



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA – MATERIALES/CORROSIÓN

**RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE SUJETADORES UTILIZADOS
EN LÍNEAS DE ENFRIAMIENTO DE ACEITE DE MOTOR Y TRANSMISIÓN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

IQM. GABRIELA ERIKA FLORES NAVA

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes.

Secretario: M. C. Sergio García Galan.

Vocal: Dr. Arturo Barba Pingarrón.

1^{er}. Suplente: M.I. Guadalupe Miriam Macías Trejo.

2^{do}. Suplente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Edificio D del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química UNAM y Laboratorio de Materiales de General Motors de México S. R.L de C.V.

TUTOR DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	i
LISTA DE TABLAS	ii
LISTA DE FIGURAS	ii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Aspectos Económicos y Repercusiones de la Corrosión	1
1.2. Industria Automotriz y corrosión	4
1.3. Tema de este trabajo.....	4
1.4. Objetivos	5
1.5. Hipótesis del presente trabajo.....	6
1.6. Estructura de Tesis	6
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8
2. FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN.....	10
2.1. Proceso de Corrosión	10
2.1.1. Definición.....	11
2.1.2. Naturaleza electroquímica de la corrosión	12
2.1.3. Formas o Mecanismos de Corrosión	14
2.2. Consideraciones Termodinámicas.....	18
2.2.1. Energía Libre.....	18
2.2.2. Ecuación de Nernst.....	19
2.2.3. Calculo de la Constante de Equilibrio	20
2.2.4. Serie Galvánica y Electromotriz	20
2.2.5. Diagrama de Pourbaix	21
2.2.6. Interfaz Electrificada - Doble Capa Eléctrica	23
2.3. Consideraciones Cinéticas	26
2.3.1. Densidad de corriente	26
2.3.2. Polarización.....	27
2.3.3. Pendientes de Tafel.....	29
2.3.4. Procesos de Difusión	31

2.3.5.	Polarización Combinada.....	33
2.3.6.	Diagramas de Evans y Teoría de Potencial Mixto.....	33
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		35
3.	CONTROL DE CORROSIÓN Y PREVENCIÓN	37
3.1.	Métodos de Control de Corrosión	37
3.1.1.	Protección Catódica.....	38
3.1.2.	Protección Anódica y Pasivación	39
3.1.3.	Inhibidores de Corrosión.....	40
3.1.4.	Diseño y Selección de Materiales.....	41
3.2.	Recubrimientos.....	41
3.2.1.	Materiales para Recubrimientos Características Esenciales de un Recubrimiento .	42
3.2.2.	Materiales para Recubrimientos	43
3.3.	Recubrimientos Orgánicos.....	43
3.3.1.	Pinturas Ricas en Cinc.....	44
3.3.2.	Pintura Electroforética.....	47
3.4.	Recubrimientos Metálicos	49
3.4.1.	Recubrimientos de Cinc	49
3.4.2.	Cinc, Principio de Protección.....	49
3.4.3.	Disolución Electroquímica de Cinc en Soluciones Acuosas.....	50
3.4.4.	Procesos de Aplicación de Cinc.....	52
3.4.5.	Aleaciones de Cinc	54
3.5.	Recubrimientos Inorgánicos	56
3.5.1.	Recubrimientos de Conversión.....	57
3.5.2.	Fosfato de Cinc	57
3.6.	Sistema de Recubrimientos.....	60
3.7.	Proceso de Preparación de la Superficie	61
3.7.1	Limpieza Mecánica.....	61
3.7.2	Limpieza Química	62
3.7.3	Limpiadores Industriales Químicos Comunes.....	63
3.7.4	Enjuague.....	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		66

4. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE MOTOR Y TRANSMISIÓN	69
4.1. Motor de Combustión Interna.....	69
4.2. Tansmisión.....	70
4.2.1. Transmisión Manual.....	71
4.2.2. Transmisión Automática.....	73
4.3. Sistema de Enfriamiento.....	74
4.3.1. Componentes Básicos del Sistema de Refrigeración Automotriz.....	75
4.3.2. Líneas de Enfriamiento de Aceite de Motor y Transmisión.....	75
4.4. Proceso de Manufactura de un Sujetador (“p-Clip”).....	77
4.5. Tipos de Recubrimientos para Sujetadores y “p-Clips” utilizados en líneas de enfriamiento de motor y transmisión.....	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
5. METODOLOGÍA	81
5.1. Materiales.....	81
5.1.1. Material del Sustrato.....	81
5.1.2. Recubrimientos.....	83
5.1.3. Aplicación de Recubrimientos.....	84
5.2. Pruebas de Corrosión Acelerada.....	85
5.2.1. Pruebas en Cámara de Corrosión Cíclica.....	85
5.2.2. Pruebas de Niebla Salina.....	87
5.3. Técnicas Electroquímicas para la Medición de la Velocidad de Corrosión.....	88
5.3.1. Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	88
5.4. Celda Electroquímica.....	90
5.5. Análisis de Composición Química.....	90
5.6. Análisis de Espesor.....	91
6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	93
6.1. Introducción.....	93
6.2. Material del Sustrato.....	93

6.3.	Recubrimientos Evaluados.....	93
6.3.1	Evaluacion de lo aspectos superficiales de los recubrimientos	95
6.4.	Resultados – Corrosión Cíclica	95
6.4.1.	Evaluación de Corrosión Cosmética.....	97
6.4.2.	Evaluación de Corrosión Funcional.....	101
6.5.	Resultados - Niebla Salina.....	106
6.5.1.	Primera Evaluación, 240 horas	106
6.5.2.	Segunda Evaluación, 480 horas	106
6.5.3.	Tercera Evaluación, 720 horas.....	106
6.5.4.	Evaluación final, 1000 horas.....	107
6.6.	Mecanismos de Corrosión.....	115
6.7.	Resultados - Análisis Electroquímico	117
6.7.1.	Análisis Electroquímico Pintura Enriquecida con Cinc sin sellador.....	118
6.7.2.	Análisis Electroquímico de pintura enriquecida con cinc 2 más sellador.....	121
6.7.3.	Análisis Electroquímico de Cinc-Níquel.....	124
6.7.4.	Análisis Electroquímico de Zn-Ni más Sellador Inorgánico	126
6.7.5.	Análisis Electroquímico de Pintura Electroforética	129
6.8.	Resultados – Composición Química	132
6.9.	Resultados - Espesor	141
7.	CONSIDERACIONES Y CONCLUSIONES	145
7.1.	Consideraciones y Conclusiones	145
7.1.1.	Métodos de Prueba	145
7.1.2.	Sistemas de Recubrimientos Evaluados	146

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar esta oportunidad para agradecer a mi familia, amigos y colegas por su apoyo, aliento y asesoramiento durante este trabajo. Un agradecimiento especial:

- Para mi esposo, Carlos Eduardo Olguín Azamar por su apoyo incondicional para llevar a cabo este proyecto.
- Para el Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su infinita paciencia para explicar más de una vez los conceptos hasta que quedaron claros, así como su dirección y soporte para el desarrollo del trabajo.
- Gracias a esa fuerza interior, deidad, ser supremo, como cada quien quiera llamarle; en mi caso Dios, que te permite tener el impulso o el deseo de querer hacer las cosas, “Nunca es tarde para iniciar un nuevo proyecto”.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1 Código anticorrosión para la resistencia a la corrosión en automóviles	4
Tabla 2. 1 Potencial estándar de algunas reacciones de media celda.....	21
Tabla 5. 1 Composición química del acero.....	81
Tabla 5. 2 Propiedades mecánicas del acero.....	82
Tabla 5. 3 Sistemas de recubrimientos.....	83
Tabla 5. 4 Ciclo de prueba de corrosión cíclica.....	87
Tabla 5. 5 Sistema de recubrimientos para ensayo electroquímico.....	89
Tabla 6. 1 Composición química del sustrato.....	94
Tabla 6. 2 Recubrimientos para pruebas de corrosión acelerada.....	94
Tabla 6. 3 Escala de corrosión y guía de evaluación de corrosión cosmética	100
Tabla 6. 4 Evaluación pruebas en cámara de corrosión cíclica	105
Tabla 6. 5 Evaluación de pruebas de niebla salina.....	113
Tabla 6. 6 Sistemas de recubrimientos para análisis electroquímico	117
Tabla 6. 7 Resultados de análisis electroquímico.....	131
Tabla 6. 8 Composición química de pintura rica en cinc 1	134
Tabla 6. 9 Composición química de pintura rica en cinc 2.....	135
Tabla 6. 10 Composición química de pintura rica en cinc 2.....	136
Tabla 6. 11 Composición química de pintura rica en cinc 3.....	137
Tabla 6. 12 Composición química de Zn electrodepositado (Termax).....	138
Tabla 6. 13 Composición química de Zn-Ni.....	139
Tabla 6. 14 Composición química de pintura electroforética	140
Tabla 6. 15 Mediciones de espesor.....	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Mantenimiento para evitar la corrosión	1
Figura 1. 2 Costos directos de corrosión y costos de corrosión por sector.....	2
Figura 1. 3 Costos de corrosión para el sector de transportación	3
Figura 1. 4 Costo global de la corrosión	3
Figura 2. 1 Ciclo de corrosión.....	10
Figura 2. 2 Diagrama de una celda electroquímica	12
Figura 2. 3 Dirección del flujo de corriente entre ánodo y cátodo en una celda de corrosión.....	13
Figura 2. 4 Esquema de formas comunes de corrosión.....	14
Figura 2. 5 Perfil de energía libre para la reacción (2.3) a través del estado de transición.....	19
Figura 2. 6 Diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con agua.....	22

Figura 2. 7 Representación esquemática de la orientación aleatoria de los dipolos del agua en el interior de un electrolito	23
Figura 2. 8 Representación esquemática de la interfase cargada del lado de la solución.....	24
Figura 2. 9 Interfase electrificada ‘Doble capa’	25
Figura 2. 10 Perfil de energía para el cobre	26
Figura 2. 11 Perfil de energía para el cobre en agua pura.....	28
Figura 2. 12 Grafica de Tafel, diagrama idealizado	30
Figura 2. 13 Variación de las especies de reacción catódica con la distancia desde el cátodo.....	31
Figura 2. 14 Representación esquemática del Diagrama de Evans para el cinc puro en solución ácida.....	34
Figura 3. 1 Diagrama de métodos de control de corrosión	37
Figura 3. 2 Polarización para la celda de cobre-cinc	38
Figura 3. 3 Esquema de funcionamiento de protección catódica	39
Figura 3. 4 Curva de polarización de un metal pasivo	39
Figura 3. 5 Clasificación de recubrimientos	42
Figura 3. 6 Esquema de pintura rica en cinc & micrográficas SEM de hojuelas de Zn y Al	45
Figura 3. 7 Diagrama de flujo de proceso de aplicación de pintura rica en cinc	46
Figura 3. 8 Equipo para aplicación de pintura rica en cinc	46
Figura 3. 9 Diagrama de flujo de proceso de aplicación de pintura electroforética.....	48
Figura 3. 10 Proceso de aplicación de pintura electroforética	48
Figura 3. 11 Protección de control catódico	50
Figura 3. 12 Proceso de corrosión del cinc depositado sobre un sustrato.....	51
Figura 3. 13 Diagrama de flujo para proceso de electro-galvanizado	53
Figura 3. 14 Proceso de aplicación de cinc electro-galvanizado	54
Figura 3. 15 Desempeño de corrosión en prueba de niebla salina.....	55
Figura 3. 16 SEM Cristales gruesos de fosfato de cinc.....	58
Figura 3. 17 Diagrama de flujo de proceso de aplicación de fosfato de cinc	59
Figura 3. 18 Esquema del proceso de aplicación de fosfato de cinc	60
Figura 4. 1 Motor de combustión interna de 8 cilindros V8	69
Figura 4. 2 Sistema de lubricación	70
Figura 4. 3 Transmisión manual 6MT, ‘Toyota Motor Corporation’	71
Figura 4. 4 Malla sincronizada.....	72
Figura 4. 5 Transmisión automática	73
Figura 4. 6 Conjunto de engranes planetario transmisión automática.....	74
Figura 4. 7 ‘LG Motor sports A6 stingray stage III transmission cooling kit’	76
Figura 4. 8 Líneas de enfriamiento de aceite colocadas en posición vehicular	76
Figura 4. 10 Diagrama de flujo de proceso de manufactura de un sujetador o ‘p-clip’	77
Figura 4. 11 Sujetadores y ‘p-clips’ para el montaje de tubos y mangueras.....	77
Figura 5. 1 Espectro de chispa	82
Figura 5. 2 Cámara para prueba de corrosión cíclica	85

Figura 5. 3 Ciclo de prueba de corrosión cíclica	86
Figura 5. 4 Cámara de niebla salina	87
Figura 5. 5 Técnicas electroquímicas	88
Figura 5. 6 Celda electroquímica.....	90
Figura 5. 7 Microscopio digital Keyence VHX.....	91
Figura 6. 1 Pintura rica en cinc 1 (“Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ”) – 6 ciclos	97
Figura 6. 2 Pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”) – 6 ciclos	98
Figura 6. 3 Pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt KI-120 + VH340”) – 6 ciclos	98
Figura 6. 4 Cinc electrodepositado (Termax) – 6 ciclos	98
Figura 6. 5 Aleación de Zn-Ni – 6 ciclos	99
Figura 6. 6 Aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico (Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”) – 6 ciclos.....	99
Figura 6. 7 Ejemplo de apariencia de escala de clasificación de corrosión	100
Figura 6. 8 Pintura rica en cinc 1 (“Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ”) – 95 ciclos	102
Figura 6. 9 Pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”) – 95 ciclos	102
Figura 6. 10 Pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt KI-120 + VH340”) – 95 ciclos	102
Figura 6. 11 Cinc electrodepositado (Termax) – 95 ciclos	103
Figura 6. 12 Aleación de cinc-níquel – 95 ciclos	103
Figura 6. 13 Aleación de Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”) – 95 ciclos.....	103
Figura 6. 14 Pintura electroforética – 95 ciclos	104
Figura 6. 15 Remoción de productos de corrosión al terminar prueba de corrosión cíclica.....	104
Figura 6. 16 Pintura rica en cinc 1 (“Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ”) – niebla salina ...	108
Figura 6. 17 Pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”) – niebla salina.....	109
Figura 6. 18 Pintura rica en cinc (“Delta protekt KI-120 + VH340”) – niebla salina	110
Figura 6. 19 Cinc electrodepositado (termax) – niebla salina	111
Figura 6. 20 Aleación de cinc-níquel – niebla salina	111
Figura 6. 21 Aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico (Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”) – niebla salina.....	112
Figura 6. 22 Pintura electroforética – niebla salina.....	114
Figura 6. 23 Remoción de productos de corrosión al final de niebla salina	114
Figura 6. 24 Muestras que presentan el mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras en la pintura rica en cinc 2	115
Figura 6. 25 Muestras que presentan el mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras en la aleación de Zn-Ni – niebla salina 480 hrs	115
Figura 6. 26 Muestras que presentan el mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras en Zn-Ni	116
Figura 6. 27 Mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras.....	117
Figura 6. 28 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS.....	119

Figura 6. 29 Mediciones de potencial de pintura rica en cinc 2 sin sellador	120
Figura 6. 30 Diagrama Nyquist de pintura rica en cinc 2 sin sellador	120
Figura 6. 31 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo pintura rica en cinc 2 sin sellador	121
Figura 6. 32 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS.....	121
Figura 6. 33 Mediciones potencial de pintura rica en cinc 2 más sellador	122
Figura 6. 34 Diagrama Nyquist de pintura rica en cinc 2 más sellador	123
Figura 6. 35 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de pintura rica en cinc 2 más sellador.....	123
Figura 6. 36 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS Zn-Ni	124
Figura 6. 37 Mediciones de potencial de Zn-Ni	125
Figura 6. 38 Diagrama Nyquist de Zn-Ni	125
Figura 6. 39 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de Zn-Ni.....	126
Figura 6. 40 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS Zn-Ni	126
Figura 6. 41 Mediciones de potencial de Zn-Ni más sellador inorgánico.....	127
Figura 6. 42 Diagrama Nyquist de Zn-Ni más sellador inorgánico.....	128
Figura 6. 43 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de Zn-Ni más sellador inorgánico.....	128
Figura 6. 44 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS.....	129
Figura 6. 45 Mediciones de potencial de pintura electroforética.....	130
Figura 6. 46 Diagrama Nyquist de pintura electroforética.....	130
Figura 6. 47 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de pintura electroforética.....	131
Figura 6. 48 Micrografías SEM y composición química de pintura rica en cinc 1	134
Figura 6. 49 Micrografías SEM y composición química de pintura rica en cinc 2	135
Figura 6. 50 Micrografías SEM y composición química de pintura rica en 2.....	136
Figura 6. 51 Micrografía SEM y composición química de pintura rica en cinc 3.....	137
Figura 6. 52 Micrografías SEM y composición química de Zn electrodepositado (Termax)	138
Figura 6. 53 Micrografías SEM y composición química de Zn-Ni	139
Figura 6. 54 Micrografías SEM y composición química de pintura electroforética	140
Figura 6. 55 Micrografías microscopio digital Keyence VHX pintura rica en cinc 1.....	143
Figura 6. 56 Micrografías microscopio digital Keyence VHX pintura rica en cinc 2.....	143
Figura 6. 57 Micrografías microscopio digital Keyence VHX Zn-Ni más sellador inorgánico..	143

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Aspectos Económicos y Repercusiones de la Corrosión

Los efectos de la corrosión en nuestra vida diaria son directos, ya que la corrosión afecta la vida útil de nuestras posesiones, e indirectamente, debido a que los productores y proveedores de bienes y servicios incurren en costos por corrosión, que pasan a los consumidores. En el hogar, la corrosión se reconoce fácilmente en los paneles de la carrocería del automóvil, los muebles de exterior o las herramientas de metal, etc.; y es mediante el mantenimiento preventivo Figura 1.1 como la aplicación de pintura que se protege a estos elementos de la corrosión. La razón principal para reemplazar el refrigerante del radiador del automóvil cada 12 a 18 meses es reponer el inhibidor de corrosión que controla la corrosión del sistema de enfriamiento [1].



Figura 1. 1 Mantenimiento para evitar la corrosión

Por otro lado, en un entorno de negocios moderno y con una economía cada vez más globalizada las empresas no pueden tolerar fallas importantes por corrosión, especialmente aquellas que involucran lesiones personales, muertes, paros de planta no programados o contaminación ambiental. Por estas razones se realizan esfuerzos considerables en el control de la corrosión en la etapa de diseño y en la fase operativa.

La corrosión puede provocar fallas en la infraestructura de una planta así como en la maquinaria, fallas que podrían generar costos de reparación, costos en términos de pérdidas o productos contaminados; también puede causar daños ambientales o derivar en costos en términos de seguridad humana. Tratar de estimar esos costos generados a causa de la corrosión ha tomado décadas y diversos estudios, desde el primer informe significativo realizado por el Dr. Uhlig en 1949 de que el costo de la corrosión para las naciones es realmente grande [2], la conclusión de todos los estudios posteriores ha sido que la corrosión representa una carga constante para el

Producto Interno Bruto PIB de una nación. El costo anual de la corrosión para los Estados Unidos de América se estimó en el informe de Uhlig en \$5.5 billones o el 2.1% del PIB en 1949. Este estudio intentó medir los costos totales asociados con la corrosión de los componentes al resumir los costos para los propietarios y operadores como Costos Directos, y los costos de los usuarios como Costos Indirectos.

Posteriormente, varios países entre ellos Estados Unidos, el Reino Unido, Japón, Australia, Kuwait, Alemania, Finlandia, Suecia, India y China han realizado estudios de costos de corrosión de diversas formas e importancia. Un hallazgo común de estos estudios ha sido que los costos anuales de corrosión varían aproximadamente de 1 – 5% del PIB de cada nación.

Varios de esos estudios separaron los costos totales de corrosión en dos partes:

1. Lo correspondiente al costo total de corrosión que podría evitarse si se utilizaran mejores prácticas de control de corrosión.
2. Costos donde el ahorro requiere de nuevas y/o avanzadas tecnologías, que son los costos inevitables.

Otro estudio en 2002 resultado de discusiones entre representantes internacionales de la asociación de ingenieros de corrosión (NACE “National Association of Corrosion Engineers”, por sus siglas en inglés), miembros del Congreso de los Estados Unidos de América y el Departamento de Transporte (DOT “Department of Transportation”, por sus siglas en inglés) publicado como *Costos de Corrosión y Estrategias Preventivas en los Estados Unidos* (“Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”) realizado de 1999 a 2001 [3]. Los resultados del estudio muestran que el costo directo anual estimado de la corrosión en Estados Unidos de América es un total de \$276 billones de dólares, aproximadamente 3.1% del Producto Interno Bruto PIB de ese país Figura 1.2.

Este costo se considera una estimación conservadora ya que en el estudio solo se usaron costos bien documentados. El costo indirecto de la corrosión se estimó de manera conservadora como igual al costo directo, lo que da un costo total de \$552 billones o el 6% del PIB [3].

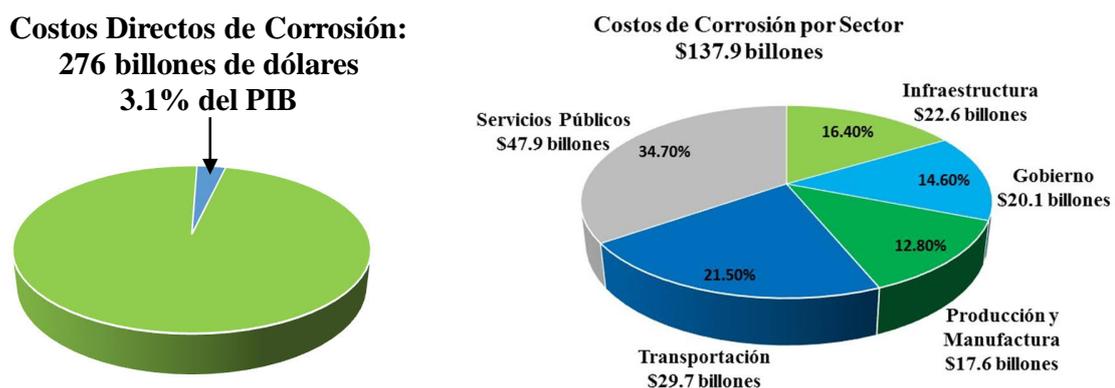


Figura 1. 2 Costos directos de corrosión y costos de corrosión por sector [3]

Ese mismo estudio mostró que el costo directo anual total de la corrosión para el sector automotriz, ubicado dentro del sector de transportación es de \$23.4 billones de dólares Figura 1.3 con \$14.460

billones de dólares atribuidos a la depreciación de los vehículos a causa de la corrosión; otros \$6.45 billones de dólares se gastan en reparaciones y mantenimiento necesario por daños ocasionados por procesos corrosivos, y \$2.560 billones de dólares representan un aumento en los costos de fabricación por la aplicación de ingeniería de corrosión y el uso de materiales más resistentes [3-4].

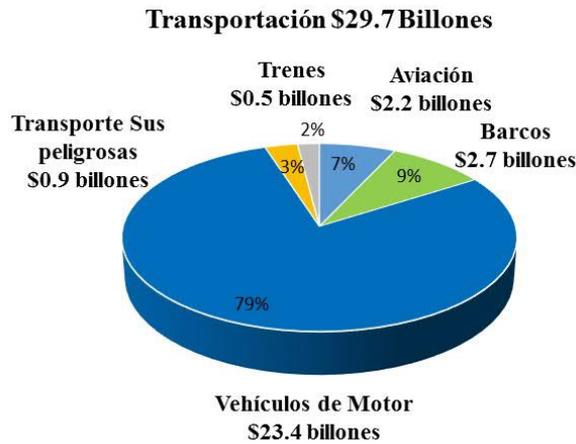


Figura 1. 3 Costos de corrosión para el sector de transportación [3]

No obstante que los fabricantes de automóviles han aumentado dramáticamente la resistencia a la corrosión de los vehículos en las últimas décadas utilizando materiales más resistentes a la corrosión, mejores procesos de fabricación y una ingeniería y diseño más eficaces; los costos en este sector siguen siendo significativos, lo que hace necesario seguir desarrollando y mejorando el comportamiento ante la corrosión de los diferentes componentes que integran un vehículo [4].

Otro estudio realizado por NACE en 2013 publicado como “*Evaluación del Costo Global de la Corrosión*” estimó que el costo global de la corrosión es de \$2.5 trillones de dólares Figura 1.4, lo que equivale al 3.4% del PIB global [5].

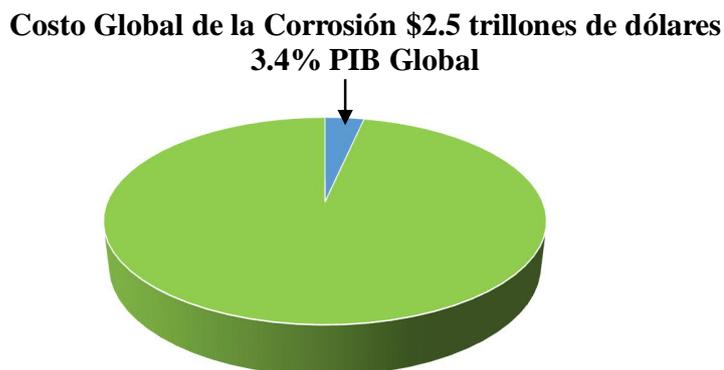


Figura 1. 4 Costo global de la corrosión [5]

1.2. Industria Automotriz y corrosión

La industria automotriz no siempre ha ofrecido una garantía contra daños por corrosión. La corrosión automovilística se convirtió en un tema de preocupación en la década de 1970, cuando se realizó un gran número de reclamaciones relacionadas con el tema, particularmente en Canadá y los estados del norte de los Estados Unidos [5-6]. Las investigaciones apuntaron a un mayor uso de sales para el deshielo durante el invierno como causa del incremento de defectos por corrosión. El Código anticorrosión y la Guía para el cuidado de los propietarios de vehículos motorizados [7] publicado en 1978 por el gobierno canadiense, especificó las pautas para el desempeño de resistencia a la corrosión del vehículo Tabla 1.1. El cumplimiento del código no era obligatorio para los fabricantes de vehículos, aunque los consumidores optaron por comprar solo aquellos vehículos que cumplieron o excedieron las disposiciones mínimas establecidas.

