el eje de las abscisas, mientras que procesos más complejos presentan dos o más circunferencias. El máximo del semicírculo permite calcular la capacitancia de la doble capa ( $C_{dc}$ ).

#### 3.4.4.2 Circuitos equivalentes

Los circuitos equivalentes permiten representar un modelo físico con elementos característicos de un circuito eléctrico que se comporta de una manera similar al proceso electroquímico analizado. El circuito de Randles o circuito RC (figura 3.34) es uno de los circuitos equivalentes más comunes y simples, ya que tiene aplicación en muchos sistemas electroquímicos y de corrosión.

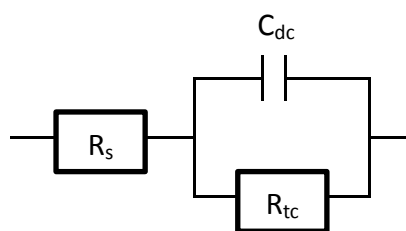


Figura 3.34 Circuito equivalente simple de Randles.

En la figura 3.34,  $R_s$  representa la resistencia del electrolito, en paralelo se encuentran  $R_{tc}$ , resistencia a la transferencia de carga y  $C_{dc}$  capacitor o capacitancia de la doble capa; representando la corrosión en la interfase metal-electrolito. Esto significa que, sobre la interfase de metal – electrolito, en paralelo solo está la  $R_{tc}$  de carga de la superficie junto con la capacitancia de esta, sin ninguna protección más.

Pueden ser muchos los circuitos equivalentes que pudieran comportarse de manera similar a los procesos electroquímicos estudiados, sin embargo estos deben de tener

sentido físico representando un elemento físico del sistema analizado. Entre más complejo sea un sistema bajo estudio, los circuitos equivalentes que modelen el fenómeno serán más complejos.

### 3.4.4.3 Acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% de NaCl

La figura 3.35 muestra el diagrama de Nyquist representativo para la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento en soluciones de AHT y AHZ. En esta se puede observar la presencia de un semicírculo sencillo con una sola constante de tiempo. La ausencia de semicírculos al inicio de la prueba, es decir a altas frecuencias (inicio del semicírculo), indica que no existe ninguna barrera protectora o película que evite el contacto entre el electrolito y la superficie de ABC 1006.

Diagramas de Nyquist superficies de ABC 1006 sin pre-tratamientos en soluciones 3% en peso de NaCl

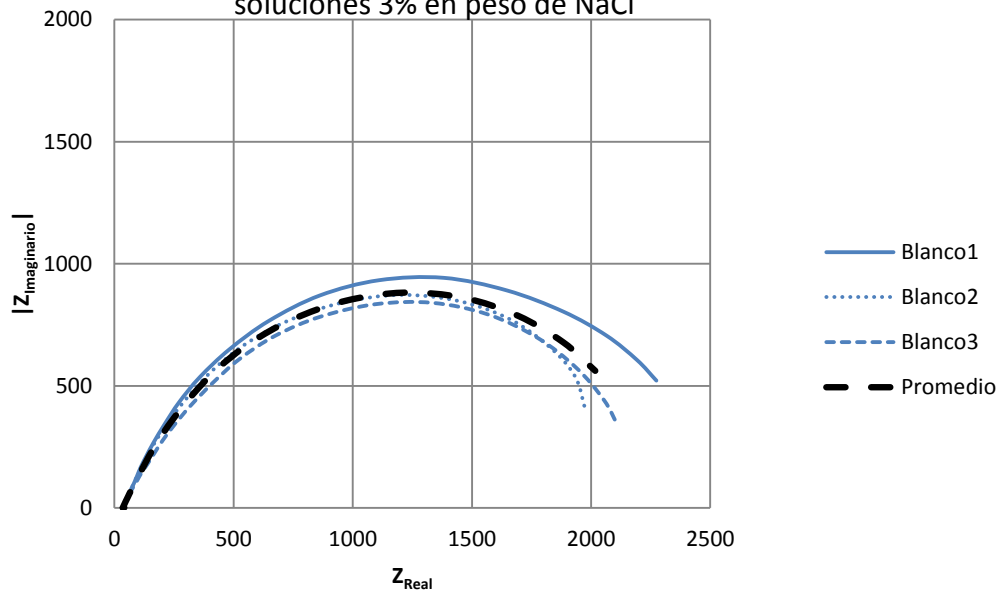


Figura 3.35 Diagrama de Nyquist para ABC 1005 sin pre-tratamientos de AHT y AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl.

La tabla 3.17 muestra los valores obtenidos a partir del ajuste circular en el software EC-Lab para los resultados de EIS representados en el Diagrama de Nyquist de la figura 3.34.

Tabla 3.18 Valores de resistencias y capacitancias obtenidos a partir del ajuste circular a los diagramas de Nyquist en superficies de ABC 1006 sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl.

<b>Ajuste semicircular al Diagrama de Nyquist</b>					
	$R_s$	$R_{tc}$	$R$	$C_{dc}$	Ángulo de fase
	[Ohm · cm <sup>2</sup> ]	[Ohm · cm <sup>2</sup> ]	[Ohm · cm <sup>2</sup> ]	[F]	[°]
<b>Blanco 1</b>	39.32	2755	2715	$7.73 \times 10^{-4}$	-18
<b>Blanco 2</b>	36.95	2604	2566	$5.88 \times 10^{-4}$	-19
<b>Blanco 3</b>	36.31	2716	2679	$5.55 \times 10^{-5}$	-24
<b>Promedio</b>	37.52	2692	2666	$4.72 \times 10^{-4}$	-20

El valor promedio de resistencia del electrolito está en 36.76 Ohm·cm<sup>2</sup>, mientras que el valor de resistencia a la transferencia de carga  $R_{tc}$ , en un promedio de 2666 Ohm·cm<sup>2</sup>. El valor de R mostrado en la tabla, es la diferencia de la  $R_{tc}$  menos la  $R_s$ , y representa el diámetro de los semicírculos o el valor de resistencia total. Este valor es similar al obtenido en la prueba electroquímica de Rp en la cual se obtuvo un valor de 2411 Ohm·cm<sup>2</sup>.

Los valores de capacitancia de un recubrimiento son del orden de 10<sup>-8</sup> y 10<sup>-9</sup> micro Faradios (μF), mientras que los valores de capacitancia de una superficie metálica sin películas o recubrimientos protectores, limpia, pulida, están alrededor de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-5</sup> F, considerando toda la superficie. Este es el caso de los resultados obtenidos y reportados en la tabla 3.18, donde el valor promedio de capacitancia para la superficie de ABC 1006 es de 4.72x10<sup>-4</sup> F.

La figura 3.36 presenta el diagrama de Bode para las superficies de ACB 1006 sin pre-tratamientos de AHT y AHZ. La uniformidad de la campana en la gráfica del ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia y un solo cambio de pendiente en la gráfica de logaritmo de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia de señal, corroboran la presencia de una sola constante de tiempo, que se traduce en un solo proceso presente sobre la interfase metal – electrolito.

Como se mencionó anteriormente, a altas frecuencias (logaritmos de frecuencia positivos) no presenta cambios en la pendiente u uniformidad de la campana; la presencia de capas pasivas sobre la superficie de ABC 1006 modificaría la forma de las curvas y sería un indicativo tanto de las propiedades resistivas como las capacitivas.



Diagrama de Bode superficies de ABC 1006 sin pre-tratamientos en soluciones de 3% NaCl

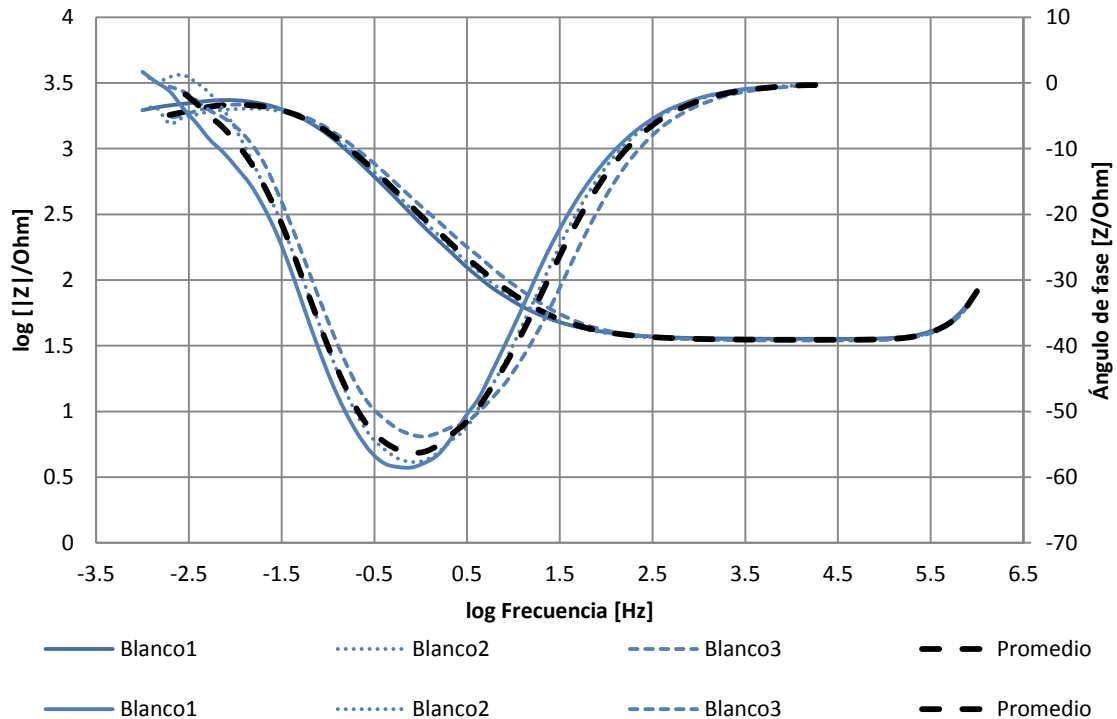


Figura 3.36 Diagrama de Bode para superficies de acero bajo carbono sin pre-tratamientos de AHT y AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

En el diagrama de bode de los resultados con acero sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl se pueden observar tres regiones:  $\geq 10^3$  Hz indica la resistencia de la solución, la región de frecuencia media ( $0.1 - 10^3$  Hz) indica el comportamiento capacitivo, y una región de baja frecuencia  $<0.1$  Hz explica el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito.

