



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS  
ANTICORROSIVOS PARA EL SECTOR AUTOMOTRIZ**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO MECÁNICO**

**P R E S E N T A:**

**CASTAÑÓN LAGUNES SALVADOR ANTONIO**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS**

**2015**

Ciudad Universitaria, D. F.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

*Con dedicatoria especial*

*a mi familia.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece el apoyo de José Campos Álvarez del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (Temixco) por el apoyo a las evaluaciones por microscopía electrónica de barrido a través del proyecto CONACYT – UNAM 123122 (LIFYCS), SEM/EDS Hitachi SU1510.

Se agradece al proyecto SEP-CONACYT Ciencia básica No. 167856 por el apoyo otorgado.

Se agradece el apoyo a la USAI en el departamento de microscopía electrónica a cargo de Iván Puente Lee por el apoyo a las evaluaciones por microscopía electrónica de barrido.

Se agradece el apoyo a la empresa Loctite® por facilitar el material necesario para este trabajo.

Se agradece el apoyo a la UDIATEM Y al profesor Armando Ortiz Valera por el apoyo en el uso de la cámara salina.

## ÍNDICE.

Resumen.....	1
Objetivos.....	1
Introducción.....	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.....	3
Marco teórico.....	4
Proceso limpieza y de pintado convencional automotriz.....	6
Sol-Gel.....	7
Corrosión.....	10
Galvanizado en frío.....	11
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	12
Circuitos Equivalentes.....	17
Microscopía Electrónica de Barrido.....	18
Cámara salina.....	20
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	21
Flujograma.....	22
Preparación de las láminas de acero de bajo carbono	
Material.....	23
Composición química.....	24
Corte de materiales.....	25
Preparación superficial.....	26
Galvanizado en frío.....	26

Caracterización	
Medición de espesores.....	28
Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	29
Sol-Gel.....	30
Ensayo de Pull-off.....	31
Microscopía y composición química.....	32
Cámara de niebla salina.....	32
CAPÍTULO III. ANALISIS Y RESULTADOS.....	33
Resultados de la prueba de chispa .....	34
Análisis de la aplicación del Sol-Gel.....	36
Análisis de las pruebas de EIS.....	36
Análisis por circuitos equivalentes.....	62
Resultados obtenidos en la prueba de Pull-off .....	65
Análisis de medición de espesores.....	66
Resultados obtenidos del SEM.....	67
Resultados obtenidos de la cámara salina.....	80
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA.....	85
ANEXO I.....	76
ANEXO II.....	81

## **RESUMEN [1]**

La durabilidad de los materiales metálicos empleados en la industria automotriz es uno de los grandes retos tecnológicos. El empleo de primarios anticorrosivos eficaces y duraderos para evitar el proceso de corrosión está en constante desarrollo. Estos productos consisten en sistemas órgano-metálicos complejos capaces de aguantar condiciones agresivas mecánicas y químicas. Por ello, el objetivo del trabajo es estudiar las propiedades protectoras de diferentes primarios anticorrosivos aplicados en acero al carbono de uso en la industria automotriz, con la finalidad de proponer alternativas que alarguen la durabilidad de los materiales ferrosos. Para tal fin, se estudió un acero al carbono recubierto con distintos productos comerciales base zinc. A los sistemas obtenidos se les caracterizó mecánica, microscópica y electroquímicamente mediante ensayos de adherencia (Pull off test), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), respectivamente.

Al haber trabajado con distintas partes del vehículo se demostró que la distinta composición química de cada superficie requiere acabado superficial distinto, lo que indica, que al cambiar la composición química, se deben cambiar las condiciones de acabado superficial. A las diferentes partes automotrices se les recubrió con 5 diferentes productos de galvanizado provenientes de distintas compañías. El producto galvanizado que ofreció mejores propiedades protectoras fue el denominado LP (rico en hierro) con un acabado de lija 600. En cambio al recubrirse los sistemas de galvanizado con recubrimiento sol-gel, el mejor sistema a largos tiempos de inmersión en NaCl 0.1 M, resultó ser el denominado PRS-220 (alto contenido de silicio) con un sistema de 3 deposiciones.

## **OBJETIVOS**

### *OBJETIVO GENERAL.*

Estudiar las propiedades protectoras a la corrosión de los sistemas de pintura en el sector automotriz, con la finalidad de proponer alternativas que mejoren su desempeño.

### *OBJETIVOS PARTICULARES.*

- Probar diversos productos base zinc para caracterizar su comportamiento.
- Complementar la protección y el análisis por medio de la ruta sol-gel.

## INTRODUCCIÓN [1]

Las pérdidas económicas debido al proceso de corrosión en los materiales empleados en el sector automotriz conllevan a desarrollos efectivos y duraderos de sistemas de protección [2]. Estos sistemas de protección se basan en pinturas multicapas de varias decenas de micrómetros de espesor que le confieren al sistema buenas propiedades mecánicas y químicas. Sin embargo, para que el sistema de pintura sea eficiente, éste debe contar con un adecuado primario base que sirva como soporte para las subsiguientes capas de pintura. El primario debe funcionar como primera capa protectora pero también como capa que provea suficiente adherencia (anclaje) para la siguiente capa. El primario comúnmente se deposita vía electroforética que garantiza uniformidad con los menores defectos superficiales. Los parámetros a controlar en este proceso son: voltaje, temperatura del baño y densidad de corriente [3]. Sin embargo, ciertas aplicaciones industriales pueden emplear diversos métodos de deposición en función de los requerimientos y costos particulares. Estos métodos pueden ser por inmersión, esparado, conversión de óxidos y brocha, principalmente. Si la aplicación de estos métodos no es controlada o regulada genera heterogeneidad en espesores, bajo poder cubriente, aglomeración de material, poros, etc. Por tal motivo, el presente trabajo estudia diferentes primarios comerciales empleados en el sector automotriz en aleaciones de bajo carbono con la finalidad de caracterizar el grado de protección contra la corrosión en medio salino. Así mismo, se propone la mejora de estos primarios con la incorporación de un recubrimiento sintetizado por la ruta sol-gel también considerado un primario dentro los recubrimientos orgánico-inorgánicos [4].

Para caracterizar las propiedades electroquímicas se empleó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Así mismo, se empleó la técnica de adhesión "Pull-off test" para medir el esfuerzo y el tipo de desprendimiento en cada primario. Finalmente, se evaluaron las propiedades superficiales de los primarios con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

**CAPÍTULO I.**  
**ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO**

## MARCO TEÓRICO

Hasta finales de 1950 la corrosión de vehículos motorizados era una preocupación en gran parte limitada a ambientes marinos. En los años siguientes el incremento de sales de deshielo en carreteras y puentes causaba que los vehículos construidos en la zona norte de Estados Unidos sufrieran de corrosión y fallaran algunos años después de su compra. Afortunadamente, los coches y camiones fabricados en las últimas décadas presentan muy poca corrosión visible debido a vastas mejoras en la fabricación y tecnologías de diseño.

Se calcula que en los Estados Unidos de América se tienen registrados alrededor de 200 millones de vehículos entre propios, utilitarios y de uso gubernamental. El costo directo anual de la corrosión fue estimado en 23.4 mil millones de dólares de los cuales, 14.46 mil millones son atribuidos a la depreciación de los vehículos por corrosión. Otros costos de 6.45 mil millones de dólares son gastados en reparaciones y mantenimientos necesarios contra corrosión y 2.56 mil millones que representan los costos de ingeniería de corrosión o el uso de materiales resistentes, donde es importante mencionar que es mucho mayor la pérdida calculada que lo que se invirtió en ciencia y tecnología para evitar los costos mencionados anteriormente.

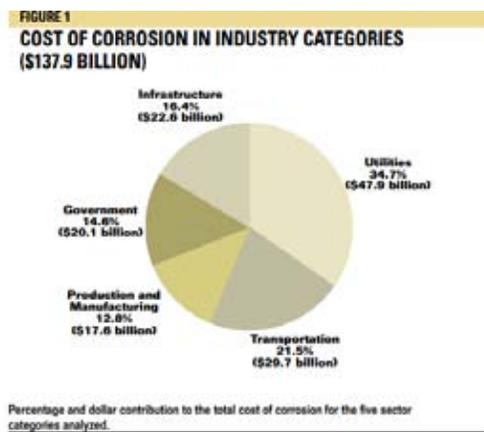


Figura 1. Costo de la corrosión dedicado a la industria.

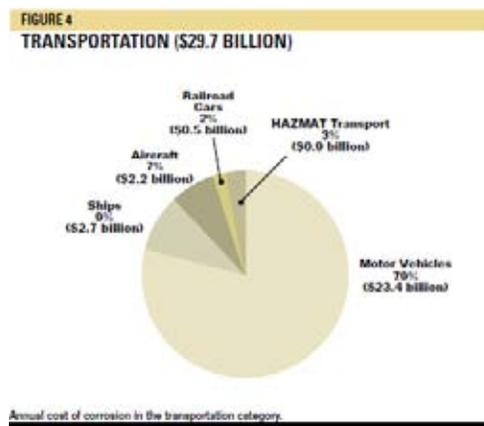


Figura 2. Costo de la corrosión dedicado a Transporte.

De acuerdo con el estudio de la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [5], se asegura que un buen equilibrio entre resistencia a la corrosión y el coste del vehículo probablemente será alcanzado en los próximos años.

También es importante mencionar que el costo estimado para el 2014 fue de un trillón de dólares para Estados Unidos de América según datos de la NACE [5].

Aunque en nuestro país no hay cifras precisas, si se toman en cuenta esas estimaciones internacionales y que el PIB de México en 2012 fue de 9 mil 530 billones de dólares (según datos del Fondo Monetario Internacional), se podrá referir de una pérdida por corrosión del 6,2% aproximadamente [6].

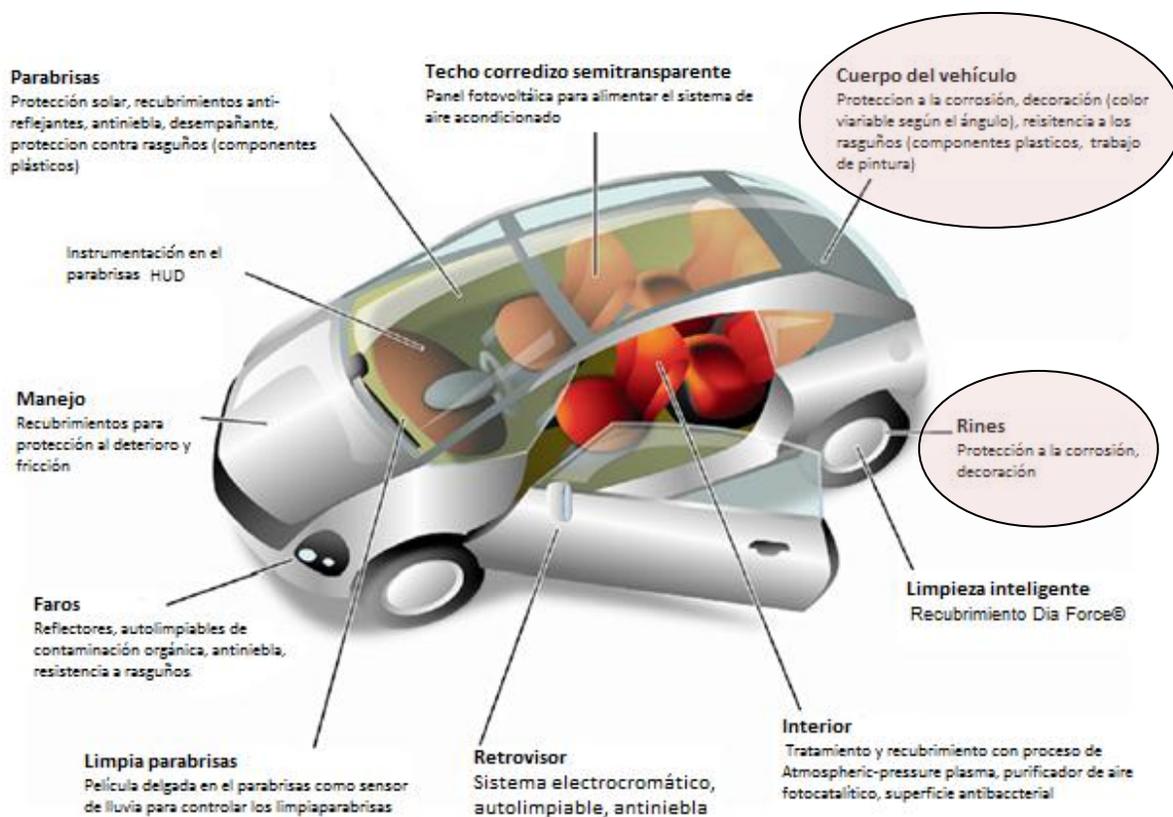


Figura 3. Diferentes tecnologías a nivel automotriz donde la corrosión es considerada. [7]

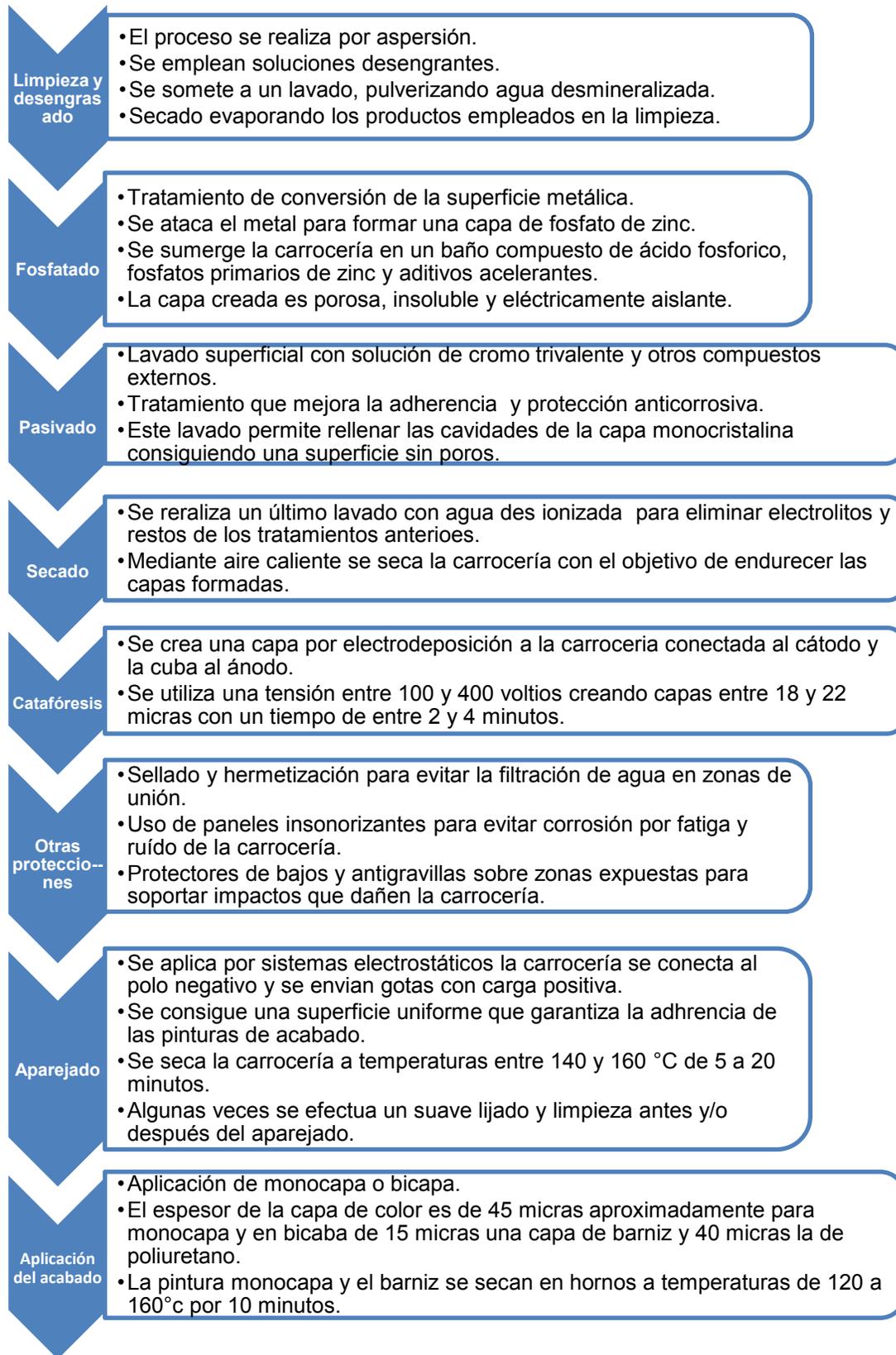


Figura 4. Procedimiento estándar de limpieza y pintado convencional en autopartes [8].

## SOL-GEL[9]

De forma general, se puede describir el proceso sol-gel como la formación de una red tridimensional de óxido resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación de las moléculas de los precursores presentes en un medio líquido. Al tratarse de un procedimiento que utiliza temperaturas de procesado relativamente bajas, éste proporciona ventajas adicionales a la hora de obtener recubrimientos, como son el hecho de que no influye ni química ni mecánicamente en el sustrato; por lo tanto, se obtienen recubrimientos con un amplio rango de composiciones, incluso con estequiometrías fuera del equilibrio y de muy alta pureza; además, dado que la deposición se realiza en estado líquido es posible recubrir piezas con geometrías complejas.

Las enormes posibilidades de combinación de compuestos junto con las diferentes rutas de síntesis es uno de los principales atractivos del proceso sol-gel, mientras que el esqueleto inorgánico va a determinar las propiedades mecánicas, ópticas, y térmicas del material híbrido. La adecuada selección de la parte orgánica proporcionará flexibilidad, además de la consecución de propiedades específicas como hidrofobicidad, propiedades bactericidas, termocrómicas, anti reflejantes, principalmente.

La deposición de los recubrimientos sol-gel se puede realizar por métodos muy diversos como: inmersión (*dip coating*), centrifugado (*spin coating*), pulverización (*spray coating*), escurrido (*flow coating*) y capilaridad (*capillary coating*). Sin embargo, la mayoría de los recubrimientos y composiciones se han desarrollado siempre con base en un proceso de deposición por inmersión o centrifugado debido al profundo conocimiento de la física y química de los procesos sol-gel. El método de deposición dependerá de las características del sol y de la naturaleza del producto o recubrimientos requerido.

La síntesis de los recubrimientos se puede realizar de dos formas, bien por la ruta coloidal o bien por la ruta polimérica. En la ruta coloidal, la síntesis se realiza a partir de suspensiones coloidales generalmente de óxidos, que bien sea solos o en presencia de iones alcalinos o alcalinotérreos dan lugar a un sol, el cual se desestabiliza por la adición de un electrolito para formar un gel que se deseca lentamente, y que posteriormente se trata a temperaturas elevadas para formar el vidrio.

La ruta polimérica, que es generalmente la más utilizada, se basa en la propiedad de algunos alcóxidos metálicos de sufrir una hidrólisis parcial o total seguida de una condensación y formación de estructuras tridimensionales en forma de gel.

La completa solubilidad de los alcóxidos en una disolución de alcohol y agua (o en otro disolvente de bajo peso molecular) garantiza la homogeneidad del producto resultante. Una vez obtenida la disolución se inician las reacciones de hidrólisis y condensación.

Estas reacciones tienen lugar a temperaturas bajas cercanas a la temperatura ambiente y dan lugar a pequeñas partículas o polímeros dispersos en un líquido que se denomina *-sol-*. La evolución de las reacciones hace que estas partículas o polímeros se conecten entre sí, aumentando de tamaño y formando una red tridimensional que se extiende por el líquido y que va acompañado de un rápido aumento de la viscosidad. Se tiene así un gel elástico que aún contiene agua y alcohol como productos resultantes de las reacciones. La evaporación de estos disolventes durante el secado da lugar a un gel seco *-xerogel-*, que puede constituir en sí mismo el producto final del proceso sol-gel. Pero, si este gel seco se somete a un tratamiento posterior a temperaturas del orden de varias centenas de grados centígrados, el resto del agua y del alcohol se elimina formando un óxido denso como producto final.

Los recubrimientos inorgánicos base silicio fueron los primeros que se desarrollaron hace ya varias décadas y debido a ello y al profundo conocimiento de su química aún se continúan utilizando en multitud de aplicaciones. No obstante, éstos presentan una serie de inconvenientes como son su fragilidad y dificultad para alcanzar espesores del orden de la micra sin grietas o bien la necesidad de utilizar temperaturas de sinterización relativamente elevadas (500-800°C) para la consecución de las propiedades óptimas. Estos inconvenientes, hace que para algunas aplicaciones o sustratos sea inviable su uso. Para superar todas estas limitaciones se impulsó la búsqueda de nuevas formulaciones que permitieran incorporar compuestos orgánicos a los soles inorgánicos para conseguir una mayor flexibilidad de las capas y paliar así las deficiencias de los recubrimientos inorgánicos.

Los ejemplos más relevantes de obtención de materiales híbridos son las tinturas orgánicas o las biomoléculas incorporadas en matrices inorgánicas porosas. En estos casos, las moléculas se disuelven físicamente junto con los precursores inorgánicos (Tetraetilstoxisilano, TEOS, tetrametilsetoxisilano, MTOS) o se introducen en el sol para ser atrapadas en el gel resultante de la condensación de la mezcla.

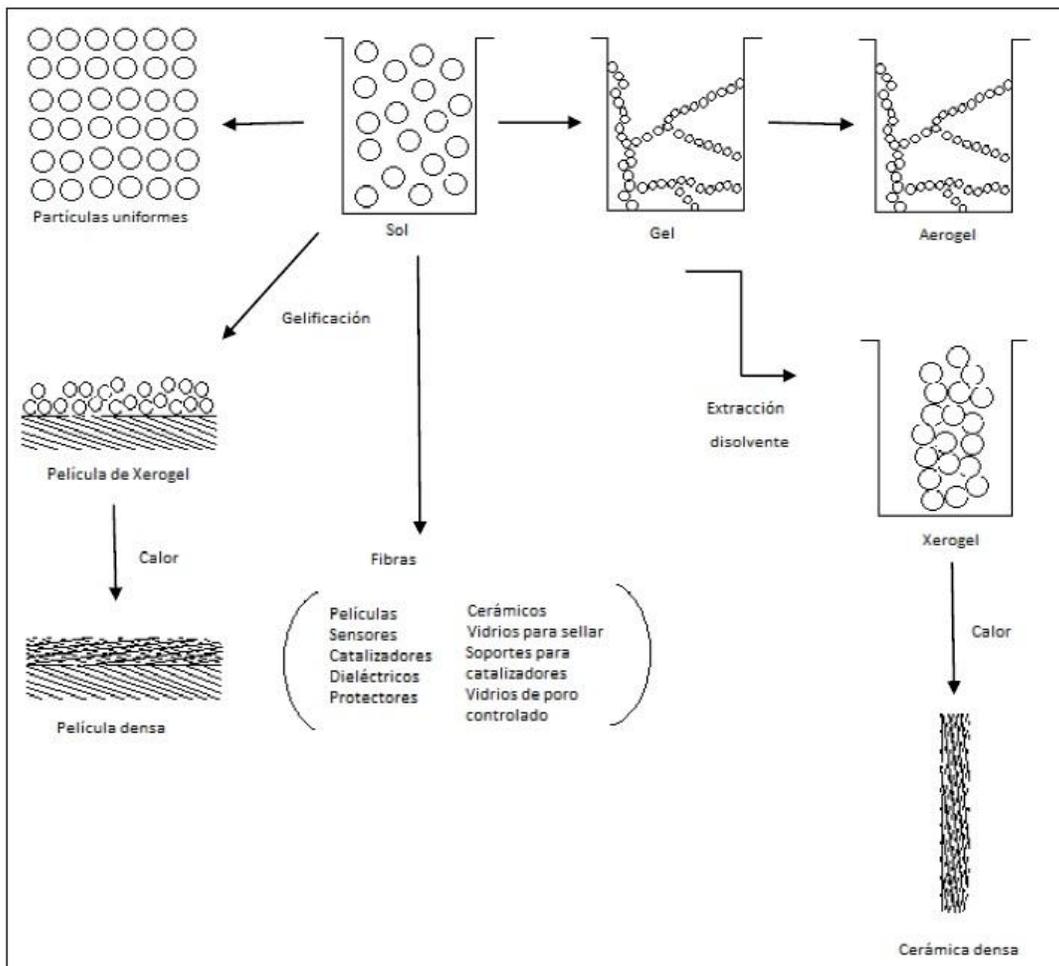


Figura 5. Proceso por pasos de la elaboración de Sol-Gel imagen sacada de la referencia [9].

Por todo esto, este método constituye una forma relativamente fácil de combinar las propiedades ópticas o catalíticas únicas de los constituyentes inorgánicos con la transparencia y carácter inerte de los vidrios inorgánicos. Mediante este método se han fabricado biosensores o dispositivos láser activos [9].

En el caso del sol-gel a nivel automotriz se tiene investigación y aplicación desde hace aproximadamente 14 años, ejemplo de estos se mencionada en el artículo “Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology” que realizan la incorporación a los vidrios como precursores de hidrofobicidad tanto en parabrisas como retrovisores (como se observa en la imagen 3), auxiliares en tintura para mejorar las propiedades del parabrisas o la incorporación de un sistema Head-Up Display (HUD) al parabrisas [10].

## **CORROSIÓN [11, 12]**

La corrosión se define como el ataque destructivo termodinámico en un metal. El esfuerzo mecánico y la erosión son factores que también pueden contribuir a la corrosión. Si se trata de corrosión química u oxidación directa del metal, no existe transporte de carga eléctrica y la superficie se corroe de forma uniforme. La corrosión en ambientes gaseosos o la corrosión electroquímica generan una pérdida de átomos del metal del material sólido como resultado de un circuito eléctrico producido en la superficie. La corrosión de metales puede considerarse en cierta medida como el proceso inverso de su obtención (metalurgia extractiva). La mayor parte de los metales existe en la naturaleza en estado combinado, por ejemplo óxidos, sulfuros, carbonatos o silicatos. En estos estados combinados la energía de los metales es más baja que cuando se encuentran en estado metálico. Por ejemplo los óxidos de hierro existen comúnmente en la naturaleza y para reducirse a hierro metal, cuyo estado energético es superior, se requiere energía. Sin embargo, hay una tendencia del hierro metal a pasar espontáneamente a óxido de hierro por corrosión y así alcanzar un estado menor de energía.