Tabla 1. 1 Código anticorrosión para la resistencia a la corrosión en automóviles

Tipo de Corrosión	Resistencia establecida	
	Vehículos vendidos 1978 - 1980	Vehículos vendidos desde 1981
Cosmética	12 meses o 40,000 km	18 meses o 60,000 km
Perforación	36 meses o 120,000 km	60 meses o 200,000 km

En noviembre de 1978 se informó que la mayoría de los fabricantes de automóviles que vendían vehículos en Canadá habían respondido positivamente al código [8], aceptando las disposiciones del código y además varios fabricantes introdujeron garantías anticorrosión. Se experimentaron problemas de corrosión automotriz similares en el norte de Europa y el gobierno finlandés introdujo una legislación a principios de la década de 1980 para garantizar un rendimiento mínimo de resistencia a la corrosión para todos los vehículos de pasajeros [9]. La protección contra la corrosión del vehículo se convirtió en objeto de una intensa investigación por parte de los fabricantes de automóviles y sus proveedores como resultado de estos avances.

1.3. Tema de este trabajo

La globalización económica que ha integrado los mercados de los países, sus mecanismos, procesos y productos a una red económica de orden mundial; el surgimiento de nuevos OEM's ("Original Equipment Manufacturer", por sus siglas en inglés) la creación del código de corrosión, la implementación de garantías por corrosión en las últimas décadas; y las condiciones cambiantes del mercado, muchas veces determinado por las preferencias de los clientes; son condiciones que han llevado a la industria automotriz a la búsqueda de mejora continua, aplicación de nuevas tecnologías, e innovación en el desarrollo de nuevos vehículos.

En los últimos años para "General Motors, GM" la mejora continua, específicamente en el área de corrosión ha sido incrementar los requerimientos de corrosión, y a partir de 2015 varios de los

componentes automotrices que tenían que cumplir 10 años de corrosión funcional cambiaron a 15 años [10]. Esto se tradujo en un incremento en la severidad de las pruebas de corrosión acelerada, y por ende un aumento en el número de ciclos a cubrir en las pruebas de corrosión cíclica, y un incremento en el número de horas de niebla salina que debe soportar un recubrimiento sin mostrar corrosión del sustrato [11].

Este incremento en las pruebas de corrosión especificado por el sector automotriz (GM) establece nuevos desafíos para la industria de pinturas y recubrimientos; retos que van desde cambios en la formulación por ejemplo, los recubrimientos de cinc enriquecidos con pequeñas cantidades de magnesio Mg y aluminio Al ZnAlMg que forman una estructura dendrítica con fases interdendríticas circundantes que están superando el desempeño de corrosión de los procesos de galvanizado convencionales, donde el cinc por inmersión en caliente solo forma una capa de cinc homogénea sobre la superficie del sustrato. Adición de nuevas tecnologías como es el uso de nanopartículas por ejemplo, nanotubos de carbono en un sistema de dos capas con resinas epóxicas, nanotubos de carbono que se ensamblan en estructuras semejantes a cuerdas que le confieren resistencia y flexibilidad al recubrimiento, el uso de sistemas de recubrimiento a base de varias capas, o la aplicación de una capa final “Top coat” que sella la película.

Sistemas de recubrimientos aplicados en varias capas, y actualmente disponibles en el mercado serán tomados para realizar pruebas de corrosión cíclica, pruebas de niebla salina y análisis electroquímicos; con el fin de comparar el comportamiento de desempeño de corrosión contra el desempeño de los recubrimientos de uso común como son cinc metálico o aleaciones de cinc-níquel aplicados por electrodeposición; y sin perder de vista que se está buscando cubrir el nuevo requerimiento de 15 años de corrosión funcional.

1.4. Objetivos

Objetivo General

- Evaluar alternativas en los métodos de protección, actualmente disponibles en el mercado y proponerlas para incrementar la durabilidad de los sujetadores de las líneas de enfriamiento de aceite de motor y transmisión, manufacturados con acero de bajo contenido de carbono.

Objetivos Específicos

- Buscar alternativas viables entre los diferentes sistemas de recubrimiento tales como metales puros, aleaciones metálicas para recubrimiento, pinturas orgánicas, pinturas orgánicas e inorgánicas enriquecidas con cinc; aplicados en una o varias capas para cubrir el requerimiento de 15 años de corrosión funcional.
- Comparar sistemas de recubrimientos de diferentes proveedores, actualmente disponibles para aplicación industrial automotriz, para cubrir el requerimiento de 15 años de corrosión funcional.

- Evaluar los sistemas de recubrimiento de una sola capa o de varias capas de los diferentes proveedores mediante pruebas de corrosión acelerada, métodos que son comúnmente aplicados por la industria automotriz.
- Seleccionar aquellos recubrimientos que presenten el mejor desempeño ante la corrosión en las pruebas de corrosión acelerada: corrosión cíclica y niebla salina, para evaluarlos electroquímicamente.
- Evaluar el desempeño ante la corrosión de la película metálica con y sin sellador orgánico e inorgánico.
- Determinar la alternativa de recubrimiento que ofrezca la mejor durabilidad para los sujetadores, comparando los resultados de ambos métodos de prueba ensayos electroquímicos y corrosión acelerada.

1.5. Hipótesis del presente trabajo

- Las pinturas enriquecidas con cinc y la aleación de cinc-níquel aplicada por electrodeposición mostrarán un mejor desempeño ante la corrosión en comparación con el desempeño del recubrimiento metálico de cinc solo electrodepositado.
- La velocidad de corrosión de los recubrimientos metálicos será mayor que la velocidad de corrosión de las pinturas enriquecidas con cinc.
- La pintura electroforética o “e-Coat” exhibirá un comportamiento más resistivo que las películas metálicas selladas con el compuesto orgánico.

1.6. Estructura de Tesis

En el presente capítulo o capítulo 1 de introducción, se presentan el contenido del trabajo, lista de tablas, lista de figuras, y están los costos relacionados con la corrosión, como se fueron integrando los requerimientos de corrosión a los vehículos; así como los objetivos y la hipótesis. Los fundamentos básicos de corrosión se describen en el Capítulo 2. El Capítulo 3 incluye una breve descripción de los métodos de control y prevención de corrosión, así como una descripción un poco más detallada de los recubrimientos utilizados específicamente para los sujetadores de las líneas de enfriamiento de aceite de motor y transmisión. El funcionamiento general grosso modo de un motor de combustión interna, transmisión y sistema de enfriamiento de un vehículo a gasolina se presentan en el Capítulo 4.

Las pruebas de corrosión acelerada, ensayos electroquímicos y métodos experimentales utilizados en este trabajo se presentan en el Capítulo 5. El comportamiento a la corrosión de los sujetadores

de acero recubiertos en un ambiente de cloruro de sodio y pruebas cíclicas de corrosión acelerada se compara con la resistencia a la corrosión mostrada en los ensayos electroquímicos en el Capítulo 6. Las conclusiones y la propuesta de los recubrimientos que cubren los requerimientos de corrosión especificados por la industria automotriz se encuentran en el último capítulo, Capítulo 7.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Davis J.R., “*Corrosion Understanding the Basics*”, Edited by J.R. Davis, Davis & Associates; ASM International Materials Park, Ohio 44073-0002.
2. Uhlig HH. “*The Cost of Corrosion in the United States, Chemical and Engineering News*”, 27: 2764, 1949.
3. Koch G.H., Brongers M.P.H, Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H., Michiel P.H., Brongers, and Neil G. Thompson CC Technologies Laboratories, Inc., Dublin, Ohio. Y. Paul Virmani U.S. Federal Highway Administration, Turner-Fairbank Highway Research Center, McLean, Virginia & J.H. Payer Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio “*Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*”. FHWA-RD-01-156, 2002.
4. Nagata Y., T. Hamanaka, “*Status and Prospect of Japanese Automotive Anticorrosion Technology, Proc. of the 5th Automotive Corrosion & Prevention Conference*” 21110/91-23/10/91, Michigan, USA: SAE 912302, 1991.
5. Bowman Elaine, Past president, “*International measures of Prevention Application, and Economics of Corroin Technologies Study*” NACE Interntional, Houston Texas, USA, 2016.
6. Tiburcio A.C., Yergin M.J., U.S. “*Automotive Corrosion Trends 1998 SAE (ACAP) Automotive Body Corrosion Survey Results*”, (2003) Proc. SAE World Congress 03/03/03-06/03/03, Michigan, USA: SAE 2003-01-1244, 2003.
7. Anon., “*the Federal/Provincial Anticorrosion Code and Owners Care Guide for Motor Vehicles*”, Canada: Consumer and Corporate Affairs, 1978.
8. Hon.W. Allmand, “*Development of the Anticorrosion Code for Motor Vehicles, (1978) Proc. of the Design for the Automotive Corrosion Prevention Conference*”, Detroit, USA: SAE P-78.
9. Roennholm M., “*Corrosion Protection of Car Bodies in Finland (1989) Proc. of the Subzero Engineering Conditions Conference*” 09/01189-11101/89, Finland: SAE 890008.
10. General Motors Documentación Interna “*A Global Notice of Action NOA #: GPD-509, 2015.*”
11. Especificacion de General Motors, “*GMW14872 - Cyclic Corrosion Laboratory Test*”, 2015 & *GMW3286 - Neutral Salt Spray (NSS) Test*, 2016.

Capítulo 2

2. FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN

2.1. Proceso de Corrosión

La corrosión es un proceso natural y cíclico, y como todo proceso natural tiende hacia el estado de energía más bajo posible, como resultado de las leyes de la termodinámica. Por ejemplo, con el fin de retornar a estados de menor energía, el hierro y el acero se combinan frecuentemente con oxígeno en presencia de agua para formar óxidos de hierro hidratados (Óxidos), similar en composición química al mineral de hierro original. La Figura 2.1 ilustra el ciclo de corrosión del acero utilizado en la manufactura de un vehículo.



Figura 2. 1 Ciclo de corrosión - Ciclo de vida del acero utilizado en la manufactura de un vehículo

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza combinados con otros elementos químicos, formando lo que se conoce como minerales; tales minerales pueden ser óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos, etc., como ya se ha mencionado esta condición es termodinámicamente más estable. Y la tendencia de los metales y aleaciones a reaccionar con el medio ambiente que lleva al fenómeno conocido como corrosión, es la propensión de los metales y aleaciones a regresar a la condición de óxido u hidróxido de la que fueron extraídos originalmente.

2.1.1. Definición

La corrosión se puede definir de muchas maneras, algunas definiciones son muy estrechas y tratan con una forma específica de corrosión, mientras que otras son bastante amplias y cubren muchas formas de deterioro.

La palabra corroer se deriva del latín “Corrodere”, que significa -roer a pedazos-; la definición general de corroer es desgastar gradualmente una cosa, como royéndola. Dichos conceptos brindan el origen del término corrosión, y dan una idea de cómo se lleva a cabo el proceso de corrosión y su apariencia en la superficie de algunos metales.

Para propósito del presente trabajo, se tomará la definición de corrosión de la ASTM (“American Society for Testing and Materials”, por sus siglas en inglés), además de ser esta una de las definiciones más encontradas en la literatura; por tanto se define a la corrosión como [1]:

Destrucción o degradación de un material, usualmente un metal, por reacción química o electroquímica con el medio ambiente, que produce un deterioro de las propiedades físicas y químicas del material.

Como la corrosión es el deterioro de un metal y es causada por la reacción del metal con el medio ambiente, es necesario entender este último concepto. El medio ambiente consiste en todo el entorno circundante en contacto con el material; los factores principales para describir el ambiente son los siguientes: (a) Estado físico: gas, líquido o sólido; (b) Composición química: constituyentes y concentraciones; y (c) Temperatura. Así como otros factores que pueden ser importantes en casos específicos: (d) La velocidad relativa de una solución (Debido al flujo o agitación), (e) Cargas mecánicas sobre el material, incluyendo los esfuerzos residuales que se puedan encontrar dentro del mismo material.

El comportamiento de corrosión del material depende del entorno al que está sometido, y la corrosividad de un ambiente depende del material expuesto a ese ambiente. El comportamiento de corrosión de un material no puede describirse a menos que se identifique el entorno en el que se va a exponer el material. De forma similar, la corrosividad o agresividad de un entorno no puede describirse a menos que se identifique el material que ha de ser expuesto a ese entorno.

Por lo anterior, es de gran utilidad identificar combinaciones apropiadas y combinaciones inapropiadas de material-medio ambiente en términos de corrosión. Ejemplos de combinaciones apropiadas o deseables de material-ambiente incluyen níquel Ni en entornos cáusticos, plomo Pb en agua y aluminio Al en condiciones atmosféricas; en estos entornos, la interacción entre el metal y el medio ambiente no suele dar lugar a problemas de corrosión perjudiciales o costosos, la combinación es adecuada para proporcionar un buen servicio ante la corrosión.

Por otro lado, las combinaciones inapropiadas son aquellas que dan lugar a un daño severo al metal por corrosión debido a la exposición a un entorno indeseable. Ejemplos de combinaciones inapropiadas incluyen cobre Cu en soluciones de amoníaco, acero inoxidable en ambientes que contienen cloruros, por ejemplo: agua de mar; y plomo Pb con vino, el ácido acético presente en los vinos ataca al plomo [2].

2.1.2. Naturaleza electroquímica de la corrosión

Cualquier proceso de corrosión involucra transferencia de cargas iones y electrones, en particular en el caso de la corrosión húmeda, que se da a través de soluciones acuosas (Electrolitos) donde el agua es el solvente en la solución, las cuales son eléctricamente conductoras. Este proceso de naturaleza electroquímica involucra reacciones químicas de oxidación y reducción. El origen del fenómeno es la presencia de micro-constituyentes en la estructura de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica de corrosión Figura 2.2, en la que son indispensables los siguientes elementos:

- **Ánodo:** región de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la corrosión (Disolución). En este proceso existe una reacción de oxidación donde hay una pérdida o liberación de electrones e^- como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa en la ecuación (2.1).



Siendo M un metal de valencia $n+$, M^{n+} es su forma iónica y n el número de electrones cedidos.

- **Cátodo:** región de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones e^- producidos en el ánodo, se combinan con determinados iones presentes en el electrolito como nitratos, sulfatos, etc., en este proceso hay una ganancia de electrones e^- y se representa en la ecuación (2.2):



- **Electrolito:** sustancia que al disolverse en agua da lugar a la formación de iones y es capaz de conducir electricidad, por un flujo de iones.
- **Diferencia de potencial:** desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.
- **Conductor metálico:** elemento que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

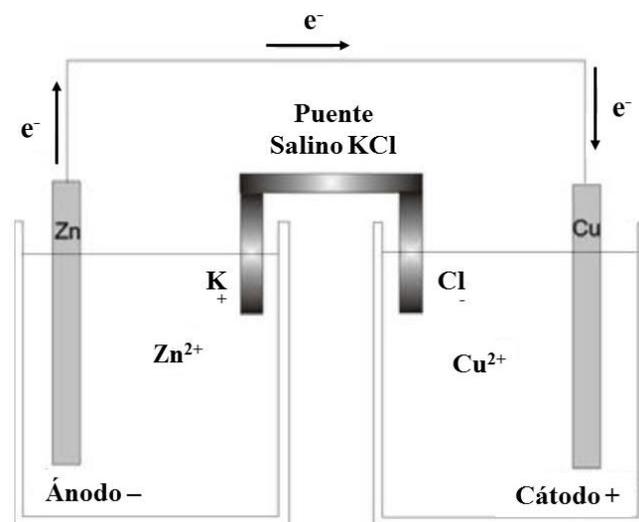
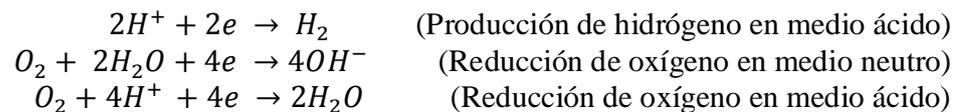


Figura 2. 2 Diagrama de una celda electroquímica [3]

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos que pueden consistir en dos tipos diferentes de metal. Un electrolito capaz de formar un ambiente corrosivo puede ser en principio cualquier solución por ejemplo: agua de lluvia o incluso la humedad condensada del aire, agua dura o salada, los ácidos y álcalis fuertes.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción, de esta manera la velocidad de la reacción de reducción y la de oxidación son iguales en un proceso de corrosión. Las reacciones catódicas o de reducción, más comunes en presencia de agua son [3]:



Debido a que hay una migración de electrones en cualquier reacción electroquímica, existe un flujo de corriente eléctrica que fluye en la solución desde el ánodo al cátodo, regresa al ánodo por medio de un hilo metálico conductor, por ejemplo alambre de cobre; y de esta manera se cierra el circuito eléctrico producido en una celda de corrosión [4].



Figura 2. 3 Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión

La convención adoptada para describir el sentido de la corriente, es un sentido positivo va del cátodo al ánodo a través del conductor metálico, y un sentido negativo para una dirección contraria. Se ha coincidido en hablar del sentido de una corriente como si los portadores fueran todas cargas positivas, por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto de la corriente eléctrica adoptando la convención mencionada Figura 2.3. Habrá un consumo y por tanto la consiguiente pérdida de metal, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito [4].

2.1.3. Formas o Mecanismos de Corrosión

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los siguientes factores:

1. **Tipo de ataque o apariencia del metal corroído:** la corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente pequeñas áreas resultan afectadas.

2. **Mecanismo de corrosión:** la corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

3. **Forma de identificación:** la corrosión puede ser dividida en macroscópica o microscópica, la corrosión macroscópica puede ser identificada por una inspección visual; mientras que para la corrosión microscópica es necesario el uso de equipo especializado para la correcta detección del daño por corrosión, por ejemplo examinación metalográfica [5].

La Figura 2.4 muestra varios de los tipos de corrosión que se pueden encontrar en un vehículo [6].

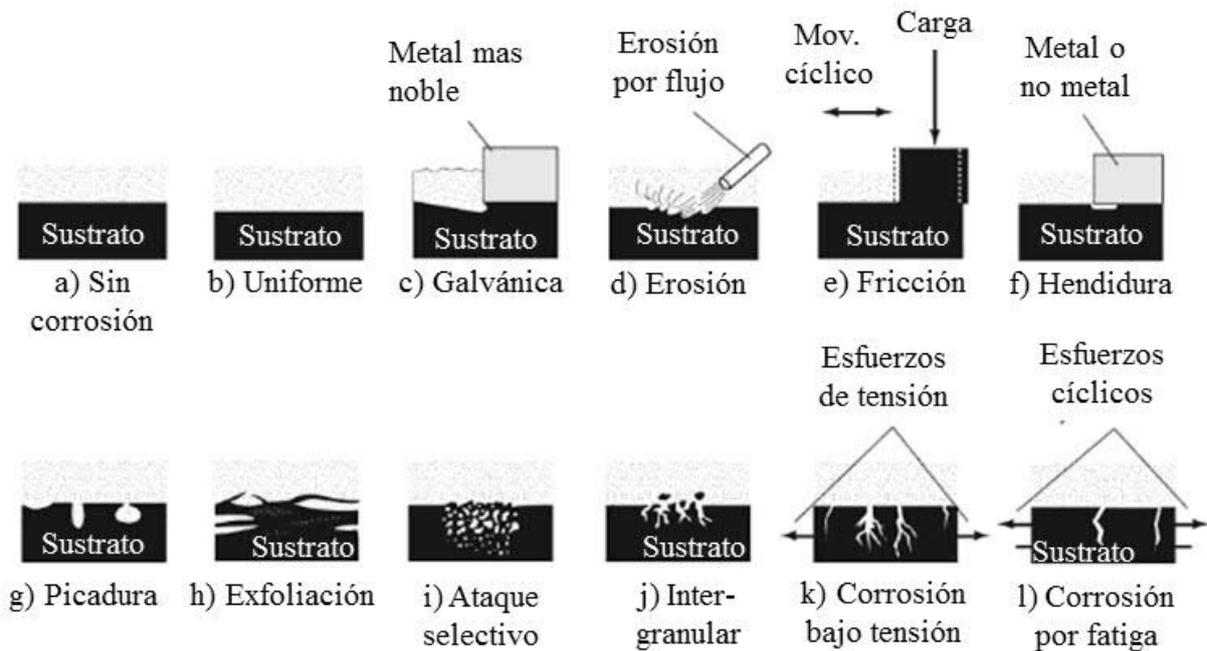


Figura 2. 4 Esquema de formas comunes de corrosión [6]

- **Corrosión Uniforme**

La corrosión uniforme o general es la forma más simple de corrosión Figura 2.4-b, es una velocidad uniforme de pérdida de material sobre la superficie expuesta y puede ser húmeda o seca,

electroquímica o química, siendo necesario seleccionar los materiales de construcción y los métodos de protección como pintura, para controlarla.

Por otra parte, la corrosión uniforme es la forma más fácil de medir, por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección visual regular [2, 7].

- **Corrosión Galvánica**

La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora (Electrolito). En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los dos metales y sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corroe uno de los metales del par formado.

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica debiéndose notar que este tipo de corrosión sólo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal del par casi no sufre daño.

El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal más noble Figura 2.4-c. La relación de áreas entre los dos metales es muy importante, ya que un área muy grande de metal noble comparada con el metal activo, acelerará la corrosión, y por el contrario, una mayor área del metal activo comparada con el metal noble disminuye el ataque del primero.

La corrosión galvánica a menudo puede ser reconocida por el incremento del ataque junto a la unión de los metales, y puede ser controlado por el uso de aislamientos o restringiendo el uso de uniones de metales cuando ellos forman diferencias de potencial muy grande en el medio ambiente en el que se encuentran. Otro método para reducir la corrosión galvánica, es evitar la presencia de grandes áreas de metal noble con respecto a las de metal activo [2, 7].

- **Corrosión por Erosión**

El término "erosión" se aplica al deterioro debido a la fuerza mecánica. Cuando los factores que contribuyen a la erosión aceleran la velocidad de corrosión de un metal, el ataque se llama corrosión por erosión. La corrosión por erosión suele ser causada por un fluido en movimiento acuoso o gaseoso que fluye sobre la superficie metálica o impacta sobre ella Figura 2.4-d. El mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como por ejemplo, películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes para evitar la corrosión.

La corrosión por erosión se ve afectada por la velocidad, turbulencia, el choque, la presencia de sólidos suspendidos, la temperatura y las condiciones de cavitación predominantes. La aceleración del ataque se debe a la destrucción o eliminación de la película protectora por fuerzas mecánicas, exponiendo así superficies metálicas frescas que son anódicas con respecto a la película adyacente no erosionada. Una película dura, densa, adherente, tal como en el acero inoxidable, es más resistente que una película frágil blanda, tal como la del plomo. Dependiendo de la propia naturaleza de la película protectora depende en gran medida su resistencia ante la corrosión.

La corrosión por erosión puede ser evitada por cambios de diseño o por selección de materiales más resistentes [2, 7].

- **Corrosión en Grietas o Hendiduras**

Corrosión en grietas o hendiduras es un tipo de corrosión localizada que ocurre dentro de o adyacente a huecos estrechos o aberturas formadas por el contacto metal-metal o metal-no metal Figura 2.4-f. Las condiciones ambientales en una grieta con el tiempo pueden volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta; por lo que un ambiente muy agresivo puede desarrollarse y causar corrosión.

La corrosión en grietas o hendiduras, generalmente se atribuye a los siguientes factores:

- Cambios de acidez en la grieta o hendidura
- Escasez de oxígeno en la grieta
- Desarrollo de iones diferentes en la hendidura
- Agotamiento de Inhibidor en la grieta

Al igual que todas las formas de corrosión localizada, la corrosión en grietas o hendiduras no ocurre en todas las combinaciones metal-medio ambiente corrosivo, algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo aquéllos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal y como sucede con el acero inoxidable y el titanio. Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera, que se reduzcan los huecos, tratando de mantener las superficies limpias para combatir este tipo de corrosión [2, 7].

- **Corrosión por Picadura**

La corrosión por picadura se caracteriza por una pérdida altamente localizada de metal. En casos extremos, aparece como un pequeño agujero pero muy profundo en una superficie casi intacta. La iniciación de una picadura se asocia con la ruptura de la película protectora sobre la superficie metálica.

El ancho del agujero puede aumentar con el tiempo, pero no en la misma medida en que aumenta la profundidad; la mayoría de las veces, la abertura del agujero permanece cubierta con el producto de corrosión haciendo difícil detectar la magnitud del daño durante la inspección visual.

Las picaduras pueden tener varias formas Figura 2.4-g, la forma de una picadura es a menudo responsable de su propio avance, una picadura puede ser considerada como una grieta o hendidura formada por sí misma.