La figura 3.37 muestra un ajuste semicircular realizado sobre un diagrama de Nyquist resultado de la prueba de EIS sobre una superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento.

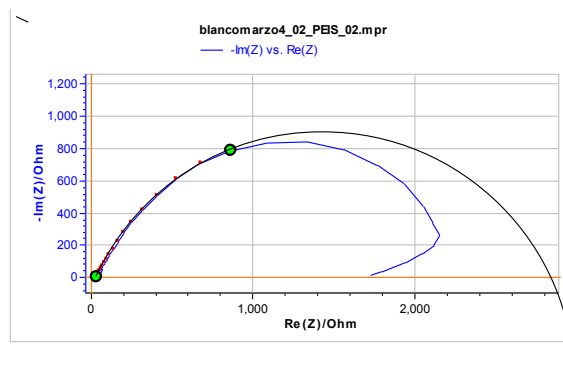


Figura 3.37 Muestra de un ajuste al semicírculo del diagrama de Nyquist ABC 1006 sin pre-tratamiento en soluciones de 3% en peso de NaCl

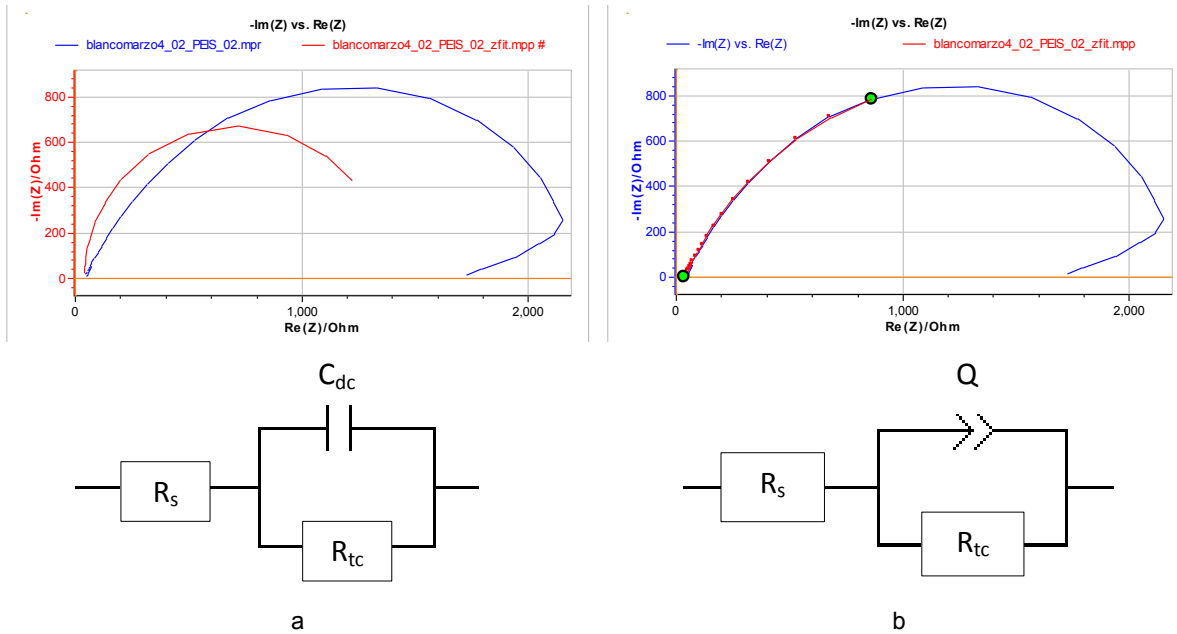


Figura 3.38 Muestra de las simulaciones con el circuito de Randles, y el elemento de fase constante para el acero bajo carbono sin pre-tratamiento.

La figura 3.37 muestra las simulaciones realizadas en base a circuitos equivalentes como el de Randles o circuito RC (figura 3.26a) y otro más con un elemento de fase constante (figura 3.26b). Con estos circuitos se intenta representar mediante un modelo físico lo que sucede en la interfase del metal – electrolito para comprender de mejor manera el proceso de corrosión sobre la superficie metálica.

Físicamente, la superficie del metal está en contacto directo con el electrolito, la cual presenta una  $R_{tc}$  y una capacitancia asociada durante el fenómeno electroquímico de corrosión en presencia de una solución de cloruros, indicando que la corrosión se lleva a cabo sobre toda la superficie. La ausencia de las modificaciones tanto en el diagrama de Nyquist como en el diagrama de Bode anteriormente discutidas, se modelan con los circuitos equivalentes simples presentados.

Como se puede observar, el circuito de Randles o RC, formado por una capacitancia y resistencia en paralelo en la superficie del metal, no ajusta gráficamente con los resultados obtenidos, lo que significa que sobre la superficie del metal no se están presentando dichos fenómenos. En el caso contrario, el circuito con un elemento de fase constante (Q) ajusta con los resultados obtenidos.

En la tabla 3.19 se reportan los valores obtenidos a partir de estas simulaciones en cuanto a  $R_s$ , la  $R_{tc}$  y los valores de la capacitancia, en el caso del ajuste al circuito de Randles, y el valor del elemento de fase constante (Q) junto con un parámetro alfa que determina el comportamiento capacitivo o resistivo de dicho elemento.

Tabla 3.19 Valores obtenidos de las simulación con circuitos equivalentes sobre el Diagrama de Nyquist para superficies sin pre-tratamientos en soluciones de 3% en peso de NaCl.

	Simulación circuito de Randles			Elemento de Fase Constante			
	Rs [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	C [F]	R <sub>tc</sub> [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	Rs [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	Q [F · s <sup>α-1</sup> ]	α	R <sub>tc</sub> [Ohm · cm <sup>2</sup> ]
<b>Blanco 1</b>	41.82	6.73x10 <sup>-4</sup>	1758	41.40	8.91x10 <sup>-4</sup>	0.7925	2686
<b>Blanco 2</b>	38.46	5.59x10 <sup>-4</sup>	1494	36.28	8.20x10 <sup>-4</sup>	0.7651	2611
<b>Blanco 3</b>	38.57	3.97x10 <sup>-4</sup>	1368	38.57	7.02x10 <sup>-4</sup>	0.7244	2811
<b>Promedio</b>	39.2	5.43x10 <sup>-4</sup>	1540	38.75	8.04x10 <sup>-4</sup>	0.7607	2703

Continuando con el análisis sobre el ajuste de los circuitos equivalentes, los valores resistivos obtenidos con la simulación del circuito RC están alejados de los obtenidos mediante el ajuste del semicírculo presentado en la tabla 3.18; en cambio, los valores obtenidos con Q se asemejan más a los obtenidos con dicho ajuste y determinan que Q no puede ser considerado en un 100% como un elemento capacitivo. Esto se puede observar en la figura 3.37 (lado derecho).

#### 3.4.4.4 Acero con pre-tratamientos AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl

La figura 3.39 muestra el diagrama de Nyquist representativo para superficies pre-tratadas con soluciones AHT 0.1 M y 0.5 M. Estos diagramas son comparados con el obtenido en las superficies sin pre-tratamiento, a fin de observar los cambios que producen estas películas.

Así, el pre-tratamiento 0.5 M es el que a la vista modifica de manera significativa este diagrama, haciendo considerablemente más grande el diámetro del semicírculo, lo que equivale a un aumento en las resistencias, con una probable modificación en las constantes de tiempo.