En los materiales metálicos, el proceso de corrosión normalmente es electroquímico, es decir, se trata de una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie química a otra. Característicamente los átomos metálicos ganan o pierden electrones en una reacción denominada oxidación. La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina ánodo; la oxidación también se llama reacción anódica.

Los electrones generados por cada átomo metálico que se oxida son transferidos a otra especie química y pasan a ser parte de ella en lo que se denomina reacción de reducción.

Los iones metálicos presentes en la disolución también se pueden reducir; estos iones metálicos pueden existir con más de un estado de valencia. En esta reacción de reducción el ion metálico disminuye su estado de valencia al aceptar un electrón. O también, un metal puede reducirse totalmente desde un estado metálico iónico a un estado metálico neutro. La zona en la que ocurre la reducción se denomina cátodo.

La reacción electroquímica total consiste cuando menos en una reacción de oxidación y una de reducción. No puede haber una acumulación neta de la carga eléctrica a partir de electrones y de los iones, es decir, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción, o de otra manera, todos los electrones generados en la oxidación deben consumirse en la reacción de reducción.

El problema de la corrosión metálica es de grandes proporciones; en términos económicos se ha estimado que el 6.2% del producto interno bruto de un país industrializado se gasta en la prevención de la corrosión y el mantenimiento de reemplazo de los productos perdidos o contaminados como resultado de reacciones de corrosión.

### **GALVANIZADO EN FRÍO [13]**

Existen muchos tipos de galvanizados en frío, dependiendo del tipo de resina y polímero que se elabora, (alquídico, epóxico, etil-silicato) es su uso y resistencia. Por ejemplo, los galvanizados en frío alquídicos son usados para reparaciones pequeñas y uso común de mediana a baja exigencia.

Los galvanizados en frío epóxicos son utilizados en superficies donde se requiere resistencia química y alta protección anticorrosiva, mientras que los galvanizados en frío etil-silicatos son utilizados en sectores de gran humedad, en lugares de gran exigencia corrosiva y bajo inmersión de agua.

Estos productos se deben aplicar sobre superficies de acero previamente tratados (arenados o granallados) dependiendo del tipo de exigencia y uso, luego se aplica el producto directamente al metal mediante equipos airless, equipos convencionales y/o brochas.

Los galvanizados en frío del tipo epóxico y etil-silicato siempre deben ser recubiertos con un producto de terminación (Top Coat), lo más recomendable un producto Poliuretano, un producto Epóxico al Agua o acrílico al agua, mientras que el tipo alquídico puede no ser recubierto (opcionalmente).

Las pinturas sintéticas no son recomendables para sellar un galvanizado en frío debido a que estos no tienen buena resistencia a la intemperie (radiación UV, lluvia ácida, contaminación, erosión ambiental salinidad) [13].

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA [14]

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determina la respuesta correspondiente.

Es el proceso experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial/ tiempo y corriente/tiempo, dando como resultados una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencias se denomina "espectro de impedancias".

Debido a que la técnica EIS se basa en el estudio de redes eléctricas es conveniente describir a la corriente y voltaje como fasores los cuales pueden ser representados en un plano complejo o diagrama de Argand.

Considerando el sistema eléctrico más sencillo de analizar, reacción rápida al equilibrio, con potencial de equilibrio  $E_e$  y corriente neta cero (Figura 6). Bajo una excitación alterna de baja amplitud (menor a 5mV), la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y potencial puede considerarse lineal.

Con el fin de evaluar la respuesta a la excitación alterna se cuenta la información de las velocidades de reacción en cada sentido (reducción oxidación), o bien la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ). Es necesario mencionar que este último parámetro usualmente es un dato que se desea obtener a partir de los ensayos de EIS.

Considerando que una impedancia puede ser expresada como en serie de una resistencia con un capacitor se puede tener el siguiente arreglo donde se puede definir la impedancia (Z) como la resistencia de transferencia de carga (R) y un capacitor o una pseudocapacitancia (C) dependiente de la frecuencia.

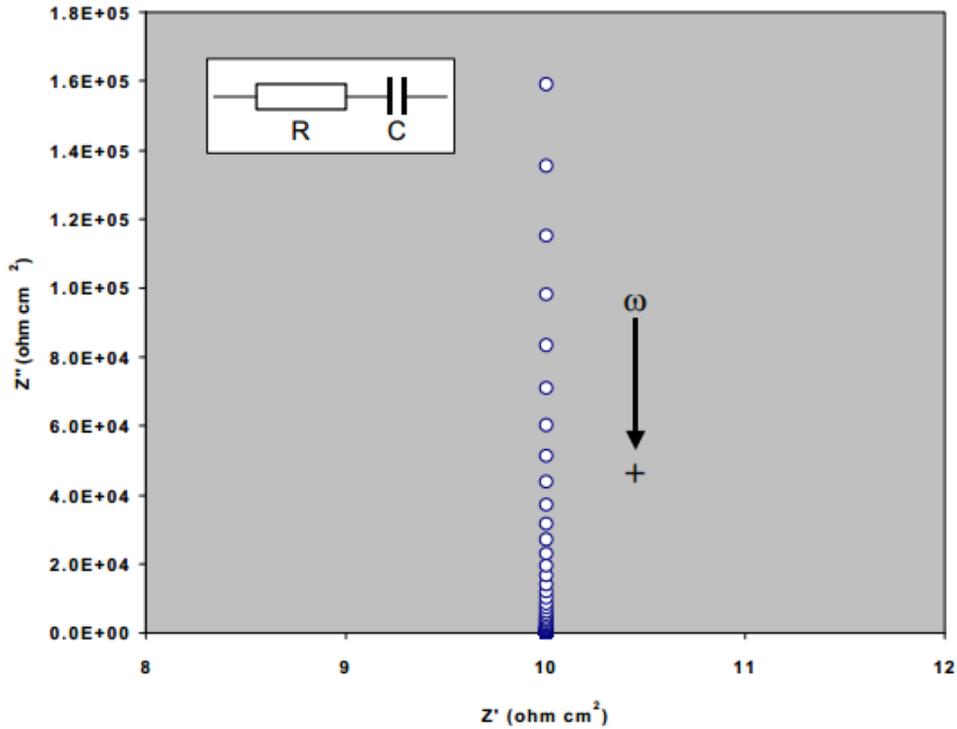


Figura 6. Componentes real e imaginario de la impedancia total para un circuito resistencia-capacitor en serie a diferentes frecuencias. La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia [14].

Por otra parte, en una celda electroquímica existe una resistencia  $R_{\text{sol}}$  asociada a la resistencia del electrolito en el punto en el cual se mide el potencial y el electrodo de trabajo, además, todos los electrodos muestran una capacitancia denominada “capacitancia de doble capa,  $C_{\text{dl}}$ ”, los efectos de  $R_{\text{sol}}$  y  $C_{\text{dl}}$  pueden ser considerados en los análisis si sus magnitudes son conocidas.

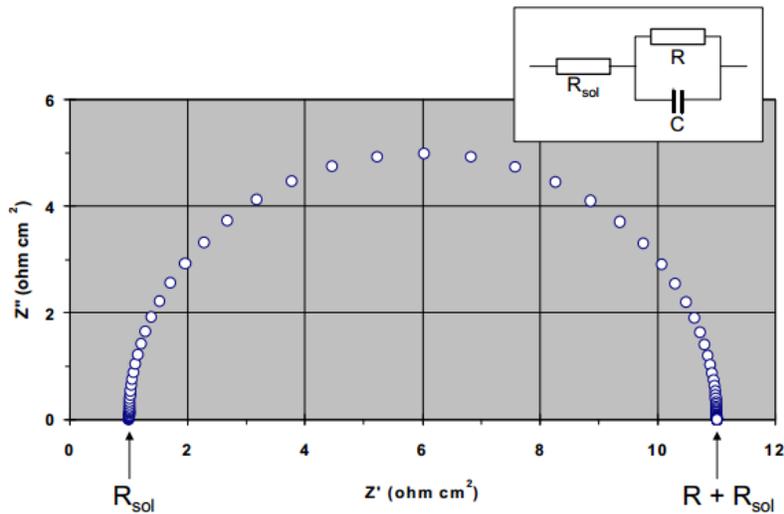


Figura 7. Componentes real e imaginario de la impedancia total para un circuito en paralelo resistencia-capacitor que considera la resistencia de la solución, a diferentes frecuencias. La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia [14].

Los ejemplos anteriores permiten construir un modelo más realista de un proceso electroquímico simple si se observa en un rango de frecuencia por ejemplo entre  $0.01$  y  $10^4$  [Hz] donde  $C$  es considerada como la capacitancia de doble capa  $C_{dl}$ , la cual siempre estará en paralelo con la impedancia de la reacción y a su vez en serie con la resistencia de la solución.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, constituidos de componentes eléctricos reales tales como, resistencias, capacitancias, inductancias etc. Combinando los circuitos anteriores se reproducen los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes, (CEE)”.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica son reportados por los equipos comerciales en una o dos formas:

- a) Módulo de impedancia y ángulo de fase.
- b) Componente real de la impedancia total y componente imaginaria de la impedancia total.

Estos métodos de describir los datos de impedancia son las dos maneras más comunes de representar los datos denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

En estudios de corrosión el análisis gráfico de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de la corrosión de un metal en un medio dado.

### Gráficos de Nyquist:

Este tipo de gráfico es también conocido como gráfico en el plano complejo que corresponde a graficar  $-Z'$  contra  $Z''$ . Es necesario mencionar que en los estudios electroquímicos la componente imaginaria de la impedancia total ( $Z'$ ) suele presentarse en los gráficos correspondientes multiplicada por menos uno debido a que, en estricto rigor matemático, en la mayoría de los sistemas electroquímicos  $Z''$  tiene valores negativos.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ .

La suma de la “resistencia de polarización” y la resistencia de la solución es igual al límite de  $Z'$  a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) se puede calcular a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de la resistencia de polarización.

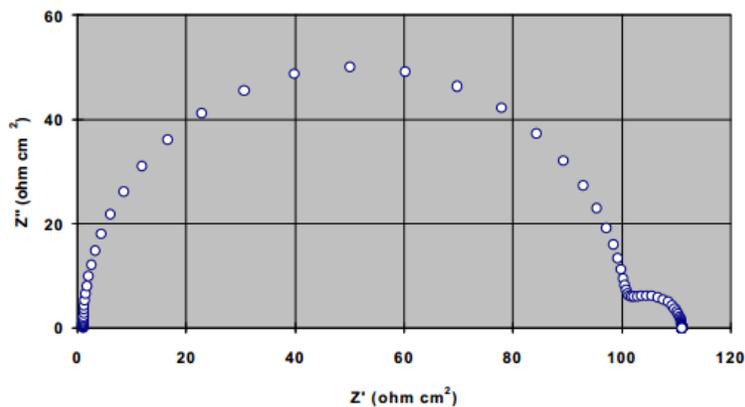


Figura 8. Espectro de EIS (representación Nyquist) que muestra la presencia de 2 semicírculos [14].

### Gráficos Bode:

Los gráficos Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos más comunes son el logaritmo base diez del módulo de la impedancia contra logaritmo base diez de la frecuencia y ángulo de fase contra logaritmo base diez de la frecuencia. A diferencia de los gráficos Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información del ensayo de EIS ya que las frecuencias se identifican claramente.

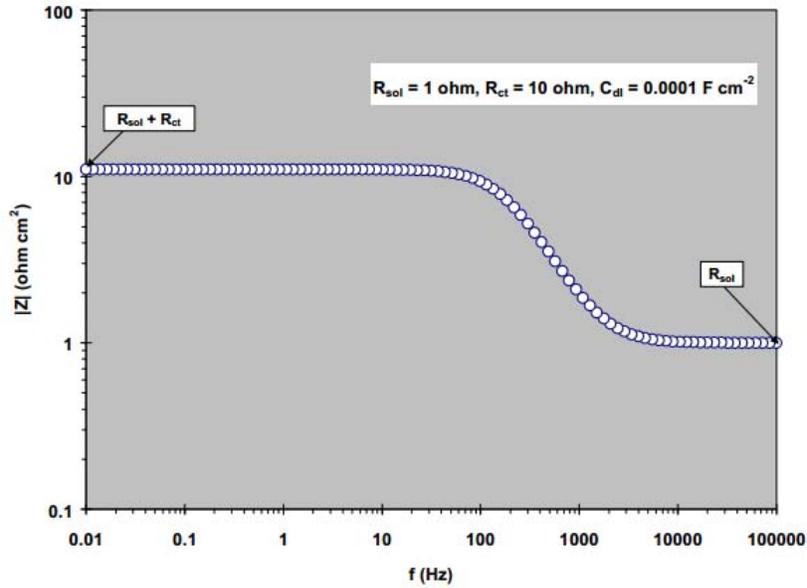


Figura 9. Ejemplo de un gráfico del módulo de la impedancia vs frecuencia [14].

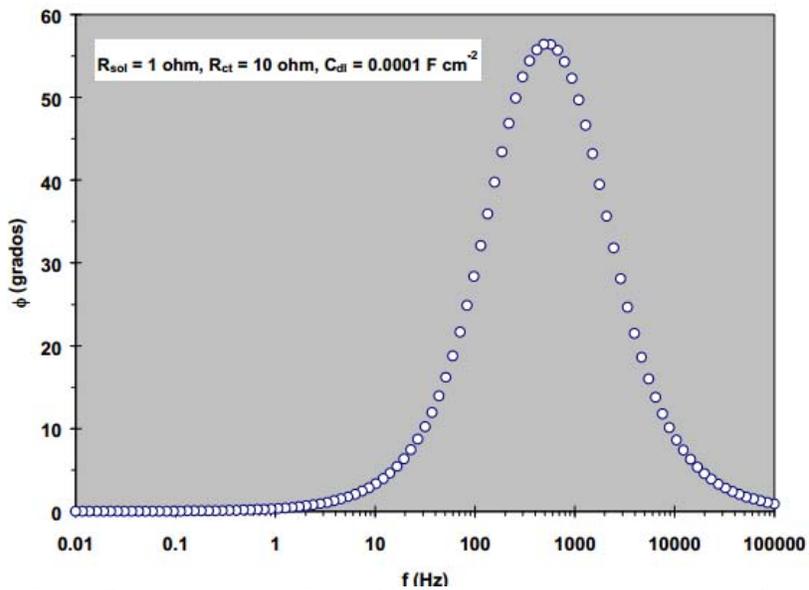


Figura 10. Ejemplo de un gráfico de Bode de ángulo de fase vs frecuencia [14].

## CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES (CEE)

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos como resistencias, capacitancias e inductancias y otras formas de impedancia que dan la misma respuesta a toda frecuencia de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante los datos experimentales en un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de la velocidad de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección del circuito equivalente: tanto los componentes del circuito como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física, esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

Como ejemplo de esto, los componentes eléctricos de la Figura 12 (mismos que los de la figura 7) pueden ser asociados a las diferentes partes de un sistema, este sistema es también conocido como circuito de Randles [15].

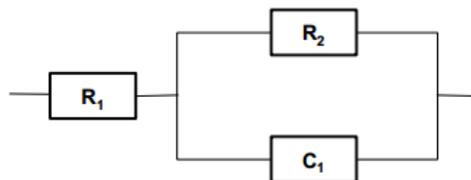


Figura 11. Circuito equivalente de metal desnudo (Randles).

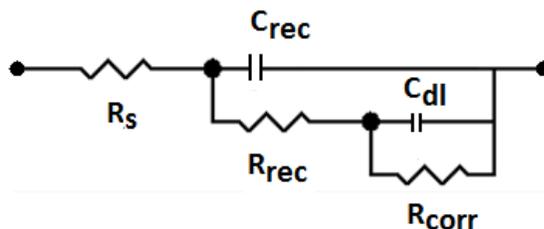


Figura 12. Circuito equivalente para un metal recubierto (Circuito tesis).

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo) desde unos 25,000-50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos  $10^{-14}$  Á hasta unos  $10^{-12}$  Á. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de  $10^{-14}$  Á supone una emisión de 1015 e-/seg, mientras que en la definitiva, de  $10^{-12}$  Á, es de 6.106 e-/seg.

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que irá barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "scintillator", donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de electrones secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos electrones. Los electrones secundarios, finalmente, previo paso por un videoamplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada. Esta correspondencia se establece al mismo tiempo, dando como resultados imágenes divididas en muchos elementos fotográficos, los cuales serán captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que informa sobre la apariencia cúbica de material en estudio [16].

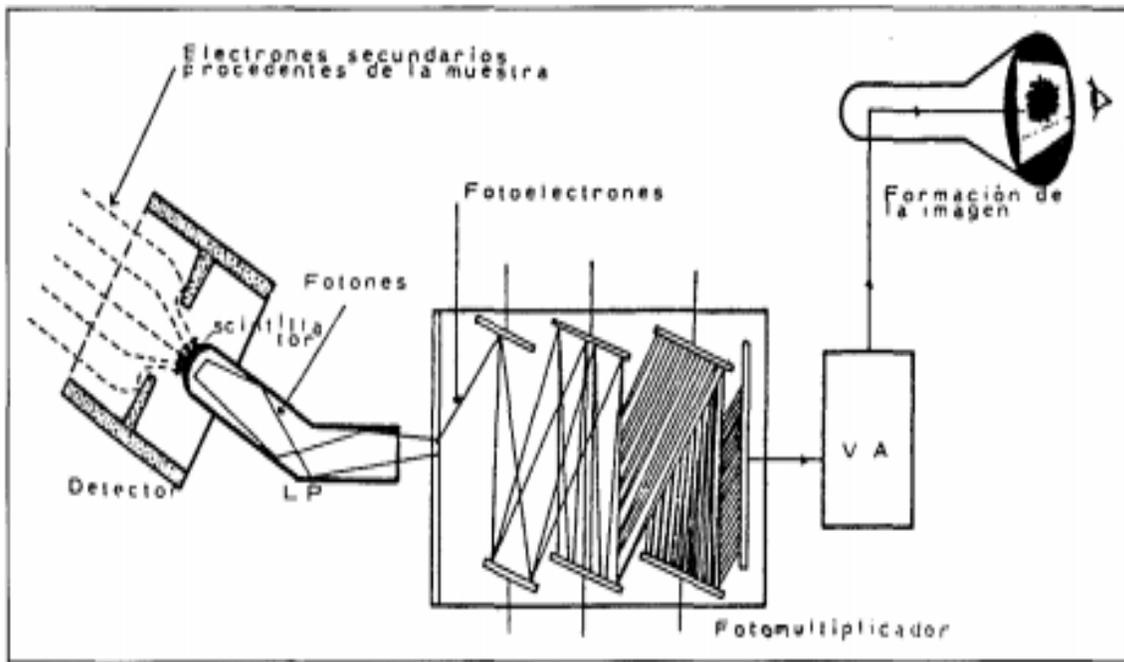
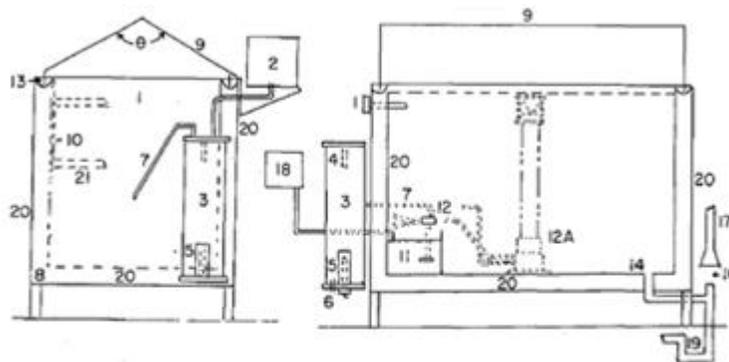


Figura 13. Camino seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra y formando la imagen [16].

## CÁMARA DE NIEBLA SALINA [17]

La cámara de niebla salina, consiste en una cámara dónde se colocan las muestras, generalmente en un soporte de metacrilato, con una inclinación entre  $15^\circ$  y  $30^\circ$  con respecto a la vertical donde se vaporiza una disolución de NaCl al 5%. La temperatura permanece constante a  $35^\circ \pm 1.5^\circ$  con una elevada humedad relativa, próxima al 100%. El pH se encuentra en el intervalo entre 6.5 a 7.2. La revisión de las muestras se recomienda que sea en intervalos de 24 horas. El ensayo y la cámara siguen la norma ASTM B117 [17].



- 0- Ángulo de tapa (entre 90 y 125 grados .
- 1- Termometro y termostato .
- 2- Deposito de agua .
- 3- Torre humificadora .
- 4- Regulador automático de temperatura para el calentador .
- 5- Ccalentador por inmersión .
- 6- Entrada multiple de aire .
- 7- Tubo de aire para la neblina .
- 8- Tira de calefacción en la base .
- 9- Operador hidraulico para apertura de cámara .
- 10- Base para montar las muestras .
- 11- Recipiente interno .
- 12- Módulo de salida para la neblina .
- 12A- Sistema roceador de neblinaneblina .
- 13- Sello de agua .
- 14- Sistema de purga y drenaje .
- 16- Separación en el tubo del desagüe para evitar presiones bajas .
- 17- Tubería de desagüe .
- 18- Nivelador aotomático .
- 19- Trampa de desagüe .
- 20- Espacio con aire o camisa de agua .
- 21- Mesa o lugar de prueba .

Figura 14. Características de una cámara de niebla salina típica [17].

# **CAPÍTULO II.**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## FLUJOGRAMA

El siguiente trabajo será desarrollado en dos etapas, por una lado se realizará la caracterización de 5 primarios base zinc sometiendo unas probetas elaboradas de distintos aceros, a pruebas mecánicas y electroquímicas, de donde, se determinarán los mejores resultados y estos mismo serán dopados por la ruta sol-gel para la segunda etapa en la que las probetas dopadas recibirán las mismas pruebas mecánicas y electroquímicas.

A continuación se muestra el desarrollo:

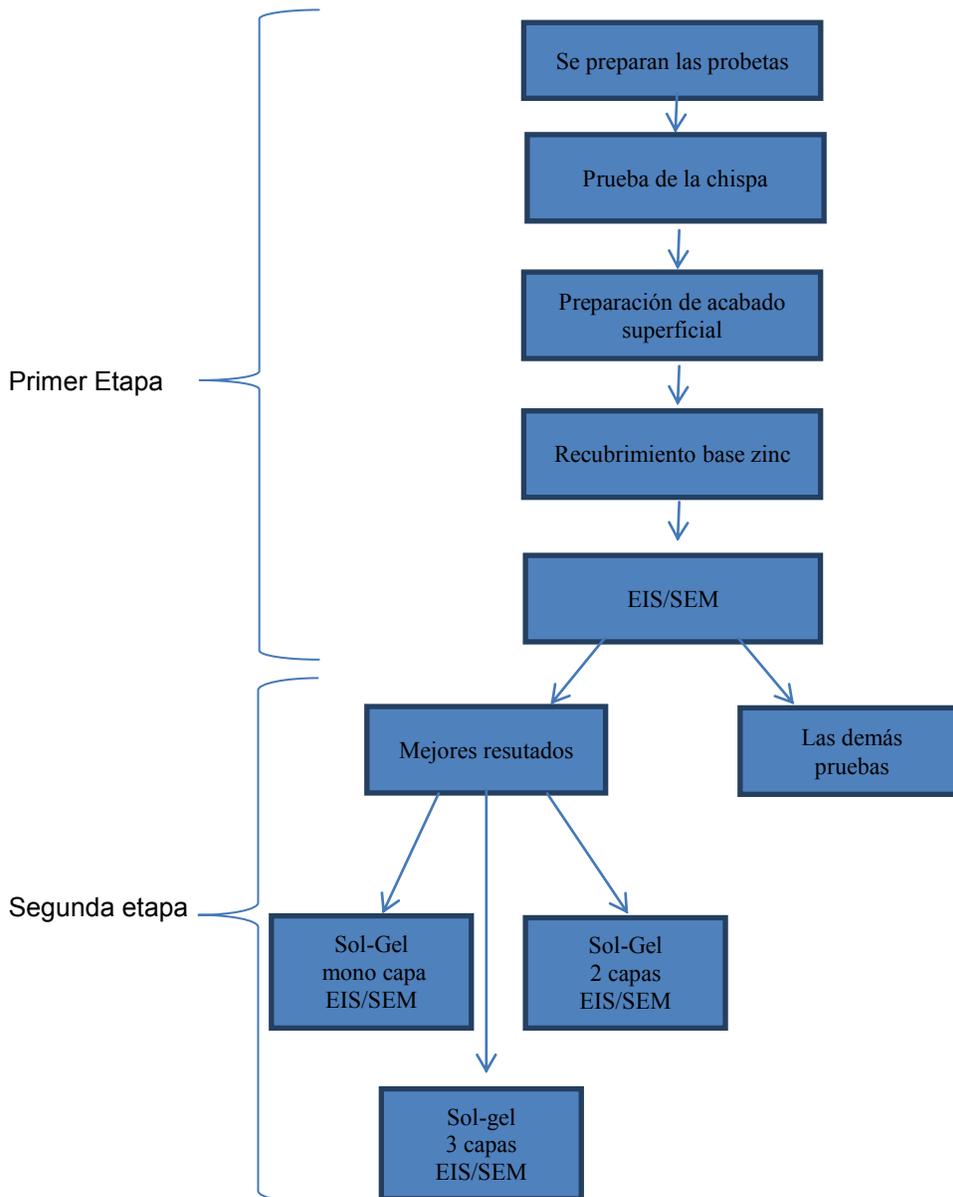


Figura 15. Flujograma experimental

## PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE ACERO DE BAJO CARBONO

### MATERIAL

Para el desarrollo experimental de esta tesis se ocupó como base de estudio la puerta posterior derecha de un vehículo Nissan modelo Tsuru conseguida en un deshuesadero ubicado cerca de la delegación Miguel Hidalgo. Se tomaron muestras de la parte interior, exterior y de la barra interna de la puerta (Figuras 16, 17, 18). Así mismo y con el propósito de comparar la respuesta electroquímica de los productos a emplear, también se usó una solera de acero 1018 (Imagen 15) y un pedazo de lámina de la parte posterior de una camioneta (salpicadera) (Imagen 16).