La corrosión por picadura es un proceso lento que puede llevarse meses y años antes de ser visible, pero que naturalmente, causará fallas inesperadas. El pequeño tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarla, hacen que la detección de ésta sea muy difícil en las etapas iniciales.

Para reducir la corrosión por picadura se necesita una superficie limpia y homogénea, por ejemplo, un metal homogéneo y puro con una superficie muy pulida deberá ser generalmente, mucho más resistente que una superficie que tenga incrustaciones, defectos o rugosidad [2, 7].

- **Corrosión por Exfoliación y Disolución Selectiva**

La corrosión por exfoliación es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas de material son corroídas Figura 2.4-h y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie. Al final del ataque la muestra tiene la apariencia de un mazo de barajas en el cual algunas de las cartas

han sido extraídas. Este mecanismo es bien conocido en las aleaciones de aluminio y se combate utilizando aleaciones y tratamientos térmicos.

La corrosión por disolución selectiva se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación siendo el ejemplo más común la eliminación del cinc en aleaciones de cobre-cinc, conocido con el nombre de descincificación. Este fenómeno corrosivo produce un metal poroso Figura 2.4-i que tiene propiedades mecánicas muy pobres y obviamente el remedio a este caso es el empleo de aleaciones que no sean susceptibles a este proceso [2, 7].

- **Corrosión Inter-granular o Inter-cristalina**

Este es un tipo de ataque especializado que tiene lugar en los límites de grano dentro de la estructura cristalina del metal. Se observa poco o ningún ataque en el cuerpo principal del grano; pero se presenta en la frontera de grano del material Figura 2.4-j, la cual es un área limitada que actúa como ánodo, y el área más grande de los granos actúa como cátodo. Esto da como resultado el flujo de energía desde el área pequeña del ánodo hasta el área grande del cátodo, lo que provoca un ataque rápido. La región de límite de grano es un área de discrepancias cristalográficas entre las estructuras ordenadas dentro de los granos adyacentes. Debido a esto, es ligeramente más activo químicamente que el área de grano. Bajo ciertas condiciones, los límites de grano siguen siendo muy reactivos; y en condiciones corrosivas, el ataque a lo largo de los límites del grano resulta en la corrosión intergranular CIG.

Los siguientes factores contribuyen al aumento de la reactividad de las áreas de fronteras de grano:

1) Segregación de elementos o compuestos específicos, como en las aleaciones de aluminio o de níquel-cromo 2) Enriquecimiento de uno de los elementos de aleación en el límite de grano, como en el latón 3) Agotamiento del elemento resistente a la corrosión en el límite de grano, como en el caso de los aceros inoxidable. Los factores que conducen a la corrosión intergranular son resultado de exposición térmica de los metales, por ejemplo: el proceso de soldadura, relevado de esfuerzos y otros tratamientos térmicos [2, 7].

- **Corrosión Bajo Tensión**

La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación – ambiente corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios. Los esfuerzos que causan las fracturas provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamiento térmicos, o bien, pueden ser aplicados en forma externa durante la operación del equipo.

SCC (“Stress corrosion cracking” por sus siglas en inglés) Figura 2.4-k se produce en los puntos de tensión; normalmente, el metal o aleación está libre de corrosión en la mayor parte de su superficie, pero finas grietas penetran a través de la superficie en los puntos de tensión. Dependiendo de la aleación en combinación con el ambiente corrosivo, el agrietamiento puede ser intergranular o transgranular. La velocidad de propagación puede variar mucho y se ve afectada por los niveles de concentración de esfuerzos, temperatura y concentración del agente corrosivo. Este tipo de ataque tiene lugar en ciertos medios. Todos los metales están potencialmente sujetos a SCC, pero las condiciones necesarias para la corrosión por tensión son:

1. Agente corrosivo

2. Esfuerzos residuales de tensión
3. Susceptibilidad de la aleación metálica
4. Valores específicos de temperatura y pH

Para combatir la corrosión de fracturas por tensión, es necesario realizar el relevado de esfuerzo o seleccionar un material más resistente [2, 7].

- **Fragilización por Hidrógeno**

La degradación de las propiedades físicas y mecánicas resultantes de la acción del hidrógeno se conoce como daño por hidrógeno. El hidrógeno puede estar inicialmente presente en el metal o puede acumularse por absorción. En la mayoría de los casos, el daño está asociado con esfuerzos residuales o aplicados, el daño puede presentarse en forma de:

1. Pérdida de ductilidad y resistencia a la tensión.
2. Propagación sostenida de defectos en esfuerzos muy por debajo de los requeridos para una falla mecánica.
3. Daño interno debido a la formación de defectos.
4. Daños macroscópicos, tales como descamación interna, formación de ampollas, fisuras y agrietamiento.

El daño por hidrógeno puede producirse durante alguna de las etapas de manufactura del producto e incluso antes de poner el producto en servicio. El hidrógeno puede ser introducido dentro de la estructura cristalina del metal durante la soldadura, tratamiento térmico en atmósferas de horno que contienen hidrógeno, decapado ácido u operaciones de recubrimiento electrolítico [7].

2.2. Consideraciones Termodinámicas

2.2.1. Energía Libre

La energía libre en termodinámica es una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química. La segunda ley de la termodinámica postula que una reacción química espontánea hace que la entropía del universo aumente, por esta razón fue necesario otra función termodinámica, la energía libre de Gibbs, que sirve para calcular si una reacción ocurre de forma espontánea tomando en cuenta solo las variables del sistema. De acuerdo a la segunda ley, para saber si un proceso químico es espontáneo se debe estimar la entropía del sistema y de su entorno.

En la termodinámica química, el proceso de interés frecuentemente es la reacción química ecuación (2.3), abreviada como:



Los reactivos A y B interactúan para formar nuevas especies, los productos C y D . Los reactivos deben unirse físicamente, formando una especie intermedia AB , para producir C y D . AB se denomina estado de transición y puede existir únicamente por breves momentos. Es la reorganización del estado de transición que conduce directamente a los productos, C y D . Un perfil

de energía libre Figura 2.5, describe los cambios de energía libre que ocurren durante la reacción ecuación (2.3) a través del estado de transición.

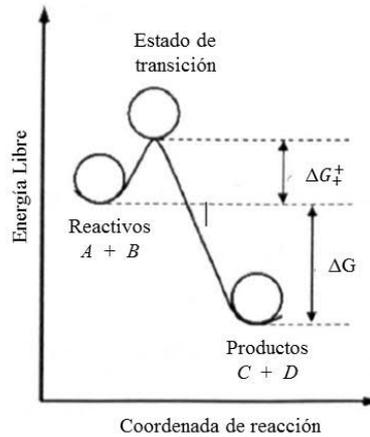


Figura 2. 5 Perfil de energía libre para la reacción (2.3) a través del estado de transición [8]

El eje y en el diagrama es la energía libre, G , y los cambios en la energía libre se denotan, ΔG . El eje x se denomina coordenada de reacción y puede considerarse como el grado en que la reacción ha progresado. El estado de transición AB está a una energía libre más alta que la suma de las energías libres de los reactivos A y B , y la diferencia se denomina ΔG^\ddagger . La suma de las energías libres de los productos C y D debe ser menor que A y B para que se produzca una reacción espontánea, y esta diferencia se denomina ΔG ; en otras palabras, para que ocurra una reacción espontánea, $\Delta G < 0$ [8].

2.2.2. Ecuación de Nernst

La energía libre de un sistema a temperatura constante puede expresarse como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

Donde: ΔG es el cambio en la energía libre (Energía libre de Gibbs), ΔH es el cambio en la entalpía, T es la temperatura absoluta y ΔS es el cambio en la entropía. Se puede demostrar que:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} \quad (2.5)$$

Donde: ΔG^0 es la energía libre estándar en el estado estándar, R es la constante de los gases y K_{eq} es la constante de equilibrio.

Las diferencias de energía libre son medibles como potenciales eléctricos y flujo de corriente, como se describe en la Ley de Faraday ecuación (2.6).

$$\Delta G = -(nF)E \quad (2.6)$$

El símbolo n es el número de electrones transferidos en la reacción de corrosión, F es la carga transportada por un mol de electrones y es de valor conocido [9]. El potencial E se mide en voltios. Un signo negativo es necesario para indicar la asignación convencional de la carga negativa a los electrones. Cuando una reacción es espontánea, $\Delta G < 0$ y la ecuación (2.6) conduce a un potencial positivo medido.

Aplicando la ecuación (2.6) a las condiciones estándar se obtiene:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.7)$$

Sustituyendo (2.6) y (2.7) en (2.5) se obtiene la siguiente expresión para el potencial fuera del equilibrio generado por los reactivos:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (2.8)$$

La ecuación (2.8) se conoce como la ecuación de Nernst. Usando la temperatura estándar $T = 298$ K, $R = 8.3143$ J/molK y el valor de $F = 96485$ C/mol, y convirtiendo a logaritmo base 10 se obtiene la ecuación (2.9):

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log_{10} K_{eq} \quad (2.9)$$

2.2.3. Cálculo de la Constante de Equilibrio

La constante de equilibrio K_{eq} puede expresarse en términos de las concentraciones de las especies que reaccionan. Por ejemplo, para la siguiente reacción:



La concentración de equilibrio constante viene dada por (2.11) [10].

$$K_{eq} = \frac{[C]^l [D]^m}{[A]^j [B]^k} \quad (2.11)$$

2.2.4. Serie Galvánica y Electromotriz

En condiciones de equilibrio, E en la ecuación (2.9) es igual a cero. Potenciales estándar de electrodo E^0 se refiere a las reacciones de óxido-reducción en condiciones estándar a 298K en las que todos los iones que participan en el proceso del electrodo están en actividad unitaria, todos los gases a 1 atmósfera de presión y sólidos están en su forma más estable. La media reacción representada por la reacción de iones hidrógeno se utiliza como patrón de referencia.

A la reacción (2.12) se le asigna un potencial de electrodo estándar de cero. Todos los demás potenciales de media celda pueden calcularse con respecto a esta referencia [11].



El potencial de Electrodo Estándar de Hidrógeno EEH se mide utilizando un electrodo de platino sumergido en una solución saturada con hidrógeno gaseoso a 1 atm. La Tabla 2.1 enumera los valores de los potenciales de varias reacciones de media celda con respecto al EEH.

La Tabla 2.1 también se conoce como serie electromotriz, los valores de potencial de electrodo estándar indican la tendencia de un metal a oxidarse bajo condiciones de estado estándar. Esas reacciones con valores negativos son más propensas a oxidarse que aquellas con valores positivos. Esta tendencia es una cantidad termodinámica y no considera los factores cinéticos que pueden limitar una reacción debido a factores físicos tales como protección por películas productos de corrosión. Por ejemplo, la posición del aluminio en la serie indica una fuerte tendencia a oxidarse; sin embargo, la superficie pasiva del aluminio evita que esta reacción tenga lugar fácilmente [11].

Tabla 2. 1 Potencial estándar de algunas reacciones de media celda [11]

Reacción de electrodo	E^0 (V)
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50
$1/2Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	1.36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.04
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.25
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71

2.2.5. Diagrama de Pourbaix

La ecuación de Nernst fue utilizada por Pourbaix para construir Diagramas de Potencial-pH mejor conocidos como Diagramas de Pourbaix Figura 2.6, los cuales son representaciones gráficas del dominio de estabilidad de iones metálicos, óxidos y otras especies en solución. Las líneas que muestran los límites entre dos dominios expresan el valor del potencial de equilibrio entre dos especies en función del pH. Estos diagramas también dan el potencial de equilibrio de las reacciones ácido-base independiente de los potenciales. Estos equilibrios son representados por líneas verticales a valores de pH específicos.

Los potenciales de equilibrio y las líneas de pH que establecen los límites entre los diversos dominios de estabilidad se determinan a partir de los equilibrios químicos entre las especies químicas consideradas. Los diagramas de Pourbaix se pueden construir para cada uno de los siguientes tres tipos de reacciones [12]:

1. Reacciones electroquímicas de transferencia de carga pura.

2. Reacciones electroquímicas que implican tanto electrones como cationes de hidrógeno H^+ .
3. Reacciones puras ácido-base.

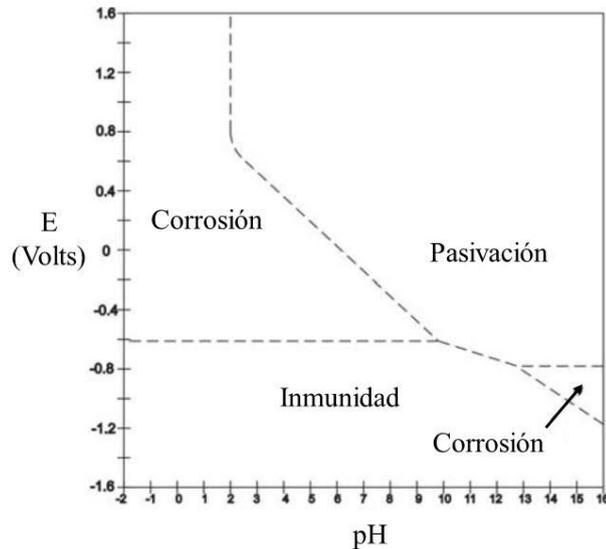


Figura 2. 6 Diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con agua [4]

Debido a que en estos diagramas los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (Disuelto, como óxido, o como hidróxido, como metal, etc.) [4]. En la Figura 2.6 se presenta el diagrama de Pourbaix para el hierro:

Las líneas de frontera en el diagrama dividen áreas de estabilidad, las cuales se definen por medio de la ecuación de Nernst. Se definen tres zonas que se aprecian en un diagrama de Pourbaix:

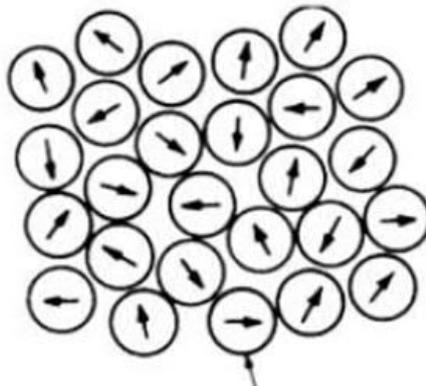
1. **Zona de pasividad:** el metal posee una película protectora sobre su superficie, que lo protegen contra la corrosión. Estas películas pueden ser pequeñas capas de óxidos o hidróxidos del metal.
2. **Zona de inmunidad:** en esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable, por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.
3. **Zona de corrosión:** las especies estables del metal se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para su disolución.

De especial importancia es la determinación de las condiciones bajo las cuales la corrosión es posible desde el punto de vista de la termodinámica. Esto permite ajustar las condiciones de potencial o pH para evitar así la presencia de fenómenos corrosivos.

2.2.6. Interfaz Electrificada - Doble Capa Eléctrica

El término Doble capa eléctrica o simplemente Doble capa se usa para describir la disposición de cargas y dipolos orientados que constituyen la región interfásica en el límite (Frontera) de un electrolito. El término es un legado de una etapa temprana de comprensión del proceso electroquímico, donde la interfaz se representaba siempre consistiendo sólo de dos capas de carga, una positiva y la otra negativa. Ahora se sabe que la situación es más compleja; sin embargo, el término doble capa todavía se utiliza, no en un sentido literal, sino como un sinónimo de interfase electrificada [13].

Se ha destacado que mientras no se produzcan procesos de transporte irreversibles, cada partícula (Ion o molécula de disolvente) dentro de un electrolito opta por un arreglo esféricamente simétrico. En un tiempo promedio, los iones y moléculas de agua en soluciones acuosas experimentan fuerzas que son independientes de dirección y posición dentro del electrolito. Por lo tanto, si cada dipolo del agua está representado por un vector, los vectores están completamente aleatorizados en dirección Figura 2.7. No hay ningún vector resultante neto, es decir, no hay alineación de los dipolos disolventes en ninguna dirección preferida. Además, los iones positivos y negativos están igualmente distribuidos en cualquier área del electrolito.



Dipolo en el agua

Figura 2. 7 Representación esquemática de la orientación aleatoria de los dipolos del agua en el interior de un electrolito [13]

Nota: El trabajo neto de la estructura del agua es ignorada en el diagrama

Bajo condiciones de equilibrio, las fuerzas en un tiempo-promedio son las mismas en todas las direcciones y en todos los puntos del seno del electrolito (Isotropía y homogeneidad perfectas), no hay campos preferenciales netos dirigidos. Sin embargo, todo electrolito tiene un límite de frontera, el cual puede ser generado cuando entra en contacto con algún otro material, por ejemplo, la fase gaseosa por encima del electrolito o un electrodo metálico, o las mismas paredes del recipiente. La presencia de dicho material extraño genera que las características, es decir sus propiedades de isotopía y homogeneidad, también se interrumpan físicamente en el límite de frontera.

Las fases de cada lado del límite de frontera se cargan en igual magnitud pero de signo contrario y esto da lugar a una diferencia de potencial a través del límite de frontera. Hay varias maneras en que esta diferencia de potencial puede surgir; por ejemplo, si se generan reacciones de transferencia de electrones en el límite, esto conduce al desarrollo de una diferencia de potencial; o el conductor eléctrico puede ser deliberadamente cargado por un flujo de electrones de una fuente externa de electricidad, el lado del electrolito en el límite de frontera entonces responde con una carga igual y opuesta, y una diferencia de potencial se desarrolla a través del límite de frontera.

Las nuevas fuerzas que operan en la interfase electrodo/electrolito dan lugar a nuevas disposiciones de los dipolos en el disolvente y especies cargadas; la electro-neutralidad se rompe del lado del electrolito en el límite de fase y se carga eléctricamente Figura 2.8. Como las propiedades de cualquier material dependen de las partículas presentes y de las fuerzas que actúan sobre las partículas. Dado que estas fuerzas son diferentes en la frontera que las fuerzas en el resto del material, las propiedades de la región fronteriza, la región de interfase, diferirán de las propiedades del resto. Por lo tanto, las propiedades uniformes del electrolito son perturbadas en la región interfásica por la presencia de otra fase.

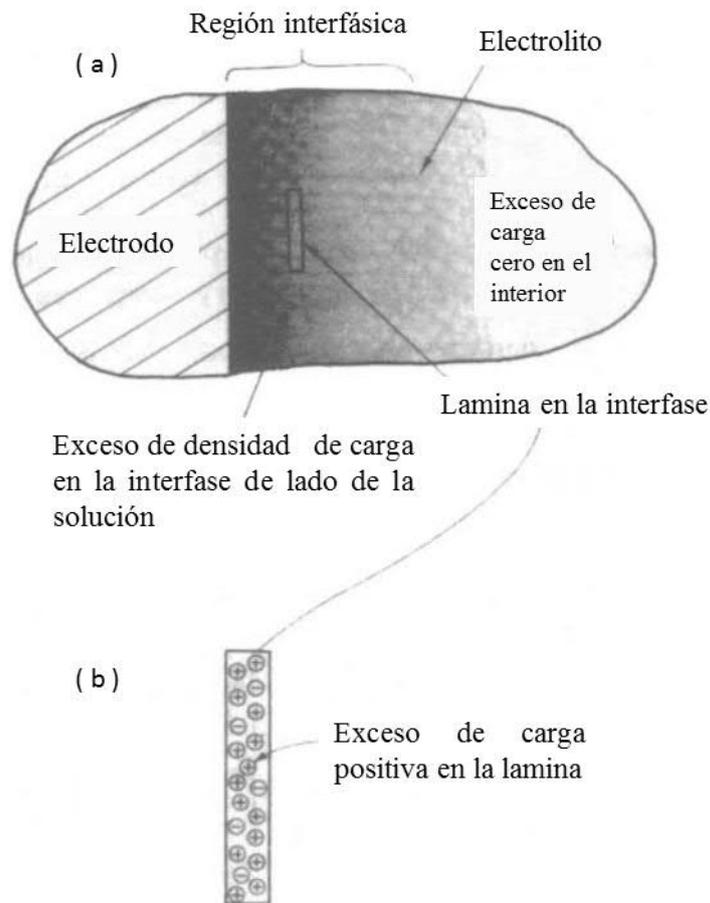


Figura 2. 8 Representación esquemática de la interfase cargada del lado de la solución. (a) El área sombreada indica exceso de densidad de carga en la región interfásica. (b) Acercamiento que muestra la carga positiva en la lamina mientras que en la interfase excede la carga negativa, hay una densidad de carga positiva neta o excesiva [13].

Una vez que el lado del electrolito en la frontera de fase adquiere una carga neta o exceso de carga, una fuerza eléctrica o campo opera a través de la frontera, todas las partículas cargadas sienten este campo. Pero la otra fase por ejemplo el electrodo, consiste en partículas cargadas; por lo tanto, las cargas de la segunda fase responden al estímulo del campo que surge de la carga del lado electrolito en el límite de frontera. La naturaleza de su respuesta depende de si la fase no electrolítica es un conductor, un semiconductor o un aislante; en cualquier caso, hay una respuesta.

Considere que la otra fase es un conductor metálico, es decir, un electrodo. Este consiste en una red tridimensional, periódica de iones positivos y una piscina comunal de electrones móviles. Los iones positivos de la red metálica sienten el campo que se debe a la carga excesiva en el límite de frontera del electrolito, pero sólo pueden moverse con gran dificultad.

En contraste con estos movimientos iónicos torpes y engorrosos en un metal, los electrones libres se mueven con agilidad en respuesta al campo producido por la carga del lado del electrolito en la frontera. Los electrones se mueven hacia o lejos del límite de frontera, dependiendo de la dirección del campo afuera. De este modo, se induce una carga sobre el metal; esta carga inducida es igual y opuesta a la del lado del electrolito en el límite de fase Figura 2.9. La separación de la carga ha ocurrido a través de la interfaz electrodo/electrolito, una carga neta de un signo en el lado del electrodo de la interfaz y una carga neta de otro signo en el lado del electrolito. Hay que considerar, la región de la interfase como un todo no un solo lado de ella, sino ambos lados como un conjunto de esta manera es eléctricamente neutra [13].

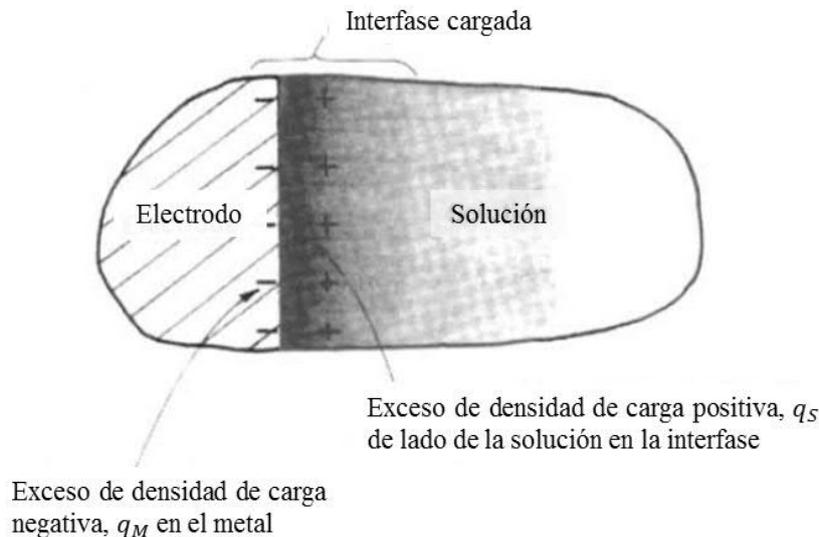


Figura 2. 9 Interfase electrificada “Doble capa”. El exceso de densidad de carga q_S de lado de la solución en la interfase es igual y opuesta a la del metal q_M [13].

Cuando las cargas se separan, se desarrolla una diferencia de potencial a través de la interfaz. Las fuerzas eléctricas que operan entre el metal y la solución constituyen el campo eléctrico a través del límite de fase electrodo/electrolito. Se observará que aunque las diferencias de potencial a través de la interfaz no son grandes $\sim 1V$, las dimensiones de la región interfásica son muy pequeñas ~ 0.1 y por lo tanto la intensidad de campo (Gradiente de potencial) es enorme del orden

de 10^7 Vcm^{-1} . El efecto de este enorme campo en la interfase electrodo/electrolito es en cierto sentido, la esencia de la electroquímica [13].

2.3. Consideraciones Cinéticas

La termodinámica puede definir la posibilidad fundamental de las reacciones de corrosión pero no puede pronosticar su velocidad y mecanismo, ya que se ocupa de los procesos en el equilibrio. El tiempo no existe en termodinámica.

2.3.1. Densidad de corriente

Considere dos piezas de metal con áreas de 10 mm^2 y 1 mm^2 respectivamente, que se están corroyendo en una celda. La pieza metálica más pequeña sufrirá una pérdida de masa 10 veces más rápida que la pieza más grande porque la masa superficial afectada por la corrosión es directamente proporcional a la velocidad de generación de electrones. El efecto del área puede ser eliminado en los cálculos de la corriente de corrosión considerando la densidad de corriente i , comúnmente medida en Acm^{-2} en lugar de la corriente absoluta (I , medida en A). Los subíndices a y c se usan para denotar las corrientes anódicas y catódicas. Es necesario tratar las corrientes anódicas y catódicas con signos opuestos cuando se añaden.