**Diagramas de Nyquist superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl**

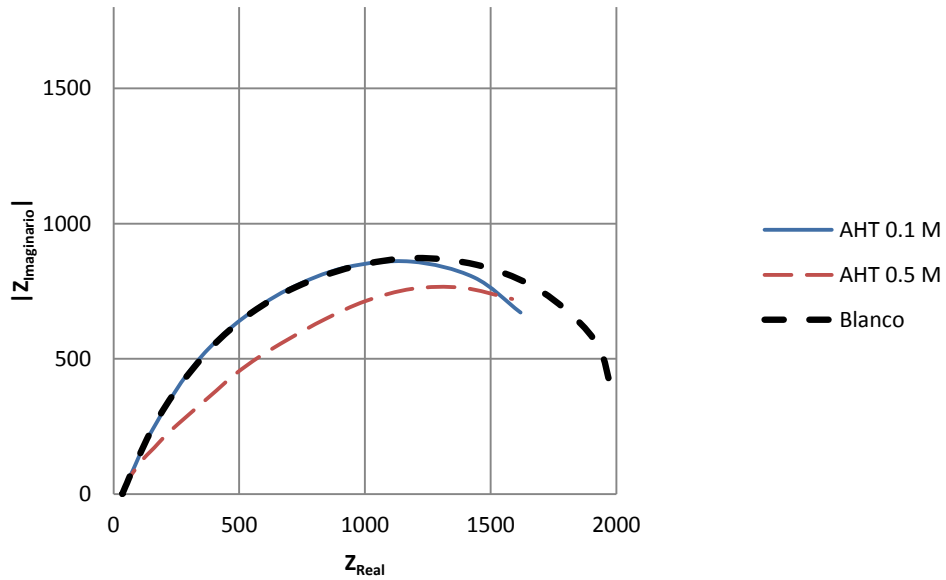


Figura 3.39 Diagrama de Nyquist para ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl.

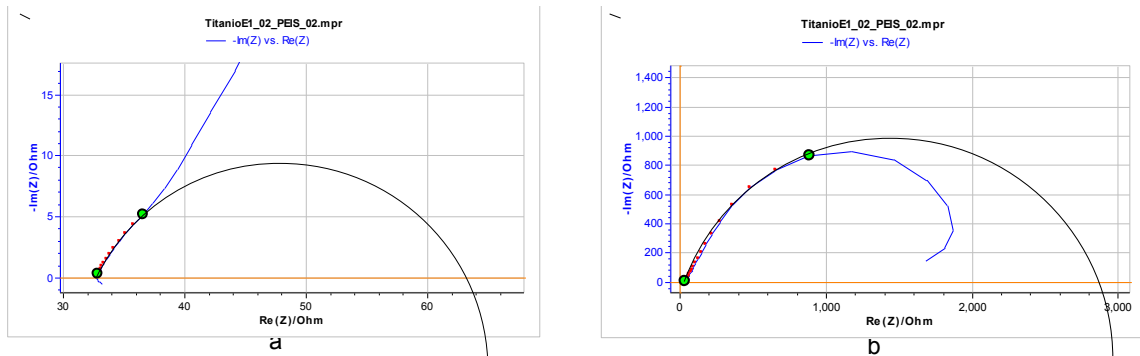


Figura 3.40 Muestra de un ajuste al semicírculo del diagrama de Nyquist ACB 1006 con pre-tratamiento AHT 0.1 M en soluciones de 3% en peso de NaCl

La figura 3.40 muestra un ajuste realizado a un diagrama de Nyquist representativo de los pre-tratamientos AHT 0.1 M en la cual se hace la suposición de la presencia de dos semicírculos en el diagrama, uno a altas frecuencias (figura 3.40a) y otro más a bajas frecuencias (figura 3.40b). La información obtenida a partir de estos ajustes en el software EC-Lab está reportada en la tabla 3.20.

Tabla 3.20 Valores de resistencias y capacitancias a partir del ajuste circular a los diagramas de Nyquist en superficies ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl.

	1er Semicírculo				2do Semicírculo			
	$R_s$ [Ohm $\cdot \text{cm}^2$ ]	$R_{po}$ [Ohm $\cdot \text{cm}^2$ ]	$R$ [Ohm $\cdot \text{cm}^2$ ]	$C$ [F]	Ángulo de fase [°]	$R_{tc}$ [Ohm $\cdot \text{cm}^2$ ]	$R$ [Ohm $\cdot \text{cm}^2$ ]	$C$ [F]
<b>AHT 0.1 M</b>	33.39	64.66	31.18	$5.9 \times 10^{-5}$	-26	2841	2796	$2.04 \times 10^{-3}$
<b>AHT 0.5 M</b>	35.14	787.57	752.46	$9.9 \times 10^{-5}$	-21	3073	3033	$1.35 \times 10^{-3}$
<b>Blanco</b>	36.31	-	-	-	-24	2716	2679	$5.55 \times 10^{-4}$

La tabla 3.20 presenta los resultados del ajuste circular suponiendo la presencia de dos semicírculos independientes para ambas concentraciones. Dichos resultados representan junto con los diagramas de Nyquist los más representativos para pre-tratamiento a concentraciones 0.1 M y 0.5 M AHT.

La suposición de la presencia de 2 semicírculos en el diagrama de Nyquist equivale a la presencia de dos resistencias durante la prueba de EIS sobre las superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT.

La primera de ellas sería la correspondiente a la resistencia que ofrece la película depositada sobre la superficie o resistencia del poro ( $R_{po}$ ) con el valor de capacitancia correspondiente, representada en el circuito equivalente de la figura 3.41e. En el diagrama de Nyquist, esta resistencia se encuentra al inicio del trazo en las altas frecuencias tanto para la solución 0.1 M de AHT (figura 3.41 a y b) como 0.5 M de AHT (figura 3.41 c y d).

Estos resultados en la tabla 3.20, tienen valores muy bajos de resistencia sobresaliendo aquellos obtenidos en presencia de los pre-tratamientos 0.5 M de AHT en la superficie de ABC 1006, sin embargo, esta protección ofrecida es muy pobre. Los valores de capacitancia son similares en orden de magnitud a los obtenidos con la superficie de ABC sin ningún pre-tratamiento ( $10^{-5}$  F).

La segunda resistencia,  $R_{tc}$  corresponde a la resistencia de la superficie de ABC 1006 cuando esta entra en contacto con el electrolito. La suposición de este semicírculo considera la existencia de una segunda constante de tiempo, que en términos físicos significa que posterior a que el electrolito penetra la película porosa depositada sobre la superficie, está en contacto con la superficie del ABC 1006. Lo anterior en el diagrama de Nyquist se encuentra en frecuencias más bajas. Como se puede observar en los valores reportados en la tabla 3.19, el pre-tratamiento 0.1 M AHT tiene valores muy similares a los del blanco, haciendo suponer que la película es muy delgada, con muchos defectos y que no ofrece una gran protección a la superficie. En cambio el pre-tratamiento 0.5 M AHT aumenta un poco más esta resistencia, lo que podría tratarse de una capa más gruesa pero de igual forma porosa y con un gran número de defectos. Los valores de ajuste para

el segundo semicírculo, representan los valores de  $R_{tc}$  y capacitancias muy altas lo que indica un proceso de corrosión localizada.

Los valores de capacitancia al ser del orden de  $10^{-3}$ , indican un fenómeno corrosión localizada. Al tratarse de una película porosa, esta deja zonas de superficie de ABC 1006 sin protección, en las cuales el electrolito puede estar en contacto con esta y atacarlo “de manera localizada”.