Figura 16. Parte externa de la puerta.



Figura 17. Parte interna de la puerta.



Figura 18. Puerta con sus cortes realizados (barra de contención, corte interno y corte externo).



Figura 19. Corte de la solera.



Figura 20. Corte de salpicadera.

## COMPOSICIÓN QUÍMICA

Para determinar el tipo de material con el que se trabajó, se hizo la prueba de Espectroscopia de Chispa la cual determinó los porcentajes de los elementos presentes en el acero por medio de la emisión de una radiación UV característica, que permitió determinar los elementos que presenta y así poder determinar la composición química.



Figura 21. Probetas utilizadas para la prueba de chispa.

## CORTE DE MATERIALES

Una vez determinada la composición y seleccionando las partes a analizar, se procedió con el corte de las mismas mediante herramientas manuales (Dremel y corte de disco), que permitieron obtener un total de 90 probetas, las cuales se clasificaron de la siguiente forma:

- a) 3 probetas, una por cada rugosidad de lija, utilizando para esta parte papel de carburo de silicio comercial, los acabados empelados fueron a grado de lija 220, 600 y 1000 con acabado espejo.
- b) 5 probetas, una para cada tipo de recubrimiento, los recubrimientos son los que se muestran posteriormente en la tabla 1.
- c) 5 probetas, una para cada sección que se lijó y preparó, las cuales se mencionan en la tabla 2 y se muestran en la figura 25.

Las probetas fueron cortadas por medio de una amoladora con soporte y disco para acero inoxidable y una Dremel con disco de diamante trabajando a 20000 [rpm], (Imágenes 22, 23 y 24).



Figura 22. Dremel con disco de diamante.



Figura 23. Mini amoladora con disco de acero inoxidable.



Figura 24. Esmeril montado en base.

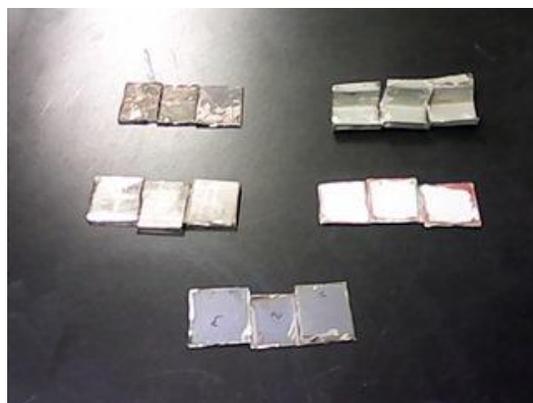


Figura 25. Probetas cortadas y organizadas para aplicar un recubrimiento.

## PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Como se mencionó anteriormente las piezas se sometieron a un tratamiento de limpieza mecánico utilizando desbaste abrasivo mediante lijas comerciales de agua. Posteriormente las muestras se secaron con aire caliente. Dependiendo de la rugosidad deseada se detenía el desbaste en lija **220**, **600** o bien acabado **espejo** obtenido con la alúmina. El motivo de probar con diferentes rugosidades se debe al hecho que en la teoría revisada [18] el galvanizado se ha hecho en metales con acabado espejo mientras que los mejores resultados obtenidos para recubrimientos sintetizados por la ruta sol-gel se obtuvieron con grado de rugosidad 220 [19]. Se incorporó el grado 600 para tener un valor intermedio de comparación.



Figura 26. Pulidora semiautomática Struers modelo DAP-V.

## GALVANIZADO EN FRÍO

Para este proceso se utilizaron 5 compuestos galvanizantes, los cuales se mencionan en la tabla de abajo con su respectivo porcentaje de zinc.

Galvanizador Primario	% de zinc	Nomenclatura usada
Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frío	95	<b>PR</b>
Rust-Oleum® compuesto galvanizante brillante	80	<b>R80</b>
Rust-Oleum® compuesto galvanizante en frío	93	<b>R93</b>
Sprayon® WL-740	92	<b>WL</b>
Loctite® Cold Galvanized Compound	92	<b>LP</b>

Tabla 1. Productos galvanizantes, su porcentaje y nomenclatura.

Para el proceso de galvanizado en frío se recubrieron las muestras con 5 productos distintos de los cuales 3 eran del mismo proveedor y la diferencia básica entre ellos era el porcentaje de Zinc en la composición química. Cuatro de estos productos están en presentación de aerosoles enlatados (Imagen 27) mientras que el quinto producto se depositó por spray con pistola y compresora ya que su presentación fue en forma de pasta sólida (Imagen 28).

Una vez que la probeta quedó lijada, desengrasada y secada se procedió a aplicar los productos mencionados en la tabla anterior colocando la probeta sobre una tabla para darle un ángulo de inclinación de aproximadamente 45 grados aplicando una capa fina de recubrimiento. Durante este procedimiento se encontró con la limitante de que, al ser una aplicación manual y por medio de una boquilla en la cual no se podía controlar la salida del producto, las placas se colocaron sobre una madera con cierta inclinación (45°) y posteriormente se procedió a recubrir, la capa depositada no era perfectamente homogénea (Imagen 30).



Figura 27. Productos utilizados para galvanizar en aerosol con alto contenido en zinc.



Figura 28. Producto a base de zinc para aplicación con compresora y pistola.



Figura 29. Ejemplo de producto y las muestras a cierto ángulo de inclinación y se recubren



Figura 30. Las probetas se colocan a cierto ángulo a recubrir

## CARACTERIZACIÓN

### MEDICIÓN DE ESPESORES

Referente a la medición de espesores se hizo mediante un medidor de espesores de la marca Elcometer modelo 354 el cual funciona a base de ultrasonidos.

A la probeta se le hacen 9 mediciones en toda su superficie y se hace un promedio de las mismas.



Figura 31. Equipo de medición con calibrador.



Figura 32. Ejemplo de medición.



## SOL-GEL

Una vez seleccionados los mejores recubrimientos primarios se procedió a recubrirlos mediante la técnica de sol-gel por el método de spin-coating (el procedimiento para obtener sol-gel se explica en el siguiente capítulo). En las figuras 34 y 35 muestran preparación y deposición del producto Posteriormente se hizo un tratamiento térmico durante 90 minutos a 110 °C (imagen 36)



Figura 34. Preparación del sol-gel.



Figura 35. Deposición del sol gel por spin-coating



Figura 36. Descripción gráfica del proceso de curado del Sol-gel.

## ENSAYO DE PULL-OFF

Esta prueba permitió medir el esfuerzo que se ejerce entre el recubrimiento y el sustrato, con el fin de caracterizar el esfuerzo de adhesión de cada primario.

Para realizar esta prueba se deben preparar las probetas y los *dollies* (imagen 37). Los *dollies* deben lijarse para que estén lisos y con superficie uniforme; una vez listos se procedió a preparar el adhesivo el cual consistió en una resina epóxica la cual unida al dolly y a la probeta, se dejó secar por 24 horas.

Por último se ejerció una fuerza vertical por medio del instrumento estandarizado (imagen 38), el cual midió el esfuerzo de adhesión al desprenderse la probeta (imagen 39).



Figura 37. Probeta montada.



Figura 38. Equipo de pull-off.



Figura 39. Muestra después de la prueba.

## MICROSCOPIA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

Por último se procedió a evaluar las propiedades superficiales de los primarios mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido tomando imágenes de la microestructura a 500x, 2500x y 5000x. Posteriormente se hizo el análisis químico de las mismas por medio de la sonda EDS del equipo Hitachi SU1510 trabajando a un voltaje de aceleración de 20Kv con un rango de 92 a 101  $\mu$ A.



Figura 40. Equipo de trabajo Hitachi SU1510.

## CÁMARA DE NIEBLA SALINA

Esta prueba se realizó conforme a la norma ASTM B117 y en este caso solamente fue de carácter cualitativo.



Figura 41. Interior de la cámara salina.



Figura 42. Muestras montadas.

# **Capítulo III**

## **Análisis y Resultados.**

Los resultados promedio obtenidos son en la prueba de chispa se muestran a continuación:

Muestra B1	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.019	0.0433	0.1621	0.0192	0.0067	0.0202
Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	
	0.0374	0.015	0.0333	0.0036	0.0124	0.0003
Ti	V	Pb	Fe			
	0.0442	0	0.0057	99.6		

Muestra X1	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.0604	0.034	0.3355	0.009	0.008	0.0055
Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	
	0.0342	0.0144	0.066	0.0091	0.0118	0
Ti	V	Pb	Fe			
	0.0023	0	0.0056	99.4		

Muestra C1	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.0335	0.02	0.1422	0.0155	0.0073	0.0096
Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	
	0.0341	0.0206	0.0342	0.0032	0.0149	0.0011
Ti	V	Pb	Fe			
	0.0026	0	0.0058	99.7		

Muestra A1	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.0066	0.0273	0.102	0.0198	0.0079	0.0159
	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb
	0.0339	0.0139	0.0406	0.003	0.0126	0.0008
	Ti	V	Pb	Fe		
0.042	0	0.0057	99.7			

Muestra E1	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.1318	0.1236	0.844	0.0072	0.0029	0.0762
	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb
	0.0495	0.0761	0.0431	0.0073	0.1949	0
	Ti	V	Pb	Fe		
0.0039	0	0.0052	98.4			

Tabla 2. Resultados de la prueba de chispa

Dónde:

Nomenclatura de la prueba de chispa	
Muestra	Origen de la muestra
A1	Parte interna de la puerta (I)
B1	Parte externa de la puerta (E)
C1	Barra de contención de la puerta(-)
E1	Solera (S)
X1	Pieza de refacción (C)

Tabla 3. Nomenclatura utilizada en el trabajo, en la columna de "Muestra" se encuentra la nomenclatura de la prueba de chispa mientras que en la columna de "origen de la muestra" en paréntesis está la nomenclatura utilizada en la prueba.

## **SOL-GEL**

Los recubrimientos primarios (tabla 1) se recubrieron con un primario híbrido base sílice que consistió de una parte orgánica e inorgánica siendo de Glycydoxypropyltrimethoxysilano (GPTMS) y tetra-n-propoxizirconium (TPOZ). Para más detalles de la preparación del sol-gel consultar el trabajo publicado por Covelo et. Al [20] Estos primarios se depositaron por la técnica de spin-coating y posteriormente se hizo un tratamiento térmico. Una vez que se obtuvieron resultados de estas pruebas se observó que el sol-gel no recubrió en su totalidad por lo que se procedió a aplicar una segunda capa lo que hizo que el tratamiento térmico variara de dos horas y media a 3 horas con 15 minutos y después del análisis que se detalla posteriormente debido a que aún no se recubría en su totalidad el primario con el sol-gel, se decidió depositar una tercera capa.

## **ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)**

En la parte del desarrollo experimental se realizaron 300 mediciones de EIS, las cuales se hicieron a 5 probetas con 3 distintos tipos de desbaste (para cada una de las 5), dando así 15 celdas que se trabajaron por 144 horas tomando medidas cada 48, este proceso se repitió para cada primario.

Las probetas, que se analizaron por intervalos de 0, 48, 96 y 144 horas arrojaron como datos las impedancias  $Z'$  y  $Z''$  a distintos rangos de frecuencias desde 10,000 hasta 0.1 [Hz] donde, para su análisis se procedió a comparar las muestras por medio de diagramas de Bode del módulo de impedancias a 0 y 144 horas para observar su comportamiento al inicio y final del experimento.

A continuación se hará un breve análisis del comportamiento de cada producto y por último se compararán los mejores resultados de cada grupo pero esta vez más a fondo utilizando como herramienta también el resultado del ángulo de fase junto con los diagramas de Nyquist, con lo que se tomaron 3 de estos mejores primarios para realizarles las pruebas mecánicas y la deposición de sol gel.

**LP (Loctite® Cold Galvanized Compound)**

Los resultados de EIS de este sistema se presentan de la Figura 43 a la Figura 47. Los resultados se muestran en par, donde una gráfica corresponde al tiempo de inmersión (0 h) mientras que la segunda gráfica corresponde a 144 h de ensayo. Cada par de gráficas representa el mismo producto (LP) aplicado en diferentes aceros (distintas partes automotrices).

Hay que precisar que el valor de la resistencia del recubrimiento justamente se lee a altas frecuencias mientras que el valor total de resistencia del sistema registra a bajas frecuencias como se indica en las siguientes figuras y los mejores resultados se consideraran a partir del mayor módulo de impedancia.

LP-

a)

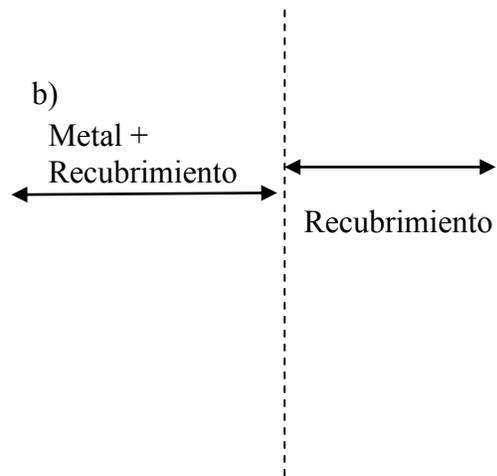


Figura 43. Loctite® Cold Galvanized Compound aplicado a la barra de contención a a) 0 horas y b) 144 horas.

LPC

a)

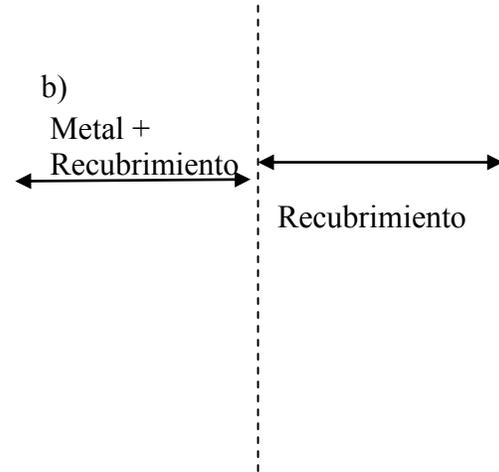


Figura 44. Loctite® Cold Galvanized Compound aplicado a la pieza de refacción (salpicadera) a a) 0 horas y b) 144 horas.

LPE

a)

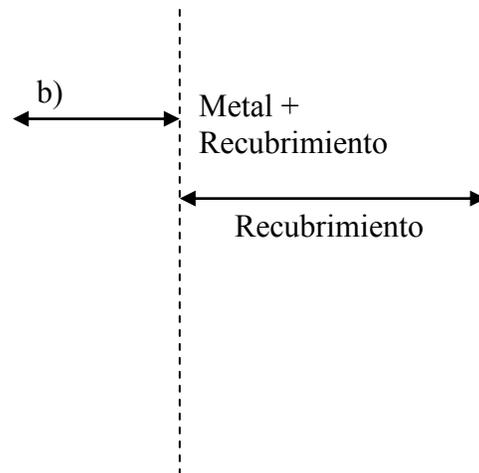


Figura 45. Loctite® Cold Galvanized Compound aplicado a la parte externa de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

LPI

a)

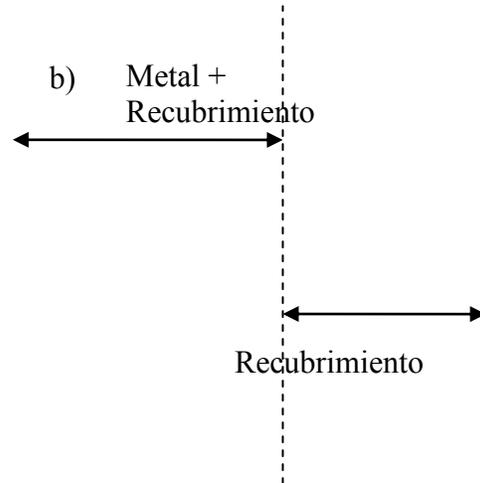


Figura 46. Loctite® Cold Galvanized Compound aplicado a la parte interna de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

LPS

a)

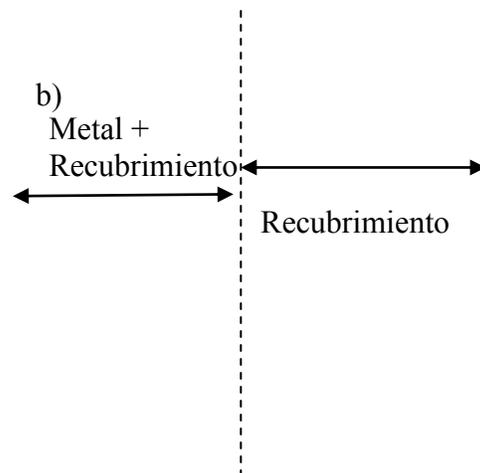


Figura 47. Loctite® Cold Galvanized Compound aplicado a la solera a a) 0 horas y b) 144 horas.

Se observa en términos generales que los mejores resultados de EIS se obtuvieron con el acabado de lija 600. La pieza de refacción (parte interna de la puerta, Fig. 46) tuvo un comportamiento estable comparado con los otros sistemas, sobre todo y dando mejores resultados de la prueba que con los obtenidos por las demás partes. Los recubrimientos con acabado espejo fueron los que presentaron el comportamiento más pobre para la mayoría de los casos a 144h de inmersión. Por lo tanto, la parte interna de la puerta (Fig. 46) y la pieza de la salpicadera (Fig. 44) obtuvieron los mejores resultados de resistencia.

El valor obtenido de resistencia para el sistema **LPI-600** a 144 h de ensayo fue alrededor de  $10,583 \text{ ohm-cm}^2$  siendo el valor más alto obtenido en las pruebas a altas frecuencias ( $\approx 10$  a  $100 \text{ Hz}$ ) y de  $\approx 94,500 \text{ ohm-cm}^2$  para bajas frecuencias ( $0.1 \text{ Hz}$ ).

Las partes automotrices con menores valores de impedancia fueron la parte externa de la puerta (Fig. 45) y la solera (Fig. 47) desde un inicio del ensayo.

**PR (Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio)**

Los resultados de EIS de este sistema se presentan de la Figura 48 a la Figura 52. Los resultados se muestran en par, donde una gráfica corresponde al tiempo de inmersión (0 h) mientras que la segunda gráfica corresponde a 144 h de ensayo. Cada par de gráficas representa el mismo producto (PR) aplicado en diferentes aceros (distintas partes automotrices).

Hay que precisar que el valor de la resistencia del recubrimiento justamente se lee a altas frecuencias mientras que el valor total de resistencia del sistema registra a bajas frecuencias como se indica en las siguientes figuras y los mejores resultados se consideran a partir del mayor módulo de impedancia.

PR-

a)

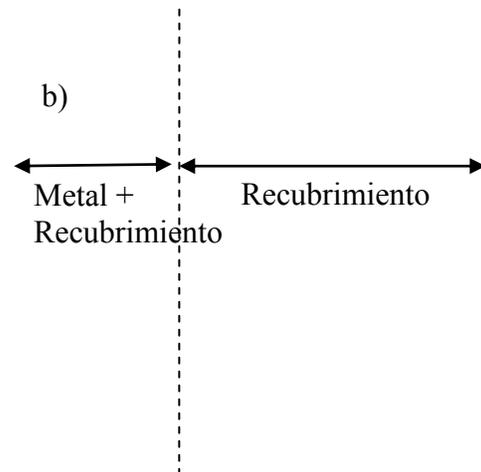


Figura 48. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la barra de contención a a) 0 horas y b) 144 horas.

PRC

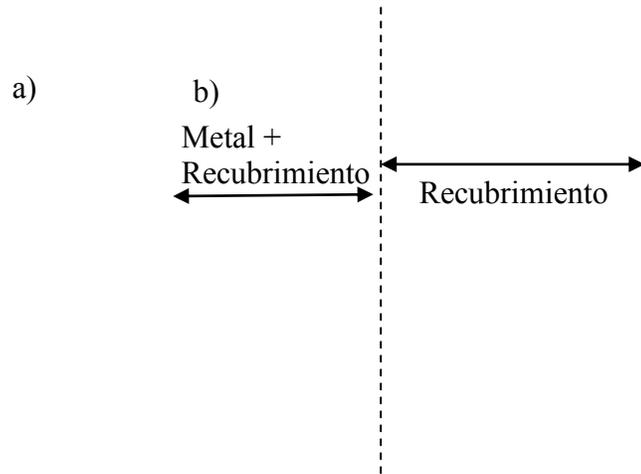


Figura 49. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la pieza de refacción (salpicadera) a a) 0 horas y b) 144 horas.

PRE

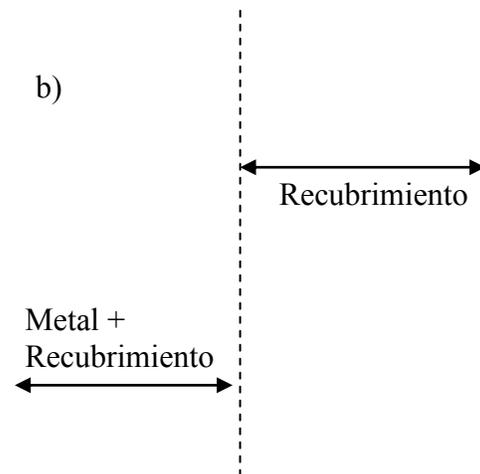


Figura 50. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la parte externa de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

PRI

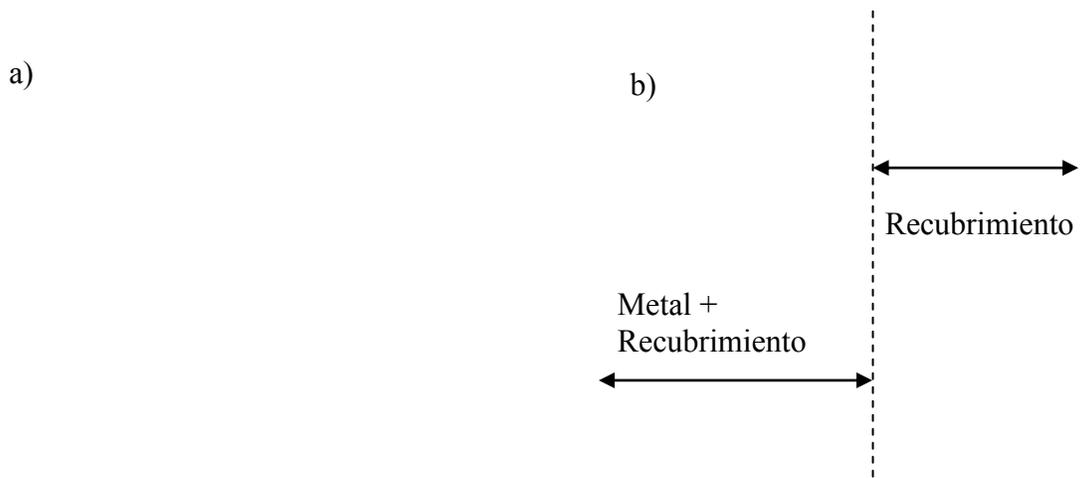


Figura 51. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la parte interna de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

PRS

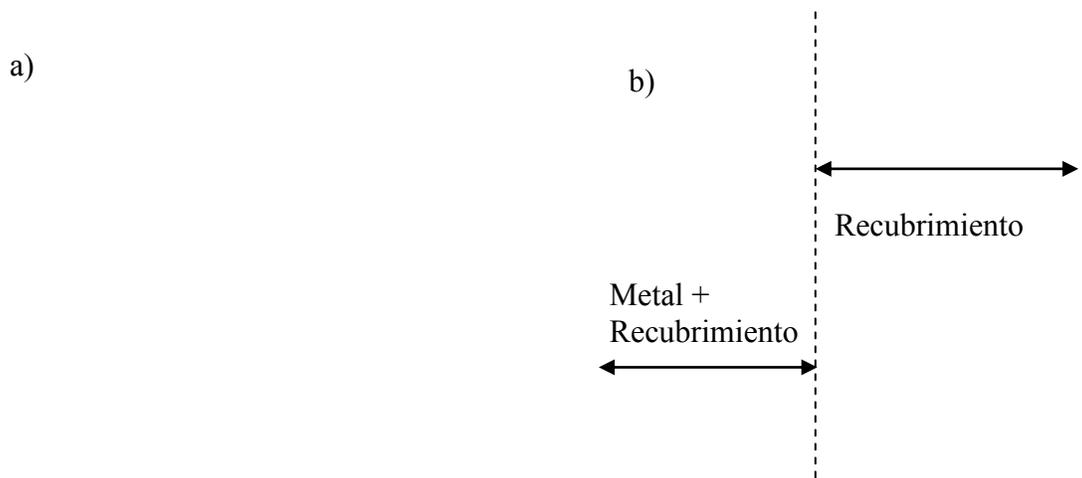


Figura 52. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la solera a a) 0 horas y b) 144 horas.

Los resultados anteriores muestran que a pesar de que la parte de solera (Fig. 52) con acabado de lija 220 tuvo los mayores valores de resistencias, estos valores están muy por debajo de los obtenidos con el producto LP (Fig. 41 y Fig. 44).

Este producto fue el que aportó la mejor protección de sistema a las 0 horas de inmersión; sin embargo, después de la exposición al medio salino por 144 horas perdió sus características de protección tanto a altas como bajas frecuencias, lo que indica que este producto genera o muchos defectos superficiales o una pobre adherencia al sustrato metálico.