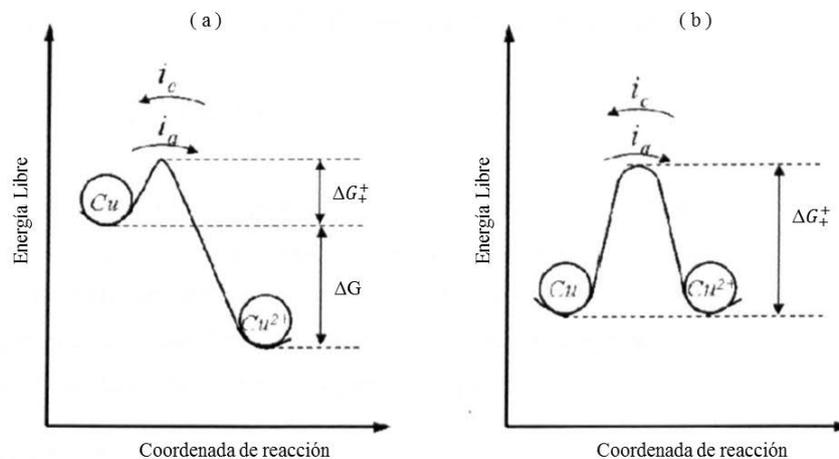


Figura 2. 10 Perfil de energía para el cobre (a) en agua pura con $i_a > i_c$ y (b) en el equilibrio con una solución de sus iones divalentes $i_a = i_c = i_0$ [8]

Considere la posibilidad de colocar una pieza de cobre en un vaso de agua pura. Se puede dibujar un perfil de energía Figura 2.10. Se dispone de suficiente energía para que un flujo constante de átomos de cobre pase por encima de la barrera de energía G_+^\ddagger , y proceda a la forma iónica Cu^{2+} . El cobre comienza a disolverse (Corroerse) y la concentración de iones de cobre en el agua, inicialmente cero, aumentará, como se describe en la reacción (2.13).



Existe la posibilidad de que los iones de cobre en solución pasen de nuevo sobre la barrera de energía y se vuelvan a colocar sobre el metal. La velocidad de este proceso se rige por la energía libre de activación en la dirección inversa (La suma de ΔG y ΔG_{+a}^{\dagger} una cantidad inicialmente mayor que la energía libre en la dirección hacia adelante.) Sin embargo, esta barrera de energía libre se reduce en magnitud como las energías del cobre metálico y los iones de cobre se aproximan, aumentando la extensión de la reacción hacia atrás. Al mismo tiempo, la velocidad de la reacción directa disminuye debido a que su energía libre de activación aumenta. El equilibrio se establece cuando la velocidad de la reacción directa es igual a la de la reacción inversa, tal como se ilustra en la Figura 2.10b, donde la energía libre de activación es igual a ΔG_{+}^{\dagger} y $\Delta G = 0$ para un metal divalente Me , la reacción (2.13) se puede reescribirse como:



Cuando se alcanza el estado de equilibrio, la magnitud de la densidad de corriente anódica es igual a la magnitud de la densidad de corriente catódica ($i_a = i_c$). La densidad de corriente medida $i_{medida} = (i_a - i_c) = 0$. La corriente está fluyendo, pero es igual y opuesta y no puede medirse. Se denomina corriente de intercambio y se denota por I_0 y la densidad de corriente de intercambio se denota por i_0 .

La Ley de Electrólisis de Faraday establece que:

$$Q = nFM \quad (2.15)$$

Dónde Q es la carga creada por la ionización de M mol de material. Aplicando la diferencial a la ecuación (2.15) con respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{dQ}{dt} = nF \frac{dM}{dt} \quad (2.16)$$

La velocidad de flujo de carga es la corriente I , y si se considera el paso de carga a través del área unitaria de sección transversal, se puede usar la densidad de corriente i . El flujo de sustancia J , se puede sustituir por dM/dt y la ecuación (2.16) se convierte en:

$$i = nFJ \quad (2.17)$$

El flujo de sustancia es otro nombre para la velocidad de corrosión por unidad de área, por lo tanto, la ecuación (2.17) muestra que la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la densidad de corriente [8].

2.3.2. Polarización

Cuando un metal no está en equilibrio con una solución de sus iones, el potencial del electrodo difiere del potencial de equilibrio en una cantidad conocida como polarización η .

Haciendo referencia a la Figura 2.10b, está claro que la velocidad de la reacción de equilibrio directa (Anódica) i_a es igual a la velocidad de la reacción inversa (Catódica) i_c . Usualmente es posible tratar la concentración de reactivos por ejemplo, el metal sólido para la reacción anódica, como constante. La velocidad de la reacción directa para la cual la energía libre de activación es G_+^\ddagger está dada por:

$$i_a = i_c = i_0 = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_+^\ddagger}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Cuando la reacción directa es más rápida que la reacción inversa ($i_a > i_c$) y se produce un proceso general de corrosión, el equilibrio se destruye y las energías libres del metal y sus iones están en niveles diferentes Figura 2.10a. La Figura 2.11 es una superposición de la Figura 2.10a y la Figura 2.10b, que muestra que la energía del metal aumentó y que la energía del ambiente disminuyó a medida que el sistema avanzaba hacia el estado de equilibrio [8].

$$\Delta G_{+a}^\ddagger = -nF(\alpha\eta) \quad (2.19)$$

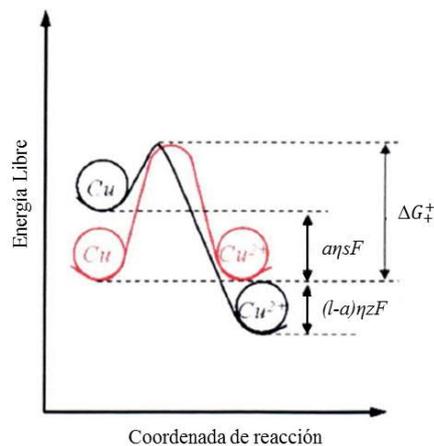


Figura 2. 11 Perfil de energía para el cobre en agua pura (Curva negra) en el equilibrio y (Curva roja) con polarización anódica η [8]

La energía de activación para la reacción anódica está dada por:

$$\Delta G_{+a}^\ddagger = -nF(\alpha\eta) \quad (2.20)$$

La energía de un metal se incrementa y la energía de activación se reduce a medida que el sistema se desplaza de un comportamiento anódico hacia el equilibrio. La ecuación (2.18) puede ser reescrita como:

$$i_a = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_+^\ddagger + \alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (2.21)$$

$$i_a = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_+^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Sustituyendo la densidad de corriente de intercambio (2.18) en la ecuación (2.22) se obtiene:

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (2.23)$$

Una expresión comparable para la densidad de corriente catódica es:

$$i_c = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (2.24)$$

El flujo de corriente restante, $i_{medida} = (i_a - i_c)$ es por tanto dado por la siguiente expresión, conocida como la ecuación de Butler-Volmer.

$$i_{medida} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.25)$$

2.3.3. Pendientes de Tafel

La densidad de corriente anódica en la ecuación (2.25) puede ser simplificada a:

$$i_a = i_0 \exp(A'\eta) \quad (2.26)$$

Donde $A' = \alpha n F / RT$. Se aplica el logaritmo de ambos lados:

$$\ln i_a = \ln i_0 + A'\eta \quad (2.27)$$

Re-arreglando la ecuación (2.27) y convirtiendo a logaritmo base 10 se obtiene:

$$\eta = \frac{2.303}{A'} \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (2.28)$$

Dejando $\beta = 2.303/A'$ se obtiene la ecuación de Tafel la cual define la relación entre la velocidad de reacción y la polarización para un sistema bajo polarización activacional.

$$\eta_a = \beta_a \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (2.29)$$

Similarmente, para el proceso catódico en una polarización catódica amplia:

$$\eta_c = \beta_c \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (2.30)$$

Donde similarmente:

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.31)$$

Las constantes β_a y β_c se denominan constantes de Tafel anódicas y catódicas. Las ecuaciones (2.29) y (2.30) se pueden trazar como una gráfica de polarización (η) en función del logaritmo de la densidad de corriente Figura 2.12.

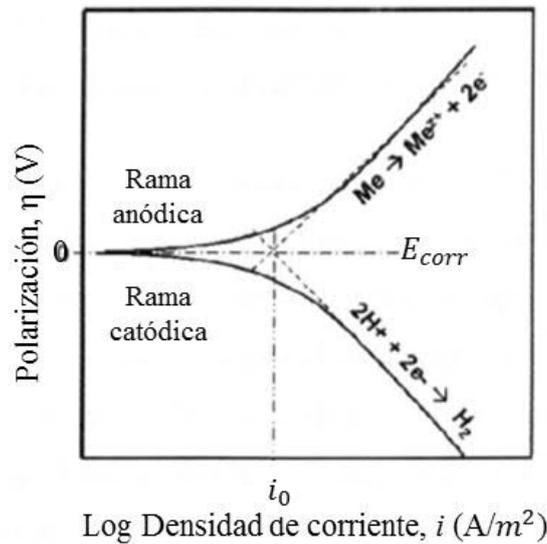


Figura 2. 12 Grafica de Tafel, diagrama idealizado [8]

La densidad de corriente medida está dada por:

$$i_{medida} = i_a - i_c \quad (2.32)$$

Como la polarización se incrementa, i_a se incrementa, i_c disminuye y la i_{medida} se aproxima i_a sustituyendo (2.32) dentro de la ecuación de Tafel se obtiene (2.33):

$$\eta_a = \beta_a \log_{10} \left(\frac{i_{medida} + i_c}{i_0} \right) \quad (2.33)$$

El comportamiento de Tafel lineal se observa cuando $i_{medida} \gg i_c$. La densidad de corriente anódica es comparable con i_0 en polarizaciones cercanas al equilibrio y el valor medido para la densidad de corriente estará muy alejado del valor verdadero de i_a y se obtienen desviaciones

sustanciales de la linealidad. Los mismos argumentos se aplican si se utilizan polarizaciones anódicas o catódicas. La extrapolación de la porción lineal de las gráficas de polarización Figura 2.12, permite determinar i_0 [9].

2.3.4. Procesos de Difusión

La reacción de corrosión en sí misma es compleja y consiste en muchos pasos. La velocidad de reacción de corrosión global no puede ser más rápida que la más lenta de las etapas; la velocidad está determinada por esta etapa. Cada porción de la secuencia de reacción imparte una resistencia a la reacción de corrosión, es decir, limita la corriente de corrosión resultante de las reacciones anódica y catódica favorecidas termodinámicamente.

El transporte del reactivo catódico, por ejemplo, oxígeno disuelto, a través de una solución es relativamente fácil cuando están implicadas pequeñas corrientes y el proceso de activación, como se ha descrito en la sección anterior, es el paso determinante de la velocidad. Sin embargo, cuando circulan corrientes grandes, la celda requiere una transferencia de carga mayor que la que puede ser acomodada por difusión en el electrolito. La velocidad de paso de las especies de oxígeno disuelto se convierte en el paso más lento y, por tanto, es determinante de la velocidad. Un sistema de corrosión bajo estas condiciones se denomina controlado por difusión.

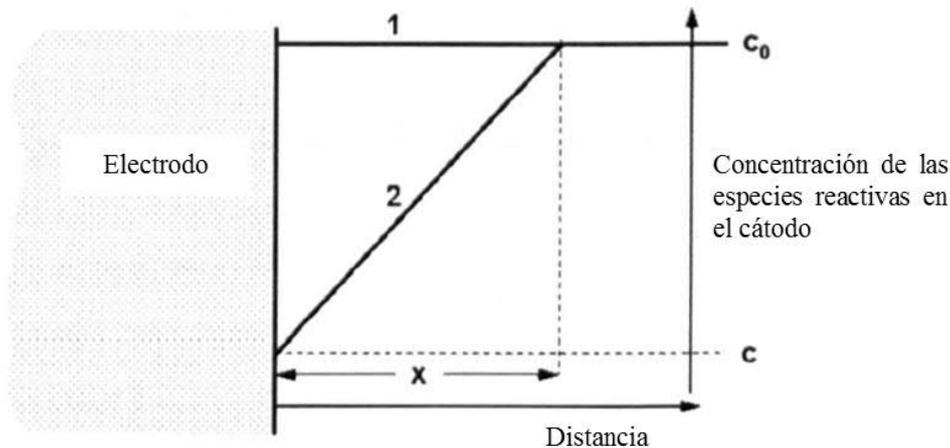


Figura 2. 13 Variación de las especies de reacción catódica con la distancia desde el cátodo [8]

Figura 2.13 representa la variación de la concentración del reactivo catódico c , con la distancia desde el cátodo x . En condiciones de corriente cero, etiquetadas como 1 en la Figura 2.13, la concentración de especies c_0 , será uniforme en todo el electrolito. La concentración disminuye, como se ilustra por la línea 2, cuando la celda está conectada y la corriente fluye. Se establece un gradiente de concentración dc/dx .

La Primera Ley de Difusión de Fick afirma que:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.34)$$

Donde J es el flujo de la sustancia y D es un coeficiente de difusión. Ya se ha visto de la Ley de Electrólisis de Faraday que $i = zFJ$ (2.17), así (2.34) se puede reescribir como:

$$i = -nFD \frac{dc}{dx} \quad (2.35)$$

Si se supone que el gradiente de concentración es lineal Figura 2.13, entonces $dc/dx = (c_0 - c)/x$ y la ecuación (2.35) se convierte en:

$$i = -nFD \frac{(c_0 - c)}{x} \quad (2.36)$$

La corriente máxima o límite i_L , ocurre cuando $c = 0$ y está dado por:

$$i_L = -nDF \frac{c_0}{x} \quad (2.37)$$

Usando la ecuación de Nernst para la condición 1, (Sin corriente):

$$E_1 = E^0 + \frac{0.059}{n} \log_{10} c_{10} \quad (2.38)$$

Y para la condición 2:

$$E_2 = E^0 + \frac{0.059}{n} \log_{10} c \quad (2.39)$$

La polarización se define como el cambio de potencial lejos de la condición de equilibrio (Sin corriente neta); por lo tanto $\eta = (E_2 - E_1)$ y restando (2.38) de (2.39) se obtiene:

$$\eta = \frac{0.059}{n} \log_{10} \left(\frac{c}{c_0} \right) \quad (2.40)$$

Se puede demostrar que:

$$\frac{c}{c_0} = \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.41)$$

Sustituyendo (2.41) en (2.40) se obtiene la relación para la concentración de polarización η_c :

$$\eta_c = \frac{0.059}{n} \log_{10} \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.42)$$

Esta ecuación muestra que como $i \rightarrow i_L$, entonces $\eta \rightarrow \infty$. Para corrientes pequeñas, $i_{medida} \rightarrow 0$ porque $i_c \rightarrow i_a$ y la parte no lineal de la gráfica de Tafel (E versus $\log_{10} i$) es obtenida. La ecuación de Tafel se mantiene para corrientes intermedias $i_{med} \rightarrow i_c$; y se observa linealidad. A medida que la corriente aumenta aún más, la gráfica comienza una vez más a desviarse de la

linealidad hacia valores más negativos, acercándose asintóticamente a la densidad de corriente límite [8].

2.3.5. Polarización Combinada

Ambas la activación y la polarización de concentración usualmente ocurren en un electrodo. La polarización de activación generalmente controla a bajas velocidades de reacción, mientras que la polarización de concentración controla a velocidades de reacción más altas. La polarización total η_T , de un electrodo es la suma de las contribuciones de polarización de activación y polarización de concentración:

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \quad (2.43)$$

Como se mencionó anteriormente, la polarización de concentración no es un factor durante la disolución anódica, y la ecuación para la cinética de la disolución anódica está dada por:

$$\eta_{disolucion} = \beta \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.44)$$

Durante procesos de reducción tales como la evolución del hidrógeno o la reducción del oxígeno, la polarización de la concentración se hace importante a medida que la velocidad de reducción se aproxima a la densidad de corriente de difusión límite. La reacción global para un proceso de reducción se obtiene combinando la ecuación de Tafel (2.33) y la ecuación de polarización de la concentración (2.42) con signos apropiados:

$$\eta_{red} = -\beta \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) + \frac{0.059}{n} \log_{10} \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.45)$$

Las ecuaciones (2.44) y (2.45) son las ecuaciones básicas de las reacciones electroquímicas; (2.44) se aplica a la mayoría de las reacciones de disolución anódica y (2.45) se aplica a todas las reacciones de reducción. Las excepciones a (2.44) son metales que demuestran comportamiento pasivo-activo [8].

2.3.6. Diagramas de Evans y Teoría de Potencial Mixto

Los diagramas de Evans se producen trazando un gráfico de potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente y se utilizan para ilustrar la polarización de los electrodos en una celda de corrosión. La teoría del potencial mixto permite la representación de varias reacciones de corrosión en un solo diagrama de Evans Figura 2.14.

Un electrodo de cinc en equilibrio con sus iones está representado por un potencial reversible correspondiente a la reacción de electrodo del cinc con los iones de cinc, y la correspondiente densidad de corriente de intercambio. Del mismo modo, una reacción de electrodo de hidrógeno

que se produce sobre una superficie de cinc en condiciones de equilibrio está representada por el potencial reversible del electrodo de hidrógeno y la correspondiente densidad de corriente de intercambio para esta reacción sobre la superficie del cinc metálico de cinc. Si se inserta una pieza de cinc en ácido clorhídrico que contiene iones de cinc, el electrodo no puede permanecer en ninguno de estos dos potenciales reversibles, sino que debe estar en algún otro potencial [14].

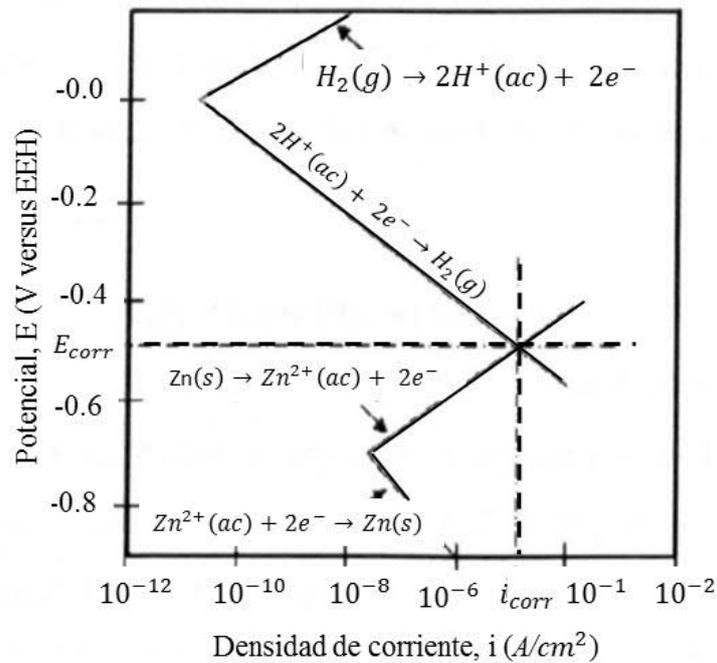


Figura 2. 14 Representación esquemática del Diagrama de Evans para el cinc puro en solución ácida [14]

Dado que el cinc es metálico, es un conductor excelente y toda su superficie debe estar en un potencial constante. Este potencial se alcanza cuando la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad total de reducción. Se ve en la Figura 2.14 que esta condición se cumple en la intersección representada por un potencial mixto o potencial de corrosión E_{corr} . En este punto, la velocidad de disolución del cinc es igual a la velocidad de evolución del hidrógeno expresada en términos de densidad de corriente. Para cada ion de cinc liberado, dos electrones se utilizan en la formación de una molécula de hidrógeno. La densidad de corriente correspondiente a este punto se denomina normalmente densidad de corriente de corrosión i_{corr} , y esta representa la velocidad de disolución del cinc, aunque también representa la velocidad de evolución del gas hidrógeno.

Los diagramas de Evans pueden construirse para sistemas más complicados que los mostrados en la Figura 2.14. Estos diagramas son útiles para explicar y predecir las velocidades de corrosión de metales en diferentes ambientes. Los diagramas de Evans combinan termodinámica y cinética para formar una imagen completa del sistema de corrosión; el eje de potencial es el factor termodinámico y la densidad de corriente es el factor cinético.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NACE/ASTM G193 – “*Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion*” (2012).
2. Davis J.R, “*Corrosion, Understanding the Basics*”. ASM International®, Davis & Associates, Materials Park, Ohio 44073-0002 (2000).
3. Cerrud, S., Jacobo, V., Ortiz, A., Schouwenaars, R. “*Corrosión y Protección*”, Facultad de Ingeniería UNAM (2003).
4. Ávila J. y Genescá J., “*Más Allá de la Herrumbre I*”. Fondo de Cultura Económica, México D. F. 1986. ISBN #968-16-2396-7. Tercera edición (2002).
5. Hernández Márquez Joaquín Salvador, Tesis de Maestría “*Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"φ Rebombao/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche*” (2002).
6. <https://oxyplastuk.com/technical/different-types-of-corrosion/>
7. Schweitzer P.A., “*Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*”. CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742 (2010).
8. Trethewey K. and Chamberlain J., “*Corrosion for Science and Engineering*”, 2nd Ed., Longman Group Ltd., Essex, UK (1995).
9. Baboian Robert, “*Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*”, 2nd Ed., ASTM Int.: Philadelphia, USA (2005).
10. Korb L.J., Olson D.L., (ed.): “*Metals Handbook Volume 13: Corrosion*”, 9th Ed., ASM Int.: Ohio, USA. ISBN 0-87170-007-7 (1987).
11. Stark J.G. and Wallace H.G., “*Chemistry Data Book*”, 2nd Ed., John Murray (Publishers) Ltd., London, UK (1984).
12. M. Pourbaix: “*Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*” Pergamon Press Ltd., Oxford, UK, (1966).
13. Bockris J.O’M and Reddy A.KN, “*Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodeics*”, Vol. 2A 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers (2002).
14. Fontana Mars G., “*Corrosion Engineering*, 3rd Ed., McGraw-Hill, International Editions, Singapore (1987).

Capítulo 3

3. CONTROL DE CORROSIÓN Y PREVENCIÓN

3.1. Métodos de Control de Corrosión

El hierro y el acero siguen siendo de los materiales principales en nuestra civilización; todavía estamos en la Edad del Hierro, a pesar de que se han encontrado y utilizado muchos materiales nuevos; por la amplia gama de aplicaciones que aún tienen ambos materiales, los problemas de corrosión ocurren a diario. Como se mencionó en el capítulo 2, es una tendencia natural del hierro regresar al estado de menor energía, una vez que entra en contacto con el oxígeno del aire o agua, y mediante reacciones de óxido-reducción se lleva cabo el proceso de corrosión. Lo que lleva a la búsqueda de métodos de protección contra la corrosión cada vez más efectivos.

Control de corrosión es minimizar la corrosión recubriendo con un metal protector, con una pintura protectora, o haciendo que el metal sea pasivo. Los métodos de prevención contra la corrosión se clasifican según el principio electroquímico en el que operan para proporcionar protección. Estas categorías son: control de fuerza electromotriz FEM, protección de control catódico, protección de control anódico y protección de control mixto. La Figura 3.1 muestra un diagrama de clasificación de los métodos de protección contra la corrosión, los recuadros sombreados son los métodos de prevención de corrosión estudiados y aplicados en el presente trabajo.

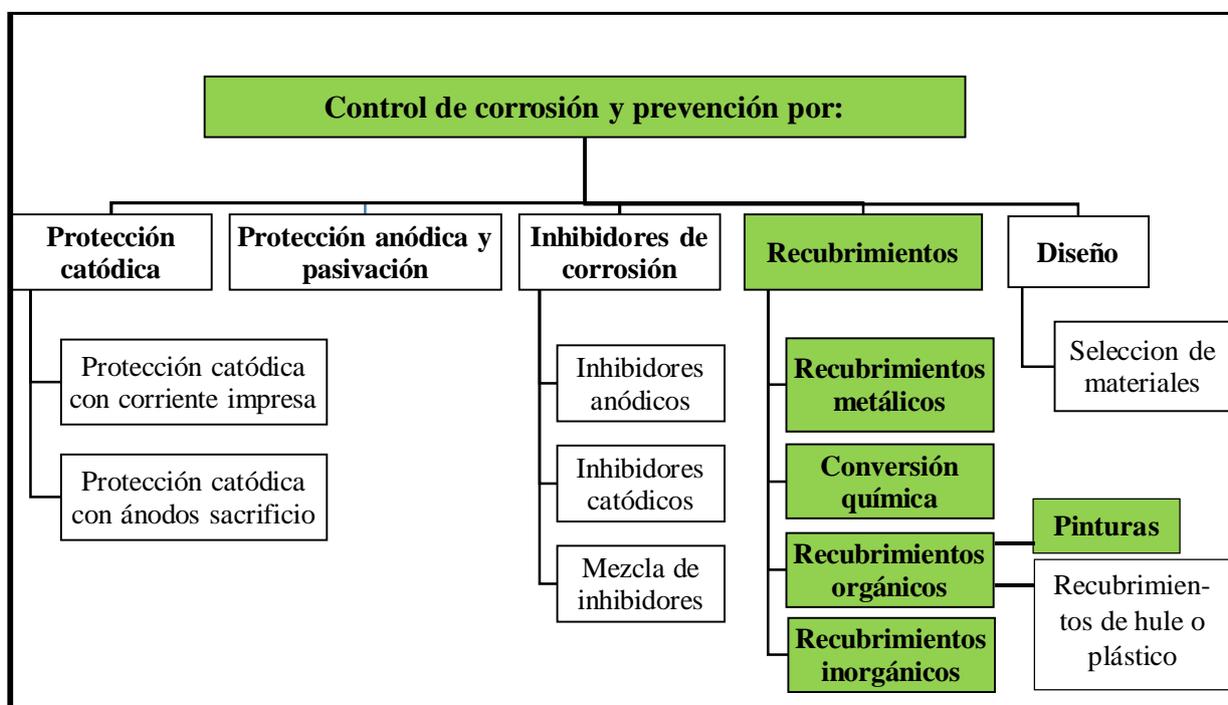


Figura 3. 1 Diagrama de métodos de control de corrosión [1, 2, 5]

3.1.1. Protección Catódica

La protección catódica se logra aplicando principios electroquímicos a componentes metálicos enterrados en el suelo o sumergidos en agua, se logra haciendo fluir una corriente catódica a través de una interfaz metal-electrolito que favorece la reacción de reducción sobre la disolución del metal anódico; esto permite que toda la estructura funcione como un cátodo. El flujo de electrones se puede proporcionar por dos métodos:

1. Mediante el uso de un rectificador, una corriente directa CD puede ser impresa en un ánodo inerte y los componentes reciben un exceso de electrones, y por lo tanto están protegidos catódicamente.
2. El método alternativo es acoplar los componentes con un metal más activo como cinc Zn o magnesio Mg, para crear una celda galvánica, en estas condiciones el metal activo funciona como un ánodo y se destruye mientras se protegen los componentes que son catódicos; tal ánodo se conoce como ánodo de sacrificio.