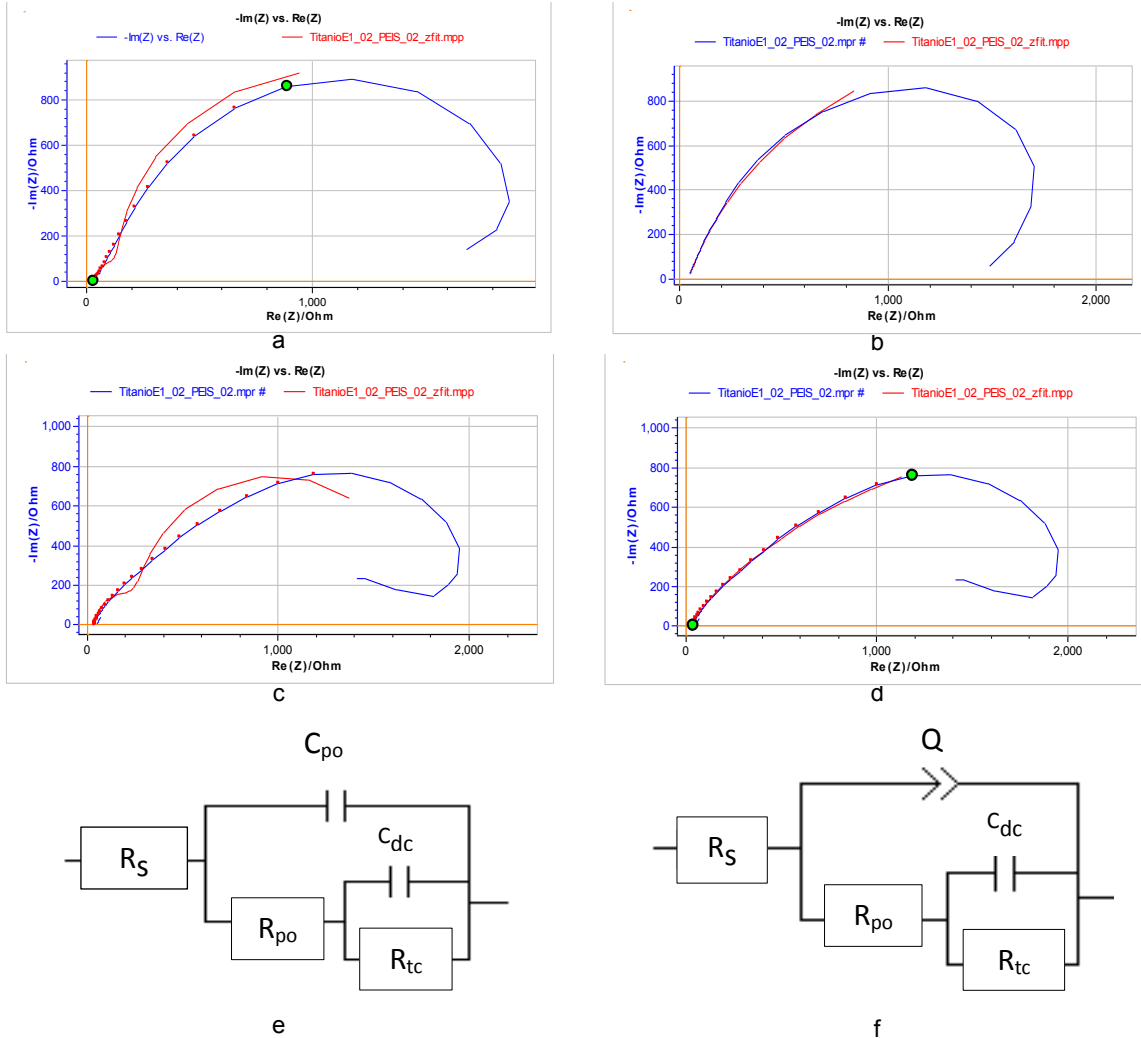


Figura 3.41 Muestra de las simulaciones con el circuito de Randles, y el elemento de fase constante para el ABC 1006 sin pre-tratamiento. A) 0.1 M AHT circuito de Randles anidado b) 0.1 M AHT circuito con elemento de fase constante anidado c) 0.5 M AHT circuito de Randles anidado d) 0.5 M AHT circuito con elemento de fase constante anidado

El circuito equivalente RC anidado, representado en la figura 3.41e, modela físicamente la presencia de una película porosa sobre la superficie de acero con pre-tratamiento de AHT en ambas concentraciones desde su formación. Tanto el ajuste como los resultados en base a la simulación con este circuito, no coinciden con los obtenidos en el ajuste al semicírculo, indicando que la superficie de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT no se comportan de esta forma.

En cambio, la simulación con el elemento de fase constante anidado, ajusta de manera más precisa, además de presentar resultados similares a los obtenidos con los ajuste del semicírculo, y confirma la presencia de una película porosa, posiblemente con espesores delgados y que los defectos de su estructura localizan el ataque del electrolito en las zonas no recubiertas por ésta. Los valores de alfa indican que estas películas tienen un comportamiento semi-capacitivo. Todos estos resultados están reportados en la tabla 3.21.

Tabla 3.21 Valores obtenidos de las simulaciones con circuitos equivalentes sobre el Diagrama de Nyquist superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl.

Simulación con circuito RC Anidado							
	$R_s$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R_{po}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$C_{po}$ [F]	$R_{tc}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$C_{dc}$ [F]
AHT 0.1 M	46.29	228.74	182.45	$3.59 \times 10^{-3}$	1747	1565	$1.12 \times 10^{-3}$
AHT 0.5 M	47.82	203.53	153.87	$2.50 \times 10^{-3}$	1456	1302	$1.20 \times 10^{-3}$
Simulación con Elemento de Fase Constante Anidado							
	$R_s$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R_{po}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$Q$ [F · s <sup>a-1</sup> ]	$R_{tc}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$C_{dc}$ [F]
AHT 0.1 M	33.40	474.01	440.61	$1.99 \times 10^{-3}$	2392	0.7391	$1.12 \times 10^{-3}$
AHT 0.5 M	35.37	875.56	822.19	$2.31 \times 10^{-3}$	2769	0.7277	$1.20 \times 10^{-3}$

El valor del coeficiente alfa muestra que no se trata de un capacitor puro ya que los valores están muy lejanos de 1. En los pre-tratamientos 0.1 M de AHT se obtienen valores lejanos de 1, haciendo que los valores de esta simulación como un capacitor puro no sean representativos. Al no tratarse de un capacitor puro, la simulación no distingue entre los dos procesos ya que los valores están muy cercanos y los toma todos por igual.

A partir de los resultados obtenidos mediante la suposición de la presencia de dos semicírculos o constantes de tiempo, indican la posible presencia de una película sobre la superficie muy delgada de Ti producto de los pre-tratamientos AHT en ambas concentraciones, perforada y que provoca en los huecos donde el acero no está siendo protegido un fenómeno de corrosión localizada, por lo tanto la presencia de estas películas no ofrece protección a la superficie de ABC 1006.

#### 3.4.4.5 Acero con pre-tratamientos AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

La figura 3.42 muestra el diagrama de Nyquist representativo para superficies pre-tratadas con soluciones AHZ en concentraciones 0.1 M y 0.5 M; y es comparado con el de la superficies ABC 1006 sin pre-tratamiento, a fin de observar los cambios que producen estas películas.



Nuevamente el pre-tratamiento 0.5 M pero en esta ocasión de AHZ, es el que a la vista modifica de manera significativa este diagrama, haciendo considerablemente más grande el diámetro del semicírculo, lo que equivale a un aumento en las resistencias, con una probable modificación en las constantes de tiempo. Sin embargo, el pre-tratamiento AHZ 0.1 M tiene una modificación considerable en comparación con el resultado del ABC 1006 sin pre-tratamiento.

**Diagramas de Nyquist superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl**

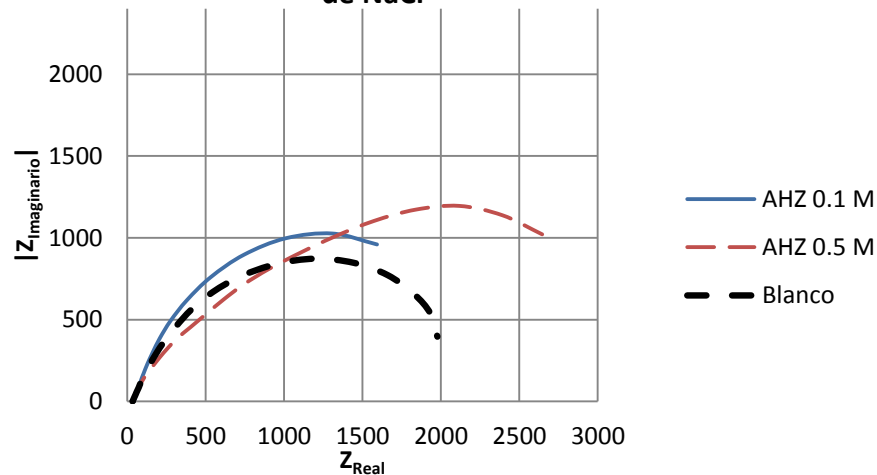


Figura 3.42 Diagrama de Nyquist para ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl.

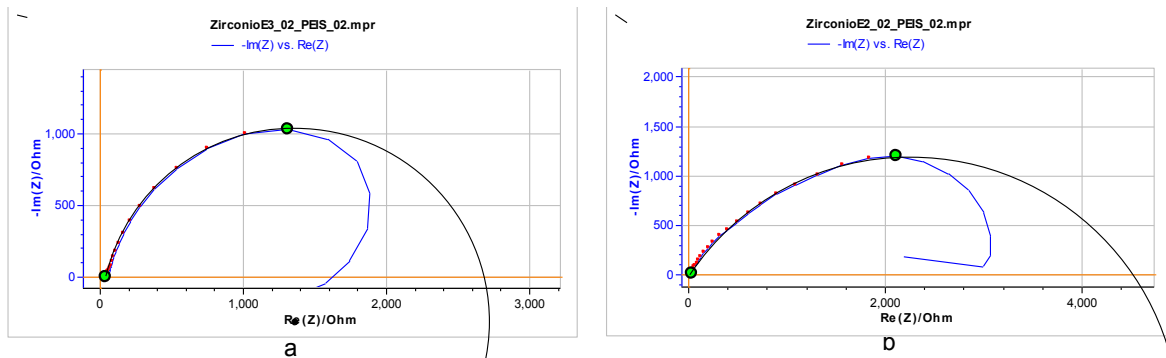


Figura 3.43 Muestra de un ajuste al semicírculo del diagrama de Nyquist ACB 1006 con pre-tratamiento a) 0.1 M AHZ b) 0.5 M AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl

La figura 3.43 muestra un ajuste realizado a un diagrama de Nyquist representativo de los pre-tratamientos 0.1 M AHZ (figura 3.43a) y 0.5 M AHZ (figura 3.43b) en la cual se hace la suposición de la presencia de un solo en el diagrama, La información obtenida a partir de estos ajustes en el software EC-Lab está reportada en la tabla 3.22.

Tabla 3.22 Valores de resistencias y capacitancias a partir del ajuste circular a los diagramas de Nyquist en superficies ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT en soluciones de 3% en peso de NaCl.

<b>Ajuste semicircular al Diagrama de Nyquist</b>					
	$R_s$	$R_{tc}$	$R$	$C$	Ángulo de fase [°]
	[Ohm · cm <sup>2</sup> ]	[Ohm · cm <sup>2</sup> ]	[Ohm · cm <sup>2</sup> ]	[F]	
<b>AHZ 0.1 M</b>	42.52	2857	2814	$2.03 \times 10^{-3}$	-15
<b>AHZ 0.5 M</b>	35.49	4625	4604	$1.73 \times 10^{-3}$	-34
<b>Blanco</b>	36.31	2716	2679	$5.55 \times 10^{-4}$	-24

La tabla 3.22 presenta los resultados del ajuste circular suponiendo la presencia de un semicírculo en ambas concentraciones, ya que tanto en el diagrama de bode, como en el de Nyquist no se apreció la presencia de más de una constante de tiempo. Dichos resultados representan junto con los diagramas de Nyquist los más representativos para pre-tratamiento a concentraciones 0.1 M y 0.5 M AHZ.