El acabado del papel de carburo de silicio que dio los mejores resultados fue el número **220** siendo a su vez la solera (Fig. 52) la que obtuvo mayor protección a bajas frecuencias pero con valores muy bajos en general.

**R80 (Rust-Oleum® compuesto galvanizante brillante)**

Los resultados de EIS de este sistema se presentan de la Figura 53 a la Figura 57. Los resultados se muestran en par, donde una gráfica corresponde al tiempo de inmersión (0 h) mientras que la segunda gráfica corresponde a 144 h de ensayo. Cada par de gráficas representa el mismo producto (R80) aplicado en diferentes aceros (distintas partes automotrices).

Hay que precisar que el valor de la resistencia del recubrimiento justamente se lee a altas frecuencias mientras que el valor total de resistencia del sistema registra a bajas frecuencias como se indica en las siguientes figuras y los mejores resultados se consideran a partir del mayor módulo de impedancia.

R80-

a)

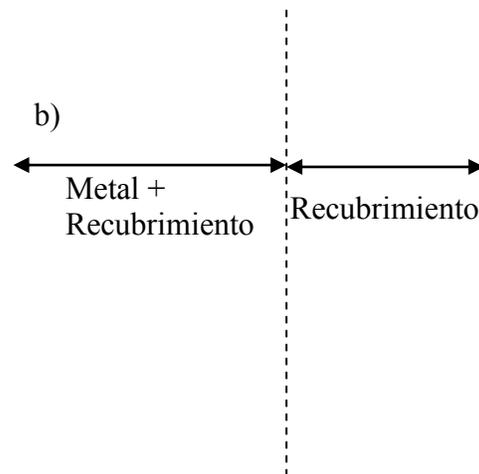


Figura 53. Rust-Oleum® compuesto acabado brillante para galvanizar aplicado a la barra de contención a a) 0 horas y b) 144 horas.

R80C

a)

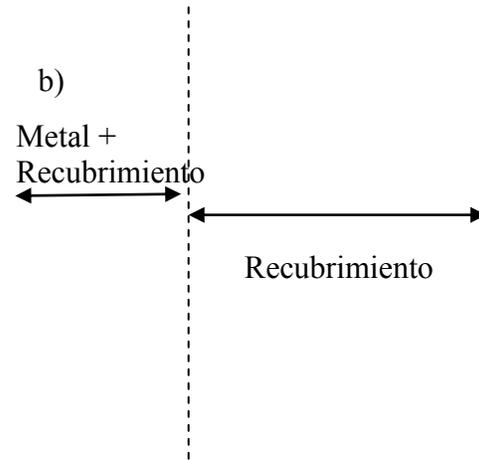


Figura 54. Rust-Oleum® compuesto acabado brillante para galvanizar aplicado a la pieza de refacción (salpicadera) a a) 0 horas y b) 144 horas.

R80E

a)

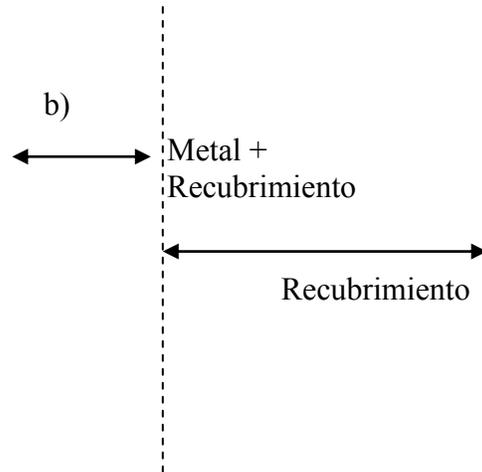


Figura 55. Rust-Oleum® compuesto acabado brillante para galvanizar aplicado a la parte externa de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

R80I

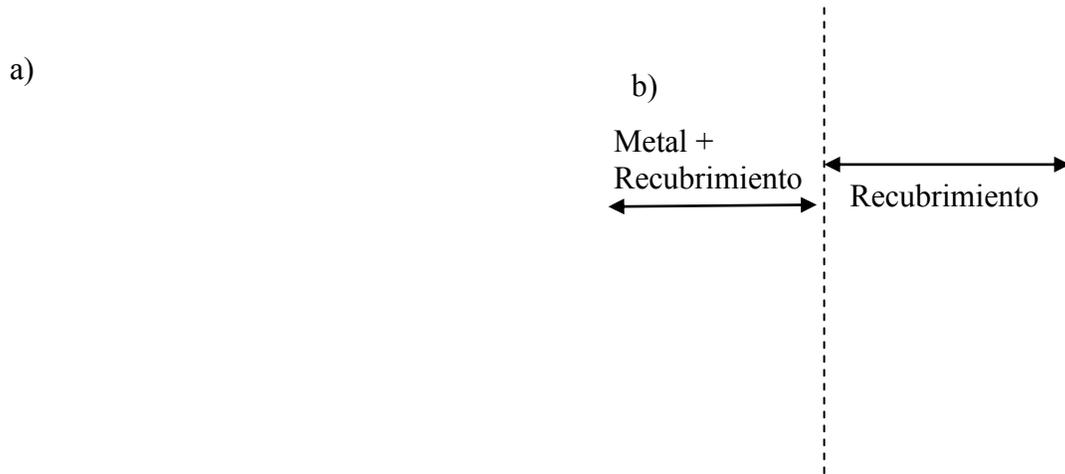


Figura 56. Rust-Oleum® compuesto acabado brillante para galvanizar aplicado a la parte interna de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

R80S

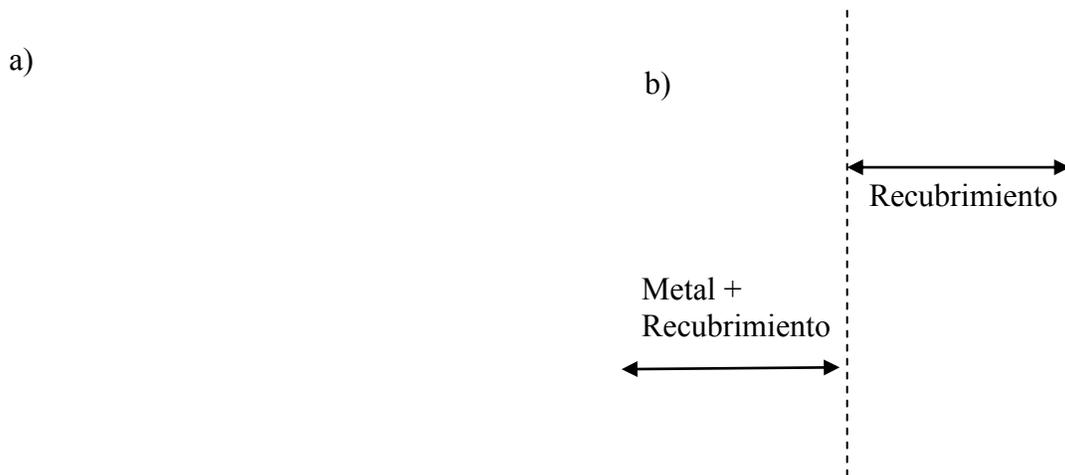


Figura 57. Rust-Oleum® compuesto acabado brillante para galvanizar aplicado a solera a a) 0 horas y b) 144 horas.

Este producto obtuvo propiedades protectoras similares a las del producto anterior tanto en altas como en bajas frecuencias a 144 horas. En algunos casos se incrementaron ligeramente los valores de resistencia como en el caso de la parte externa de la puerta (Fig. 55); sin embargo, estos valores de resistencias no representan un aumento significativo debido a que éstos son muy bajos comparados con el producto LP. De igual forma que en el caso anterior, los valores más altos de resistencias se obtuvieron con el acabado 220 en altas frecuencias y 600 en bajas frecuencias.

Por otro lado, las partes automotrices que dieron los resultados más bajos de resistencia corresponden a la barra de contención (Fig. 53) y a la parte interna de la puerta (Fig. 56). Estas partes automotrices obtuvieron valores promedio de recubrimiento en torno a  $300 \text{ ohm-cm}^2$ , lo que representa una condición de pobre protección. Los demás sistemas presentan características de protección intermedia.

**R93 (Rust-Oleum® compuesto galvanizante en frio)**

Los resultados de EIS de este sistema se presentan de la Figura 58 a la Figura 62. Los resultados se muestran en par, donde una gráfica corresponde al tiempo de inmersión (0 h) mientras que la segunda gráfica corresponde a 144 h de ensayo. Cada par de gráficas representa el mismo producto (PR) aplicado en diferentes aceros (distintas partes automotrices).

Hay que precisar que el valor de la resistencia del recubrimiento justamente se lee a altas frecuencias mientras que el valor total de resistencia del sistema registra a bajas frecuencias como se indica en las siguientes figuras y los mejores resultados se consideran a partir del mayor módulo de impedancia.

R93-

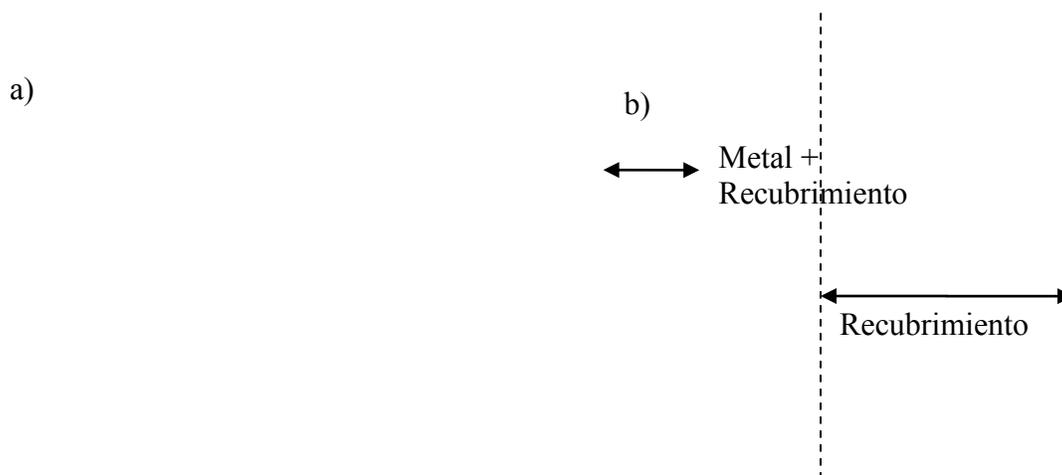


Figura 58. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la barra de contención a a) 0 horas y b) 144 horas.

R93C

a)

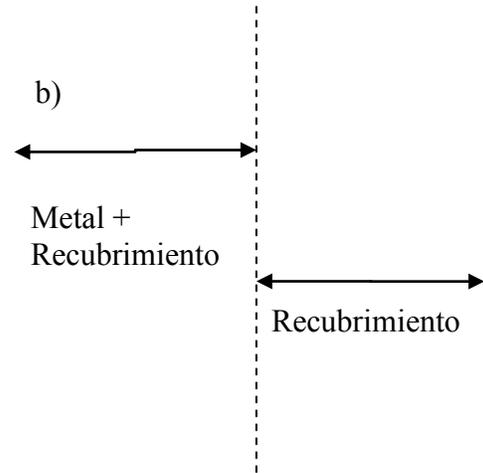


Figura 59. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la pieza de refacción (salpicadera) a a) 0 horas y b) 144 horas.

R93E

b)

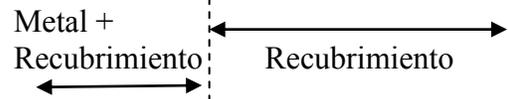


Figura 60. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frio aplicado a la parte externa de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

R93I

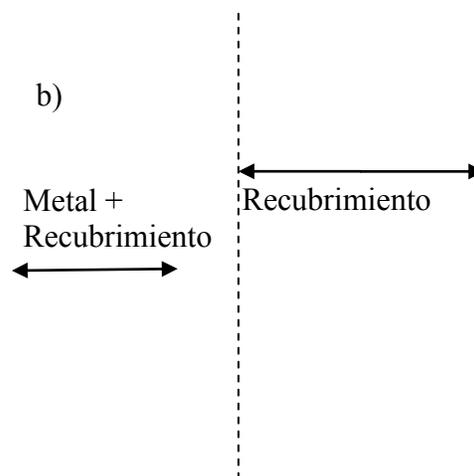


Figura 61. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frío aplicado a la parte interna de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

R93S

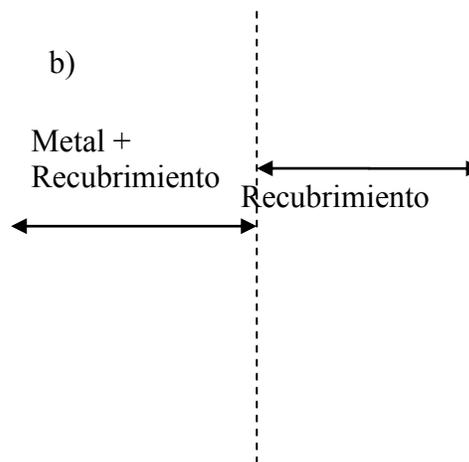


Figura 62. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frío aplicado a solera a a) 0 horas y b) 144 horas.

Este producto presenta un comportamiento estable, sin embargo los valores tanto a altas frecuencias como a bajas frecuencias son los valores de impedancias más bajos de todos los recubrimientos. En términos generales, las mejores propiedades se obtienen con el acabado superficial de la lija 1000 y la pieza que trabajo que dio mejores resultados corresponde a la parte externa de la puerta.

Al observar los gráficos anteriores, se puede corroborar que ningún sistema es mejor que otro ya que las resistencias bajas obtenidas a lo largo de todo el espectro no sobrepasan a altas frecuencias (100 a 10 Hz) un valor de  $300 \text{ ohm-cm}^2$ , que como se ha apuntado, corresponde al primario. Para el caso de las bajas frecuencias, los valores finales de impedancia están en torno a  $1000 \text{ ohm-cm}^2$ , lo que representa un valor final de impedancia muy bajo.

En resumen, este producto, R93, no tiene buenas propiedades de protección a la corrosión.

## WL (Sprayon® WL-740)

Los resultados de EIS de este sistema se presentan de la Figura 63 a la Figura 67. Los resultados se muestran en par, donde una gráfica corresponde al tiempo de inmersión (0 h) mientras que la segunda gráfica corresponde a 144 h de ensayo. Cada par de gráficas representa el mismo producto (PR) aplicado en diferentes aceros (distintas partes automotrices).

Hay que precisar que el valor de la resistencia del recubrimiento justamente se lee a altas frecuencias mientras que el valor total de resistencia del sistema registra a bajas frecuencias como se indica en las siguientes figuras y los mejores resultados se consideran a partir del mayor módulo de impedancia.

WL-

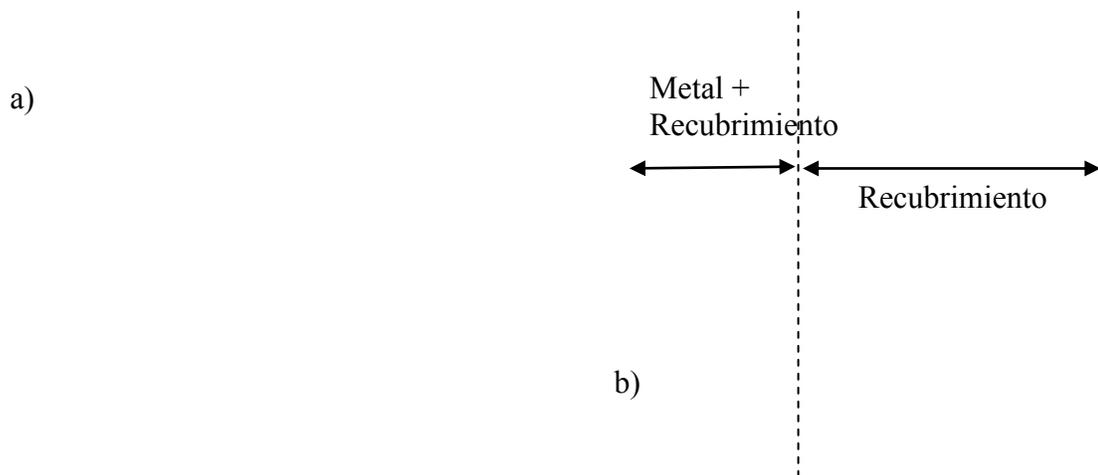
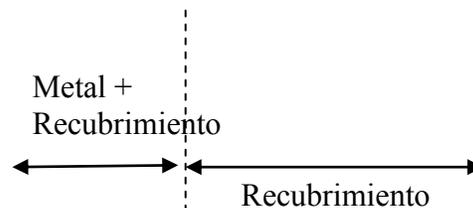


Figura 63. Sprayon® WL-740 aplicado a la barra de contención a a) 0 horas y b) 144 horas.

WLC

a)

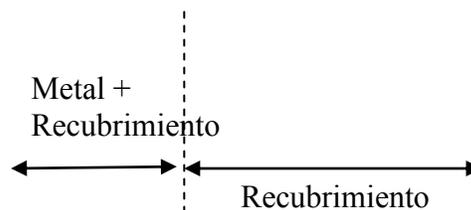


b)

Figura 64. Sprayon® WL-740 aplicado a la pieza de refacción (salpicadera) a a) 0 horas y b) 144 horas.

WLE

a)

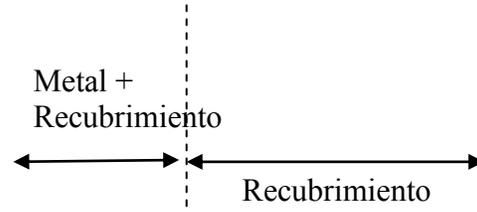


b)

Figura 65. Sprayon® WL-740 aplicado a la parte externa de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

WLI

a)

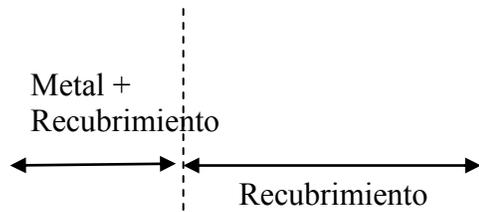


b)

Figura 66. Sprayon® WL-740 aplicado a la parte interna de la puerta a a) 0 horas y b) 144 horas.

WLS

a)



b)

Imagen 67. Sprayon® WL-740 aplicado a solera a a) 0 horas y b) 144 horas.

El sistema con las más altas impedancias tanto a altas como a bajas frecuencias, las obtuvo la parte externa de la puerta (Fig. 65) con valores en la resistencia del recubrimiento en torno a  $10,000 \text{ ohm-cm}^2$ , con resistencias finales de baja frecuencia alrededor de  $30,000 \text{ ohm-cm}^2$ . Esta condición la hace la segunda mejor después de la obtenida por el sistema LPI (Fig. 40) a 144 horas de ensayo. Por otro lado, la condición menos resistente corresponde a la parte automotriz de la barra de contención (Fig. 46) con resistencia de recubrimientos alrededor de  $3000 \text{ ohm-cm}^2$ . El acabado superficial con mejores propiedades corresponde a la lija 220 (excepto por la parte interna de la puerta, Fig. 59, que dio resultados altos con lija 1000).

Con las gráficas mostradas para los resultados de este sistema (Fig. 63 – Fig. 67), se puede apreciar que este producto es mucho mejor que los dos anteriores, ya que las resistencias obtenidas a lo largo del ensayo, los módulos de impedancia son más altos en todo momento

## Análisis General

Después del análisis anterior por tipo de producto, se seleccionaron los mejores primarios de cada uno de ellos; los resultados se muestran a continuación:

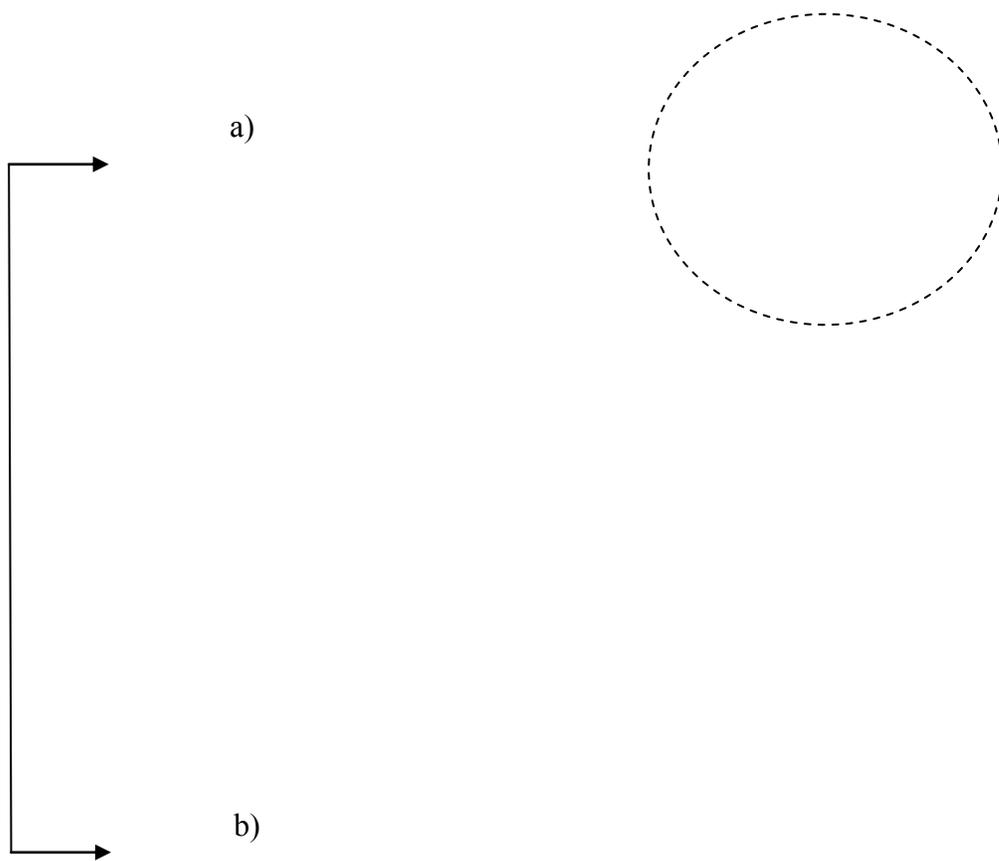


Figura 68. Comparativo con los mejores resultados para cada primario a) gráfico comparativo a 0 horas y b) gráfico comparativo a 144 horas.

Como se observó en las gráficas pasadas, el PRS 220 obtuvo **a 0 horas** un desempeño muy alto y en la siguiente figura se muestra el comparativo con la escala completa:

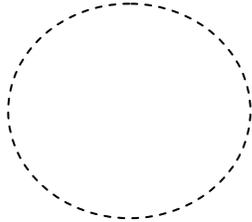


Figura 69. Comparativo con los mejores resultados para cada primario, escala completa de la figura 60 inciso a).

Sin embargo, como se explicó con anterioridad, el comportamiento de estos mismos sistemas a 144 horas cambió mucho, ya que en algunos casos como en el mismo PRS-220, los valores de resistencias fueron muy bajos. Por lo tanto, tomando en cuenta el desempeño tanto a bajas como a altas frecuencias, se seleccionaron solamente 3 productos para hacer un análisis más completo, del mejor, intermedio y peor producto; estos sistemas son:

- a) **LPI 600** (el cual dio los mejores valores tanto en alta como en bajas frecuencias),
- b) **PRS 200** (ya que a las 0 horas mostró la mejor protección pero a 144 horas mostró un rendimiento medio en comparación con los productos analizados) y por último el,
- c) **R93C 200** que dio los resultados más bajos, esto con la finalidad de tener una caracterización promedio de todos los sistemas.

A continuación se muestra un análisis más completo para estos 3 sistemas tanto a 0 como 144hrs

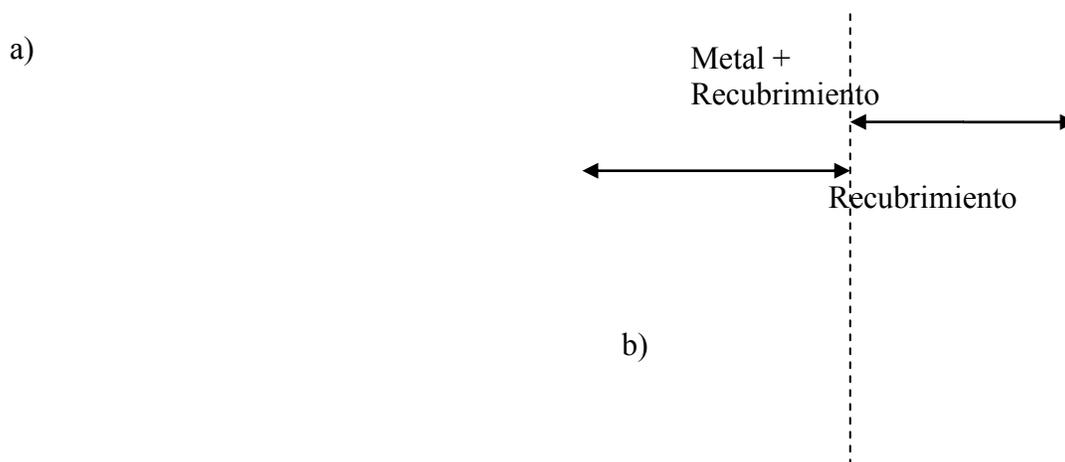


Figura 70. Diagrama de Bode para frecuencias a) 0 horas y b) 144 horas.

a) b)

Figura 71. Diagramas de ángulo de fase a a) 0 horas y a b) 1440 horas.