La base de la protección catódica se muestra en el diagrama de polarización para una celda Cu-Zn Figura 3.2. Si se continúa la polarización del cátodo mediante el uso de una corriente externa más allá del potencial de corrosión para el potencial de circuito abierto del ánodo, ambos electrodos alcanzan el mismo potencial y no puede producirse corrosión del cinc [1].

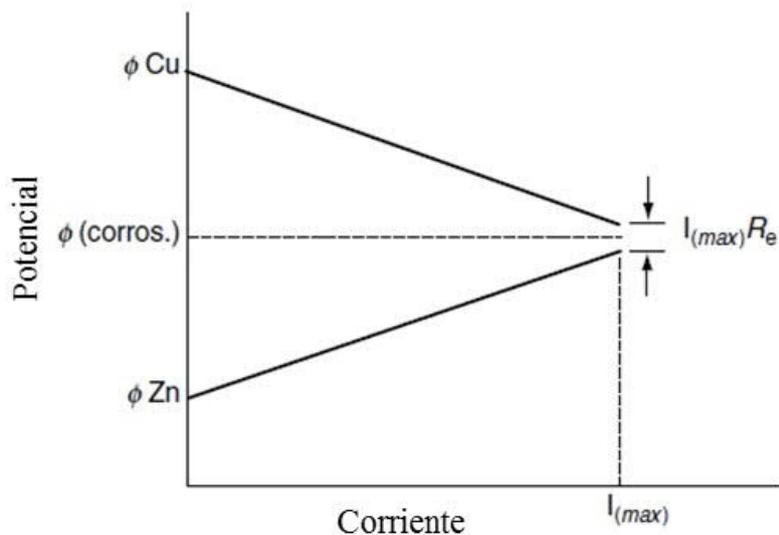


Figura 3. 2 Polarización para la celda de cobre-cinc [1]

Así que una estructura se protege haciendo que el potencial eléctrico del metal a proteger se vuelva más electronegativo mediante aplicación de corriente directa CD de una fuente externa o la unión con un material de sacrificio Figura 3.3.

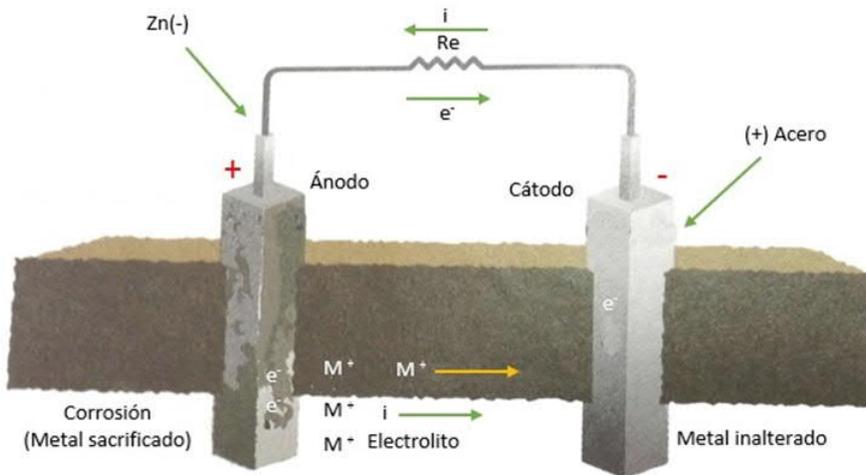


Figura 3. 3 Esquema de funcionamiento de protección catódica [3]

3.1.2. Protección Anódica y Pasivación

La protección anódica se refiere a la protección contra la corrosión lograda al mantener un metal o aleación activo-pasivo en su estado pasivo mediante la aplicación de una corriente anódica externa. Está fundamentada en la pasivación anódica de un metal cuando se le somete a un potencial más positivo que el potencial de corrosión E_{corr} . Para ciertos metales y electrolitos al aumentar el potencial aumenta fuertemente la oxidación hasta alcanzar una intensidad de corriente máxima i_{cc} . A partir de este punto y para pequeños incrementos de E , la densidad de corriente disminuye hasta la corriente pasiva i_c , que indica bajos valores de corrosión. Este bajo nivel de oxidación se mantiene para valores de perturbación mayores a E_{pp} , pero no tanto para llegar a la destrucción de la capa pasiva-transpasiva; este principio se muestra gráficamente en la Figura 3.4. [4].

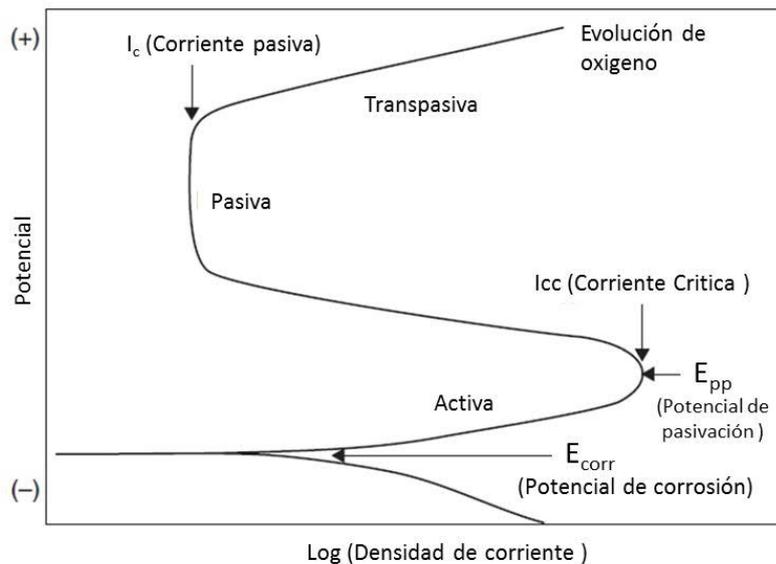


Figura 3. 4 Curva de polarización de un metal pasivo [4]

En otras palabras, la protección anódica consiste en la polarización de la pieza metálica hasta un potencial fijo más positivo que el de equilibrio metal/disolución. En estas condiciones, la velocidad de corrosión debería incrementarse notablemente pero para ciertos materiales se observa que esta velocidad es prácticamente cero. La técnica solo es aplicable a metales y aleaciones que muestran un comportamiento activo-pasivo tales como acero inoxidable, titanio, cromo, níquel y muchas aleaciones de éste, aluminio y muchas de sus aleaciones.

Un metal activo en la serie electroquímica se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o más noble. La *pasivación* de un metal, se relaciona con la formación de una capa superficial de protección de productos de reacción que inhiben reacciones posteriores. Por lo que, la pasivación de los metales se refiere a su pérdida de reactividad química en presencia de unas condiciones ambientales particulares. Cuando un metal, en un medio corrosivo específico, se le somete a un potencial de corrosión creciente, las intensidades de corrosión pueden describir lo indicado en la Figura 3.4. Después de alcanzar una intensidad crítica específica, la intensidad decrece fuertemente a la corriente pasiva i_c lo que caracteriza el estado pasivo del metal, de bajos valores de corrosión.

Los electrolitos pasivadores son, por lo general, agentes oxidantes inorgánicos; los que son capaces de crear capas de óxidos absorbidas por la superficie e impermeables al posterior ataque corrosivo.

Existen dos teorías principales respecto a la naturaleza de la película pasiva:

- 1) La teoría de la película de óxido defiende que la película pasiva es siempre una capa que actúa como barrera de difusión de productos de reacción, por ejemplo, óxidos metálicos u otros compuestos separando el metal de su entorno y que disminuyen la velocidad de reacción.
- 2) En la teoría de adsorción se cree que los metales pasivos son cubiertos por una película quimi-adsorbida de oxígeno. Se supone que tal capa desplaza las moléculas de agua H_2O , adsorbidas normalmente, y reduce la velocidad de disolución anódica, involucrando la hidratación de los iones metálicos.

Las dos teorías tienen en común que se forma una película protectora en la superficie del metal, de modo que el grado de pasividad redunde en un aumento de la resistencia frente a la corrosión.

3.1.3. Inhibidores de Corrosión

La corrosión de las superficies metálicas puede reducirse o controlarse mediante la adición de compuestos químicos al corroyente. Esta forma de control de la corrosión se denomina *inhibición* y los compuestos añadidos se conocen como inhibidores de corrosión. Estos inhibidores reducirán la velocidad de reacción anódica o reacción catódica, o ambas.

Algunos inhibidores forman una película protectora en la superficie del metal; se ha postulado que los inhibidores son adsorbidos en la superficie del metal ya sea por adsorción física (Electrostática) o por adsorción química. La adsorción física es el resultado de fuerzas de atracción electrostáticas entre los iones orgánicos y la superficie metálica eléctricamente cargada. La adsorción química es la transferencia, o el intercambio de la carga de la molécula del inhibidor a la superficie del metal, formando un enlace de tipo coordinado. El inhibidor adsorbido reduce la velocidad de corrosión

de la superficie del metal ya sea retardando la reacción de disolución anódica del metal por la evolución catódica del hidrógeno, o ambos. Los inhibidores pueden usarse a valores que incluyen toda la escala de pH.

Los inhibidores se pueden clasificar de muchas maneras diferentes según:

- Su naturaleza química: sustancias orgánicas o inorgánicas.
- Sus características: compuestos oxidantes, neutralizantes, formadores de película, etc.
- Su campo técnico de aplicación: decapado, desincrustación, limpieza ácida, sistemas de refrigeración con agua y similares.

El uso más común de inhibidores es su aplicación en sistemas de refrigeración, esto incluye el sistema de enfriamiento del vehículo, y canales de alimentación de calderas [1].

3.1.4. Diseño y Selección de Materiales

El éxito o el fracaso de un recubrimiento se basan en la selección adecuada de los materiales y su aplicación. Para seleccionar el material adecuado, primero se debe definir el problema:

- Identificar todos los químicos que estarán presentes y su concentración. No es suficiente decir que el pH será 4, 7 u 11, esto determina si es ácido, neutro o alcalino; pero no identifica si el medio ambiente es oxidante o no oxidante, orgánico o inorgánico, alternativamente ácido o alcalino, etc.
- ¿La aplicación está expuesta a humos, salpicaduras o inmersión total?
- ¿Cuáles son las temperaturas mínimas o máximas a las que estará sujeta la instalación?
- ¿La instalación es en interiores o al aire libre? Choque térmico puede ser negativo y la exposición ultravioleta puede ser perjudicial para muchos sistemas de resinas.
- ¿Cuáles son los requerimientos físicos? Tráfico de peatones o tráfico de vehículos, impacto de placas de acero por caídas o cajas de papel, etc., debe ser definido.
- Longevidad: ¿Cuánto tiempo debe durar? Esto podría tener un profundo efecto en el costo.
- ¿Debe satisfacer a las organizaciones de estándares como el USDA o la FDA? Algunos sistemas no cumplen.
- ¿Son los sistemas de resina odoríferos? Esto podría impedir su uso en muchas plantas de procesamiento como alimentos, bebidas y productos farmacéuticos.

Las respuestas a estas preguntas proporcionarán la información necesaria para hacer una selección adecuada del sistema de recubrimiento [1].

3.2. Recubrimientos

Recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. Los recubrimientos se aplican sobre los sustratos para mejorar alguna(s) propiedades o cualidades de la superficie del sustrato tales como apariencia, adhesión, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia a las ralladuras, etc.

Los recubrimientos protectores son productos especiales que representan el método de control de la corrosión más utilizado. Se utilizan para brindar protección a largo plazo bajo una amplia gama

de condiciones corrosivas, que van desde la exposición atmosférica hasta la inmersión total en soluciones fuertemente corrosivas. Los recubrimientos protectores en sí mismos proporcionan poca o ninguna resistencia estructural, sin embargo, protegen a otros materiales para que se pueda mantener la resistencia y la integridad de una estructura o componente.

Los recubrimientos son aplicados mediante procesos en forma de líquidos, gases o sólidos.

3.2.1. Materiales para Recubrimientos Características Esenciales de un Recubrimiento

Existen diversas clasificaciones de recubrimientos dependiendo de la bibliografía revisada, así que se optó por tomar algunas de esas categorizaciones y dividirlos en tres clases diferentes principalmente, con subcategorías en cada una de esas clases Figura 3.5, los recuadros sombreados son los recubrimientos revisados en el presente capítulo, y aplicados para el desarrollo del trabajo.

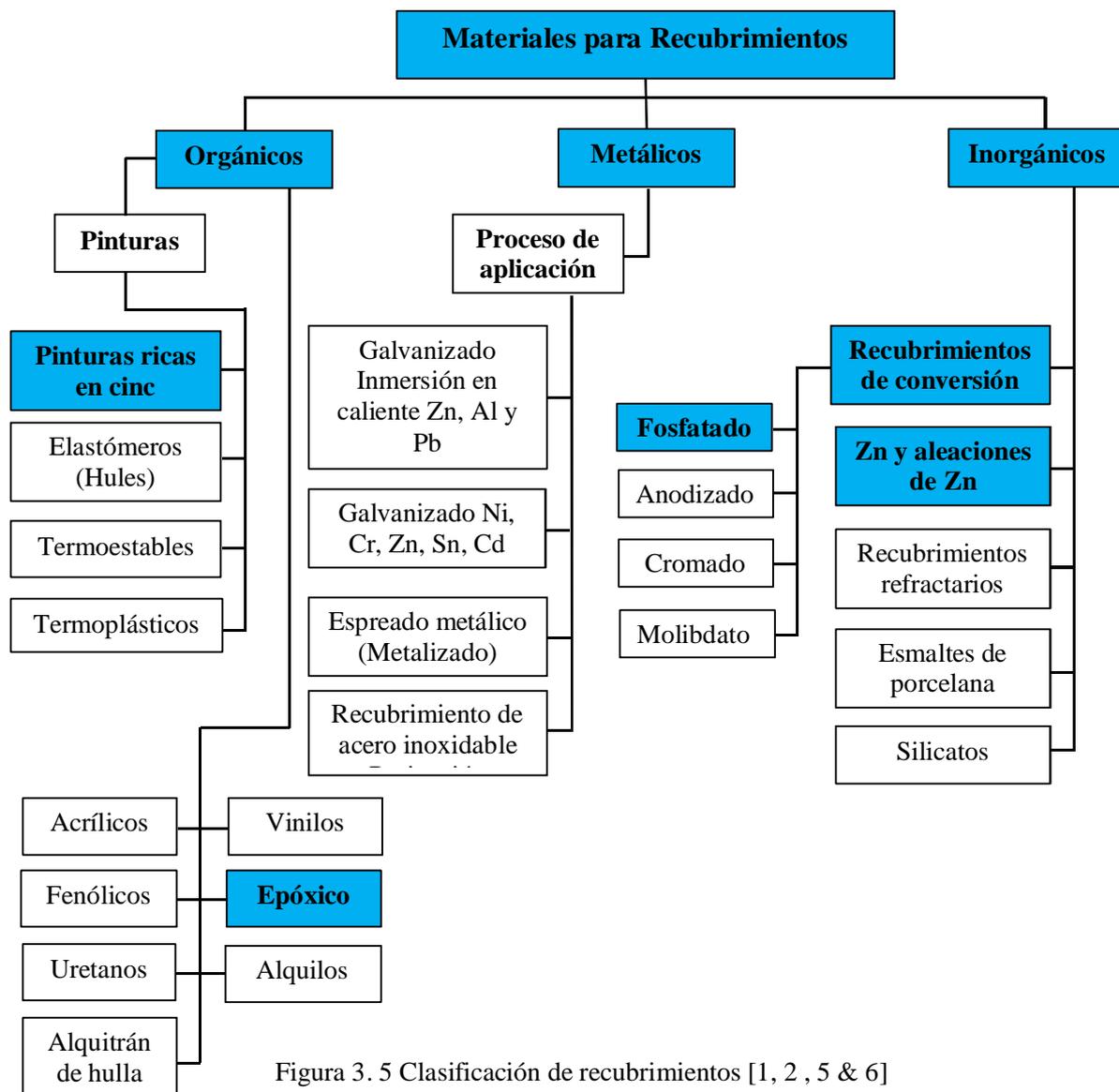


Figura 3. 5 Clasificación de recubrimientos [1, 2 , 5 & 6]

3.2.2. Materiales para Recubrimientos

Para que un recubrimiento funcione de manera efectiva, es decir, sea resistente a la corrosión debe caracterizarse por muchas propiedades esenciales. Estas pueden variar, dependiendo del uso específico del recubrimiento, pero existen varias características básicas requeridas para todos los materiales utilizados como recubrimiento, tales como: [4].

- Alta resistencia al agua
- Baja absorción de agua
- Baja velocidad de transferencia de vapor de agua
- Bajo gradiente térmico a través del recubrimiento
- Alta resistencia al proceso de Osmosis
- Electro endósmosis
- Alta resistencia dieléctrica
- Alta resistencia al paso iónico
- Alta resistencia química
- Adherencia adecuada
- Alta resistencia a la abrasión
- Alta capacidad de expansión y contracción
- Alta resistencia a la intemperie
- Alta resistencia a bacterias y hongos
- Alta resistencia al envejecimiento
- Fácil aplicación

3.3. Recubrimientos Orgánicos

Los recubrimientos orgánicos proporcionan protección ya sea por la formación de una acción de barrera del recubrimiento o por la inhibición activa de la corrosión proporcionada por los pigmentos en el recubrimiento. En la práctica real, las propiedades de barrera son limitadas porque todos los recubrimientos orgánicos son permeables al agua y al oxígeno en cierta medida. La velocidad promedio de transmisión de agua a través de un recubrimiento es aproximadamente 10-100 veces más alta que la velocidad de consumo de agua de una superficie que fluye libremente, y en condiciones normales al aire libre, un recubrimiento orgánico está saturado con agua al menos la mitad de su vida útil [5].

Hay tres clases amplias de recubrimientos poliméricos: lacas, barnices y pinturas. Los barnices son materiales que son soluciones de una resina sola en un solvente (Barnices) o un aceite y resina juntos en un solvente (Barnices oleorresinosos). Una laca generalmente se considera un material cuyo formador de película básico es nitrocelulosa, acetato de celulosa-butirato, etil-celulosa, resina acrílica u otra resina que se seca por evaporación del solvente. El término pintura se aplica a formulaciones más complejas de una mezcla líquida que se seca o se endurece para formar un recubrimiento protector.

3.3.1. Pinturas Ricas en Cinc

Las pinturas ricas en cinc han sido reconocidas durante mucho tiempo por su excelente adherencia de la pintura a superficies galvanizadas nuevas y desgastadas. Las pinturas ricas en cinc se han utilizado en los Estados Unidos durante más de 75 años y en Europa durante más de un siglo. Básicamente, existen dos grandes categorías de recubrimientos ricos en cinc orgánico e inorgánico. La clasificación de un recubrimiento como orgánico o inorgánico depende de la naturaleza química del aglutinante utilizado para unir las partículas de cinc entre sí y con la superficie del acero. El tipo orgánico utiliza materiales aglutinantes como fenoxis, catalizadores epóxicos, uretanos, hule clorado, siliconas o vinilo. El tipo inorgánico generalmente emplea silicato de sodio o silicato de etilo como aglutinante. Los silicatos de potasio, litio y amonio también se utilizan en recubrimientos inorgánicos [6].

Típicamente una película seca de recubrimiento rico en cinc contiene 90% en peso de Zn aproximadamente. Las pinturas ricas en cinc, a menudo llamados "primers" ricos en cinc, son una clase de recubrimientos reticulados que proporcionan protección a los sustratos ferrosos por dos mecanismos; primero, actúan como una barrera para el agua y los electrolitos, lo que aumenta la resistencia eléctrica de la celda de corrosión; y segundo brindan protección galvánica, el contenido cinc actúa como un ánodo de sacrificio.

Como su nombre lo indica, el aglutinante está altamente cargado con un pigmento metálico de polvo de cinc. Después de que el recubrimiento se aplica a un sustrato completamente limpio, el aglutinante retiene las partículas metálicas de cinc en contacto con el acero y entre sí Figura 3.6. Por lo tanto, se realiza el contacto de metal a metal de dos metales diferentes, lo que da como resultado una celda galvánica. En esta pareja, el cinc se convierte en el ánodo y se sacrifica para proteger el acero catódico subyacente.

La principal ventaja de la protección contra la corrosión con recubrimientos ricos en cinc es que la corrosión por picadura y la corrosión por sub-películas se eliminan, incluso en huecos, poros, rasguños y abrasiones en el sistema de recubrimiento. Esto no se puede decir de ningún otro tipo de recubrimiento protector, y es esta capacidad de protección es la que hace que los recubrimientos ricos en cinc sean únicos y ampliamente utilizados. Esta ventaja, sin embargo, viene con ciertas desventajas. El sustrato de acero subyacente debe limpiarse de óxido, residuos de pintura y otros contaminantes que puedan interferir con el contacto metal-metal. Por lo tanto, el grado de preparación de la superficie debe ser bastante completo; la limpieza con chorro de arena debe producirse mínimo una limpieza comercial, y para el servicio de inmersión, una superficie blanca o casi blanca.

Debido a la alta reactividad del pigmento de cinc en polvo, los recubrimientos ricos en cinc no son adecuados en ambientes de condensación o hidrolización fuera del rango de pH 5-10. Los ácidos y los álcalis atacan el pigmento de polvo de cinc; incluso si se utilizan capas finales, los productos químicos pueden penetrar a través de orificios, arañazos, huecos o discontinuidades dentro de la capa superior y provocar un ataque agresivo de la película rica en cinc.

La mayoría de los recubrimientos ricos en cinc inorgánico más recientes son de auto-curado, en oposición al tipo de post-curado. También se dividen además en agua-reducible y solvente-reducible. Generalmente, aquellos que usan silicatos de metales alcalinos están en el grupo

reducible con agua, que curan durante y después de la evaporación del agua del recubrimiento. El grupo reducible con solvente consiste principalmente en silicatos de alquilo parcialmente hidrolizados. Un caso especial involucra vehículos de silicato orgánico, como el tetraetil silicato parcialmente hidrolizado; cuando dicho vehículo se cura, la porción orgánica se hidroliza o evapora dejando una película de silicato inorgánico.

También se agregan aditivos y extendedores a los recubrimientos ricos en cinc para obtener efectos específicos. Por ejemplo, la adición de fosfato de hierro a niveles de 10-20% mejora la soldabilidad de pinturas como las pinturas de éster epoxico. Una pequeña cantidad de carbono es añadido para mejorar la conductividad. Se pueden agregar óxidos de hierro rojo o amarillo para dar el color de la pintura. La adición de una pequeña cantidad de óxido de calcio puede reducir la formación de gases por la reacción entre el polvo de cinc y el agua o el ácido. Se ha encontrado que la adición de un 20% aprox., de óxido de cinc a las pinturas ricas en cinc tiene un valor especial cuando las pinturas se aplican al acero galvanizado, que es más difícil de pintar que el acero debido a problemas de adhesión. El óxido de cinc también tiene el efecto de mantener la flexibilidad del recubrimiento. El mantenimiento de las propiedades mecánicas por el óxido de cinc se atribuye a la absorción de luz ultravioleta y a su reacción con productos de descomposición orgánicos los cuales tienden a catalizar una mayor degradación. El efecto químico del óxido de cinc en un recubrimiento también puede deberse a la amortiguación del pH. Otros aditivos como el hierro y el plomo se han utilizado en recubrimientos a base epóxica para controlar las condiciones de operación [7].

- **Pintura Rica en Cinc Inorgánica**

La asociación SSPC ('Steel Structures Painting Council', por sus siglas en inglés) clasificó los recubrimientos inorgánicos ricos en cinc en tres grupos principales [6]:

1. Silicatos de metales alcalinos base agua pos-curado
2. Silicatos de metales alcalinos base agua de auto-curado
3. Silicatos de alquilo base solvente de auto-curado

Aunque el aglutinante, en todos los casos, es un silicato inorgánico Figura 3.6, a veces llamado vidrio soluble, es esencialmente el mismo material que el del vidrio o la arena; pero el curado del aglutinante es diferente en los tres casos.