Para las simulaciones con los circuitos equivalentes, se supuso la presencia de 2 constantes de tiempo, lo que es equivalente a la presencia de dos resistencias durante la prueba de EIS sobre las superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHZ.

Nuevamente, la primera de ellas será la correspondiente a la resistencia de la película depositada sobre la superficie  $R_{po}$  con el valor de capacitancia correspondiente, representada en el circuito equivalente de la figura 3.43e.

Los resultados en la tabla 3.23, tienen valores bajos de resistencia, pero mayores a los obtenidos con los pre-tratamientos de AHT, sobresaliendo aquellos obtenidos en presencia de los pre-tratamientos 0.5 M de AHZ. La protección ofrecida en cuanto a resistencia continua siendo pobre al igual que en los pre-tratamientos de AHT. Los valores de capacitancia son similares en cuanto al orden de magnitud a los obtenidos con la superficie de ABC sin ningún pre-tratamiento ( $10^{-5}$  F).

En cuanto a  $R_{tc}$  como se puede observar en los valores reportados en la tabla 3.23, el pre-tratamiento 0.1 M AHZ tiene valores muy similares a los del ABC 1006 sin pre-tratamiento, tratándose de una película delgada, con muchos defectos y sin protección para la superficie. El pre-tratamiento 0.5 M AHZ aumenta notablemente esta resistencia, lo que podría indicar el posible depósito de una capa de mayor espesor pero de igual forma porosa y con un gran número de defectos. Los valores de simulación para la segunda constante de tiempo, representan los valores de  $R_{tc}$  y capacitancias muy altas lo que indica un proceso de corrosión localizada.

Tabla 3.23 Valores obtenidos de las simulaciones con circuitos equivalentes sobre el Diagrama de Nyquist superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl.

**Simulación con circuito RC Anidado**

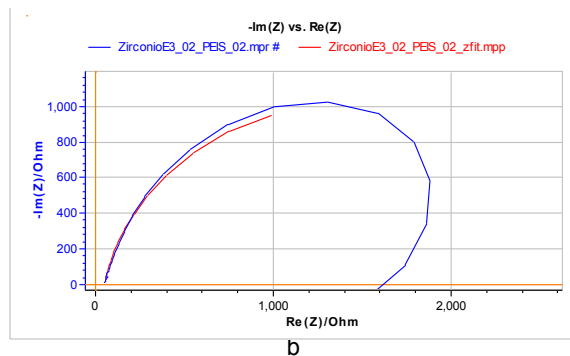
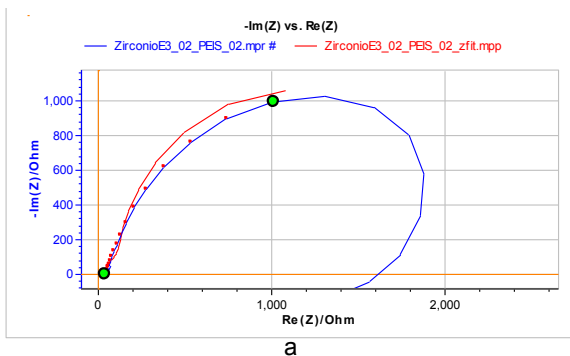
	$R_s$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R_{po}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$C_{po}$ [F]	$R_{tc}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$C_{dc}$ [F]
<b>AHZ</b> <b>0.1 M</b>	50.16	223.54	173.78	$1.42 \times 10^{-3}$	1868	1695	$1.61 \times 10^{-3}$
<b>AHZ</b> <b>0.5 M</b>	38.87	473.50	434.63	$2.42 \times 10^{-4}$	2199	1764	$1.15 \times 10^{-3}$

**Simulación con Elemento de Fase Constante Anidado**

	$R_s$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R_{po}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$R$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$Q$ [F · s <sup>a-1</sup> ]	$R_{tc}$ [Ohm · cm <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$C_{dc}$ [F]
<b>AHZ</b> <b>0.1 M</b>	43.44	499.93	456.49	$2.14 \times 10^{-3}$	2430	0.8170	$3.14 \times 10^{-4}$
<b>AHZ</b> <b>0.5 M</b>	34.96	440.32	405.36	$8.58 \times 10^{-3}$	4105	0.6482	$1.82 \times 10^{-4}$

Nuevamente, los valores de capacitancia del son orden de  $10^{-3}$ , indican un fenómeno de corrosión localizada.

El valor obtenido del coeficiente alfa muestra que no se trata de un capacitor puro ya que los valores están muy lejanos de 1. En 0.5 M de AHZ no se obtienen valores de capacitor puro, haciendo que los valores de esta simulación como un capacitor puro no sean representativos. Al no tratarse de un capacitor puro, la simulación no distingue entre los dos procesos, ya que los valores están muy cercanos y los toma todos por igual.



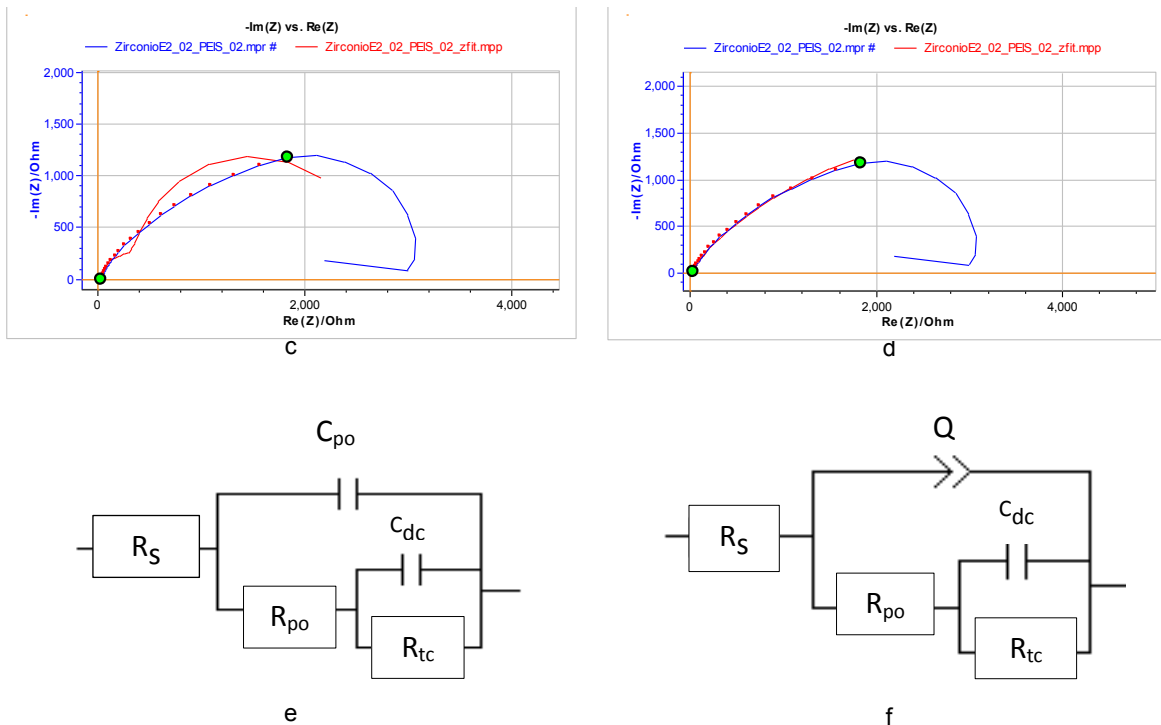


Figura 3.44 Muestra de las simulaciones con el circuito de Randles, y el elemento de fase constante para el ABC 1006 sin pre-tratamiento. A) 0.1 M AHZ circuito de Randles anidado b) 0.1 M AHZ circuito con elemento de fase constante anidado c) 0.5 M AHZ circuito de Randles anidado d) 0.5 M AHZ circuito con elemento de fase constante anidado

Según los resultados obtenidos mediante la simulación de dos semicírculos o constantes de tiempo, indican la presencia de una película sobre la superficie muy delgada de Zr producto de los pre-tratamientos AHZ en ambas concentraciones, perforada y que provoca en los huecos donde el acero no está siendo protegido, lo que provoca corrosión localizada. Estas películas no están protegiendo.

#### 3.4.4.6 Comparación entre pre-tratamientos

La figura 3.45 muestra el diagrama de Nyquist representativo para superficies pre-tratadas con soluciones AHT y AHZ en concentraciones 0.1 M y 0.5 M comparadas con la superficie de ABC 1006 sin pre-tratamiento.