Como se puede apreciar en los resultados anteriores, está clara la tendencia en el módulo de impedancia de los tres sistemas mostrados, ya que la diferencia de los valores de impedancias es muy grande entre cada uno de ellos. De manera complementaria, se han presentado los diagramas de Bode – ángulo de fase de estos mismos para observar sus características con este parámetro. En términos generales, se puede mencionar que mientras más alto sea el valor del ángulo de fase quiere decir que el sistema es más resistivo incluso tras 144 de exposición al medio de estudio, por el contrario, si los valores tienden a cero grados, entonces, el sistema es menos protector. El ángulo de fase del sistema LPI-600 tiene una campana de Gauss muy bien definida a

altas frecuencias, lo que quiere decir que ese recubrimiento tiene una señal altamente resistiva. Por el contrario, a esas mismas frecuencias el sistema PRS-220 no muestra ningún tipo de señal característico de un recubrimiento protector.

Buscando una mejor protección de la corrosión, los 3 recubrimientos anteriores fueron recubiertos por medio del recubrimiento sol gel. Los diagramas de impedancia y su análisis se muestran a continuación, en este caso, los diagramas de ángulo de fase no muestran una información relevante por lo cual serán omitidos en los siguientes comparativos.

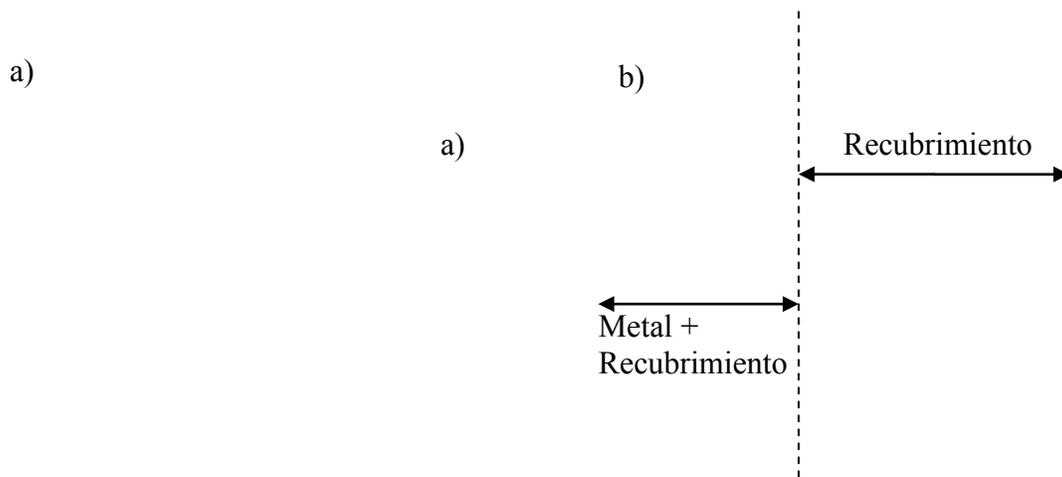


Figura 72. Diagrama de Bode para frecuencias a) 0 horas y b) 144 horas de los sistemas primarios dopados con sol-gel.

En estas últimas imágenes se puede observar que el comportamiento del primario R93C aumentó demasiado a cero horas, tanto que en la curva se llega a presentar una anomalía que probablemente se deba a ruido externo de la medición del dispositivo con el que se realizaron las pruebas. El primario LPI a pesar de tener el comportamiento más bajo a 0 horas demostró ser el más estable con el paso del tiempo manteniendo muy similares los valores a altas frecuencias pasando 144 horas.

En términos generales se puede apreciar que el efecto del recubrimiento sol-gel con una sola capa no fue muy positivo, ya que los valores de resistencia son muy parecidos a los de la Figura 62 que fueron los mismos sistemas sin recubrimiento sol-gel. La explicación de este comportamiento se dará más adelante con los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Diagramas de Bode para el primario con dos capas de sol-gel

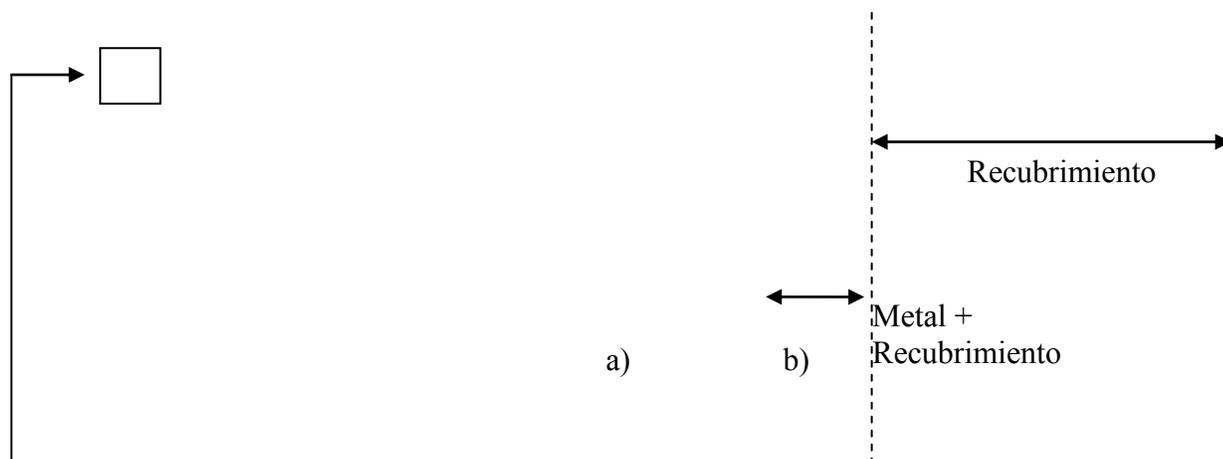


Figura 73. Diagrama de Bode para frecuencias a) 0 horas y b) 144 horas de los sistemas primarios dopados con 2 capas de sol-gel.

Diagramas de Bode para el primario con tres capas de sol-gel:

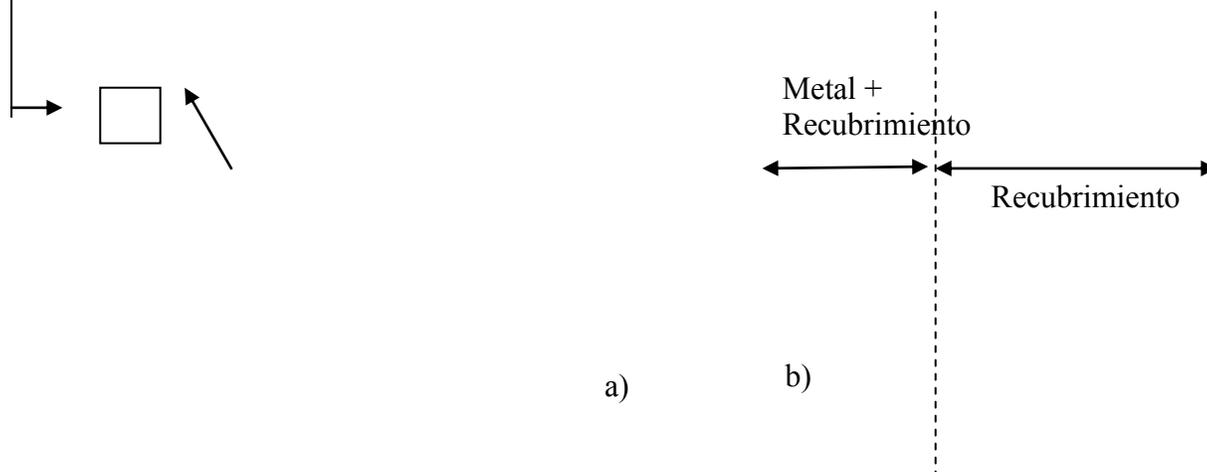


Figura 74. Diagrama de Bode para frecuencias a) 0 horas y b) 144 horas de los sistemas primarios dopados con 3 capas de sol-gel.

Como se puede observar en las gráficas anteriores, la incorporación del sol-gel al producto galvanizado, aumenta considerablemente las resistencias del sistema desde el tiempo cero. Tanto las resistencias a altas como a bajas frecuencias se ven beneficiadas sobre todo con la tercer capa de sol-gel; sin embargo, tras la exposición al medio altamente corrosivo, los recubrimientos sol-gel pierden considerablemente sus propiedades protectoras, ya que los valores de resistencia llegan a ser inclusive más bajos que en el caso de los productos galvanizados (Fig. 62), en donde, usando microscopía se podrá explicar a detalle el porqué de estos comportamientos.

## Circuito equivalente

De acuerdo con estos resultados de EIS, ya sea a 1 hora de inmersión (0 horas en la nomenclatura de las gráficas) o a 144 horas, todos los sistemas muestran dos constantes de tiempo. La primera a altas frecuencias, como ya se ha escrito corresponde a las propiedades dieléctricas del primario, mientras que la segunda constante identificada a bajas frecuencias, representa las reacciones de transferencia en la intercara metal/recubrimiento.

La tabla 4 muestra valores comparativos de resistencias con el fin de establecer el desempeño de cada sistema con primario de Zn. Estas resistencias se obtuvieron del ajuste mediante el circuito equivalente que se muestra en las figuras 12 y 75 que corresponde a un sistema de metal recubierto donde  $R_s$  corresponde a la resistencia del electrolito,  $R_{rec}$  y  $C_{rec}$  es la resistencia y capacitancia del recubrimiento, respectivamente. Las reacciones de la intercara metal/recubrimiento se caracterizan por la resistencia de transferencia de carga,  $R_{corr}$  en paralelo con la capacitancia de doble capa electroquímica,  $C_{dl}$ .

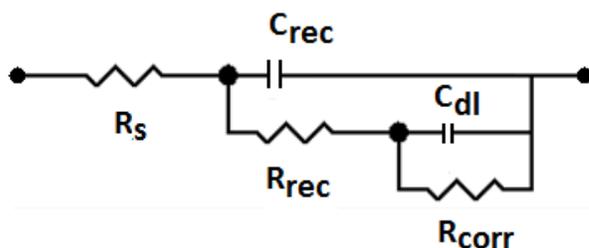


Figura 75. Circuito eléctrico equivalente - metal recubierto.

Sistema	1 hora de Inmersión		144 horas de Inmersión	
	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>
<b>LPI 600</b>	<b>97736</b>	<b>111510</b>	<b>19538</b>	<b>366680</b>
<u>PRS 220</u>	<u>340270</u>	<u>118710</u>	<u>6057</u>	<u>5785</u>
R80E 220	572	8412	2586	72100
R93C 220	148	815.8	224	53183
WLE 220	567	14126	7091	17090

Tabla 4. Datos electroquímicos ajustados con circuito de la Figura 75 de los sistemas recubiertos con los primarios de Zn.

Tal y como se aprecia en los resultados de la tabla 4, los valores de resistencia de recubrimiento fueron muy variables en función del tiempo de inmersión salvo el sistema LP-600 que mostró ser el más resistente a 144h, lo que indica que el efecto barrera de este primario resultó ser más estable con mejores enlaces de adherencia con el sustrato metálico.

De igual forma que en el caso de los primarios, se ajustaron los resultados obtenidos de EIS de los sistemas con sol-gel por medio del mismo circuito eléctrico equivalente de la Figura. 75. El primario sol-gel no es considerado una capa adicional debido a que éste no se deposita sobre el primario metálico, sino que se incorpora y penetra dentro de los resquicios de los primarios como se evidenciará en los resultados de microscopía electrónica de barrido.

El efecto del sol-gel sobre el primario R93 a 1 hora de inmersión resultó positivo, en cambio para los sistemas LP y PR no fue así desde el principio. Para 144 horas de ensayo la situación cambió ligeramente ya que los primarios PR y R93 se vieron positivamente mejorados con la deposición del sol-gel (Tabla5). Estos resultados indican que el primario LP no se benefició con la presencia del sol-gel sobre éste (ver resultados del SEM), mientras PR y R93 presenta la condición más favorable para adherir el primario sol-gel y así aumentar las resistencias del recubrimiento.

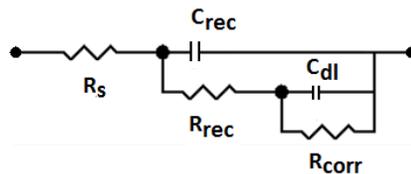


Figura 76. Debido a que el sol gel cuenta como primario la configuración del circuito no cambia solo los valores.

Sistema	1 hora de Inmersión		144 horas de Inmersión	
	$R_{rec}$ Ohm $cm^2$	$R_{corr}$ Ohm $cm^2$	$R_{rec}$ Ohm $cm^2$	$R_{corr}$ Ohm $cm^2$
LPI 600	3551	24153	1475	76769
<u>PRS 220</u>	<u>19780</u>	<u>262610</u>	<u>20631</u>	<u>66795</u>
R93C 220	200	4500	2200	12300

Tabla 5. Datos electroquímicos ajustados del sistema de primario más sol-gel (1 deposición).

A continuación se muestran los resultados del ajuste electroquímico con una segunda capa de sol-gel (tabla 6). Se puede apreciar que se aumentan las propiedades protectoras ya que las

resistencias correspondientes al recubrimiento ( $R_{rec}$ ), aumentan considerablemente respecto al caso de una sola capa.

Sistema	1 hora de Inmersión		144 horas de Inmersión	
	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>
LPI 600	<b>59162</b>	430210	<b>3504</b>	411880
<u>PRS 220</u>	<b><u>25968</u></b>	<u>236460</u>	<b><u>52061</u></b>	<u>831100</u>
R93C 220	<b>102250</b>	32179	<b>3250</b>	330000

Tabla 6. Datos electroquímicos ajustados del sistema de primario (dos deposiciones de sol-gel).

Finalmente, al aplicar una tercera deposición de sol-gel los diferentes sistemas mostraron una considerable mejora en cuanto al recubrimiento; sin embargo, a las 144 horas de ensayo, el comportamiento cayó significativamente lo que quiere decir que este tipo de recubrimiento sol-gel tiene muy poca estabilidad en el tiempo.

Sistema	1 hora de Inmersión		144 horas de Inmersión	
	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>
LPI 600	137720	823180	1740	12000000
<u>PRS 220</u>	<b><u>19739</u></b>	<b><u>328160</u></b>	<b><u>5297</u></b>	<b><u>366360</u></b>
R93C 220	60455	378970	761	7050000

Tabla 7. Datos electroquímicos ajustados del sistema de primario (tres deposiciones de sol-gel).

Con los datos anteriores se observa que efectivamente el sistema PR presentó las resistencias de recubrimiento más altas a 144 horas de ensayo. Si se comparan estos valores de 144 horas con los obtenidos únicamente con el primario metálico (tabla 4), se podrá observar que los valores obtenidos con sol-gel son mucho más altos, lo que indica y demuestra el efecto positivo de la incorporación del sol-gel al incrementar la resistencia de los recubrimientos.

### Pull off

Los resultados obtenidos en esta prueba se presentan a continuación:

	SISTEMA				
	LP	WL	PR	R80	R93
Prueba	[MPa]				
1	2.9	1	5	2	1.5
2	1	1.5	4	1.5	1
3	1	2	3	1	2
4	2	1	4	1.5	1
5	2	1.5	3	1.5	1
<b>Promedio</b>	<b>1.78</b>	<b>1.4</b>	<b>3.8</b>	<b>1.5</b>	<b>1.3</b>

Tabla 8. Medidas de adherencia pull-off.

Como se puede observar, el sistema PR es el que presenta la capa más gruesa de los 5 sistemas lo que nos indica que, el resultado de las impedancias es mayor debido al grosor de la capa de primario.

## ANÁLISIS DE MEDICIÓN DE ESPESORES

Los resultados de la medición de espesores que se presentan en la tabla 9 sólo muestran los promedios totales para cada recubrimiento.

Como se puede observar, los valores fueron muy homogéneos entre ellos salvo el sistema **PR** que mostró un espesor de casi 108 micras, lo que representa para ciertos casos, hasta 3 veces más el espesor obtenido. Sin embargo, aunque este espesor fue muy grueso, su comportamiento electroquímico, estuvo muy por debajo de sistemas como el **LP** o **WL**, lo que se sugiere que este recubrimiento o tuvo más defectos superficiales por los cuales penetró la solución al metal y/o la adherencia fue pobre.

Recubrimiento	Promedio [ $\mu\text{m}$ ]
LP	45.74
WL	37.44
<b>PR</b>	<b>107.74</b>
R80	32.85
R93	25.96

Tabla 9. Espesores promedios.

Posteriormente, al recubrir las muestras galvanizadas que obtuvieron los mejores resultados en las pruebas de impedancia electroquímica con el primario Sol-Gel, se obtuvo que de la primera a la segunda capa el espesor se duplicara. Así mismo, el recubrimiento sol-gel cubrió casi en su totalidad la muestra con la segunda capa (tabla 10).

Muestra	Sol-Gel 1° capa [ $\mu\text{m}$ ]	Sol-Gel 2° capa [ $\mu\text{m}$ ]	Sol-Gel 3° capa [ $\mu\text{m}$ ]
LPI600	34.86	72.11	69
PRS 220	14.025	36.86	45.5
R93C 220	15.76	16.14	24.2

Tabla 10. Espesores para las capas de sol-gel.

## **SEM**

Junto con los resultados de la sección anterior, se hicieron a la par las pruebas de SEM y análisis composicional. Los resultados se muestran a continuación primero del primario de Zn y posteriormente los resultados del recubrimiento dopado con sol gel con sus respectivas segunda y tercera deposición.

Primero se dará un breve explicación de lo que se encontró en la micrografía para posteriormente mostrar las imágenes a 500, 2500 y 5000 aumentos. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos por el análisis de espectro de EDS donde la imagen pequeña es la imagen que de donde se obtuvo el análisis. En algunos casos se analizó el espectro por separado y los resultados se muestran en el anexo. Cabe mencionar que para la tercera capa el formato de presentación de resultados cambia un poco debido a que se usó otro equipo para realizar las pruebas y mediciones.

## LPI600

En las micrografías de la Figura 77, se puede apreciar que el primario LP que resultó ser electroquímicamente la mejor muestra, contrariamente a lo esperado, obtuvo una deposición heterogénea dejando entrever el metal desnudo. En estas imágenes, se aprecia que el primario se depositó en forma de glóbulos de diferente tamaño aglomerados en ciertas zonas de la muestra. De acuerdo con esta morfología se tiene que los espacios abiertos (resquicios) midieron alrededor de 40  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas más pequeñas midieron alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . Como era de esperarse la composición del primario es mayoritariamente zinc, seguido por carbono, oxígeno y hierro.

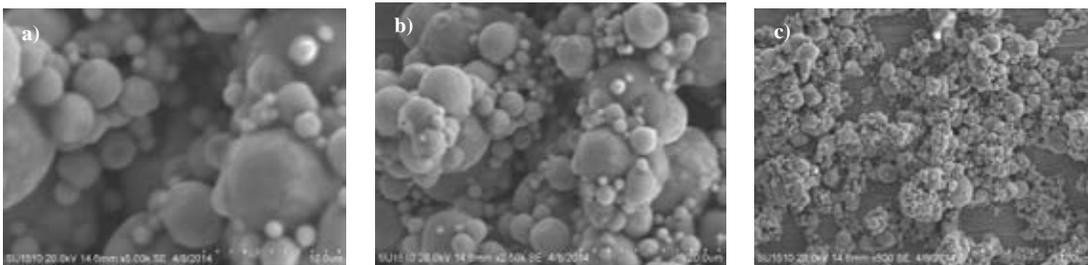


Figura 77. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
<b><u>C</u></b>	<b><u>26.88</u></b>
<b><u>O</u></b>	<b><u>9.23</u></b>
Al	0.36
Si	0.32
<b><u>Fe</u></b>	<b><u>4.48</u></b>
<b><u>Zn</u></b>	<b><u>58.73</u></b>
Total	100

Tabla 11. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

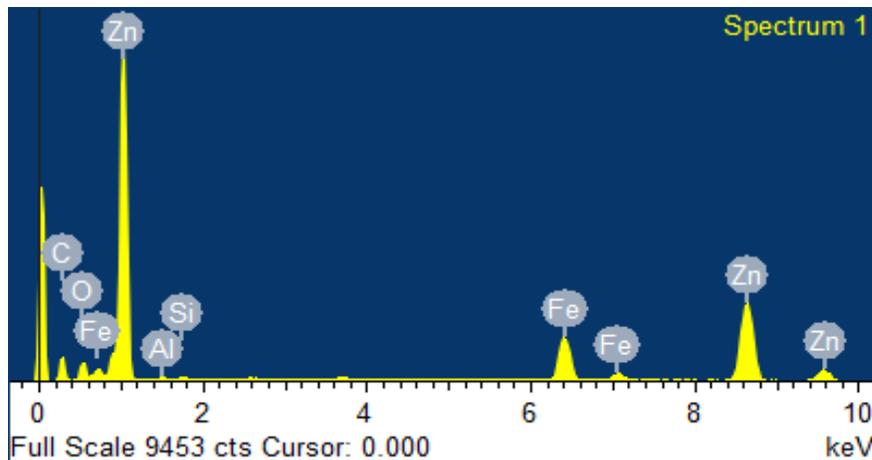


Figura 78. Composición obtenido por EDX del primario LPI.

## LPI 600 Sol-Gel – 1era Capa

Para el caso del primario LPI, se observa que cuando se deposita el primario sol-gel, éste ha rellenado los huecos y ha recubierto el metal desnudo obteniendo un sistema combinado de primario de Zn más sol-gel homogéneo; sin embargo, se aprecia que los aglomerados de la partículas del primario LP sobresalen por encima del sol gel lo que genera que cierta cantidad de material no se haya recubierto por completo. Esta condición es perjudicial porque el electrolito puede absorberse por las orillas del recubrimiento y penetrar hasta el metal, originando con ello fallas prematuras por corrosión por resquicios, lo que pudo probablemente ocurrir en los resultados mostrados en los análisis EIS del Sol-gel. Una mala deposición de recubrimiento es más dañina desde el punto de vista de protección a la corrosión que el sistema sin recubrimiento. La composición obtenida no varía considerablemente respecto al metal desnudo ya que la muestra no está totalmente recubierta.

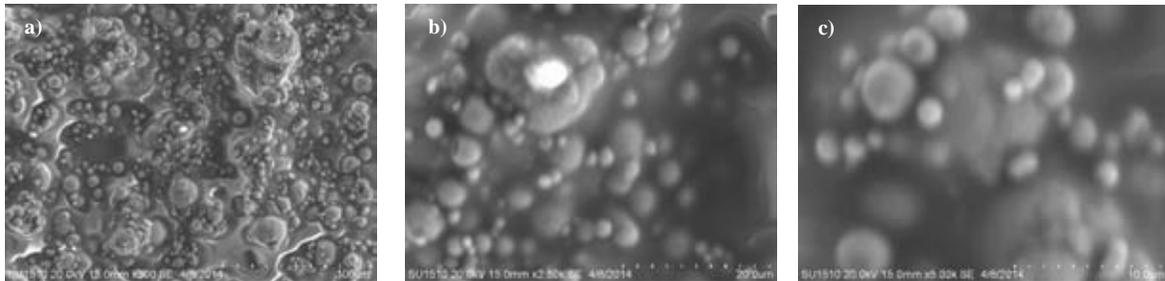


Figura 79. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	24.85
O	11.27
Al	0.54
Si	1.03
Ca	0.25
Zn	62.06
Total	100

Tabla 12. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

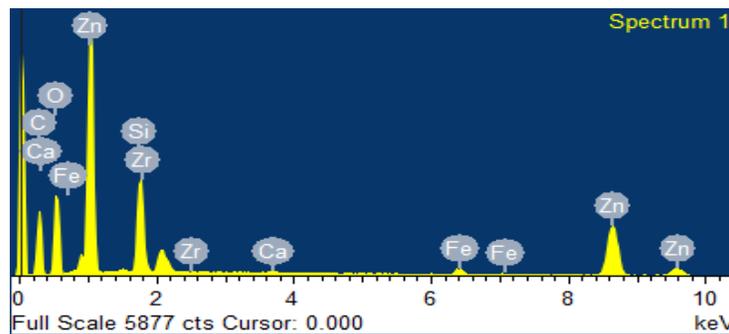


Figura 80 Composición obtenido por EDX del primario LPI más 1 capa de sol-gel.

## LPI 600 Sol-Gel – 2da capa

A los 500 aumentos se pueden observar pequeñas aglomeraciones del primario LPI con un aspecto granular; sin embargo en los posteriores aumentos, 2500 y 5000, se “cargó” el recubrimiento de sol-gel por lo que impidió observar las características con más detalles. Con estos resultados se observa que esta segunda deposición de sol-gel rellenó mejor las cavidades del primario LPI aunque todavía se sigue observando que el sol-gel no ha recubierto por completo la superficie. En cuanto al análisis elemental se puede observar una considerable disminución de porcentaje en peso de Zn entre la primera y segunda capa, lo que corrobora que esta segunda capa he recubierto más homogéneamente al primario LPI.



Figura 81. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	40.28
O	42.4
Al	0.23
Si	4.37
Ca	0.06
Zn	9.99
Zr	2.67
Total	100

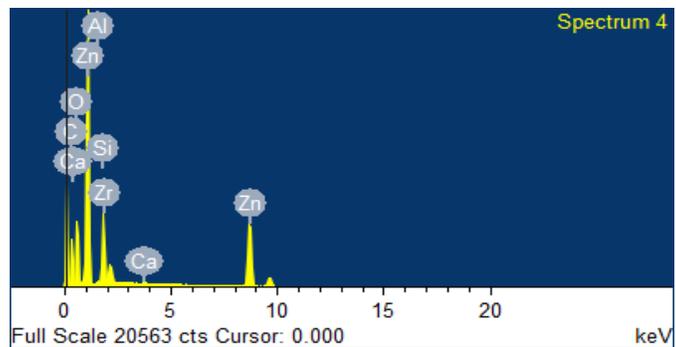


Figura 82. Composición obtenido por EDX del primario LPI más 2 capas de sol-gel.