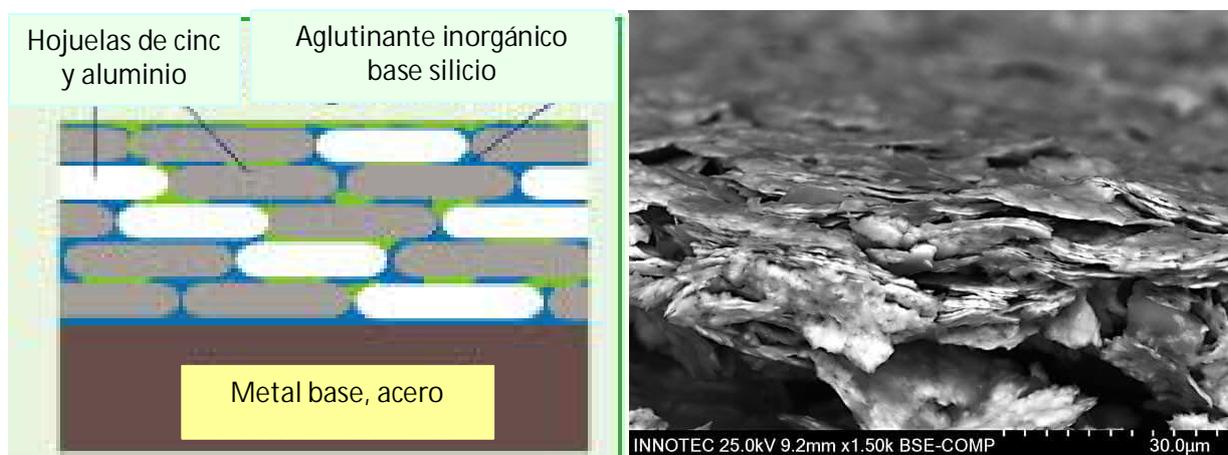


Figura 3. 6 Esquema de pintura rica en cinc & micrografías SEM de hojuelas de Zn y Al [8]

Las pinturas ricas en cinc se pueden usar tanto un sistema de múltiples capas o en una sola. Los pasos para aplicar una pintura rica en cinc están representados en el diagrama de la Figura 3.7 mediante el uso de equipos especializados como el mostrado en la Figura 3.8.



Figura 3. 7 Diagrama de flujo de proceso de aplicación de pintura rica en cinc



Figura 3. 8 Equipo para aplicación de pintura rica en cinc

Características de Pintura Rica en Cinc Orgánica

- **Compatibilidad:** La característica más destacada de las pinturas orgánicas ricas en cinc "primers" es su compatibilidad con superficies orgánicas y de acero. Esto es extremadamente importante en la reparación del recubrimiento y puede ser importante durante la construcción original, donde se involucran muchos tipos diferentes de superficies, que requieren una excelente protección contra la corrosión. Los recubrimientos orgánicos ricos en cinc pueden extenderse desde acero desnudo o sobre otras capas de acabado (Orgánicas o inorgánicas) y proporcionan adhesión a cada superficie. Deben ser compatibles con las capas finales y con los tipos de resina sintética, lo que no es posible con los recubrimientos inorgánicos de cinc.
- **Protección catódica:** Los recubrimientos orgánicos ricos en cinc proporcionan protección catódica limitada, esta función es dependiente de la formulación; la cual tiene que mantener el contacto de cinc partícula a partícula.

- **Resistencia del aglutinante:** Un aglutinante en una imprimación orgánica rica en cinc puede ser más o menos resistente a los productos químicos, dependiendo del aglutinante y sus requisitos de uso.
- **Aplicación:** Los aglutinantes orgánicos pueden ser de secado rápido o lento, y las condiciones de curado pueden variar ampliamente, dependiendo de los requisitos de la aplicación [6, 7].

3.3.2. Pintura Electroforética

El proceso de pintura electroforética o “e-Coat” se describe mejor como una mezcla de un recubrimiento y una pintura. Es un proceso en el que una parte metálica se sumerge en una solución base agua que contiene una emulsión de pintura. Se aplica un voltaje eléctrico a la parte que hace que la emulsión de pintura se condense sobre la pieza.

La actividad eléctrica alrededor de la superficie genera una capa que se adhiere a la superficie de las piezas, incluyendo resinas, pigmento y aditivos presentes en la solución. Los sólidos de la emulsión se depositan inicialmente en las áreas de la pieza que están más próximas al contra-electrodo, y cuando estas áreas se aíslan a la corriente, los sólidos son forzados a entrar en zonas de metal desnudo, las más ocultas, para proporcionar cobertura completa. Este fenómeno se conoce como potencia de proyección y es un aspecto fundamental del proceso de electrodeposición.

El tiempo de recubrimiento también es una variable importante en la determinación del espesor de la película, la calidad de la capa depositada y la potencia de proyección. Dependiendo del tipo de objeto que se está recubriendo, pueden ser apropiados tiempos de recubrimiento de varios segundos, hasta varios minutos.

- **Pintura Electroforética Proceso Anódico**

En el recubrimiento electrolítico anódico, la parte a recubrir es el ánodo, con una carga eléctrica positiva que atrae partículas de pintura cargadas negativamente en el baño de pintura. Durante el proceso anódico, una pequeña cantidad de hierro soluble puede migrar lejos de la pieza y en la película de pintura, lo que resulta en una reducción de las propiedades de rendimiento de estos sistemas.

- **Pintura Electroforética Proceso Catódico**

En el recubrimiento electrolítico catódico, la parte a recubrir es el cátodo con una carga eléctrica negativa que atrae partículas de pintura cargadas positivamente, en el baño de pintura. Al invertir las polaridades utilizadas en el proceso anódico, se reduce en gran medida la cantidad de hierro soluble que entra en la película de pintura durante el proceso catódico, y se mejoran las propiedades de resistencia a la corrosión de la película de pintura. Los recubrimientos catódicos son de alto rendimiento con excelente resistencia a la corrosión que también pueden formularse para cumplir con los altos requerimientos de durabilidad para exteriores [9].

El proceso catódico da lugar a que haya mucho más gas atrapado dentro de la película que el proceso anódico. Puesto que el gas tiene una resistencia eléctrica más alta que la película de depósito o el propio baño, la cantidad de gas tiene un efecto significativo sobre la corriente a una corriente aplicada dada. Esta es la razón por la cual los procesos catódicos a menudo pueden ser operados a voltajes significativamente más altos, que los correspondientes procesos anódicos.

Los pasos típicos en un proceso de pintura electroforética para piezas metálicas se muestran en la Figura 3.9.

Agente humectante: Facilidad con la que humectan las pinturas, tintas o recubrimiento sobre el sustrato; factor determinante sobre la calidad del recubrimiento.

Angulo de contacto: Se añaden aditivos, sustancias tenso-activas que al disolverse en la mezcla deben permitir controlar el ángulo de contacto entre el recubrimiento y el sustrato, logrando tener control de la tensión superficial del líquido.

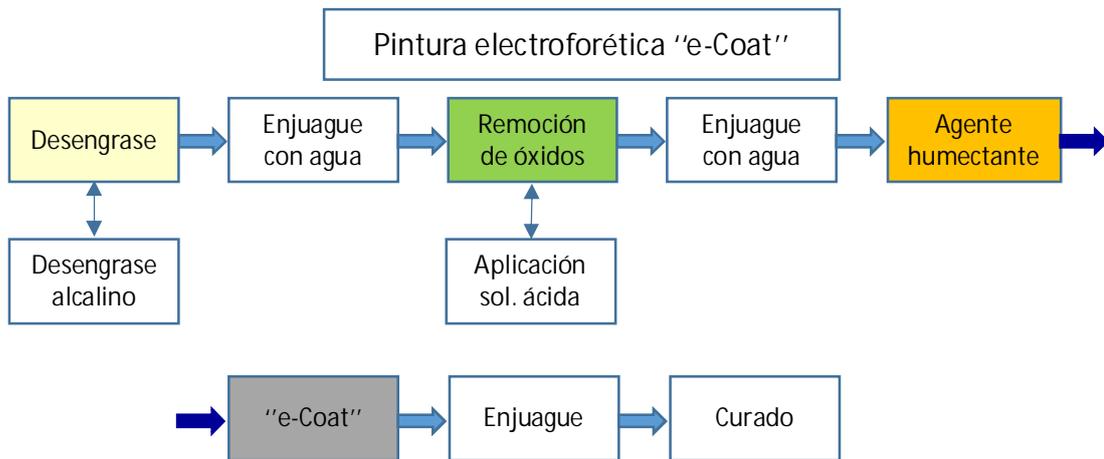


Figura 3. 9 Diagrama de flujo de proceso de aplicación de pintura electroforética

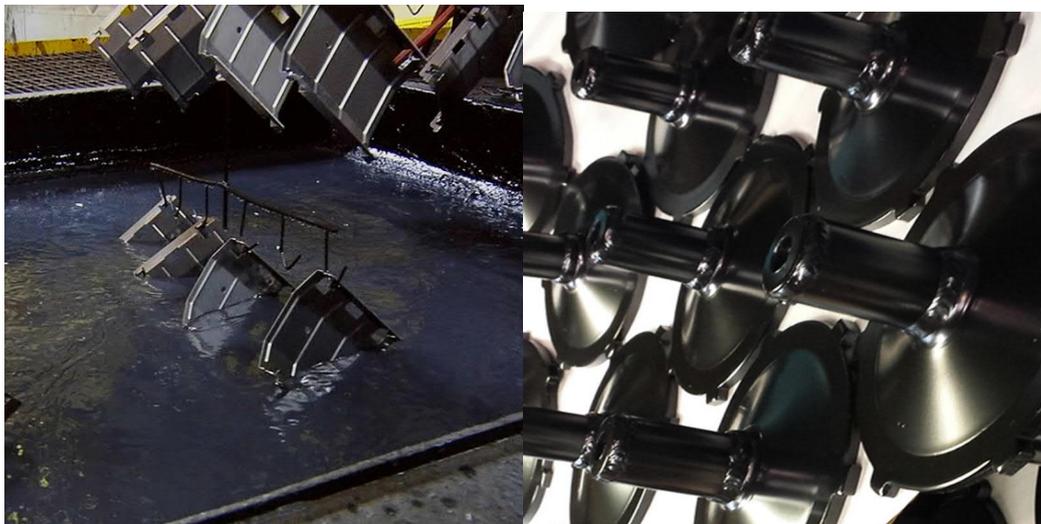


Figura 3. 10 Proceso de aplicación de pintura electroforética [10]

3.4. Recubrimientos Metálicos

Los recubrimientos metálicos pueden ser de sacrificio, como el galvanizado con cinc, o una barrera resistente a la corrosión, como el níquel no electrolítico o el cromado; con base en el tipo de función se pueden dividir en dos clases: nobles y de sacrificio. Los recubrimientos de plata Ag, cobre Cu, níquel Ni, cromo Cr, estaño Sn y plomo Pb; metales que presentan un potencial positivo con respecto al hierro constituyen el primer grupo. Mientras que los recubrimientos de cinc Zn, aluminio Al y magnesio Mg, metales que presentan un potencial negativo con respecto al hierro pertenecen al segundo grupo.

Las capas metálicas nobles, como el estaño y el cinc brindan una buena protección catódica, pero muestran poca resistencia al desgaste. Los recubrimientos de cromo o níquel proporcionan una mayor resistencia al desgaste y buena resistencia a la corrosión; sin embargo, estos metales nobles hacen que la combinación del sustrato, principalmente en acero inoxidable sea sensible a la corrosión localizada inducida galvánicamente.

Cualquier daño o discontinuidad en el recubrimiento del metal noble crea una condición pequeña de ánodo-cátodo que conduce a un rápido ataque localizado sobre el sustrato en las áreas dañadas. Tal daño en el recubrimiento de sacrificio no supondrá un problema ya que el sustrato expuesto será catódico con respecto al metal de recubrimiento y se protegerá a costa de la corrosión del metal de recubrimiento. Naturalmente, los metales nobles deben estar libres de poros y esto en general se logra a través de un aumento en el espesor del recubrimiento [11].

3.4.1. Recubrimientos de Cinc

Aproximadamente la mitad de la producción mundial de cinc se utiliza para proteger el acero del óxido. Se puede usar como un recubrimiento de metal puro o se puede combinar con otros materiales y aun así proporcionar una protección completa contra la corrosión cuando se aplica sobre superficies de acero. Los recubrimientos de cinc pueden proteger de dos maneras las superficies de acero: sirven como barreras y también como protectores galvánicos [2].

Esta resistencia probada a la corrosión es el resultado de la capacidad del cinc para formar subproductos de corrosión adherentes y densos, lo que conduce a una velocidad de corrosión considerablemente menor que la de los materiales ferrosos, de 10 a 100 veces más lenta, dependiendo del entorno. Mientras que una superficie de cinc fresca es bastante reactiva cuando se expone a la atmósfera, los productos de corrosión de cinc se desarrollan rápidamente en la superficie a medida que el recubrimiento se expone a ciclos naturales húmedos y secos en la atmósfera. Estos productos de corrosión, conocidos colectivamente como la pátina de cinc, actúan como una barrera adicional entre el acero y el medio ambiente.

3.4.2. Cinc, Principio de Protección

Los recubrimientos de cinc protegen el sustrato por medio del control catódico. El sobrepotencial catódico de la superficie aumenta con el recubrimiento, lo que hace que el potencial de corrosión

sea más negativo que el del sustrato. La capa de recubrimiento actúa como un ánodo de sacrificio para los sustratos de hierro y acero cuando los sustratos están expuestos a la atmósfera.

La capa de recubrimiento proporciona protección catódica para el sustrato por acción galvánica. El cinc por lo tanto se considera un metal de sacrificio. La conductividad eléctrica del electrolito, la temperatura y las condiciones de la superficie determinan la acción galvánica del recubrimiento. Un aumento en el sobrepotencial η catódico es responsable de la resistencia a la corrosión de la capa de recubrimiento. La Figura 3.11 muestra los principios de la protección de control catódico por un recubrimiento de metal de sacrificio.

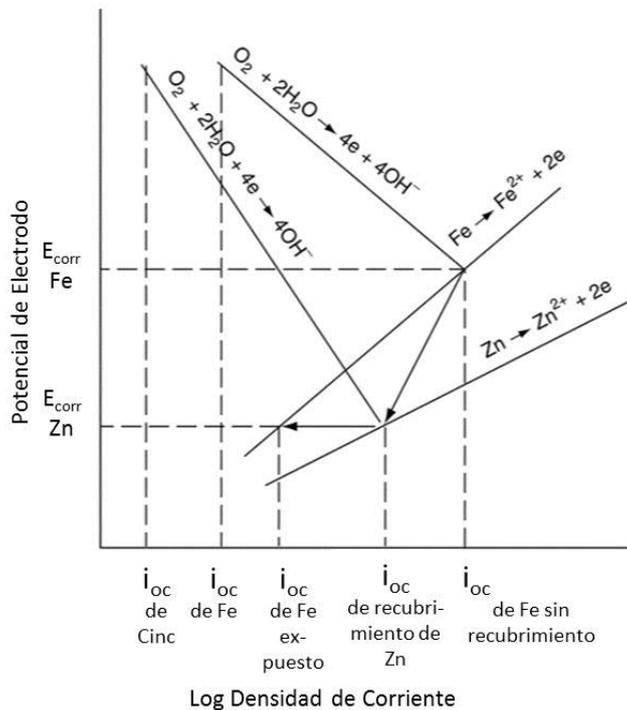


Figura 3. 11 Protección de control catódico [12]

La velocidad de corrosión del hierro recubierto con cinc se vuelve más lenta que la del hierro no recubierto debido a que el sobrepotencial catódico de la superficie aumenta el recubrimiento de cinc y la densidad de la corriente de intercambio de oxígeno disuelto, es decir, el cinc es menor que la del hierro. Si una pequeña parte del hierro se expone a la atmósfera, el electrodepotencial del hierro expuesto, E_{corr} , es igual al potencial de corrosión del cinc porque el hierro expuesto está polarizado catódicamente por el cinc circundante. En consecuencia, se produce menor corrosión en el hierro expuesto. Los iones de cinc disueltos predominantemente del recubrimiento de cinc forman la barrera circundante de los productos de corrosión en el defecto, protegiendo así el hierro expuesto.

3.4.3. Disolución Electroquímica de Cinc en Soluciones Acuosas

Sistema hierro-cinc

Los potenciales estándar de reducción de los metales:

- $E^{\circ}\text{Zn} = -0.763 \text{ V}$ & $E^{\circ}\text{Fe} = -0.44 \text{ V}$
- La diferencia: $E^{\circ}\text{Fe} - E^{\circ}\text{Zn} = 0.323 \text{ V}$

El potencial de Zn es menor, por lo que se disuelve en el electrolito de acuerdo con la reacción:



Los electrones cedidos por el ánodo fluyen al cátodo (hierro) donde se descargan de acuerdo con la siguiente reacción:

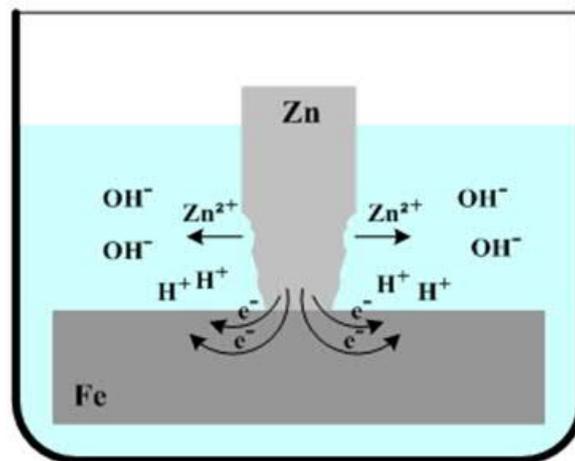
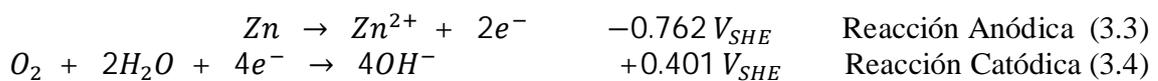
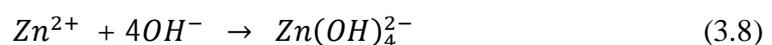
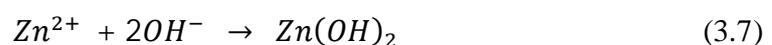
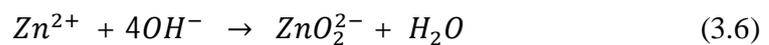
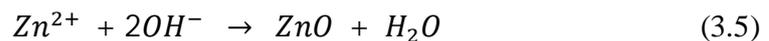


Figura 3. 12 Proceso de corrosión del cinc depositado sobre un sustrato[13]

Se sugiere que la disolución electroquímica del cinc en soluciones acuosas ocurra a través de las siguientes reacciones:



Algunos productos principales de cationes de cinc disueltos en soluciones acuosas se producen a través de las siguientes reacciones:



De manera similar, la selectividad entre las reacciones está gobernada por las condiciones del electrólito. Estos productos son constituyentes principales de las películas pasivas formadas en cinc durante la corrosión acuosa y se sabe que brindan una protección considerable contra la degradación, ya que son termodinámicamente estables a temperatura ambiente dentro del rango de pH = 6-12 [14].

3.4.4. Procesos de Aplicación de Cinc

Existen varios métodos diferentes para aplicar cinc a las superficies de acero. Cada uno de estos procesos tiene sus propias características únicas, a pesar del hecho de que la protección se deriva del cinc metálico. Los métodos principales de protección contra la corrosión con cinc se enumeran a continuación:

1. Galvanizado
 - Inmersión en caliente por pieza
 - Inmersión en caliente en línea continua de galvanizado
2. Electro-galvanizado
3. Amalgamación de cinc
4. Rociado térmico de cinc
5. Recubrimientos de aleaciones de cinc
 - Cinc-níquel
 - Cinc-hierro
 - Cinc-cobalto

3.4.4.1 Cincado Electrolítico o Electro galvanizado

La electrodeposición es un proceso que utiliza una corriente eléctrica para reducir los cationes de un material deseado de una solución y recubrir ese material como una película delgada sobre una superficie de sustrato conductor.

Este proceso de galvanizado se realiza en frío. Se recubren los materiales de acero con una fina capa de cinc, electrolíticamente. Esta capa suele ser de 8 a 12 micrómetros μm , pudiendo llegar a espesores de 30 μm . El recubrimiento de cinc crea una barrera física que evita que el óxido alcance la superficie metálica subyacente.

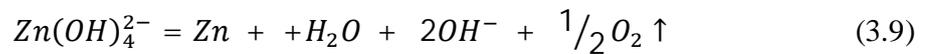
La disposición más común de electrolito-ánodo de cinc utiliza plomo-plata u otros ánodos insolubles y electrolitos de sulfatos de cinc, también se usan ánodos solubles de cinc puro. El recubrimiento se desarrolla a medida que los iones de cinc cargados positivamente en la solución se reducen eléctricamente a cinc metálico y se depositan en el cátodo cargado positivamente (Pieza de acero). Se pueden agregar refinadores de grano para ayudar a producir una capa de cinc suave y muy unido en el acero.

El recubrimiento es altamente dúctil y permanece intacto incluso después de una deformación grave; el peso del recubrimiento varía hasta 60g/m². El recubrimiento de cinc puro es más delgado que el galvanizado continuo de la lámina, se adhiere mecánicamente y no hay capas de aleación, pero proporciona un acabado más suave.

3.4.4.2 Electrodeposición de Cinc en Medio Alcalino

El recubrimiento de cinc es un proceso relativamente complejo que requiere un alto nivel de experiencia así como equipo y maquinaria especializados, que incluyen un rectificador, una estación de enchapado, un tanque auxiliar para la adecuada disolución del ánodo de cinc y un depósito. La Figura 3.13 muestra un diagrama de los pasos para este proceso, y en la Figura 3.14 se puede observar el segundo método de aplicación, los cuales se seleccionan en función de la geometría de la pieza; 1) Las piezas se colocan por separado en un "rack" o en barril, en este último se introducen muestras de menor tamaño.

En la deposición electrolítica de cinc a partir de electrolitos alcalinos [15], la reacción general de celda es (3.9):



El mecanismo de reacción puede ser ecuaciones (3.10), (3.11), (3.12) y (3.13)

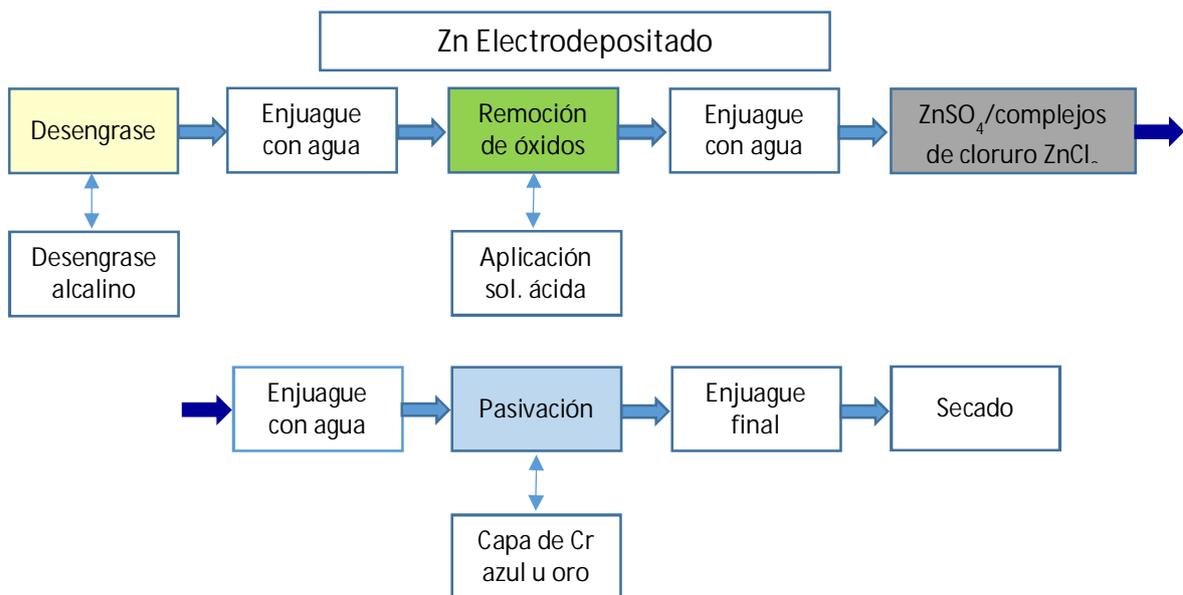
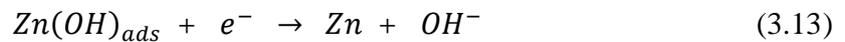
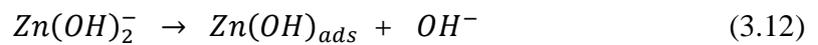
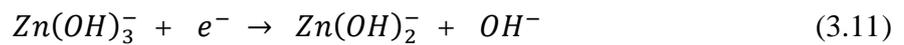


Figura 3. 13 Diagrama de flujo para proceso de electro-galvanizado



Figura 3. 14 Proceso de aplicación de cinc electro-galvanizado [16]

3.4.5. Aleaciones de Cinc

La aplicación de recubrimientos de sacrificio sobre acero y otros sustratos ferrosos se ha establecido como un estándar eficaz y confiable de la industria para la protección contra la corrosión. Debido a su menor costo, el cinc ha sido el recubrimiento predominante, pero las demandas recientes de acabados de mayor calidad y duración, han dado lugar a un movimiento hacia electro-depósitos de aleaciones de cinc. Esto ha sido especialmente cierto en la industria automotriz, pero también lo es en los campos de componentes aeronáuticos, de elementos de fijación y eléctricos, entre otros.