**Diagramas de Nyquist superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M AHT y AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl**

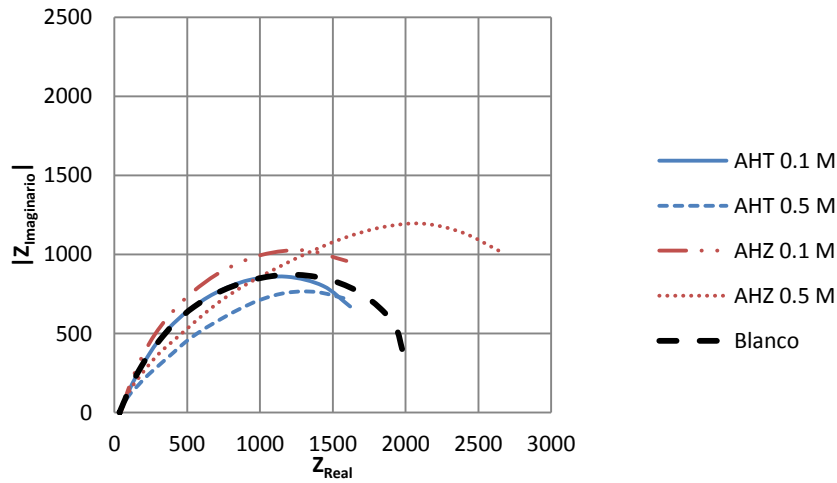


Figura 3.45 Diagrama de Nyquist para ABC 1006 con pre-tratamientos 0.1 M y 0.5 M de AHT y AHZ en soluciones de 3% en peso de NaCl.

Como ya se ha comentado anteriormente, los valores de capacitancia de un recubrimiento son del orden de  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  micro Faradios ( $\mu\text{F}$ ) y los valores de capacitancia de una superficie metálica libre son de alrededor de ( $10^{-5}$  F) considerando toda la superficie. En el caso de los pre-tratamientos de Ti y Zr para ambas concentraciones son del orden de  $10^{-3}$  correspondiente a centenas o decenas de micro Faradios ( $\mu\text{F}$ ) y relacionado con valores de una doble capa. Con la presencia de una película, se debe considerar un área menor y al dividir la capacitancia entre un área menor, los valores serán del orden de  $10^{-3}$ , que indican un fenómeno de corrosión localizada. Dichos valores pueden ayudar a estimar el área reactiva.

Esta combinación de resultados de resistencia baja con capacitancias correspondientes a doble capa, confirman la presencia de una película porosa o con muchos defectos (intrínsecos o artificiales) durante la formación de la película.

Un incremento en el valor de la impedancia con el tiempo indicaría un incremento en la protección contra la corrosión y una disminución de la actividad durante la exposición a soluciones de cloruros de la superficie ABC 1006. [7]

De acuerdo a la literatura, en las superficies metálicas cubiertas con películas de óxidos, el proceso de corrosión debe ser controlado por la penetración del electrolito a través de los defectos del recubrimiento, provocando el inicio de un ataque localizado. [12]

Los resultados obtenidos nos hacen suponer que físicamente la película está perforada y con presencia de huecos grandes que es como si prácticamente no estuviera presente sobre la superficie de ABC 1006, además de no aportar cualidades de un recubrimiento aislante. Las simulaciones realizadas dan indicios de que la hipótesis de la presencia de

dos constates de tiempo (dos semicírculos) planteada en el ajuste circular en los diagramas de Nyquist, es errónea y solo se tiene uno.

Según estos resultados, a estos pre-tratamientos solo les queda enfocarse a proveer un perfil de anclaje a los recubrimientos orgánicos posteriores, al igual que las películas generadas por medio de pre-tratamientos de fosfatizado de Fe.

La protección anti-corrosiva en dado caso se trata de protección pasiva, por el hecho de ser una barrera física ocupando un lugar en el espacio. La propuesta de mecanismo de protección mediante la fluorotitanatura o fluorozirconatura no es que se reduzcan u oxiden los óxidos depositados ya que están en su máximo estado de oxidación, es decir, que no hay inhibición de la corrosión de manera activa.

Fedrizzi y colaboradores [9] obtuvieron resultados para pre-tratamientos de películas de zirconia ( $ZrO_2$ ) depositadas por la técnica de so-gel, en los cuales la información de impedancia en muestras sin recubrimiento orgánico después de dos horas de inmersión en una solución de sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ) al 0.3% en peso, no tuvo un efecto significativo sobre el comportamiento electroquímico del sustrato de acero, al igual que el pre-tratamiento de fosfatizado de hierro. Concluyeron que las películas obtenidas mediante el método sol-gel en ese estudio poseían una microestructura esponjosa y de un espesor muy delgado. Dichas películas no protegían al sustrato de acero por un efecto barrera y su única mejora en se centraba en la generación de un perfil de anclaje para recubrimientos orgánicos posteriores para la superficie de acero.

### 3.5 Caracterización metalúrgica mediante análisis de fallas del acero bajo carbono con y sin pre-tratamientos

Una vez obtenidos los resultados de caracterizaciones físicas mediante técnicas de microscopia y de comportamiento electroquímico; se realizaron una serie de pruebas bajo normas ASTM, para complementar la información de comportamiento en medios corrosivos (cámara de niebla salina y cruz de Evans) así como pruebas de pull-off para obtener más información de la adherencia que ofrecen estos pre-tratamientos a los sistemas de pinturas finales.

### 3.5.1 Cámara de Niebla Salina y Cruz de Evans

A continuación se muestran los resultados de cámara de niebla salina (CNS) obtenidos a las 48 y 96 horas de exposición.

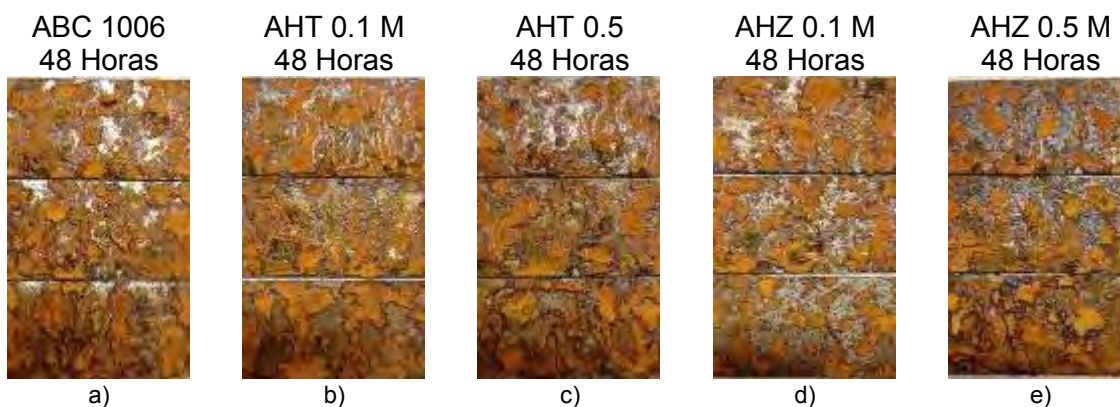


Figura 3.46 Placas con y sin pre-tratamientos AHT y AHZ sin recubrimiento orgánico a las 48 horas de exposición.

En la figura 3.46 se muestran los resultados del grupo de placas por triplicado tanto del blanco como de los diferentes pre-tratamientos de AHT y AHZ a 0.1 M y 0.5 M.

Los blancos pertenecientes a este grupo de placas, entraron como testigos a la cámara recibiendo la preparación superficial descrita en el capítulo II (figura 3.46 a). Al otro grupo de placas solo se le aplicaron los pre-tratamientos AHT y AHZ a 0.1 M y 0.5 M (figura 3.46 b - e)

Estas placas soportaron el ambiente corrosivo únicamente durante 48 horas. El ataque fue apreciable a las pocas de haber entrado a la cámara. La formación de óxidos sobre la superficie de las placas de blancos es notable y permite hacer una comparación del efecto de los pre-tratamientos aplicados en las demás superficies, donde en general las placas de 0.1 M con pre-tratamiento en la solución de AHZ fueron las más destacadas al proteger un poco más la superficie del acero y evitar la formación de menos óxidos sobre esta. En segundo lugar, podrían destacar las superficies que recibieron el pre-tratamiento de AHZ a 0.5 M donde en general también se nota una disminución en la formación de productos corrosivos en comparación con los blancos.

Las superficies que recibieron pre-tratamientos en concentraciones de 0.1 M y 0.5 M de AHT no ofrecieron una protección notable sobre la superficie en comparación con la ofrecida por las soluciones de AHZ. A pesar de no ser resultados destacados, no debemos perder de vista que el proceso es únicamente un pre-tratamiento y no busca un gran aumento en la protección contra la corrosión, sino aportar un perfil de anclaje adecuado para la buena adhesión de los sistemas de pinturas.

Con el fin de evaluar el desempeño del sistema de recubrimiento completo sobre las superficies de ABC 1006 en un ambiente extremadamente corrosivo (pre-tratamiento más barniz de poliuretano), otro grupo de placas con las mismas condiciones de preparación superficial para los blancos, y de aplicación de los pre-tratamientos; fueron recubiertas

con barniz de poliuretano (figura 3.47). Sobre una parte de la superficie de las placas, se hicieron incisiones según la norma ASTM D1654, con el propósito de provocar un punto de falla durante la exposición al ambiente de la cámara de niebla salina, como parte de la prueba de cruz de Evans.