Tabla 13. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

### LPI 600 Sol-Gel – 3era capa

En este caso de la tercera capa, el recubrimiento sol-gel se representa por la zona más oscura en la que se observa un mejor recubrimiento; sin embargo como se puede observar en la zona de los 2500 aumentos aun deja descubierta la zona donde la granulación del primario LPI es mayor. Es notable que con esta tercera deposición, prácticamente todo el primario LPI ha sido recubierto, lo mismo se puede corroborar con el análisis elemental que el porcentaje de silicio es mucho mayor y que corresponde a la formulación del sol-gel. El contenido de Zr, que también es parte de la composición del sol-gel, se encuentra en mayor cantidad que en el caso anterior.

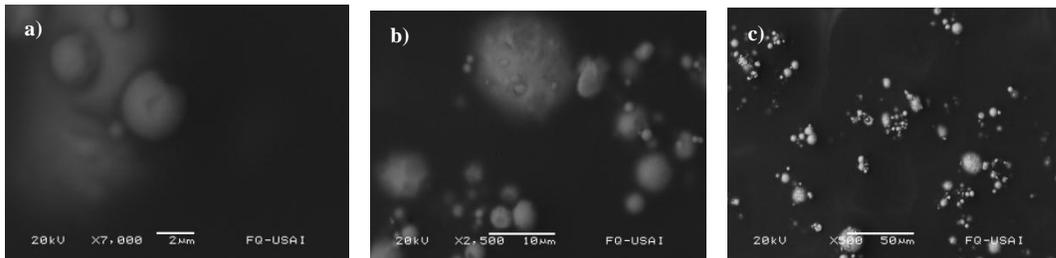


Figura 83. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	62.9
O	15.35
<b>Si</b>	<b>8.87</b>
Zn	6.84
<b>Zr</b>	<b>6.04</b>
Total	100

Tabla 14. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

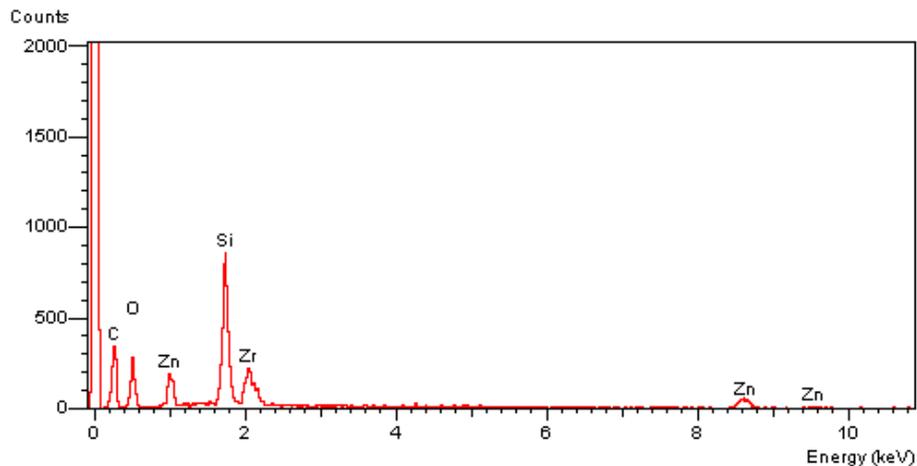


Figura 84. Composición obtenido por EDX del primario LPI más 3 capas de sol-gel.

## PRS200

La morfología del primario PR, que a diferencia del LPI 600, es más homogéneo dejando pocos espacios o resquicios sin recubrir. Además, los tamaños de partícula no sólo son también variados sino que la morfología de ésta llega a ser ovalada o alargada con diámetros del orden de 4  $\mu\text{m}$ . Otra diferencia adicional es que este primario no formó aglomerados con en el caso anterior. Los espacios sin recubrir (porosidad) son aislados y más pequeños que el caso anterior. La composición química de este producto es similar a la del LPI salvo en el contenido de silicio y hierro que si difiere. El contenido de Zn y C es prácticamente el mismo.

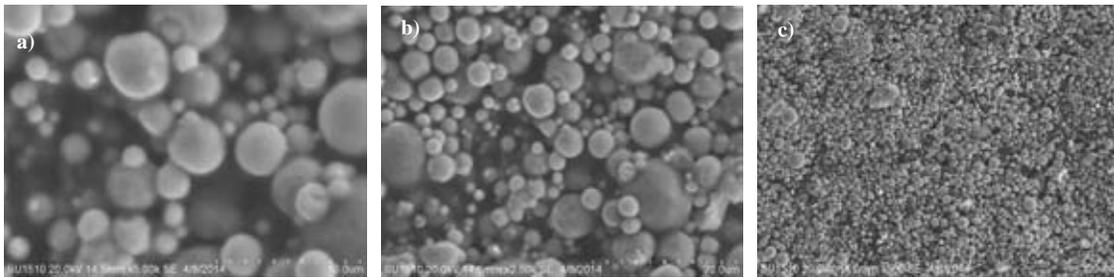


Figura 85. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	27.72
O	12.69
Mg	0.34
Al	0.45
Si	1.82
Ca	0.06
Fe	0.6
Zn	56.32
Total	100

Tabla 15. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

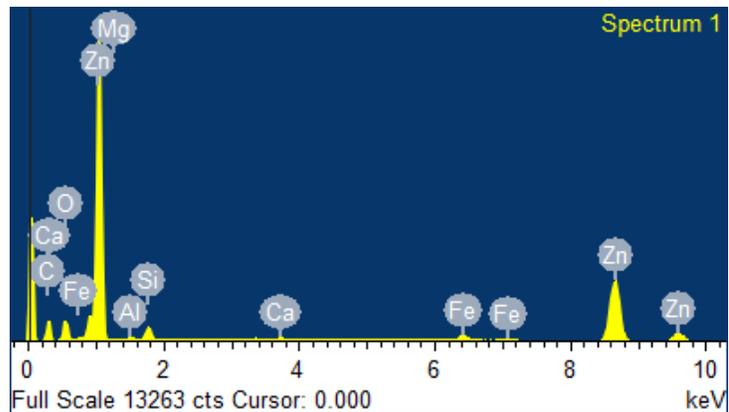


Figura 86. Composición obtenido por EDX del primario PRS.

## PRS 220 – 1era capa Sol-Gel

Los resultados correspondientes al primario PR más sol-gel con una deposición también muestran que ciertas partículas no se recubrieron totalmente; sin embargo, esta condición fue mucho menos marcada que en el caso anterior. Tal y como se aprecia en estas imágenes, el primario sol-gel se distribuyó homogéneamente pero sobre todo se aprecia que penetró en todo los resquicios (porosidad) mostrados por la Figura 87. Esta mayor penetración del sol-gel seguramente será responsable del aumento en las resistencias electroquímicas mostradas en el análisis EIS, ya que se sellan los defectos superficiales generando un sistemas más protector. La composición química revela que el contenido de Si, Zr, C y O se han incrementado notablemente precisamente por la buena penetración del sol-gel.

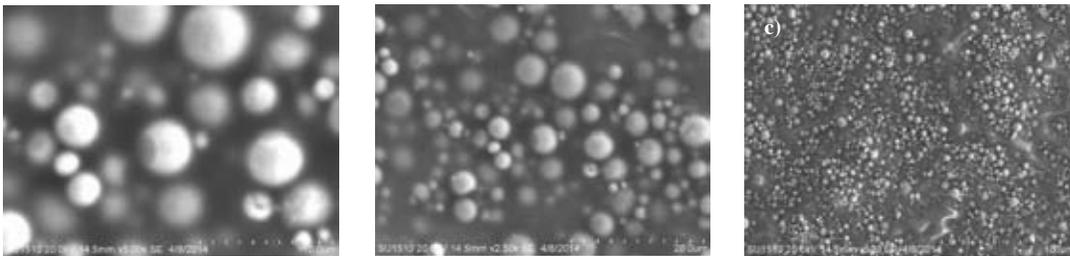


Figura 87. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	34.42
O	26.95
Si	5.4
Fe	0.14
Zn	30.13
Zr	2.96
Total	100

Tabla 16. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

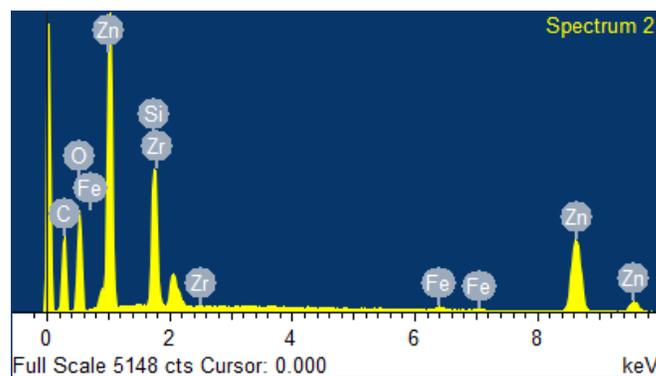


Figura 88. Composición obtenido por EDX del primario PRS más 1 capa de sol-gel.

### PRS220 Sol-Gel 2° capa

Respecto al mismo producto pero con 2 capas de sol-gel, se aprecia que a 500 aumentos la imagen muestra que solo ciertas zonas quedaron totalmente recubiertas por el sol-gel, sin embargo, al observar las micrografías a 2500 y 5000 aumentos se puede observar que la imagen sale saturada, lo que indica la presencia aunque en menor proporción del sol-gel. Todo esto complementado con la tabla de porcentaje en peso, indica que el contenido de zinc apreciado es mínimo por lo que se evidencia una presencia más fuerte del sol-gel. Algo importante por mencionar es que en el análisis elemental el contenido de Fe desaparece con esta segunda capa mientras que el contenido de Zr aumenta considerablemente.

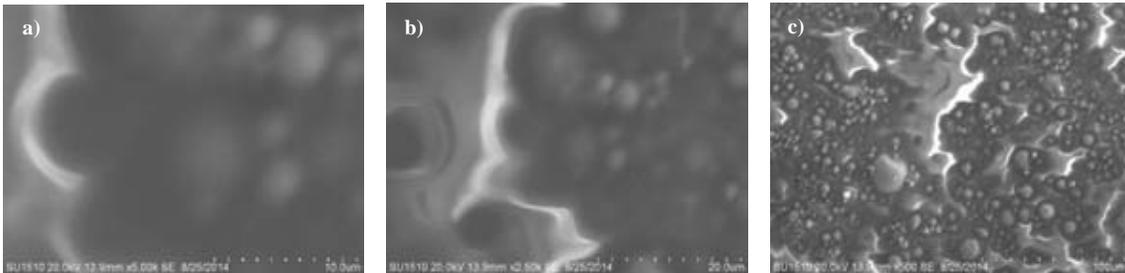


Figura 89. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	40.27
O	44.82
Si	6.11
Zn	4.73
Zr	4.07
Total	100

Tabla 17. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

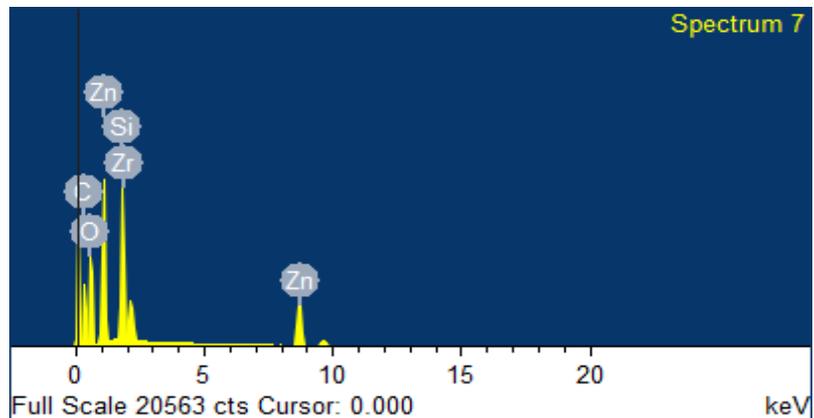


Figura 90. Composición obtenido por EDX del primario PRS más 2 capas de sol-gel.

### PRS220 Sol-Gel 3era deposición

Para esta muestra se observa que prácticamente toda la muestra ha sido recubierta por el sol-gel, por lo que demuestra que la tercera deposición recubre adecuadamente la superficie del primario de Zn. Así mismo del análisis elemental se puede observar que el porcentaje en peso del zinc se redujo en comparación con la muestra tomada con 2 capas de sol-gel. El contenido de Si y el Zr han aumentado considerablemente.

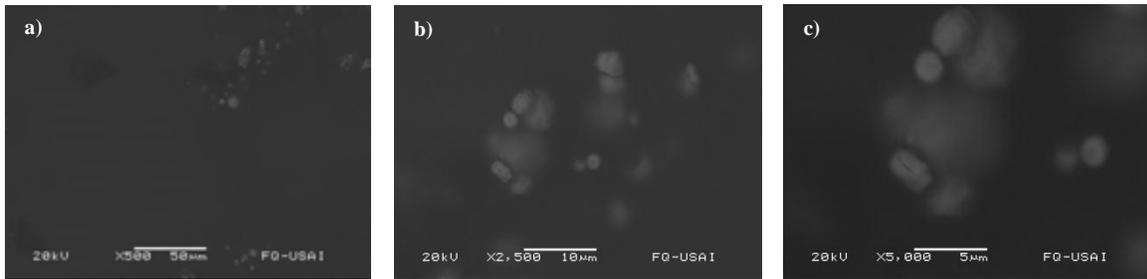


Figura 91. a) 500 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 5000 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	54.66
O	23.04
Si	10.51
Zn	4.08
Zr	7.72
Total	100

Tabla 18. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

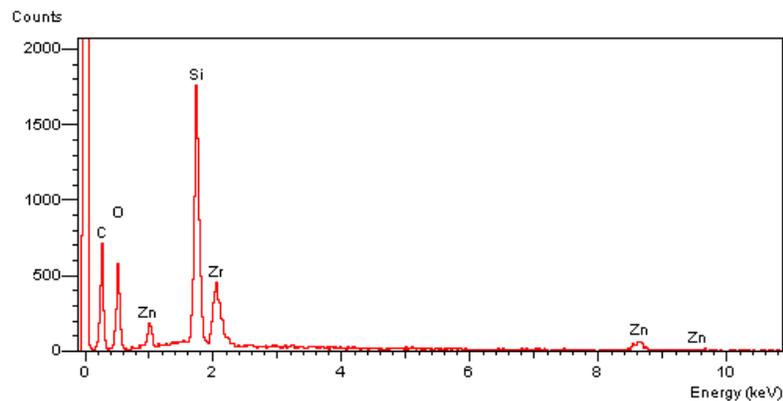


Figura 92. Composición obtenido por EDX del primario PRS más 3 capas de sol-gel.

### R93C 220

Para el caso del primario R93 se aprecia que las partículas formadas son más grandes que en los casos anteriores con geometrías diversas llegando a incluso a presentarse formas con aristas, aunque de forma general se aprecian partículas esféricas sobre toda la superficie. De igual forma que en el caso anterior, no se formaron aglomerados como con el primer caso, por lo que se aprecia que el metal se recubrió en su totalidad con este primario. Los defectos superficiales como porosidad son mucho menores en al utilizar este primario. Respecto a la composición del primario, se observa que el porcentaje de C, O, Si y Zn son parecidos, aunque el porcentaje de este último está ligeramente más elevado en este primario (62.06 % respecto a 56.32% (PRS) y 58.72% (LPI)).

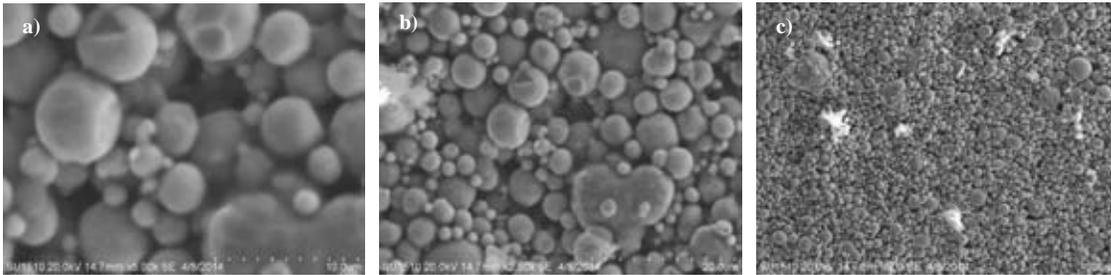


Figura 93. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	24.85
O	11.27
Al	0.54
Si	1.03
Ca	0.25
Zn	62.06
Total	100

Tabla 19. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

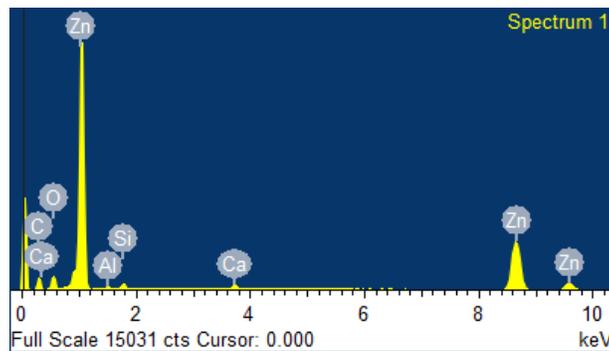


Figura 94. Composición obtenido por EDX del primario R93C

### R93C 200 Sol-Gel – 1era deposición

Respecto a la probeta R93 con una deposición de sol-gel se aprecia que éste se ancló muy poco al primario metálico ya que no se observó una capa bien definida como en los casos anteriores, inclusive, la zona superior derecha pareciera estar libre de este primario sol-gel o en su defecto, el espesor fue tan delgado que se alcanza a percibir el sustrato. En cuanto al análisis elemental se puede observar que el porcentaje en peso del Zn se redujo en un 10% debido a los pocos efectos del recubrimiento por el sol-gel. Así mismo, los porcentajes de Si y Zr son también bajos.

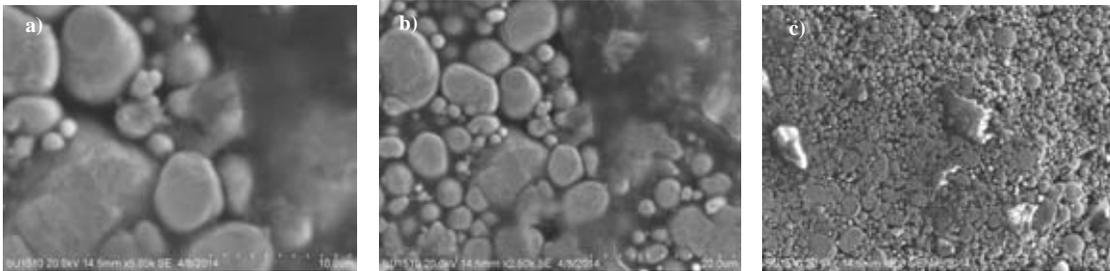


Figura 95. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos.

Elemento	Peso [%]
C	29.02
O	16.75
Al	0.46
Si	2.17
Ca	0.45
Zn	50.23
Zr	0.92
Total	100

Tabla 20. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

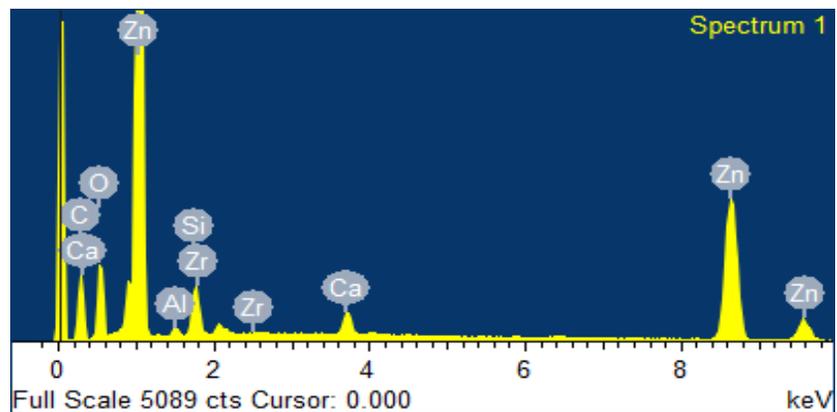


Figura 96. Composición obtenido por EDX del primario R93C más 1 capa de sol-gel.

### R93C 200 Sol-Gel – 2da deposición

En estas micrografías se puede observar la mejora en la incorporación del sol-gel; sin embargo, el recubrimiento aun no es total, ya que se presentan zonas en donde el sol-gel se concentra y no presenta un recubrimiento homogéneo. Por otro lado, hay que remarcar que la disminución del contenido de zinc fue más notoria utilizando este primario que en las condiciones similares con los otros productos. De igual forma, se ha incrementado el contenido del Si, Zr y O provenientes del sol-gel.

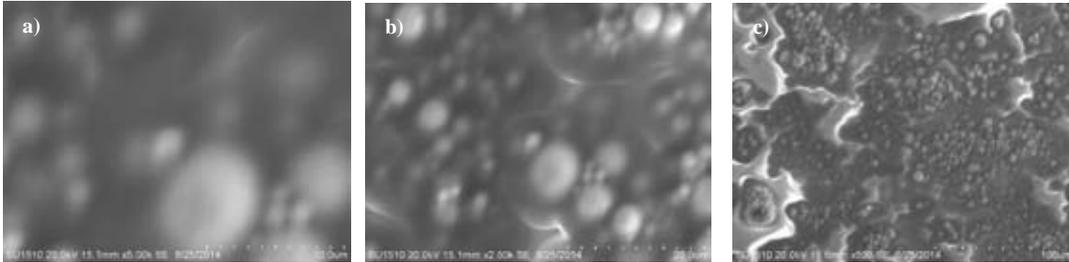


Figura 97. a) 5000 aumentos, b) 2500 aumentos y c) 500 aumentos

Elemento	Peso[%]
C	40.77
O	46.22
Al	0.12
Si	6.24
Fe	0.00
Zn	4.55
Zr	3.98
Total	100

Tabla 21. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

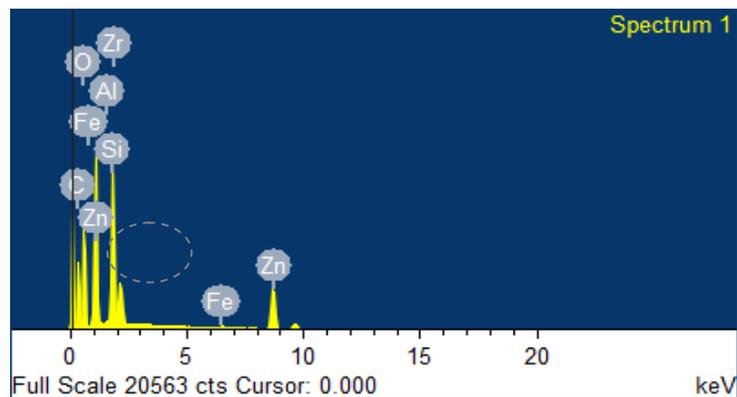


Figura 98. Composición obtenido por EDX del primario R93C más 2 capas de sol-gel.

### R93C 200 Sol-Gel 3º capa

Al observar la micrografía a 50 aumentos se mostró que la imagen totalmente se “cargó” ya que al cambiar de aumentos sucedió lo mismo, por lo que no se pudieron obtener las micrografías correspondientes. Este resultado o ausencia de éste demuestra que toda la muestra está totalmente recubierta por el sol-gel. Esto se corroboró con la poca cantidad de zinc que arrojó el análisis elemental y el alto contenido de C, O, Si y Zr que son los elementos de composición característicos de este tipo de sol-gel. El hecho que el recubrimiento sol-gel se “cargue” se debe al hecho que al no ser un recubrimiento conductor, la transferencia de carga presenta mayor resistencia, por lo que se concentra mucha energía en el área seleccionada para tratar de enfocar y como consecuencia se quema el recubrimiento.

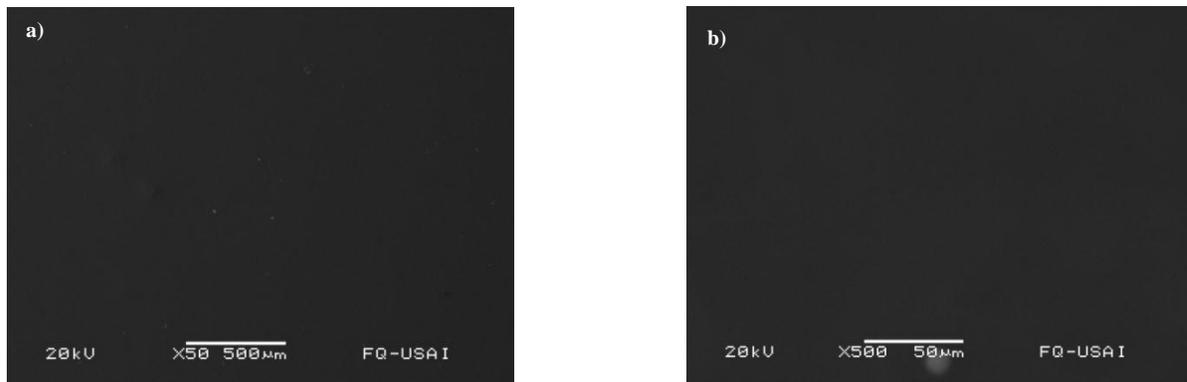


Figura 99. a) 50 aumentos, b) 500 aumentos.

Elemento	Peso[%]
C	50.96
O	26.97
Si	11.45
Zn	1.9
Zr	8.72
Total	100

Tabla 22. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

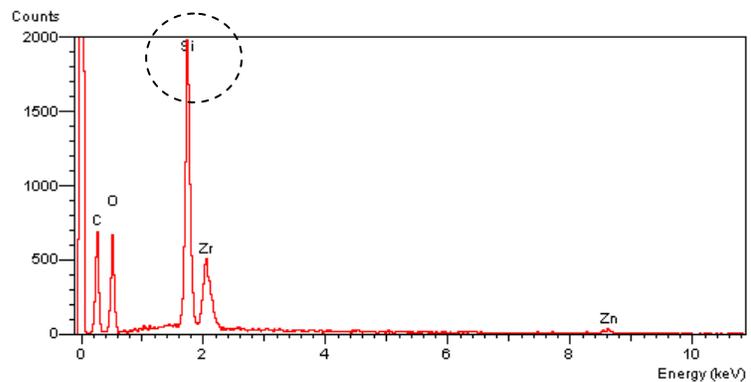


Figura 71. Figura 100. Composición obtenido por EDX del primario R93C más 3 capas de sol-gel.