Existen varios sistemas de aleación de cinc diversos, que proporcionan depósitos de propiedades algo diferentes Figura 3.15. Las diferencias provienen no solo de la elección del metal de aleación, sino también del sistema de electrolito utilizado [17].

Las aleaciones utilizadas con éxito son cinc-hierro Zn-Fe, cinc-cobalto Zn-Co, cinc-níquel Zn-Ni y cinc-estaño Zn-Sn, en las cuales el cinc comprende del 83 – 99% en la composición química de la aleación del depósito, excepto por el estaño que típicamente es una aleación con 70% de Sn y 30% de Zn. En estas composiciones, el depósito mantiene un potencial anódico respecto al acero, pero permanece menos activo que el cinc puro. Análogamente al cinc convencional, cada una de las aleaciones requiere un recubrimiento de conversión para obtener una mejor resistencia a la corrosión; de hecho el pasivado en los depósitos de aleación es más efectivo que en el metal puro.

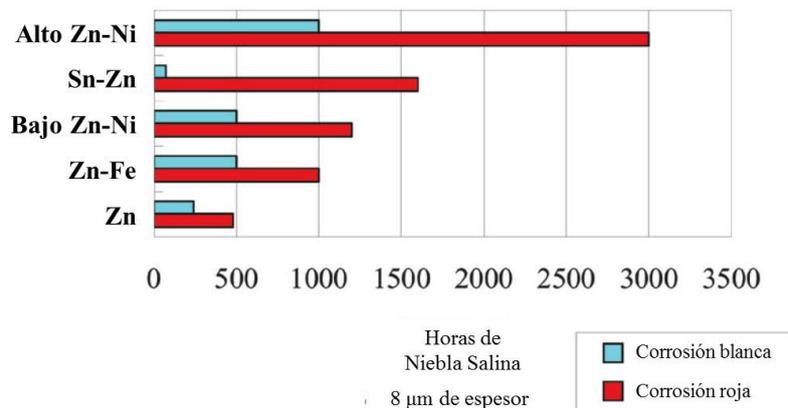


Figura 3. 15 Desempeño de corrosión en prueba de niebla salina [17]

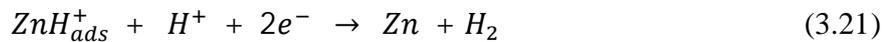
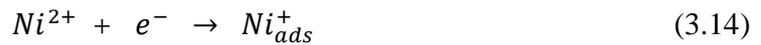
El esquema de la Figura 3.15 muestra la resistencia ante la corrosión del cinc y algunas de las aleaciones de cinc usadas para recubrimientos, en un ensayo de niebla salina. La prueba reporta la resistencia en horas, es decir se registra el número de horas en la que se observa por primera vez corrosión blanca (Corrosión del recubrimiento) o corrosión roja (Corrosión del sustrato de acero). Una descripción de lo que se entiende por corrosión roja y blanca, productos de corrosión es descrita en el capítulo 6.

3.4.5.1 Aleaciones de Cinc-Níquel

Los sustratos están protegidos por la electrodeposición cinc y aleaciones de cinc debido a su mala tendencia a la ionización, el cinc y las aleaciones de cinc se disuelven de forma sacrificial antes del sustrato. Los subproductos de corrosión proporcionan una película barrera muy estable para proteger el recubrimiento electrodepositado del ambiente corrosivo. El cinc-níquel se puede colocar en placas a partir de soluciones ácidas o alcalinas, sin cianuro. El baño ácido proporciona típicamente un contenido 10-14% de Ni en comparación con las formulaciones alcalinas que se producen con una composición porcentual de níquel que va de 5-8% o 10-17%. La protección contra la corrosión aumenta al aumentar el contenido de níquel en un 17%. Más allá de ese nivel, el depósito de cinc-níquel se vuelve más noble que el sustrato, perdiendo así sus propiedades de protección contra la corrosión. Además, con un contenido de níquel superior al 10%, el depósito tiene solo una estructura cristalina fase γ .

El electrolito alcalino produce una estructura columnar con una resistencia a la tensión más baja en comparación con la estructura laminar depositada a partir de un electrolito ácido. Por lo tanto, el sistema alcalino mantiene una mejor integridad del depósito para procesos posteriores de conformado mecánico, doblado o ensamblado después de aplicar el recubrimiento; es decir el sistema ácido produce un recubrimiento de mayor flexibilidad, pero el proceso alcalino de níquel con alto contenido de cinc no fragiliza a los aceros de alta resistencia. El depósito de la solución ácida tiende a tener una distribución de espesor menos uniforme y una mayor variación en la composición de la aleación de las áreas de densidad de corriente alta a baja que los depósitos de un electrolito alcalino.

Durante la electrodeposición de Zn-Ni las reacciones químicas que se producen en el cátodo siguen dos pasos, tal como fueron descritos por Matlosz [18, 19]. Los iones de cinc se depositan en su propio sustrato, en el sustrato de níquel. Además, se debe tener en cuenta las reacciones secundarias cuando los iones Zn^{2+} se combinan con el hidrógeno para formar ZnH^+ , de la misma manera que los iones Ni^+ se combinan con el hidrógeno para formar NiH^+ . Estas especies intermedias, formadas en el proceso de adsorción, se descompondrán finalmente para formar Zn metálico y Ni metálico, respectivamente. Las reacciones electroquímicas que ocurren podrían escribirse según las ecuaciones (3.14) a (3.21).



Ni^{2+} y Zn^{2+} se disuelven como iones metálicos, hidrolizados o no. El Ni_{ads}^{+} y Zn_{ads}^{+} los cuales podrían o no contener un grupo hidroxilo, son monovalentes adsorbidos en las reacciones intermedias. El Ni y Zn son los depósitos metálicos de níquel y cinc, respectivamente [19, 20, 21, 22].

3.5. Recubrimientos Inorgánicos

Recubrimientos inorgánicos es un término usado para clasificar cualquier recubrimiento que no sea orgánico. Los recubrimientos inorgánicos aplicados con líquido generalmente tienen un vehículo a base de silicona, que puede transportar un pigmento, por ejemplo los primarios de silicato de cinc inorgánico; otros recubrimientos inorgánicos incluyen recubrimientos de cemento utilizados en sistemas de tuberías de inyección de agua y recubrimientos cerámicos. Mientras que los recubrimientos cerámicos pueden proteger contra la corrosión, se usan más a menudo para la erosión y el desgaste [23].

3.5.1. Recubrimientos de Conversión

Un recubrimiento de conversión es un tratamiento aplicado químicamente que se utiliza sobre una superficie de metal limpia para mejorar la adhesión y la resistencia a la corrosión. Los recubrimientos de conversión de hierro y cinc son los más aplicados comúnmente. Otros recubrimientos de conversión incluyen manganeso, cromado, productos a base de circonio y vanadio/circonio. Un recubrimiento de conversión transforma la superficie de un sustrato de metal en una superficie uniforme e inerte, lo que aumenta la adherencia de la pintura o posterior recubrimiento, minimiza la propagación de la corrosión debajo de la película si esta se llegara a fracturar y mejora la resistencia a la corrosión en general del producto final.

Los recubrimientos de conversión se aplican en superficies ferrosas y no ferrosas (Cinc, aluminio, manganeso). Las piezas se someten a un baño ácido en el que una conversión química forma una película completa en la superficie de la pieza, cambiando la naturaleza química y física de la superficie del metal.

3.5.2. Fosfato de Cinc

El fosfato de cinc es un recubrimiento cristalino no metálico que se adhiere químicamente al acero. Un recubrimiento de fosfato de cinc proporcionará mejores propiedades de adhesión a la pintura o recubrimiento posterior, mejor recubrimiento en áreas empotradas de uniones, y mejor resistencia a la corrosión de lo que normalmente puede ser obtenido con fosfato de hierro. Un fosfato de cinc típico consiste en: sales fosfóricas, aceleradores, sales de cinc sin surfactante.

A diferencia del fosfato de hierro, una solución de fosfato de cinc no puede limpiar y recubrir simultáneamente en un proceso de tres etapas. Se requiere una etapa de limpieza por separado y generalmente se requiere una etapa de acondicionamiento pre-cinc.

Se usa un activador antes de la aplicación del fosfato de cinc, los activadores acondicionadores son suspensiones alcalinas suaves de sales activas de titanio que se adhieren a la superficie del acero, cinc o aluminio. El acondicionador crea una red de sitios aceptables uniformes para que los cristales de cinc se depositen, aumenta el número de cristales de fosfato de cinc y disminuye el tamaño de los cristales.

Un recubrimiento densamente formado con cristales más pequeños proporciona mejor adhesión y mejor resistencia a la corrosión, una estructura de cristales más grandes es más porosa Figura 3.16, tiene una resistencia a la corrosión más pobre y requiere más pintura para lograr una película completa de protección contra la corrosión.

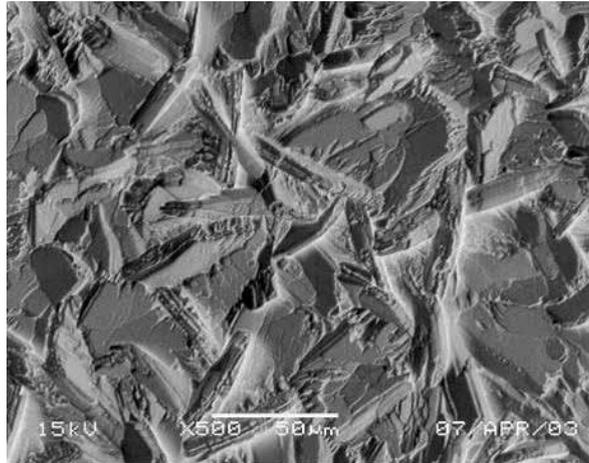


Figura 3. 16 SEM Cristales gruesos de fosfato de cinc [24]

Las medidas de control para los recubrimientos de fosfato de cinc son las mismas que las del fosfato de hierro, concentración, tiempo de contacto, temperatura y pH. La vida útil del baño también es un factor en el rendimiento de la solución.

Se agregan aceleradores como nitrato, clorato o nitrito para controlar la velocidad de formación del recubrimiento. La proporción de estos diversos ingredientes afecta el peso del recubrimiento y el tamaño del cristal de fosfato. Los fluoruros se agregan si el aluminio debe procesarse.

Las reacciones en la superficie de la pieza durante la fosfatación de cinc son:

- Ataque de decapado sobre el metal y oxidación de hidrógeno a agua
- Aumento del pH en la interfaz del metal y la solución de fosfato
- Sobresaturación de la película con sustancias que forman la capa
- Nucleación en el metal
- Crecimiento del recubrimiento de fosfato
- Oxidación y precipitación de hierro como lodo

La composición del baño, la temperatura, el tiempo de exposición y el proceso de limpieza anterior afectarán la composición del fosfato y la fase cristalina.

Las soluciones de fosfato de cinc y fosfato poli-cristalino requieren una atención más cuidadosa que los procesos de fosfato de hierro para producir resultados consistentes de alta calidad. Bombas de alimentación automáticas se pueden utilizar para adicionar el fosfato de cinc y el acelerador de nitrito al baño para mantener la concentración adecuada y garantizar una buena calidad y un consumo mínimo de productos químicos. Una concentración inadecuada de estos materiales puede resultar en recubrimientos que son suaves o demasiado pesados, y también puede crear un lodo excesivo. Si se permite que los materiales actúen demasiado lento, el recubrimiento será grueso e irregular, lo que dará como resultado una adhesión deficiente y baja resistencia a la corrosión.

El fosfato de cinc es el recubrimiento de conversión preferido por la industria automotriz debido a la necesidad de una alta resistencia a la corrosión, la figura 3.17 muestra el proceso de aplicación de proceso del fosfato. El recubrimiento está firmemente adherido al metal por un enlace iónico,

la estructura cristalina porosa proporciona una superficie extendida para la adhesión de la pintura, y si la superficie de la pintura se rayara, el recubrimiento inorgánico ayudaría a detener la propagación de la corrosión.

Una solución de fosfato de cinc producirá lodos continuamente a través de la oxidación del hierro soluble a un estado insoluble que forma un precipitado. Se debe usar un sistema de eliminación de lodo para proporcionar una eliminación constante de este lodo.

La etapa de enjuague después del fosfato debe ser agua corriente a temperatura ambiente. Las sales de fosfato son más solubles en agua fría Figura 3.17. El volumen de flujo debería ser suficiente para mantener el enjuague limpio y razonablemente frío [25].

Fosfato de cinc – Recubrimiento de conversión

- El fosfatado es un recubrimiento de conversión química que transforma la superficie del metal base en un recubrimiento cristalino no metálico.
- La reacción ocurre en una solución ácida que contiene iones fosfato. La pérdida de hidrógeno en la interfaz metal/solución da como resultado un aumento localizado del pH y la posterior precipitación del recubrimiento.
- Los recubrimientos de fosfato se pueden categorizar en tres tipos principales: Zn, Mn, Fe
- Capas muy delgadas $\sim 2.5 \mu m$.

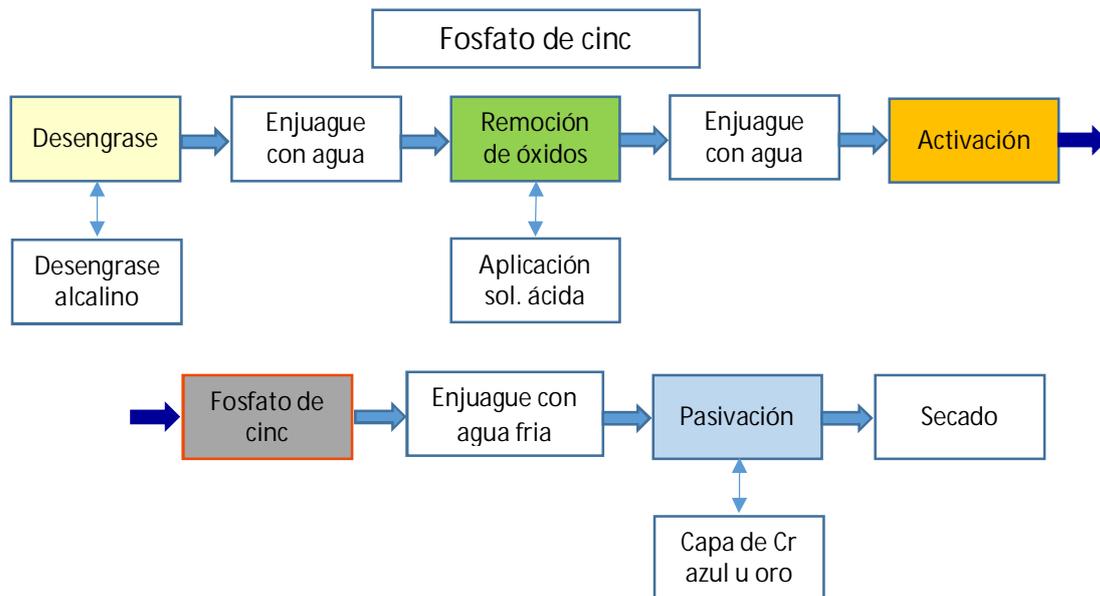


Figura 3. 17 Diagrama de flujo de proceso de aplicación de fosfato de cinc

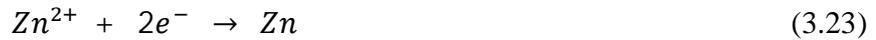
• Electrodeposición de Fosfato de Cinc

El mecanismo de reacción puede ser:

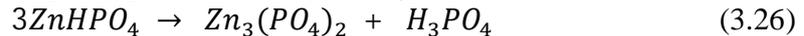
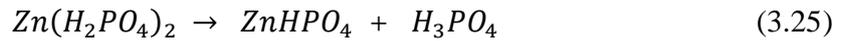
Reacción en el Ánodo:



Reacciones en el Cátodo:



Reacciones en la interfase cátodo-electrolito:



La Figura 3.18 muestra el diagrama del proceso de aplicación del fosfato de cinc

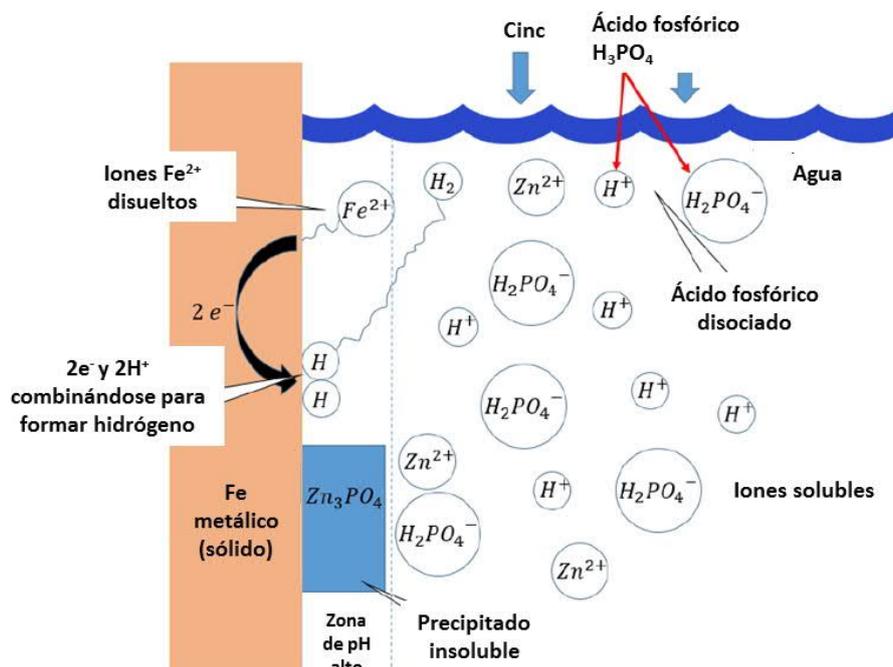


Figura 3. 18 Esquema del proceso de aplicación de fosfato de cinc [27]

3.6. Sistema de Recubrimientos

A pesar de que los recubrimientos de una sola capa siguen teniendo una amplia gama de aplicaciones en muchos sectores de la industria, incluyendo la automotriz; hay un número creciente de aplicaciones donde las propiedades de un solo material no son suficientes para cubrir los requerimientos, una forma de superar este problema es usar un recubrimiento multicapa que combine las propiedades de varios materiales, cada uno elegido para resolver un problema en la aplicación. Ejemplos simples de esto incluyen el uso de capas de unión interfacial para promover la adhesión, o la aplicación de compuestos orgánicos que se utilizan como selladores (“Top-coat”) que inhiben el contacto de la capa base con el medio ambiente circundante. Sin embargo, existe una creciente evidencia de que la estructura multicapa producida cuando se depositan muchas

capas alternas de dos materiales puede llevar a mejoras en el desempeño sobre un recubrimiento de una sola capa, en virtud de la introducción de nuevas interfaces, incluso si los dos materiales no tienen características específicas.

Los recubrimientos multicapa tienen mejor resistencia al desgaste y resistencia a la fractura (Mayor carga crítica) que los recubrimientos monocapa. La dureza, el módulo de elasticidad y la plasticidad de los recubrimientos de múltiples capas se encuentran entre las propiedades relevantes de cada capa. Las propiedades del recubrimiento multicapa también dependen de la cantidad de capas y del grosor de cada capa; el número de capas influye en el número de interfaces, las cuales tienen un gran efecto en las propiedades de recubrimiento [28].

3.7. Proceso de Preparación de la Superficie

La adherencia del recubrimiento y la resistencia a la corrosión del producto dependen de la preparación de la superficie. La preparación de la parte a menudo se conoce como pre-tratamiento. El término pretratamiento se usa para definir el tratamiento de la superficie mecánico o químico para un producto manufacturado, denominado sustrato, para limpiarlo, y prepararlo para la aplicación de un recubrimiento.

Los productos manufacturados tienen una variedad de contaminantes en la superficie. Antes de que se aplique un recubrimiento al sustrato, se debe eliminar de la superficie esa suciedad. Si queda contaminación en la superficie, es posible que el recubrimiento no cumpla con los estándares de calidad requeridos en cuanto a apariencia, adhesión o resistencia a la corrosión.

La suciedad sobre la superficie del metal se queda de la(s) operación(es) anterior(es), formación de óxido durante el almacenamiento o manipulación del mismo. En los metales, los contaminantes probables son suciedad de aceites, incluidos productos derivados del petróleo, grasas animales o aceites vegetales. También puede haber compuestos de trefilado de alta resistencia, grasas o ceras de lubricación y algún contaminante sólido como, carbón, virutas metálicas, productos de pulido, escamas de soldadura y productos de corrosión.

3.7.1 Limpieza Mecánica

Como ya se había mencionado anteriormente, hay muchos tipos de suciedad en los productos manufacturados; muchos de esos contaminantes se pueden eliminar de manera efectiva raspando mecánicamente la superficie. Los métodos mecánicos, como el cepillado con alambre, granallado abrasivo, rectificado y lijado, se utilizan para suavizar y limpiar la superficie. La voladura en línea se puede usar para automatizar el proceso. La limpieza mecánica a veces es la única forma de eliminar la suciedad, el óxido o el sarro excesivos [28].

- **Limpieza con Chorro Abrasivo**

La limpieza con chorro abrasivo eliminará las escamas del molino, el óxido o los recubrimientos previos de un sustrato y creará un perfil de superficie que proporciona una buena adhesión al recubrimiento.

Las operaciones de limpieza con chorro abrasivo pueden ser sistemas manuales por lotes o sistemas automáticos en línea. Los sistemas de limpieza con chorro pueden usar boquillas de alta presión o una rueda centrífuga para entregar los medios para la abrasión. Los sistemas de chorro de boquilla requieren aire comprimido para la entrega del medio, mientras que un sistema de rueda usa fuerza centrífuga. Aunque el aire comprimido tiene un costo adicional, puede ser necesario dirigir las boquillas a áreas de difícil acceso de una pieza. El área de aplicación del chorro debe estar cerrada para contener los medios de abrasión y el polvo.

- **Material de Chorro Abrasivo**

El medio de chorro afecta la profundidad del perfil de abrasión y la rugosidad de la superficie. Los medios de chorro pueden estar hechos de material natural como sílice, arena, arena mineral, pedernal, granate, zirconio y otros productos minerales. Algunos subproductos naturales que también se utilizan para la abrasión, son la cáscara de nuez o mazorca de maíz. Otros materiales de abrasión se fabrican usando una variedad de composiciones metálicas y no metálicas tales como acero, hierro, óxido de aluminio, carburo de silicio, plástico, almidón de trigo y perlas de vidrio. El tamaño de las partículas de los medios afectará el patrón de abrasión. Otros criterios de selección de medios incluyen qué tan bien cortará, qué tan bien se reciclará y cuánto costará.

- **Limpieza Vibratoria o Caída**

Los sistemas vibratorios usan un medio abrasivo en una solución de limpieza para eliminar las rebabas, los bordes ásperos y la contaminación de la superficie. Pueden ser útiles para la preparación de pequeñas piezas fundidas o piezas que tienen rebabas o bordes ásperos. Eliminarán la rugosidad y los compuestos secos que a menudo están presentes en una superficie fundida o las rebabas que quedan en un borde aserrado. La limpieza vibratoria dejará algunos residuos en la superficie, y es una buena idea soplar las piezas limpias después del pulido vibratorio para que el compuesto de limpieza residual se elimine antes del recubrimiento.

3.7.2 Limpieza Química

El primer paso en el proceso de pretratamiento químico es la eliminación de suciedad, aceites y otros contaminantes que podrían causar defectos en la superficie, o interferir con el desarrollo de un recubrimiento de buena calidad o interferir con la adhesión de la pintura. Los métodos de limpieza química incluyen limpiar la pieza con un trapo, sumergir la pieza en una solución o usar un sistema de limpieza por rociado de una solución. La limpieza puede ser alcalina, ácida, neutra, con solvente o una emulsión. Un limpiador en particular y el proceso de limpieza a utilizar dependerán de los contaminantes a ser eliminados, el tamaño y el material de sustrato, el tipo de recubrimiento que se aplicará y los objetivos de calidad para el producto.

- **Limpieza por Inmersión**

La limpieza por inmersión en solución a menudo se usa para piezas pequeñas en un sistema por lotes. Los sistemas de inmersión pueden ser estáticos (Inmóviles) o con agitación. Los tiempos del

ciclo de inmersión son típicamente más largos que los métodos de limpieza por abrasión, porque los sistemas de abrasión tienen el poder de limpieza agregado de la energía mecánica de la presión de pulverización. Los sistemas sin agitación requieren tiempos de ciclo más largos, y no son tan efectivos.

3.7.3 Limpiadores Industriales Químicos Comunes

Los productos usados típicamente en pretratamiento incluyen limpiadores alcalinos, limpiadores neutros (Actúan como aditivos detergentes), limpiadores ácidos y limpiadores en emulsión base solvente. En cada grupo, hay atributos específicos a considerar. El limpiador seleccionado debe tener la capacidad de eliminar una amplia variedad de suciedad, evitar la nueva deposición, proporcionar limpieza incluso cuando esté contaminado, proporcionar control de espuma, enjuagarse fácilmente y ser rentable.

El pH de la solución es una medida de la alcalinidad o acidez relativa; los limpiadores a menudo se clasifican de acuerdo con el rango de pH, a continuación se muestra un rango típico para limpiadores:

- Limpiadores Alcalinos
 - Suave pH = 9 – 10.5
 - Medio pH = 10.5 – 11.5
 - Alto pH > 11.5
- Limpiadores Neutros, pH = 6.5 – 9
- Limpiadores ácidos, pH = 1.0 – 5.5

- **Limpieza Alcalina**

Los limpiadores alcalinos son populares para las operaciones de limpieza de metales, principalmente debido a la versatilidad de sus componentes y su capacidad para descomponer la suciedad de origen orgánico.