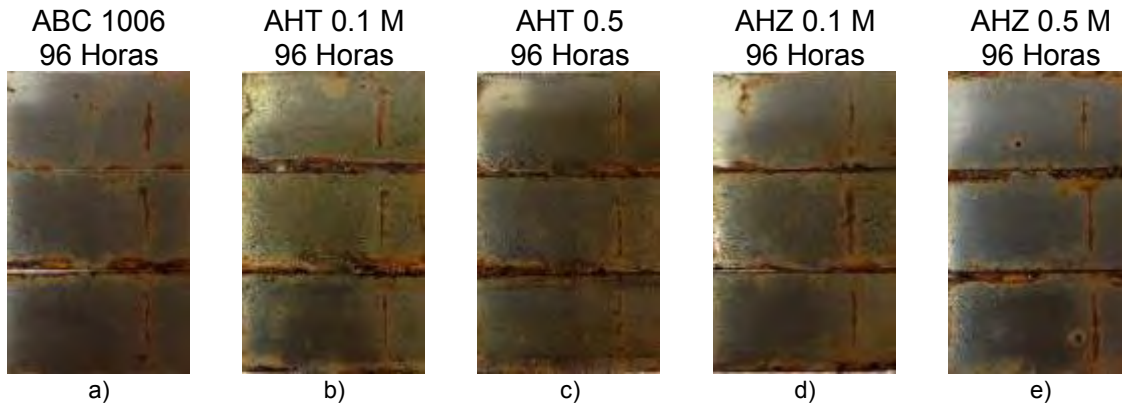


Figura 3.47 Placas con y sin pre-tratamientos AHT y AHZ con recubrimiento orgánico a las 96 horas de exposición.

El cambio con la aplicación del barniz sobre la superficie es notable, ya que en comparación con las placas sin este, el número de horas que resistieron este grupo de placas fue de 96 horas. La disminución en la formación de los productos corrosivos es notable, y esta solo se limita a las zonas donde se realizaron las incisiones y los bordes de las placas, lugares donde siempre es difícil lograr una buena protección y donde debe de ponerse más cuidado durante la aplicación de los recubrimientos.

La superficie correspondiente a los blancos presenta un buen resultado en general, solo se presentaron pequeños defectos aislados sobre la superficie de una de las placas, y en la zona de la incisión no se observó de-laminación del recubrimiento ni una gran formación de productos de corrosión.

A diferencia del otro grupo de placas sin recubrimiento, sobre la superficie de las placas con pre-tratamientos de AHT y AHZ a 0.1 M y 0.5 M, se observó la formación de pequeños puntos negros, que corresponden a productos de corrosión formados en presencia de poca alimentación de oxígeno (figura 3.47 b y c)

Es de destacar la cantidad encontrada sobre el grupo de placas pertenecientes al AHT 0.1 M, donde en dos de ellas hay presencia importante de este producto de corrosión, resultado que conduce al análisis de pensar que se trata de un pre-tratamiento poroso que generó problemas durante la aplicación del sistema de recubrimiento (figura 3.47 b). En comparación con la zona de incisión de los blancos, se puede decir que hubo una pequeña disminución en la formación de los productos de corrosión sobre esta zona, además de que en ninguna de las placas hubo de-laminación del recubrimiento de poliuretano.

La presencia de los puntos de corrosión negros, producto de reacciones con poca alimentación de oxígeno, disminuyó considerablemente en las demás placas con pre-



tratamiento AHT 0.5 M y recubrimiento de poliuretano. En general, estos solo se encuentran alrededor de la zona de la incisión y cerca de los bordes. La formación de productos de corrosión sobre la incisión disminuyó de igual forma.

Es con los sistemas de pre-tratamientos de AHZ mas recubrimientos de poliuretano (figura 3.47 d y e), con los que se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a apariencia de la superficie. A pesar que solo una de las placas con pre-tratamiento de AHZ 0.1 M presentó una gran cantidad de producto de corrosión cerca de la zona de la incisión, en general la presencia de estos puntos disminuyó considerablemente (figura 3.47 d). Las placas pre-tratadas con solución AHZ 0.5 M prácticamente no presentaron formación de estos productos de corrosión y asemejaron en gran medida a los resultados de los blancos sin pre-tratamiento (figura 3.47 e). En ambos casos no hubo de-laminación del recubrimiento.

Varios puntos surgen referentes a estos análisis. En primer lugar se puede evaluar el trabajo en conjunto de los pre-tratamientos aplicados con el sistema de recubrimientos. En este aspecto, los pre-tratamientos de AHT en ambas concentraciones comparados con los de AHZ, son mucho más porosos y pueden provocar defectos al momento de aplicar sistemas de recubrimientos orgánicos. Este análisis se relaciona con los cálculos realizados a partir de los resultados de curvas de polarización, donde por medio de las aproximaciones de Tafel y la corriente de corrosión, se estimó el porcentaje de área no recubierta sobre la superficie de acero, donde en general las películas de AHZ tuvieron un menor porcentaje de área no recubierta (7.7 a 9.5% en 0.1 M y 0.5 M AHZ respectivamente) en comparación con las de AHT (10.75 a 11.5% 0.1 M y 0.5 M AHT respectivamente).

De igual forma, estos resultados a nivel macroscópico se relacionan con lo observado en las imágenes del MEB, donde las estructuras depositadas con pre-tratamientos AHZ poseían estructuras con menor porosidad aparente, en comparación con los pre-tratamientos AHT.

En segundo lugar, el desempeño de adhesión ofrecido por los pre-tratamientos y observado durante las horas de exposición a un ambiente extremadamente corrosivo del recubrimiento de poliuretano aún con la presencia de una incisión sobre su superficie, es favorable; estos pre-tratamientos en general aportaron un perfil de anclaje adecuado, que aún en situaciones de defectos provocados, no fallaron en el aporte de adhesión al sistema de pinturas finales (barniz de poliuretano).

### 3.5.2 Resultados de prueba de Adhesión Pull-Off

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la prueba de adhesión realizados a superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos de AHT y AHZ y una capa de barniz de poliuretano como recubrimiento orgánico.

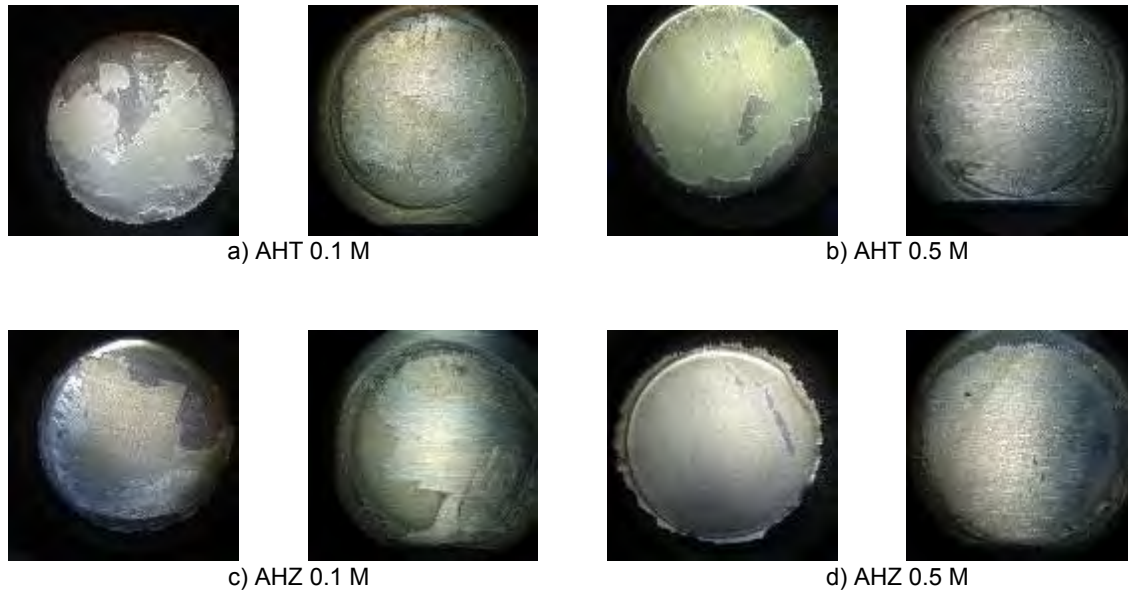


Figura 3.48 Resultados representativos de la prueba de adherencia en superficies de ABC 1006 con pre-tratamientos AHT y AHZ

La figura 3.48 muestra un grupo de imágenes representativas obtenidas después de aplicar la norma ASTM D 4541-02 a superficies de ABC 1006 unidas a probetas de carga de aluminio mediante un adhesivo industrial de cianoacrilato. En cada grupo de imágenes las del lado izquierdo corresponden a la superficie de la probeta de carga con el barniz adherido a esta y la parte correspondiente de pre-tratamiento que se logró desprender. Los porcentajes de desprendimiento en la tabla 3.23 son aproximados según el área considerada que fue desprendida en cada una de las pruebas realizadas por triplicado.

Las imágenes del lado derecho corresponden a la superficie de ABC 1006 donde estaba adherida la probeta de carga de aluminio. Como se puede observar, las fallas sucedieron en todos los casos en la intercara entre el pre-tratamiento y la superficie de ABC 1006. Esto significa que las mediciones tomadas del equipo y reportadas en la tabla 3.23 corresponden a la fuerza necesaria para el desprendimiento del pre-tratamiento de la superficie de ABC 1006.