## Cámara de Niebla Salina

Por último se muestran los resultados obtenidos para 30 días de inmersión en cámara de niebla salina. Las imágenes muestran el avance de la corrosión conforme pasa el tiempo de exposición dentro de la cámara, mostrando que los sistemas R93C se empezaron a deteriorar primero mientras que los sistemas LPI600 duraron más, corroborando consistencia entre todos los resultados. La nomenclatura utilizada para reconocer las piezas será la siguiente:

Nomenclatura	Pieza
a)	PRS220
b)	PRS220 sol-gel
c)	LPI600
d)	LPI600 sol-gel
e)	R93C
f)	R93C sol-gel

Tabla 23. Nomenclatura para las imágenes de cámara de niebla salina.

### 0 Horas:

Esta imagen fue tomada antes de empezar la prueba, las muestras están intactas.



Figura 101. Muestras antes de someterlas al ensayo en la cámara de niebla salina.

### 72 Horas:

En este caso se observan concentraciones de óxido en la periferia de las piezas, sin embargo, las piezas que fueron recubiertas con sol gel (b, d y f) muestran una protección mayor comparadas con las que sólo tienen la capa del primario de Zn. También en las piezas e y f se aprecia una fuerte concentración salina en comparación con las demás muestras, lo que indica que con el paso del tiempo se van acumulando restos de NaCl que se van depositando fuertemente sobre la superficie.

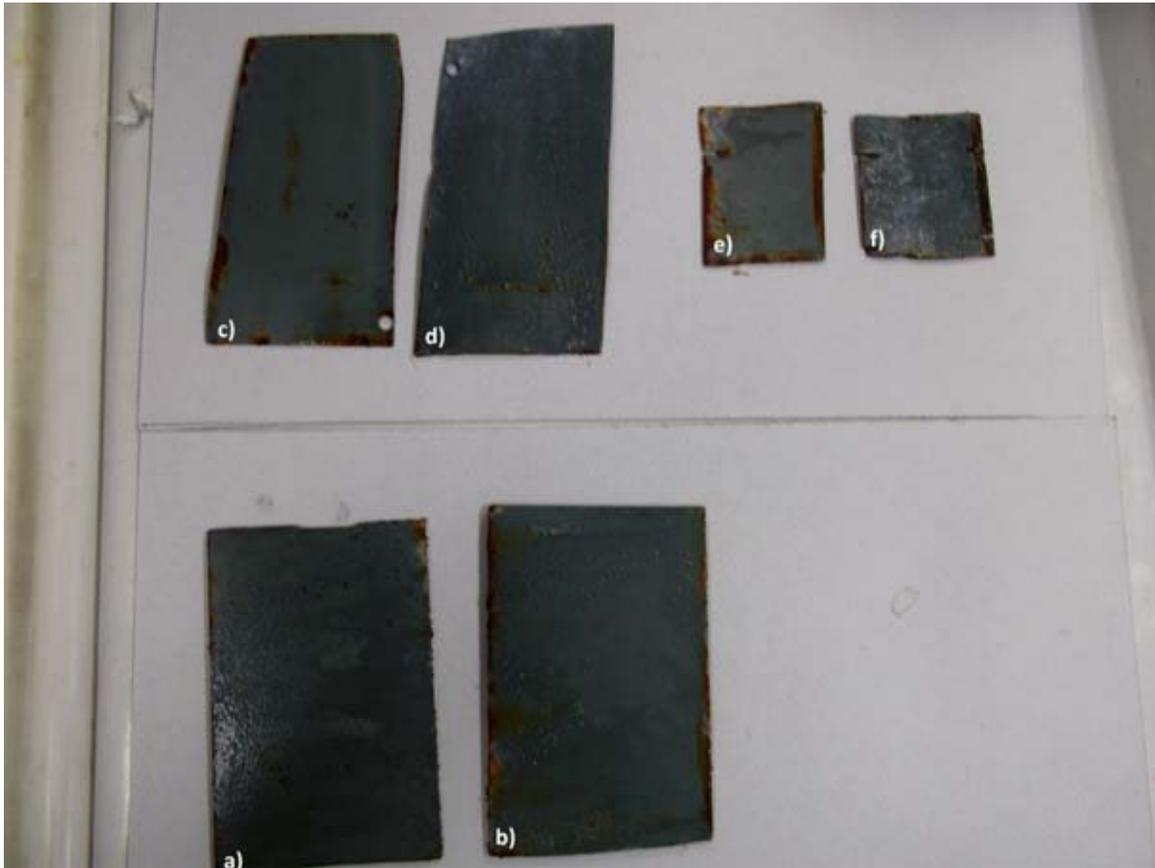


Figura 102. Muestras después de 72 Horas en la cámara salina.

### 360 Horas

Siguiendo con el patrón de las 72 horas, la periferia de las muestras e y f) está totalmente oxidada, por otra parte, la pieza d) presenta un levantamiento y ampollamiento del recubrimiento en la parte inferior de la muestra. Sin embargo, la probeta que mejor resiste es la correspondiente al sistema PRS - 220 sol-gel (muestra b) que a su vez fue la probeta que dio mayores resistencias de recubrimiento con sol-gel (tabla 6). Si se observan los resultados de EIS de la página 61 del sistema con 3 deposiciones a 144 horas, se apreciará que el mejor sistema fue precisamente el PRS-220. Con lo anterior, se corrobora de forma macroscópica que este mismo recubrimiento ha sido el más resistente de todos. Por el contrario, el recubrimiento que presenta mayor daño fue el correspondiente a R93C sol-gel. Si nuevamente se observan los resultados de EIS de la misma página 51, se apreciará que el mismo sistema R93C sol-gel fue el menos protector de todos, por lo que los resultados son consistentes entre sí.

De los sistemas únicos con primario de Zn, el mejor sistema en estos resultados mostró ser el sistema LPI600 (c) y el más bajo, el sistema R93C (e). El primero por haber mostrado básicamente un deterioro en las orillas con pocos puntos de corrosión en el centro de la superficie, en cambio, la muestra (e) presenta un deterioro intenso profundo en la superficie. De forma similar, si se comparan los resultados de EIS (pág., 57) se apreciará que estos mismos dos sistemas se comportaron exactamente igual, es decir, el LPI-600 fue el mejor y el R93C-220 el peor, lo que indica una correlación entre estos ensayos macroscópicos con los realizados con EIS.



Imagen 103. Muestras después de 360 Horas en la cámara salina.

# **CAPÍTULO IV**

## **CONCLUSIONES.**

## CONCLUSIONES

1. El hecho de haber trabajado con distintas partes del coche (Tabla 3) con diferente composición química, dio lugar a que se demostrara que cada parte requiere su propio acabado superficial para garantizar una adecuada resistencia a la corrosión, lo que indica que aunque todas las partes son de acero, al cambiar la composición química, cambian las condiciones de acabado superficial como se observó en el análisis por EIS.
2. Se ha demostrado que las propiedades electroquímicas de diferentes primarios comerciales de base Zinc empleados para protección a la corrosión en el sector automotriz, la mayoría disminuyen en función del tiempo de inmersión en medio salino. Para mejorar las resistencias del primario se ha depositado un recubrimiento base sílice sintetizado por la ruta sol-gel que a su vez funciona también como primario. Se observó que este recubrimiento sol-gel aumenta la resistencia del primario metálico debido a que el sol-gel se incorpora, penetra y se distribuye alrededor de las partículas y resquicios formados durante la deposición del primario metálico. Sin embargo, se observó mediante microscopía electrónica de barrido, que la incorporación del sol-gel no alcanza a recubrir totalmente las partículas del primario metálico, originando con ello la formación de resquicios o hendiduras por las que se facilita la penetración del electrolito y promoviendo un deterioro más rápido con menores resistencias de recubrimiento obtenidas por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, sin embargo después de probar con varias deposiciones de sol gel se alcanzó una notable mejora en la protección del sistema con tres capas.
3. Este trabajo de investigación permite identificar las áreas de oportunidad para mejorar los sistemas de protección con los productos estudiados y así ofrecer una mejor durabilidad al sustrato metálico en medio salino.
4. Por lo anterior, el acabado superficial previo a la deposición del primario se debe tomar en cuenta ya que éste determina la adherencia de la capa protectora a depositar. Se debe seleccionar el primario correcto en relación con el sustrato a proteger. También es necesario obtener un espesor más grueso que recubra todo el primario metálico.
5. Finalmente, es necesario mejorar el sistema de deposición de los primarios metálicos de Zn para evitar la formación de aglomerados con partículas heterogéneas y obtener recubrimientos con una distribución de partícula uniforme.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) M. Hernández, R. Valdez, S. Castañón, A. Barba, A. Covelo. MEMORIAS DEL XX CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM (2014) 866-874.
- (2) N. LeBozec, N. Blandin, D. Thierry. Materials and Corrosion, Volume 59, No. 11 (2008) pp 889-894.
- (3) M. Poelman, I. Recloux, N. Cornil, N. Blandin, L. Deronne, T. LeDisert, M.-G. Olivier. Progress in Organic Coatings, Volume 74 (2012) pp 453-460.
- (4) M. Yekehtaz, C. Klesen, S. Benfer, W. Bleck, W. Fürbeth. Materials and Corrosion, Volume 63, No. 10 (2012) pp. 940-947.
- (5) NACE International. Corrosive cost and preventive strategies in the United States, Publication No. FHWA-RD-01-156
- (6) <http://journalmex.wordpress.com/2013/06/21/corrosion-produce-perdidas-millonarias-al-pib-de-mexico-y-el-mundo/> revisado al 2 de marzo del 2015.
- (7) K. Bewilogua, G. Brauer, A. Dietz, J. Gäbler, G. Goch, B. Karpuschewski, B. Szyszka. Surface technology for automotive engineering. CIRP Annals - Manufacturing Technology 58 (2009) 608–627.
- (8) <http://www.mapfre.com/ccm/content/documentos/cesvimap/ficheros/CFPreparacionSuperficiesEXTRACTO.pdf> revisado al 1 de agosto del 2015.
- (9) C. J. Brinker, A. J. Hurd, P.R.Schunck, G.C. Frye, C. S. Ashley, Journal of Non-crystalline solids 147&148 (1992) 424-436.
- (10) M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanaga, H. Yang, T. Watanabe. Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. Sol-gel Technol, 47 (2008) 203-236.
- (11) Askeland Donald R. and Phulé Pradeep P. "CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES". 4ta Edición. International Thompson Editores S.A. México. 2004.
- (12) Smith William F. "FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES". 3ra. Edición. Mc Graw Hill. España. 2003.  
<http://www.preguntaleasherwin.cl/2012/cuales-son-los-principales-metodos-de-galvanizado-con-zinc/>
- (13) <http://www.preguntaleasherwin.cl/2012/cuales-son-los-principales-metodos-de-galvanizado-con-zinc/> revisado al 1 de agosto del 2015.

- (14) Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Manual EIS IMP UNAM. Mendoza Juan, Durán Rubén, Genescá Joan. Instituto Mexicano del Petróleo en conjunto con Facultad de Química UNAM. México.
- (15) Tesis España Pérez P. María ESTUDIO DE LOS SISTEMA DE PROTECCION DDDE SUPERFICIES METÁLICAS EXPUESTAS A LA INTEMPERIE Tesis. Universidad de Santiago de Compostela.
- (16) Renau Jaime, Faura Magdalena Principios Básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Seccion de Microscopía Electrónica, Centro de Investigación. España.
- (17) ASTM B117 73 Standard Method of SALT SPRAY (FOG) TESTING.
- (18) Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion 2 Electrochemical study of the corrosion behaviour at the edges of electrocoated steel.
- (19) Nagazaki K. (2012) SINTESIS Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL APLICADOS EN ALEACIONES FERROSAS Tesis de licenciatura Universidad Nacional Autónoma de México.
- (20) A. Covelo, A. Barba, E. Bucio, A. Tejeda, M. Hernandez. Surface Interface Analysis (2014). Doi: 10.1002/sia.5476

# **ANEXO I**

## **Composición química de los primarios**

En esta sección del trabajo se mostrarán los resultados para la composición obtenido por SEM/EDX en donde se seleccionó la parte de la micrografía correspondiente al primario y se realizó su estudio

### LPI 600

En la imagen se puede apreciar que los aglomerados sobresalen de manera heterogénea dejando partes de metal desnudo en donde se pueden generar posibles fallas prematuras por corrosión por resquicios así mismo como se había mencionado este primario presenta Fe en su composición.

Elemento	Peso%
C	29.99
O	8.33
Al	0.24
Si	0.33
Fe	0.39
Zn	60.73
Total	100.00

Tabla 24. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

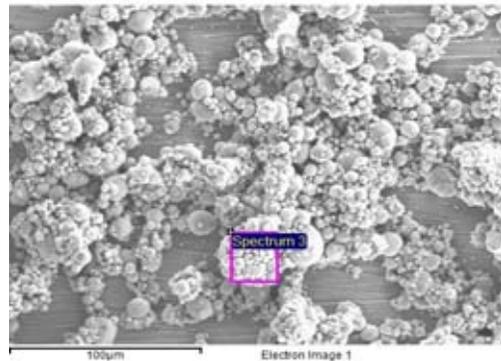


Figura 104. Micrografía de donde se hizo el análisis elemental.

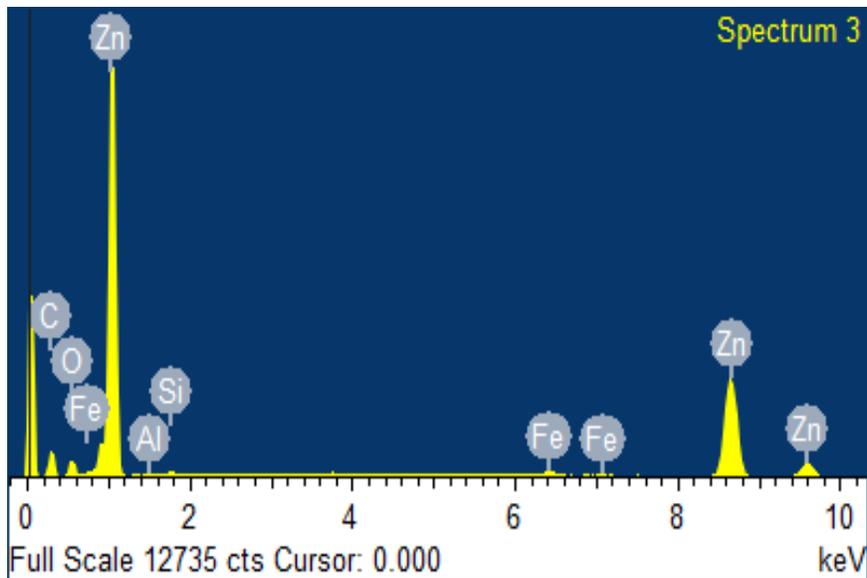


Figura 105. Composición obtenido por SEM/EDX

## RS200

Este recubrimiento muestra aglomerados más pequeños y una estructura más uniforme, sin embargo este recubrimiento también presenta metal desnudo, además como se observó en el análisis presenta un alto contenido de silicio.

Elemento	Total [%]
C	11.53
O	7.52
Si	0.64
Fe	0.28
Zn	80.03
Total	100.00

Tabla 25. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

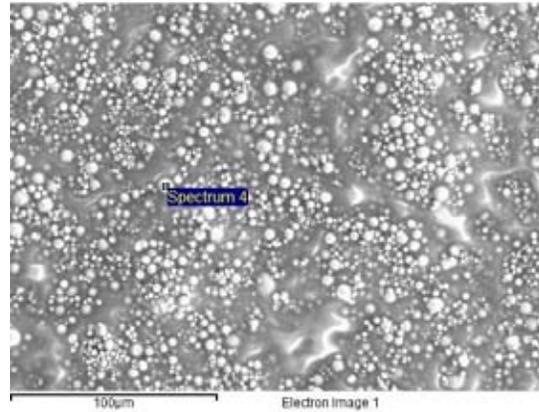


Figura 106. Micrografía de donde se hizo el análisis elemental.

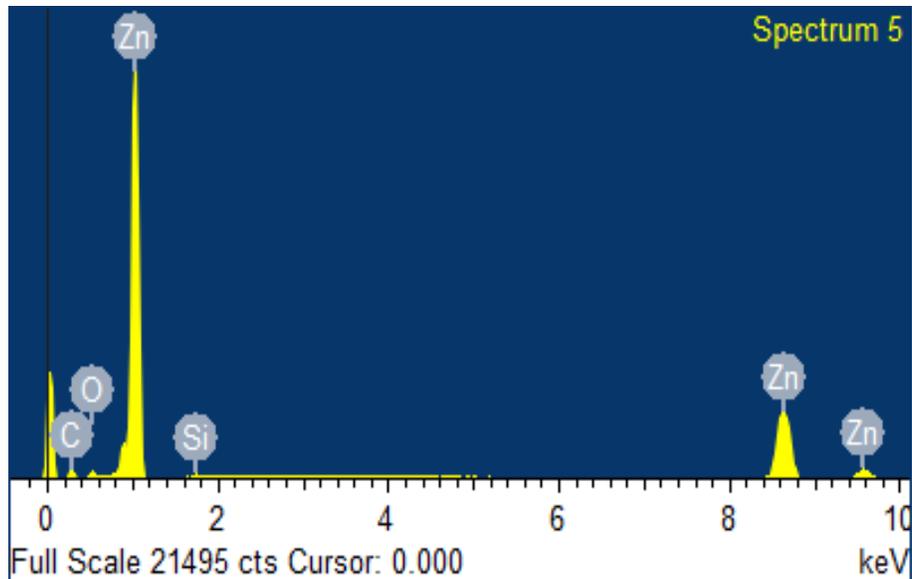


Figura 107. Composición obtenido por SEM/EDX

## R93 200

Por último este recubrimiento presenta aglomerados heterogéneos con tendencias ovaladas y mostró también contenido de silicio aunque menor que el primario anterior, por otra parte, se puede observar que el recubrimiento sobre el metal presenta cierta homogeneidad.

Elemento	Peso%
C	18.22
O	4.64
Si	0.52
Zn	76.62
Total	100.00

Tabla 26. Porcentaje en peso de los elementos obtenidos por el EDS

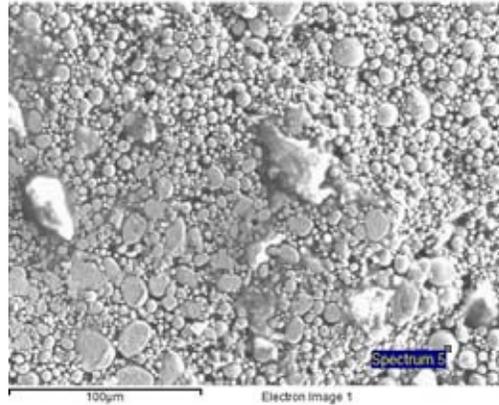


Figura 108. Micrografía de donde se hizo el análisis elemental.

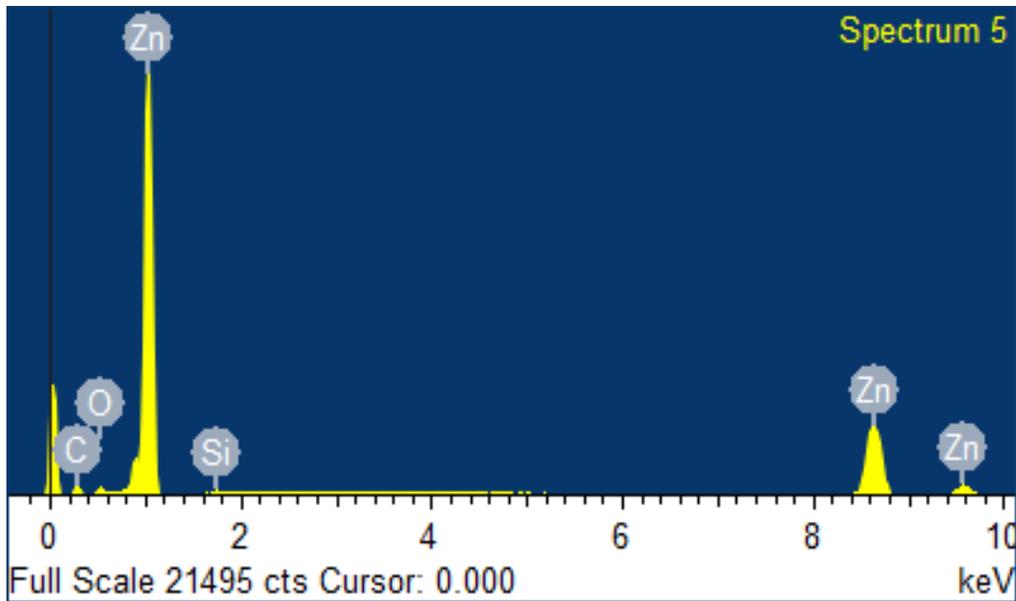


Figura 109. Composición obtenido por SEM/EDX

**ANEXO II**  
**ARTÍCULO SOMIM**

## CARACTERIZACIÓN Y DESARROLLO DE PRIMARIOS ANTICORROSIVOS PARA EL SECTOR AUTOMOTRIZ

Miguel. A. Hernández, Raúl. G. Valdez, Salvador A. Castañón Lagunes, Arturo Barba  
Pingarrón, Alba Covelo Villar

Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), Facultad de Ingeniería,  
Universidad Nacional Autónoma de México.

Av. Universidad 3000. Col. Universidad Nacional Autónoma de México, C.U.,  
C.P. 04510, Del. Coyoacan, Mexico, D.F.

[mahdz2010@comunidad.unam.mx](mailto:mahdz2010@comunidad.unam.mx), [raulgvaldez@hotmail.com](mailto:raulgvaldez@hotmail.com), [sacl4@hotmail.com](mailto:sacl4@hotmail.com), [arbapin5@gmail.com](mailto:arbapin5@gmail.com),  
[acovelov@gmail.com](mailto:acovelov@gmail.com)

### RESUMEN.

*La durabilidad de los materiales metálicos empleados en la industria automotriz es uno de los grandes retos tecnológicos. El empleo de primarios anticorrosivos eficaces y duraderos para evitar el proceso de corrosión está en constante desarrollo. Estos productos consisten en sistemas órgano-metálicos complejos capaces de aguantar condiciones agresivas mecánicas y químicas. Por ello, el objetivo del trabajo es estudiar las propiedades protectoras de diferentes primarios anticorrosivos aplicados en acero al carbono automotriz, con la finalidad de proponer alternativas que alarguen la durabilidad de los materiales ferrosos. Para tal fin, se estudió un acero al carbono automotriz recubierto con distintos productos comerciales base zinc. A los sistemas obtenidos se les caracterizó mecánica, microscópica y electroquímicamente mediante ensayos de adherencia (Pull off test), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), respectivamente.*

### ABSTRACT.

The durability of metallic materials used in automotive industry represents a major challenge in materials technology. Anticorrosive primers are in continuous development in order to slow down the corrosion process. These products consisted of organic-inorganic compounds that provide good mechanical and chemical properties. For this reason the aim of this paper

is to study the protective properties of different commercial anticorrosive primers applied to automotive carbon steel substrate which permit to propose an effective way to protect the metal. Therefore, automotive carbon steel substrate was coated with commercial zinc primers. Different characterization techniques were used: pull off test for adhesion properties, scanning electron microscopy for morphological features and electrochemical impedance technique for corrosion properties.

### INTRODUCCIÓN

Las pérdidas económicas debido al proceso de corrosión en los materiales empleados en el sector automotriz conllevan a desarrollos efectivos y duraderos de sistemas de protección [1]. Estos sistemas de protección se basan en pinturas multicapas de varias decenas de micrómetros de espesor que le confieren al sistema buenas propiedades mecánicas y químicas. Sin embargo, para que el sistema de pintura sea eficiente, éste debe contar con un adecuado primario base que sirva como soporte para las subsiguientes capas de pintura. El primario debe cumplir como primera capa protectora pero también como capa que provea suficiente adherencia (anclaje) para la siguiente capa. El primario comúnmente se deposita vía electroforética que garantiza uniformidad con los menores defectos superficiales. Los parámetros a controlar en este proceso son: voltaje, temperatura del baño y densidad de corriente [2]. Sin embargo, ciertas aplicaciones industriales

pueden aplicar diversos métodos de deposición en función de los requerimientos y costos particulares. Estos métodos pueden ser por inmersión, espray, conversión de óxidos y brocha principalmente. Si la aplicación de estos métodos no es controlada o regulada genera heterogeneidad en espesores, bajo poder cubriente, aglomeración de material, poros, etc. Por tal motivo, el presente trabajo estudia diferentes primarios comerciales empleados en el sector automotriz en aleaciones de bajo carbono con la finalidad de caracterizar el grado de protección contra la corrosión en medio salino. Así mismo, se propone la mejora de estos primarios con la incorporación de un recubrimiento sintetizado por la ruta sol-gel también considerado un primario dentro los recubrimientos orgánico-inorgánicos [3]. Para caracterizar las propiedades electroquímicas se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Así mismo, se empleó la técnica de adhesión “Pull-off test” para medir el esfuerzo y el tipo de desprendimiento en cada primario. Finalmente, se evaluaron las propiedades superficiales de los primarios con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

## DESARROLLO

Para la realización de este trabajo se consiguió una autoparte lateral de un vehículo utilitario, la cual fue cortada en probetas con dimensiones aproximadas de 4 x 4 cm. Para obtener la composición química se hizo la prueba de chispa. Después las probetas fueron recubiertas con 5 diferentes tipos de primario comerciales automotrices depositados a temperatura ambiente. Previo a la deposición por espray de todos los productos, las probetas fueron lijadas con papel de carburo de silicio comercial. Los acabados empleados fueron a grado de lija 220, 600, 1000 y acabado espejo. Una vez recubiertas las probetas se midió el espesor de obtenido mediante el medidor de espesores marca Elcometer.