Tabla 3.23 Valores obtenidos a partir de la prueba de pull-off

	Fuerza de desprendimiento			Ajuste al total al 100% del área		
	MPa	PSI	% Desprendido Promedio	Área Desprendida [cm <sup>2</sup> ]	MPa	PSI
<b>AHT 0.1 M</b>	2.9	3.5	48	1.5	5.8	7.7
<b>AHT 0.5 M</b>	2.2	3.3	93	2.3	2.7	4.1
<b>AHZ 0.1 M</b>	1.5	1.5	75	3.0	1.6	2.1
<b>AHZ 0.5 M</b>	1.3	2.3	100	3.1	1.3	1.8

Uno de los objetivos de la aplicación de los pre-tratamientos de AHT y AHZ sobre superficies de ACB 1006 es promover una mayor fuerza de adhesión entre el sustrato y recubrimientos posteriores de acabados, generalmente orgánicos, efecto que se verá reflejado en un mejor desempeño de la pintura en cuanto a aspectos como la protección contra la corrosión, duración del efecto barrera sobre la superficie y duración del acabado desde el punto de vista estético, es decir que juega que la adherencia juega un papel muy importante en el desempeño de los recubrimientos.

La tabla 3.23 muestra los valores obtenidos en cuanto a la prueba de pull off realizada a las superficies con pre-tratamientos de AHT y AHZ así como un recubrimiento orgánico de barniz de poliuretano. A partir de estos valores la mayor adhesión se logró con los recubrimientos de Ti, en específico los de la concentración 0.1 M, donde la fuerza para desprender el solo el 48 % del pre-tratamiento es de 2.9 MPa, y si se tratará de toda la superficie adherida a la probeta de carga utilizada, serían necesarios 5.8 MPa. En este aspecto, resaltan los bajos valores obtenidos con los pre-tratamientos de AHZ que a lo largo de las caracterizaciones habían obtenido resultados sobresalientes en comparación de los pre-tratamientos de AHT.

## Capítulo 4. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo experimental de tesis, con base a los objetivos generales planteados, se puede concluir lo siguiente:

- No se logró determinar la presencia de los óxidos de zirconio y titanio sobre la superficie de acero bajo carbono 1006 por la técnica de difracción de rayos X, debido a que las películas depositadas son muy delgadas; sin embargo se logró determinar mediante el microscopio electrónico de barrido por la técnica de EDS la presencia de los elementos que podrían ser parte de los óxidos de zirconio y titanio (O, Ti y Zr).
- El sistema pre-tratamiento / recubrimiento orgánico, tuvo un buen desempeño en cámara de niebla salina destacando los pre-tratamientos de AHZ en ambas concentraciones. Por sí solas las películas ofrecen una muy pobre protección contra la corrosión, por su estructura porosa que no cumple con las características de efecto barrera, es decir, proteger a la superficie metálica del contacto con el agua, oxígeno y agentes corrosivos.
- A través del empleo de las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica pudo determinarse la naturaleza porosa de las películas formadas por lo tanto no hay protección anticorrosiva debida a control óhmico del sistema.
- Tanto la hipótesis planteada como el objetivo particular de adherencia quedan validados pues se consiguió promoverla por mecanismos físicos, a través de la creación de un perfil de rugosidad.
- El uso de la técnica de Dip Coating aplicada con el sistema de Inmersión controlada (con un diseño original de alumnos de licenciatura y posgrado de la Facultad de Química) permitió obtener superficies tratadas de manera reproducible. Estas soluciones generan un cambio sobre la apariencia física de la superficie, modificando la coloración y brillo.

En particular se pueden concluir lo siguiente:

- La morfología de los depósitos de AHT es en forma de clústeres mientras que los depósitos de AHZ son esferas aglomeradas, destacando en ambos casos la concentración 0.5 M.
- Las películas depositadas son nano estructuradas, formadas por esferas de algunos cientos de nanómetros de tamaño con superficie rugosa, de espesores similares, por lo que las comparaciones de protección electroquímica entre ellos son válidas.

- Los tiempos de aplicación de pre-tratamientos de AHT y AHZ sobre acero 1006 alcanzan un estado estacionario en un lapso menor a 40 segundos que se prolonga por hasta 5 minutos.
- Las películas formadas con pre-tratamientos de AHZ mantienen la estabilidad de potenciales nobles en las soluciones de cloruros por lapsos mayores de tiempo en comparación con las películas de AHT debido a una menor porosidad.
- Las mayores reducciones de la velocidad de corrosión sobre las superficies de ABC 1006 se presentan en las ramas anódicas de las curvas de polarización.
- La relación de las densidades de corriente de corrosión entre las superficies con o sin pre-tratamiento permite concluir que las películas formadas AHZ presentan menor área no recubierta (7-9%) en comparación con los pre-tratamientos de AHT (10 - 11%).
- Los valores obtenidos de resistencia indican que las capas son muy delgadas y porosas. La película obtenida con pre-tratamientos AHT 0.5 M puede ser un poco más protectora que la 0.1 M de AHT, lo mismo sucede con las películas depositadas a partir de soluciones de AHZ.
- Los valores obtenidos en cuanto a capacitancia para pre-tratamientos AHT confirman la suposición de películas porosas, ya que los resultados del orden de  $10^{-3}$  faradios/cm<sup>2</sup> indican un fenómeno de corrosión localizada, debido a la presencia de defectos intrínsecos o artificiales durante la formación de la película.
- El acero 1006 con únicamente el pre-tratamiento de AHT o AHZ, resistió solo 48 horas de exposición a cámara de niebla salina, destacando las placas de AHZ por el menor producto de corrosión sobre la superficie, lo cual coincide con los resultados electroquímicos.

## Capítulo 5. Bibliografía

1. "Electrochemical behavior of zirconia based coating on mild Steel prepared by sol-gel method" S.K. Tiwari, M. Tripathi, R. Singh. *Corrosion Science* 63 (2012) p. 334 – 341.
2. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study". H. E. Mohammadloo, A.A. Sarabi, A.A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi. *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) p. 4132 – 4139.
3. "A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods". R. Berger, U. Bexell, T. Mikael Grehk, Sven-Erik Hörnström. *Surface & Coatings Technology*, 2007 p. 391 - 397
4. "Chromate conversion coatings" Fred W. Eppensteiner, Melvin R. Jenkins. *Surface Treatments*. P. 413 - 424
5. "Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment". S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1912 – 1924
6. "Surface pretreatment based on dilute Hexafluorozirconic Acid". Y. Zhai, Z. Zhao, G.S. Frankel, J. Zimmerman, T. Bryden, W. Fristad. Tri-service 2007 Corrosion conference, Department of Defense USA.
7. "The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coating on Steel pretreated with sol – gel zirconia films" L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio. *Electrochimica Acta* 46 (2001) p. 3715 - 3724
8. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley. VCH, Volumen A9 p. 172-173, 411-415, 489 – 491, Volumen A16 p. 411 – 415
9. "New polymer / steel solution for automotive applications" R. Rahme, F. Avril, P. Cassagnau, D. sage, D. Verchère, M. Doux. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 31 (2001) p.725 - 734
10. "Sol-Gel Coatings for corrosion protection of metals" M.L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira. *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) p. 5099 - 5111
11. Corrosion behavior of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets" L. Fedrizzi, F. Deflorian, P.L. Bonora. *Electrochimica Acta* 42 (1997) p. 969 – 978
12. "Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment". S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1912 - 1924
13. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John, Wiley and Sons (1994), Cuarta Edición, Vol. 11 p. 455, 456, 465, Vol. 16 p. 436 - 443
14. "Zirconization TM, The future of Coating Pretreatment" R. Moore, N. Liberto. Dubois
15. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coating on Steel pretreated with sol – gel zirconia films" L. Fedrizzi, F.J.

- Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio. *Electrochimica Acta* 46 (2001) p. 3715 – 3724
16. "Effect of organic additives on the performance of titanium-based conversion coatings" M.A. Smit, J. A. Hunter, and J.D.B. Sharman, G.M. Scamans, J.M. Sykes. *Corrosion Science* 45 (2003) p. 1903 - 1920.
  17. "Zirconia primers for corrosion resistant coatings" G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusma, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Di Maggio. *Surface & Coatings Technology*, 2007. 201 (12): p. 5822 - 5828
  18. "Comparison of different commercial pretreatment methods for hot dip galvanized and Galfan coated Steel" Puomi, P. *Surface & Coatings Technology*, 1999. 115 (1): p. 70 - 78
  19. "Sol-gel coatings deposited on stainless steels alloys review" E. Mendoza, C Garcia. *Scielo* (2007) p. 1 – 11
  20. "Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel" Puomi, P. *Surface & Coatings Technology*, 115 (1): p. 79 – 86
  21. ASTM D4541 – 02 "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers"
  22. ASTM B117 – 03 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus"
  23. ASTM D1654 – 05 Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments"
  24. ASM Metals Handbook Vol. 09 "Metallography and Microstructure", página 302
  25. ASM Metals Handbook Vol. 01 "Properties and selection irons, steels, and high performance alloys" página 247,250,262
  26. "Obtención de films de Ti=2 mediante sol gel y análisis de sus propiedades" M. A. Alterach, P. C. Favilla. *Asociación Argentina de Materiales* (2008) p. 1 - 6
  27. *Fundamentals of Sol – gel dip – coating*. C. Jeffrey Brinker, A. J. Hurd *J. Phys. III France* 4 (1994) 1231 - 1242
  28. "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión: Resistencia a la polarización" F.J. Rodríguez