Los recubrimientos utilizados se describen a continuación:

1. Rust-Oleum® compuesto para galvanizar en frío 95% zinc: **Primario - (PR)**
2. Rust-Oleum® compuesto galvanizante brillante 80% zinc: **Primario - (R80)**
3. Rust-Oleum® compuesto galvanizante en frío 93% zinc: **Primario - (R93)**
4. Sprayon® WL-740 92% zinc: **Primario (WL)**
5. Loctite® Cold Galvanized Compound 92: **Primario (LP)**

Como se apreciará en la descripción anterior de cada producto, la base química de los primarios es base zinc, es decir, los productos son compuestos galvanizantes.

Las probetas generadas empleando los 5 productos anteriores fueron monitoreadas con la técnica de impedancia electroquímica (EIS) en un medio de NaCl 0.1 molar durante 144 horas de ensayo. El ensayo de EIS consistió en el arreglo tradicional de electrodo de trabajo (muestra recubierta), electrodo de referencia (calomel) y contraelectrodo (barra de grafito) de 10 kHz a 10 mHz, 10 puntos por década con una amplitud de 10 mV vs potencial de circuito abierto (OCP).

Los primarios que resultaron más protectores se recubrieron con un primario híbrido base sílice que consistió de una parte orgánica e inorgánica siendo de Glycydxypropyltrimethoxysilano (GPTMS) y tetra-n-propoxyzirconium (TPOZ). Para más detalles de la preparación del sol-gel consultar el trabajo publicado por Covelo et. al. [4]. Estos primarios se depositaron por la técnica de *spin-coating*.

Por otro lado, las muestras recubiertas tan sólo por el primario metálico se les realizó la prueba de adhesión “Pull off” utilizando el equipo Elcometer 106 Adhesion Tester: Scale 3.

Finalmente, todas las muestras obtenidas (fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL DSC JSM-5900LV con un voltaje de aceleración de 20 kV.

## RESULTADOS

El resultado de la composición química de la parte automotriz utilizada se muestra en la tabla 1. Se aprecia que por el porcentaje de carbono el material corresponde a acero de muy bajo carbono denominada acero dulce sin ningún elementos aleante.

Tabla 1. Composición química de la autoparte

	C	Si	Mn	P	S
Auto- parte	0.019	0.043	0.1621	0.019	0.006

En la Fig. 1 se muestran los resultados de impedancia (Bode) de los 5 mejores productos con sus respectivos acabados para 1 hora de inmersión, mientras que la Fig. 2 muestra los resultados para 144 horas de ensayo. Es necesario indicar que la selección de los mejores productos estuvo basada en las resistencias de impedancia obtenidas tanto para el recubrimiento a altas frecuencias como en las impedancias totales. El número que le sigue a la clave del primario indica el acabado superficial de lija. La Fig. 1 indica tal como se esperaba, que el comportamiento electroquímico con las menores resistencias correspondió al sistema del Blanco 220; sin embargo, el sistema con las mayores resistencias fue el PR - 220. Entre estos dos sistemas se encuentran los demás sistemas.

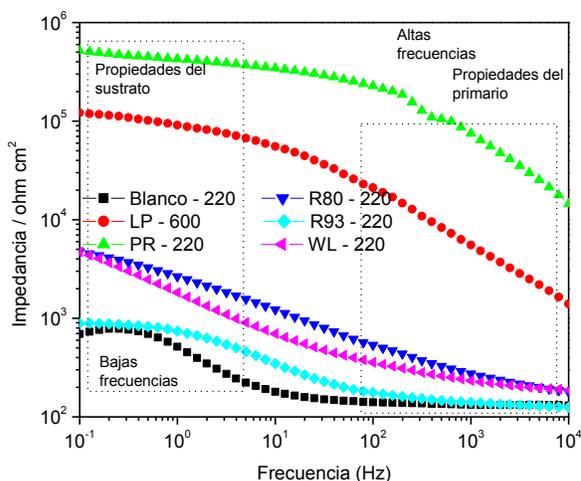


Figura 1 Diagrama de Bode a 1 h de inmersión - NaCl 0.1M

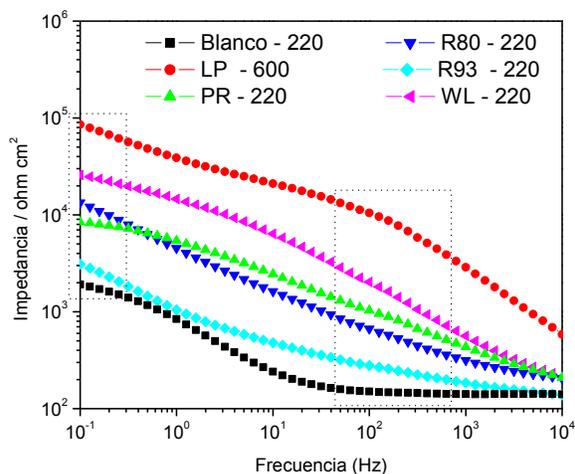


Figura 2. Diagrama de Bode a 144 h de inmersión - NaCl 0.1M

Por otro lado, la Fig. 2 muestra que a 144 horas de ensayo el sistema LP - 600 mostró las más altas resistencias de todos los productos estudiados, mientras que el sistema PR - 220 sufrió una degradación considerable en el tiempo. De acuerdo con estos resultados, junto con los de ángulo de fase, ya sea a 1 hora de inmersión o a 144 horas, los sistemas muestran dos constantes de tiempo. La primera a altas frecuencias, corresponde a las propiedades dieléctricas del primario, mientras que la segunda constante identificada a bajas frecuencias, representa las reacciones de transferencia en la intercara metal/recubrimiento.

La tabla 1 muestra valores comparativos de resistencias con el fin de establecer el desempeño de cada sistema. Estas resistencias se obtuvieron del ajuste electroquímico realizado por el clásico circuito equivalente correspondiente a un sistema de metal recubierto (Fig. 3) donde  $R_s$  corresponde a la resistencia del electrolito,  $R_{rec}$  y  $C_{rec}$  es la resistencias y capacitancia del recubrimiento, respectivamente. Las reacciones de la intercara metal/recubrimiento se caracterizan por la resistencia de transferencia de carga,  $R_{corr}$  en paralelo con la capacitancia de doble capa electroquímica,  $C_{dl}$ .

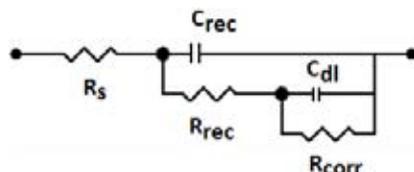


Figura 3. Circuito eléctrico equivalente-. metal recubierto

Tabla 2. Datos electroquímicos ajustados con circuito de la Fig. 3

Sistema	1 hora de Inmersión		144 horas de inmersión	
	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup> <sub>r</sub>	$R_{rec}$ Ohm cm <sup>2</sup>	$R_{corr}$ Ohm cm <sup>2</sup>
Blanco	131	1024	139.5	2046
<b>LP</b>	<b>97736</b>	<b>111510</b>	<b>19538</b>	<b>366680</b>
PR	340270	118710	6057	5785
R80	572	8412	2586	72100
R93	148	815.8	224	53183
WL	567	14126	7091	17090

Tal y como se aprecia en los resultados de la tabla 2, los valores de resistencia de recubrimientos fueron muy variables en función del tiempo de inmersión salvo el sistema LP-600 que mostró ser el más resistente, lo que indica que el efecto barrera de este primario resultó ser más estable con mejores enlaces de adherencia hacia el sustrato metálico. En la tabla 3 se reportan los valores de espesor medidos para cada sistema.

Tabla 3. Medidas de espesor

Recubrimiento	Promedio [ $\mu\text{m}$ ]
LP	45.74
WL	37.44
<b>PR</b>	<b>107.74</b>
R80	32.85
R93	25.96

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores fueron muy homogéneos entre ellos salvo el sistema PR que mostró un espesor de casi 108 micras, lo que representa para ciertos casos, hasta 3 veces más el espesor obtenido. Sin embargo, aunque este espesor fue muy grueso, su comportamiento electroquímico, Fig. 2, estuvo muy por debajo de sistemas como el LP o WL, lo que se sugiere que este recubrimiento o tuvo más defectos superficiales por los cuales penetró la solución al metal y/o la adherencia fue pobre.

Con el propósito de corroborar el esfuerzo de adherencia en cada sistema, se hicieron pruebas de adhesión utilizando el ensayo Pull off test.

Los resultados se presentan en la tabla 4 que muestran que el sistema PR, que fue el que mostró el espesor más grueso, efectivamente exhibe la mayor adherencia de todos los sistemas, lo que implica que la adherencia no fue el factor principal de la baja protección de la corrosión al acero. Por lo anterior, se induce a pensar que este tipo de primario generó muchos defectos superficiales que afectaron la capacidad protectora del primario. En las evaluaciones del SEM se estudiará la apariencia superficial de los primarios.

Respecto a los demás valores de adherencia, existe una consistencia entre estas evaluaciones con los resultados de impedancia. El mejor sistema a 144 horas (Fig. 2) fue el primario LP, el cual fue el que obtuvo, después del primario PR, el más alto esfuerzo de desprendimiento. Por otro lado, el sistema R93 presentó el más bajo comportamiento resistivo en EIS así como los valores de adherencia menores (1.3 MPa).

Tabla 4. Medidas de adherencia – Pull off

	SISTEMA				
	LP	WL	PR	R80	R93
Prueba	[MPa]				
1	2.9	1	5	2	1.5
2	1	1.5	4	1.5	1
3	1	2	3	1	2
4	2	1	4	1.5	1
5	2	1.5	3	1.5	1
<b>Promedio</b>	<b>1.78</b>	<b>1.4</b>	<b>3.8</b>	<b>1.5</b>	<b>1.3</b>

A continuación en la Fig. 4 se muestran las evaluaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido para los primarios LP, PR y R93 que corresponden al mejor sistema, al medio y al sistema menos protector (R93).

En las micrografías de la Fig. 4 se puede apreciar que el primario LP que resultó ser electroquímicamente mejor muestra, contrariamente a lo esperado, una deposición heterogénea dejando entrever el metal desnudo. En esta imagen, Fig. 4a, se aprecia que el

primario se depositó en forma de glóbulos de diferente tamaño aglomerados en ciertas zonas de la muestra. De acuerdo a esta morfología se tiene que los espacios abiertos miden alrededor de 40  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas más pequeñas miden alrededor de 1  $\mu\text{m}$ .

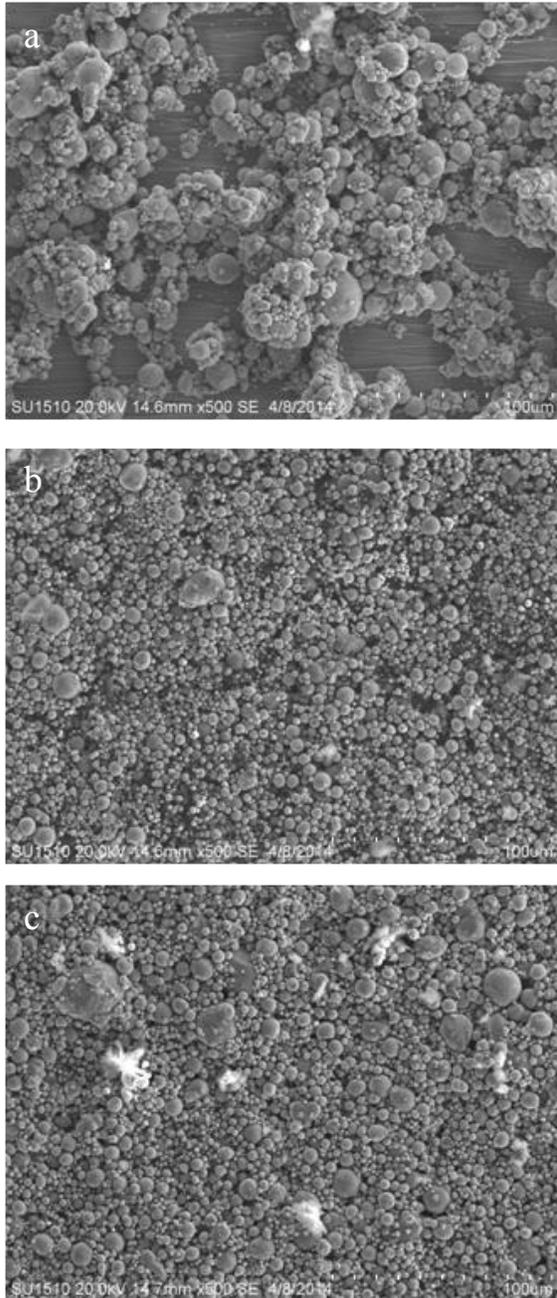


Figura 4. Micrografías obtenidas por SEM a los primarios a) LP, b) PR y c) R93

Por otro lado, la Fig. 4b presenta la morfología del primario PR, que a diferencia de la anterior, se aprecia que el depósito del primario es más homogéneo dejando pocos espacios sin recubrir. Además, los tamaños de partícula no sólo son también variados sino que la morfología de ésta llega a ser ovalada o alargada. Una diferencia adicional es que este primario no formó aglomerados con en el caso anterior. Los espacio sin recubrir (porosidad) son aislados y más pequeños que el caso anterior.

Para el caso del primario R93 se aprecia que las partículas formadas son más grandes que en los casos anteriores con geometrías diversas llegando a incluso a presentarse formas con aristas. De igual forma que en el caso anterior, no se formaron aglomerados con el primer caso.

Relacionando estos resultados con los obtenidos anteriormente, se establece que el primario LP, aunque su poder cubriente no fue del 100%, los aglomerados formados beneficiaron tanto la adherencia como la resistencia del recubrimiento debido posiblemente a la compactación de las partículas formadas, es decir, la densidad de partículas sobre la placa fue considerablemente mayor que las de los primarios PR y R93. El primario PR exhibió una deposición uniforme aunque las partículas se encontraron más alejadas unas de otras. Finalmente, el primario R93 al tener la mayor heterogeneidad en el tamaño de partícula, el esfuerzo de adhesión fue bajo como se midió con el ensayo de adherencia, permitiendo con ello más fácilmente la penetración de la disolución de ensayo (NaCl 0.1 M).

Tal y como se comentó en la introducción, el objetivo de este trabajo también es proponer una mejora a los sistemas primarios comerciales. Como ya se demostró con las evaluaciones del SEM, los primarios muestran porosidad significativa, por lo que una forma de sellar y mejorar la resistencia del primario, es incorporando una segunda capa de otro primario de naturaleza distinta como es el obtenido por la ruta denominada sol-gel [3,4]. A continuación se muestran los resultados impedancia de esta

incorporación con los mismo primarios (LP, PR, R93) mostrado en la Fig. 1 y en la Fig. 2.

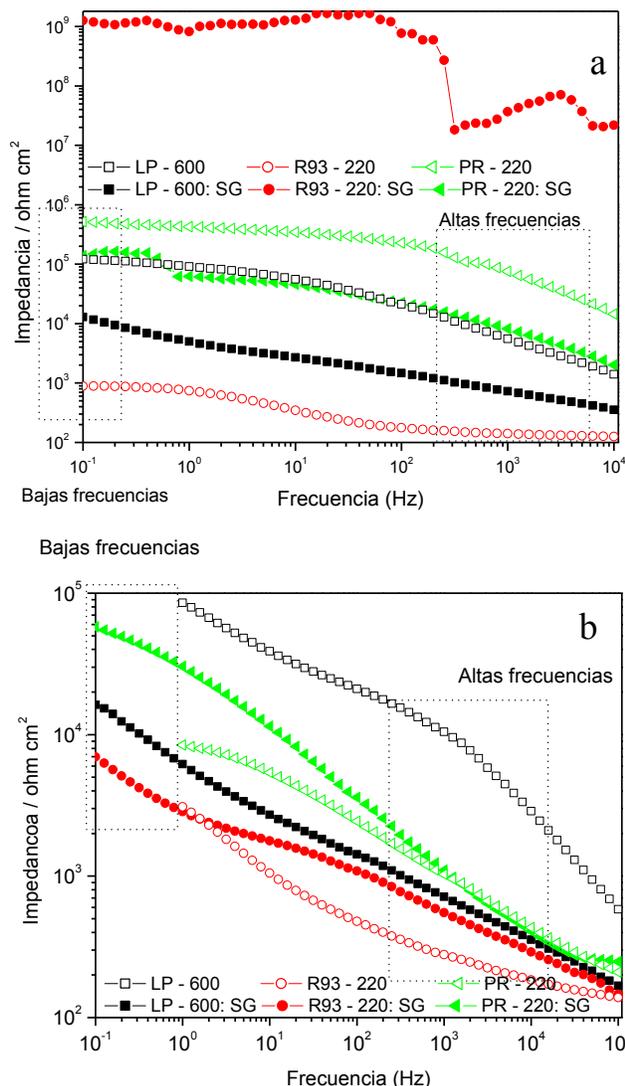


Figura 5. Resultados de EIS de primarios y primarios con sol-gel para a) 0 horas y b) 144 horas de ensayo

Como se puede apreciar en la Fig. 5a el efecto del sol-gel sobre el primario R93 a 1 hora de inmersión resultó positivo, en cambio para los sistemas LP y PR no. Para 144 horas de ensayo la situación cambió ligeramente ya que los primarios PR y R93 se ven positivamente mejorados con la deposición del sol-gel. Estos resultados indican que la heterogeneidad de la deposición del primario LP (Fig. 4a) no benefició la adherencia del sol-gel sobre éste, mientras que la homogeneidad de las partículas de PR y R93 representan las condiciones más

favorables para adherir el primario sol-gel y así aumentar las resistencias del recubrimiento.

De igual forma que en el caso de los primarios, se ajustaron los resultados obtenidos de EIS por medio del circuito eléctrico equivalente mostrado en la Fig. 3. El primario sol-gel no es considerado una capa adicional debido a que no se deposita sobre el primario metálico, sino que se incorpora y penetra dentro de los resquicios de los primarios como se evidencia en los resultados de microscopía electrónica, Fig. 6.

Tabla 5. Datos electroquímicos ajustados del sistema de primario más sol-gel

Sistema	1 hora de inmersión		144 horas de inmersión	
	$R_{rec}$	$R_{corr}$	$R_{rec}$	$R_{corr}$
LP	3551	24153	1475	76769
PR	19780	262610	20631	66795
R93	200	4500	2200	12300

En los datos anteriores se observa que efectivamente los sistemas PR y R93 presentan las resistencias de recubrimientos más altas inclusive a 144 horas de ensayo. Si se comparan estos valores de 144 h con los obtenidos únicamente con el primario metálico (tabla 2), se podrá observar que los valores obtenidos con sol-gel son más altos, lo que indica y demuestra el efecto positivo de la incorporación del sol-gel al incrementar la resistencia de los recubrimientos.

Finalmente y de manera análoga a los resultados mostrados por la Fig. 4, también se analizaron las morfologías de los primarios metálicos recubiertos por sol-gel con el propósito de observar la naturaleza de deposición de este último. Para el caso del primario LP, Fig. 6a, se observa que el primario sol-gel ha rellenado los huecos o bien el metal desnudo mostrado por la Fig. 4a; sin embargo, se aprecia que los aglomerados de la partículas del primario LP sobresalen por encima del sol gel lo que genera que cierta cantidad de material no se haya recubierto por completo. Esta condición es

perjudicial porque el electrolito puede absorberse por las orillas del recubrimiento y penetrar hasta el metal, originando con ello fallas prematuras por corrosión por resquicios, lo que pudo probablemente ocurrir en los resultados mostrados en la Fig. 5.

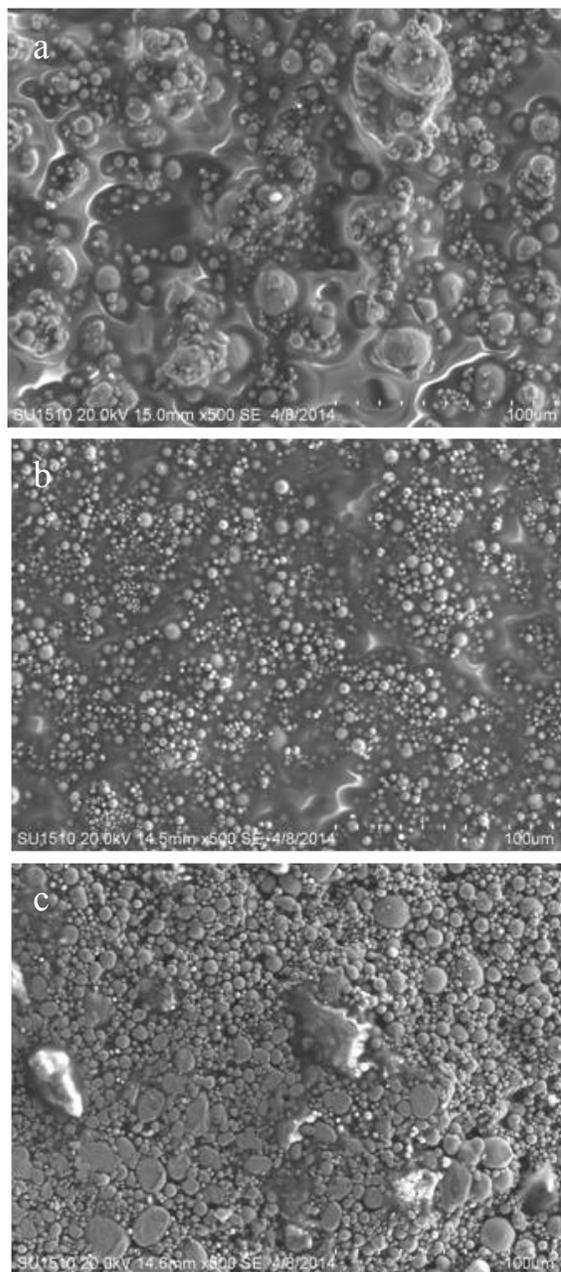


Figura 6. Micrografías obtenidas por SEM a los primarios recubiertos con sol gel a) LP, b) PR y c) R93

Por otro lado, la Fig. 6b correspondiente al primario PR también muestra que ciertas partículas no se recubrieron totalmente; sin embargo, esta condición fue mucho menos marcada que en el caso anterior. Tal y como se aprecia en esta imagen, el primario sol-gel se distribuyó pero sobre todo se aprecia que penetró en todo los resquicios (porosidad) mostrados previamente en la Fig. 4b. Esta mayor penetración del sol-gel seguramente será responsable del aumento en las resistencias electroquímicas mostradas en la Fig. 5.

Respecto a la probeta R93, Fig. 6c, se aprecia que el primario sol-gel se ancló muy poco al primario metálico ya que no se observó una capa bien definida como en los casos anteriores, inclusive, la zona superior derecha pareciera estar libre de este primario sol-gel. Sin embargo, aunque no se puede definir claramente esta capa de sol-gel, si se evidencia que modifica la superficies del primario porque se observó un aumento ligero en las propiedades dieléctricas del recubrimiento en los resultados de EIS.

Por lo anterior se resume que es necesario incrementar el espesor del primario sol-gel para asegurarse que éste recubre todo el primario metálico y así no inducir una penetración prematura del electrolito debajo de las partículas depositadas.

## CONCLUSIONES

Se ha demostrado que las características electroquímicas de diferentes primarios comerciales empleados para protección a la corrosión en el sector automotriz disminuyen en función del tiempo de inmersión en medio salino. Para mejorar las resistencias del primario se ha depositado un recubrimiento base sílice sintetizado por la ruta sol-gel que a su vez funciona también como primario. Se observó que este recubrimiento sol-gel aumenta la resistencia del primario metálico debido a que el sol-gel se incorpora, penetra y se distribuye alrededor de las partículas y resquicios formados durante la deposición del primario metálico. Sin embargo,

se observó mediante microscopía electrónica de barrido, que la incorporación del sol-gel no alcanza a recubrir totalmente las partículas del primario metálico, originando con ello la formación de resquicios o hendiduras por las que se facilita la penetración del electrolito y promoviendo un deterioro más rápido con menores resistencias de recubrimiento obtenidas por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Este trabajo de investigación permite identificar las áreas de oportunidad para mejorar los productos estudiados y así ofrecer una mejor protección al sustrato del proceso de corrosión en medio salino

Por lo anterior, es necesario obtener un espesor más grueso que recubra todo el primario metálico. Así mismo, es necesario mejorar el sistema de deposición de los primarios metálicos para evitar la formación de aglomerados con partículas heterogéneas.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de José Campos Álvarez del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (Temixco) por el apoyo a las evaluaciones por microscopía electrónica de barrido a través del proyecto CONACYT – UNAM 123122 (LIFYCS), SEM/EDS Hitachi SU1510.

Se agradece al proyecto SEP-CONACYT Ciencia básica No. 167856 por el apoyo otorgado.

## REFERENCIAS

- (1) N. LeBozec, N. Blandin, D. Thierry. *Materials and Corrosion*, Volume 59, No. 11 (2008) pp 889-894.
- (2) M. Poelman, I. Recloux, N. Cornil, N. Blandin, L. Deronne, T. LeDisert, M.-G.

Olivier. *Progress in Organic Coatings*, Volume 74 (2012) pp 453-460.

- (3) M. Yekhtaz, C. Klesen, S. Benfer, W. Bleck, W. Fürbeth. *Materials and Corrosion*, Volume 63, No. 10 (2012) pp. 940-947.
- (4) A. Covelo, A. Barba, E. Bucio, A. Tejeda, M. Hernandez. *Surface Interface Analysis* (2014). Doi: 10.1002/sia.5476