La clave para un limpiador alcalino es la fuente de alcalinidad seleccionada para la formulación. La selección de fuente de alcalinidad considera la alcalinidad libre y total. La alcalinidad libre se refiere al material en la solución que es fácilmente reactivo. Este puede ser a base de hidróxido de sodio NaOH o de potasio KOH; el hidróxido de sodio es muy reactivo con la suciedad de tipo orgánico, como las grasas animales y vegetales, es saponificable, puede reaccionar con álcali libre para formar materiales solubles en agua. Como el hidróxido de sodio tiende a causar algunas dificultades de enjuague debido a su afinidad al metal base, el hidróxido de potasio KOH ligeramente menos reactivo se usa a veces para crear un producto que sea más fácil de enjuagar. Los productos que tienen altos niveles de álcali libre NaOH o KOH son buenos limpiadores para productos con grandes depósitos de materiales orgánicos.

En algunos casos, altos niveles de alcalinidad libre no son deseables. Los productos basados en hidróxido pueden atacar algunos metales, como el aluminio, lo que produce un ataque químico o la disolución del metal. Sales alcalinas tales como carbonatos, fosfatos y silicatos a menudo se utilizan para limpiar estos metales.

- **Limpiadores Neutros**

Los limpiadores con un pH neutro son básicamente fórmulas basadas en surfactantes sin la adición de materiales alcalinos. Estos pueden usarse solos en casos donde solo están presentes suciedad ligera o suciedades no saponificables. A menudo, se usan como reforzadores de limpieza en combinación con un limpiador alcalino o ácido o un fosfatante donde se requiere limpieza adicional.

- **Limpiadores Ácidos**

Los limpiadores a base de ácido se usan generalmente para aplicaciones especiales en la limpieza de metales, como soldadura o eliminación de óxido. En estas aplicaciones, la acidez base, combinada con aditivos tales como quelantes orgánicos, está haciendo la mayor parte de la limpieza mediante la eliminación de depósitos del metal. Los ácidos son especialmente buenos en la eliminación de óxidos metálicos y también suelen ser mejores limpiadores cuando se encuentran altos niveles de carbono, como en el metal laminado en caliente.

Algunos ácidos comunes usados en limpiadores industriales son fosfórico, clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico y sulfámico.

- **Surfactantes**

Los tensoactivos (Reducen la tensión superficial de las superficies de contacto) son polímeros orgánicos de cadena corta que son lipófilos (Adsorben grasa/aceite) en un extremo de la molécula e hidrófilos (Aman el agua) en el otro. Esta construcción única les da la capacidad de penetrar y estabilizar aceites y grasas en un entorno acuoso. El extremo lipofílico de la molécula es atraído por aceites y grasas y a su vez, permite la dispersión de estos aceites capturados debido a la atracción de agua hacia el otro extremo. El aceite es forzado a formar gotas, que luego pueden formar una emulsión en la solución de agua o separarse del agua, flotando a la superficie, dependiendo del tipo de surfactante elegido.

- **Factores que Afectan el Rendimiento del Limpiador**

Ciertos parámetros de operación necesitan ser controlados para un buen desempeño. Los parámetros de control que afectan el rendimiento del limpiador incluyen el tiempo de contacto, la concentración química, la temperatura, la presión de esparido, el tiempo de drenaje y el volumen de contaminantes en la solución. Estos son los puntos que deben ser monitoreados, registrados y mantenidos dentro de los rangos adecuados para lograr un desempeño de limpieza predecible.

La limpieza es un paso muy crítico en el proceso de recubrimiento. La adherencia, el aspecto y la resistencia a la corrosión están directamente relacionados con una buena limpieza. La limpieza adecuada requiere una gestión cuidadosa y precisa de la lavadora y las soluciones químicas de limpieza. La planificación y la gestión de un proceso de limpieza comienzan reconociendo la relación entre el sustrato, la suciedad, el método de aplicación y las soluciones químicas apropiadas, y cómo cada uno de ellos afecta el proceso de limpieza.

Los cuatro factores de tiempo, temperatura, fuerza mecánica y concentración química se combinan para proporcionar el nivel de calidad necesario. Estos cuatro factores deben medirse y mantenerse rutinariamente para obtener resultados consistentes. Una buena gestión del sistema y pruebas periódicas de los resultados de la limpieza es el primer componente del éxito del recubrimiento [28].

3.7.4 Enjuague

El enjuague es una parte crítica para un tratamiento de limpieza exitoso, el enjuague adecuado entre las etapas del proceso es esencial, el enjuague deficiente dejará residuos en la superficie de la pieza que interferirán con los pasos posteriores del proceso. El enjuague final también es crítico, la suciedad o sales sin reaccionar dejados en la superficie pueden causar fallas de adherencia o corrosión prematura, las sales pueden consumir productos químicos de pretratamiento como el fluoruro, el fosfato y el silicato y producir incrustaciones.

Si el limpiador alcalino no se enjuaga completamente, se transferirá a la solución de fosfato ácido, donde aumentará el uso de químicos y disminuirá el rendimiento. Los materiales orgánicos, como los anticorrosivos, los fluidos de corte de metales y los surfactantes pueden producir incrustaciones, lodos y espuma. La materia orgánica e inorgánica insoluble puede producir defectos en la superficie, taponos en las boquillas en la fase química, así como en la etapa de enjuague. Mantener el agua de enjuague limpia ayudará a evitar estos problemas y reducirá el mantenimiento de las boquillas y tuberías de la lavadora.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schweitzer Philip A., *“Paint and Coatings Applications and Corrosion Resistance”*, CRC Press Taylor & Francis Group, (2006).
2. Schweitzer Philip A., *“Corrosion Engineering Handbook 2nd Edition, Corrosion Lining and Coatings, Cathodic and Inhibition Protection and Corrosion Monitoring”*, CRC Press Taylor & Francis Group, (2007).
3. <https://images.app.goo.gl/3wbPoKj58ot2s4vu9>
4. <https://cibertareas.info/proteccion-catodica-temas-selectos-de-quimica-2.html>
5. Roberge Pierre R., Ph.D., *“Eng. Corrosion Engineering Principles and Practice”*, the McGraw-Hill, (2008).
6. Munger C.G. & Vincent L.D. Ph.D., *“Corrosion Prevention by Protective coatings”*, NACE International, Third edition, (2014).
7. Zhang X. G., *“Corrosion and Electrochemistry of Zinc”*, Springer Science+Business Media New York, (1996).
8. <http://www.easylink.com.tw/epaper/200605GEOMET.htm> & <https://www.doerken-mks.de/en/coating-solutions/zinc-flake/>
9. FerrePro revista de la Industria Metal-Mecánica de México, Publicacion 5 julio, (2017).
10. <http://www.valmont.com/home/products-and-solutions/coatings/e-coating> & <https://www.scanpaint.com/5-grandiosas-caracteristicas-de-la-pintura-electroforetica-e-coat>
11. Schweitzer Philip A., *“Paint and Coatings Applications and Corrosion Resistance”*, CRC Press Taylor & Francis Group, (2006).
12. Schweitzer Philip A., *“Corrosion Engineering Handbook 2nd Edition, Fundamentals of Metallic corrosion Atmospheric and Media Corrosion of Metals”*, CRC Press Taylor & Francis Group, (2007).
13. Kopeliovich Dmitri Dr., Director of Research & Development of King Engine Bearings, https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=galvanic_corrosion
14. Nagy Z, Bockris J O’M, Damjanovic A. *“On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions”*. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(3): 285–295, (1972).
15. Sierka Christopher Eric, *“Industrial Zinc Plating Processes”*, Indiana University of Pennsylvania, Knowledge Repository @ IUP, (2015).
16. <https://www.gattoplaters.com/barrel-plating.html> & <https://www.superfinish.ca/services.html>
17. Greg Valero & Reginald E. Tucker, *“Metal Finishing 79th Surface Finishing Guidebook”* Published as a 10th Issue by Metal Finishing Magazine, Fall 2011 Volume 109 Number 11A, 360 Park Av South, New York, NY 10010, (2011).
18. Bard AJ. *“Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications”*. New York: John Wiley and Sons, (2001).
19. Vasilache V, Gutt G, Vasilache T, Sandu I. *“Studies about nickel electrodeposition from Watts bath with addition of polyvinylpyrrolidone”*. Rev Chim Buch; 60: 15-18, (2009).
20. Vasilache V, Gutt S, Gutt G, Vasilache T, Filote C, Sandu I. *“Studies of Hardness for the Electrodeposited Nickel from Watts Baths with Addition of Polyvinylpyrrolidone (PVP)”*. Rev Roum Chim Buch; 54: 243-247, (2009).
21. Hsu GF. *“Zinc-Nickel Alloy Plating: an Alternative to Cadmium”*. Plat Surf Finish; 71: 52-55, (1984).
22. Fratesi R, Roventi G. *“Electrodeposition of Zinc-Nickel Coatings from a Chloride Bath Containing”*. J Appl Electrochem; 22: 657-662, (1992).

23. Soares ME, Souza CAC, Kuri SE. "*Corrosion Resistance of Zn-Ni Electrodeposited Alloy Obtained with a Controlled Electrolyte Flow and Gelatin Additive*". Surf Coat Technol; 201: 2953-2959, (2006).
24. <https://www.pfonline.com/articles/phosphate-conversion-coatings>
25. Byars Harry G., "*Corrosion Control in Petroleum Production*" TPC Publication 5, Second Edition, NACE International, the Corrosion Society Houston Texas, (1999).
26. Talbert R., "*Paint Technology Handbook*", CRC Press Taylor & Francis Group, (2008).
27. <https://www.mdpi.com/2079-6412/8/11/405/htm>
28. Krella Alicja K. "*Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from Chemicals, Concrete and Power Industries*", (2016).

Capítulo 4

4. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE MOTOR Y TRANSMISIÓN

4.1. Motor de Combustión Interna

Un motor de combustión interna Figura 4.1 basa su funcionamiento en el quemado de una mezcla comprimida de aire y combustible dentro de una cámara cerrada o cilindro, con el fin de incrementar la presión y generar con suficiente potencia el movimiento lineal alternativo del pistón. Este movimiento es transmitido por medio de la biela al eje principal del motor o cigüeñal, donde se convierte en movimiento rotativo, el cual se transmite a los mecanismos de transmisión de potencia: caja de velocidades, ejes, diferencial, etc., y finalmente a las ruedas; con la potencia necesaria para desplazar el vehículo a la velocidad deseada y/o transporte de carga si así se requiere.

Mediante el proceso de la combustión desarrollado en el cilindro, la energía química contenida en el combustible es transformada primero en energía calorífica, parte de la cual se transforma en energía cinética (Movimiento), la que a su vez se convierte en trabajo útil aplicable a las ruedas propulsoras; la otra parte se disipa en el sistema de refrigeración y el sistema de escape, en el accionamiento de accesorios y en pérdidas por fricción.



Figura 4. 1 Motor de combustión interna de 8 cilindros V8 [1]

El motor tiene muchas partes internas móviles que son maquinadas con tolerancias extremadamente ajustadas; a simple vista, estas piezas tienen un acabado suave y fino, que se requiere para reducir el desgaste dentro del motor. Sin embargo, si se observara estas partes bajo un microscopio, se vería que las superficies aparentemente lisas son en realidad bastante ásperas. Para reducir la fricción que ocurre si dos o más de estas superficies entran en contacto, es necesario mantener una capa delgada de lubricación entre ellas por ejemplo, el pistón y el cilindro, el cigüeñal y la biela, el árbol de levas y la varilla de la válvula, Figura 4.2 etc. La falta de lubricación

entre estas piezas provoca una acumulación inmediata de calor excesivo y, en casos extremos, hace que las partes se fundan. Cuando dos o más piezas dentro de un motor están lo suficientemente calientes como para derretirse de esta manera, decimos que ha ocurrido un ataque al motor. Por tanto, además de su papel como lubricante, el aceite dentro de un motor realiza muchas otras funciones tales como: la película de aceite que cubre cada parte interna evita el contacto con el aire y la humedad de las piezas, lo que previene la formación y acumulación de corrosión; el aceite se recircula constantemente, eliminando la contaminación y atrapándolo en un filtro de aceite; también se usa para ayudar en la creación de sellos en piezas de motores que requieren un sellado adicional; y finalmente el aceite ayuda a dispersar el calor generado en áreas de alta temperatura, como son pistones, cilindros, transmisión y la cámara de combustión [2].

Debido a la ignición y las reacciones químicas de la combustión, así como la fricción de las partes el motor genera mucho calor durante su ciclo de funcionamiento, y debe ser enfriado constantemente para evitar que se dañe. Por tanto, posee un sofisticado sistema de refrigeración, que lo mantiene a una temperatura de trabajo adecuada; dicho sistema incluye componentes tales como radiador, ventilador, termostato, líneas de enfriamiento de aceite, tapón de radiador, mangueras, depósito de recuperación, sensores, conectores, etc. Si uno de los componentes de este sistema, no cumpliera con su función, las probabilidades de un sobrecalentamiento y por ende daño de alguna de las partes sería evidente.

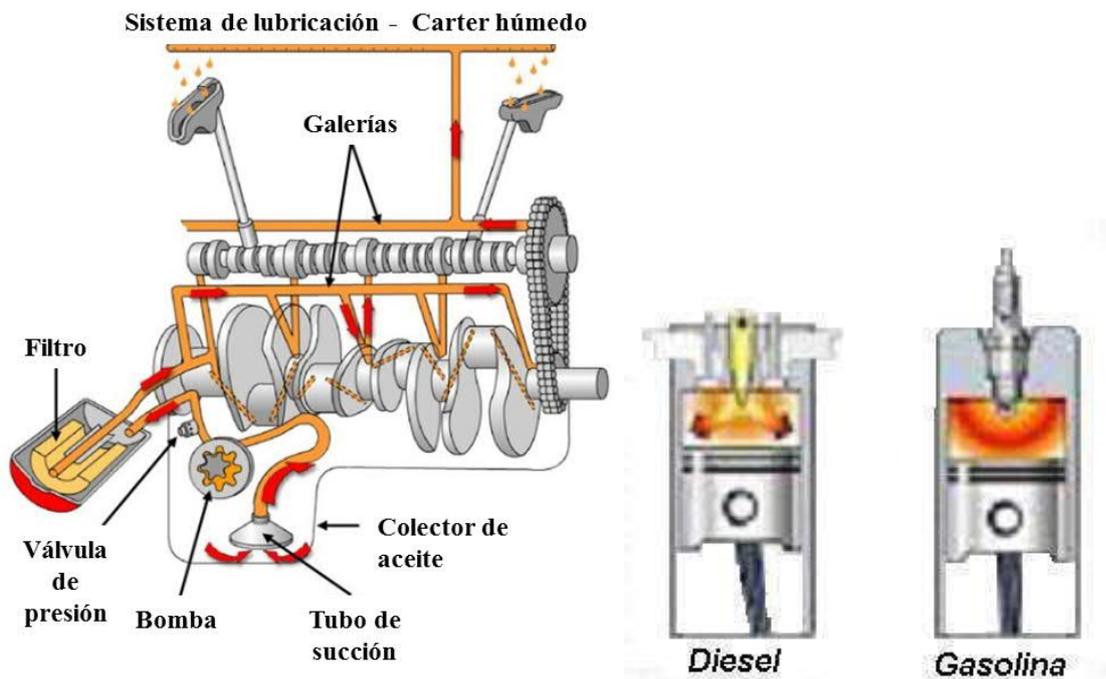


Figura 4. 2 Sistema de lubricación [3]

4.2. Transmisión

En términos prácticos, la transmisión es el tren motriz que convierte la fuerza del motor en una fuente de energía controlada. Actúa como un mediador entre el motor y las ruedas, y convierte la

alta potencia que produce el motor en torque (Fuerza de rotación), que luego se transfiere a los ejes que a su vez gira las ruedas. El motor del automóvil crea energía y la envía al cigüeñal, pero la potencia producida es demasiado alta y demasiado variable para producir una velocidad utilizable para el conductor. El motor funciona a una alta velocidad de rotación entre 600 y 7000 RPM, mientras que las ruedas giran a un ritmo más lento entre 0 y 1800 RPM. Y ahí es donde entra la transmisión, la transmisión es capaz de mantener tanto las RPM del motor como las RPM de las ruedas a velocidades óptimas, y envía potencia a los diferenciales que giran las ruedas. Hace todo esto a través del uso de relaciones de transmisión, pero ¿Cómo funcionan las relaciones de transmisión?

4.2.1. Transmisión Manual

La velocidad de torque característica de un motor de combustión interna a gasolina es lenta al arrancar y a bajas velocidades. Esto no coincide con la carga, que para permitir que un automóvil se separe de una posición estacionaria demanda un alto torque. El torque de un motor de combustión interna se puede aumentar mediante el engranaje. De manera similar, en otras condiciones de carga tales como alta aceleración, pendientes pronunciadas y cruceros, las características de velocidad de torque del motor pueden ser no compatibles con la carga. Una caja de cambios de relación múltiple es la solución tradicional a este problema. En la Figura 4.3 se ilustra una caja de cambios típica con cambio manual para un automóvil de pasajeros; esta tiene seis velocidades de avance y reversa.

Los elementos básicos de una transmisión manual son un embrague simple o multi-plato para conectar y desconectar la energía de la carga, una unidad de transmisión de relación variable con engranajes de malla permanentes y un mecanismo y palanca de cambio de marcha.



Figura 4. 3 Transmisión manual 6MT, “Toyota Motor Corporation” [4]

La función de los embragues aquí es interrumpir el flujo de potencia. Los requerimientos de un automóvil, hablando en términos de producto significan que la dureza en los cambios de marcha es inaceptable para la mayoría de los clientes. Un método para superar las sacudidas de los engranajes chocando entre sí cuando están enganchados es mantener los engranajes en una malla permanente, pero no necesariamente transmitiendo ninguna potencia. Esto se ilustra para los engranajes 2-4 que, aunque están en la malla en la Figura 4.3, no transmiten torque porque cada uno de los pares de engranajes en cuestión gira libremente con respecto a su eje. Para transmitir el torque, se mueve una ranura ("Spline") en el eje haciendo que el engranaje gire a la misma velocidad que el eje; por lo tanto, es capaz de transmitir potencia; este es el principio de la malla sincronizada Figura 4.4. Dependiendo del tren de engranajes deseado, el mecanismo de cambio de la palanca de cambios mueve las estrías de la malla sincronizada para enganchar los engranajes apropiados [5].



Figura 4. 4 Malla sincronizada [6]

Una transmisión manual utiliza engranes dentados que interactúan entre sí para producir el torque, y la relación de engranaje se refiere a la relación de los engranes entre sí. Suponiendo que se tiene un engrane de entrada con 20 dientes que interactúa con un engrane de salida que tiene 10 dientes. Para girar el engrane con 20 dientes una vez, el engranaje de 10 dientes debe hacer dos rotaciones completas. Una relación de transmisión se calcula tomando la cantidad de dientes en el engrane de salida y dividiéndolo por el engrane de entrada. Por lo tanto, la relación de transmisión en este ejemplo es 1:2, pero generalmente se simplifica a 0.5:1 para saber cuántas veces debe girar el engrane de salida para que el engrane de entrada haga una rotación completa.

Hay muchos engranes en la transmisión con diferentes tamaños, lo que permite muchas combinaciones de relación de transmisión. Y los engranes no solo tienen que interactuar en combinaciones de dos, sino que también pueden interactuar más engranes. Las relaciones de transmisión se deben cambiar en relación con la velocidad del automóvil y es por eso que hay varios engranes que pueden cambiar, y estos engranes trabajando juntos es exactamente lo que le permite alcanzar diferentes velocidades. Además de los engranes delanteros, también hay selectores neutros, inversos y de estacionamiento. En neutral, el motor se desconecta de las ruedas.

En reversa, las ruedas motrices corren en la dirección opuesta. El de estacionamiento que permite un mecanismo de enganche para bloquear las ruedas y evita que giren.

4.2.2. Transmisión Automática

Una transmisión manual requiere que el conductor cambie manualmente las relaciones de transmisión, una automática Figura 4.5 lo hace por sí sola mediante el uso de presión de fluido. El fluido de la transmisión automática proporciona la presión necesaria para activar los embragues y las bandas que a su vez determinan en qué engranes debe de estar el vehículo. El conjunto de engranajes planetarios es el responsable de cambiar las relaciones de transmisión, y consiste en un engranaje planetario rodeado por engranes planetarios más pequeños que lleva un portador planetario encerrado en una corona dentada.

De modo que el fluido de transmisión ingresa al convertidor de torque, que luego activa los embragues y las bandas. A su vez, estos determinan qué relación de engranaje debe aplicarse y el conjunto de engranes planetario se puede configurar con la combinación de engranaje adecuada. Todas las partes en el conjunto de engranes planetario se pueden bloquear o desbloquear para determinar la relación de transmisión Figura 4.6.



Figura 4. 5 Transmisión automática [7]

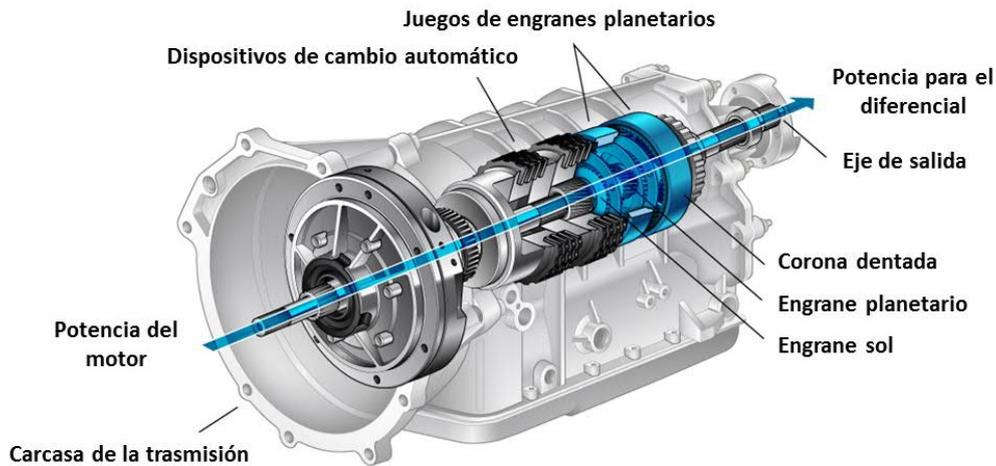


Figura 4. 6 Conjunto de engranes planetario transmisión automática [8]

4.3. Sistema de Enfriamiento

Las crecientes demandas con respecto al consumo de combustible, las emisiones de gases de escape, la vida útil, el confort durante la marcha y el empaquetamiento en términos de diseño, han dado lugar a modernos sistemas de refrigeración para motores de combustión interna en el vehículo [9].

El bloque de motor y la cabeza de cilindros enfriados por agua tienen canales de refrigerante interconectados que los atraviesan. En la parte superior de la cabeza de cilindros, todos los canales convergen en una única salida. Una bomba, impulsada por una polea y una correa del cigüeñal, lleva el refrigerante caliente fuera del motor al radiador, que es un intercambiador de calor. El calor no deseado pasa del radiador a la corriente de aire, y el líquido enfriado vuelve a una entrada en la parte inferior del bloque y vuelve a fluir hacia los canales.

Por lo general, la bomba envía refrigerante a través del motor y hacia abajo a través del radiador, aprovechando el hecho de que el agua caliente se expande, se vuelve más liviana y se eleva por encima del agua fría cuando se calienta. Su tendencia natural es fluir hacia arriba, y la bomba ayuda a la circulación. El radiador está conectado al motor mediante mangueras de hule, y tiene un tanque superior y otro inferior conectados por un núcleo de un banco de muchos tubos finos.

Los tubos pasan a través de orificios en una pila de finas aletas de hojas metálicas, de modo que el núcleo tiene una superficie muy grande y puede perder calor rápidamente al aire más frío que pasa a través de él. En los autos más antiguos, los tubos corren verticalmente, pero los autos modernos de frente bajo tienen radiadores de flujo cruzado con tubos que corren de un lado a otro. En un motor a su temperatura de trabajo normal, el refrigerante está solo justo por debajo del punto de ebullición normal.

El riesgo de ebullición se evita aumentando la presión en el sistema, lo que aumenta el punto de ebullición. La presión extra está limitada por la tapa del radiador, que tiene una válvula de presión. Una presión excesiva abre la válvula y el refrigerante fluye a través de una tubería de

desbordamiento. En un sistema de refrigeración de este tipo, existe una ligera pérdida continua de refrigerante si el motor está muy caliente. El sistema debe rellenarse de vez en cuando. Los autos posteriores tienen un sistema sellado en el que cualquier desbordamiento ingresa a un tanque de expansión, desde donde es succionado nuevamente al motor cuando el líquido restante se enfría.

4.3.1. Componentes Básicos del Sistema de Refrigeración Automotriz

- **Bomba de agua:** hace circular el refrigerante por todo el vehículo.
- **Radiador:** este es el medio de almacenamiento principal para el refrigerante del motor. También sirve como un punto central para distribuir el exceso de calor en el medio ambiente.
- **Ventiladores:** estos soplan el aire más allá del radiador, lo que ayuda a disipar el calor en el aire circundante.
- **Tapa del radiador:** mantiene los niveles de presión aceptables en el radiador y evita fugas de líquido.
- **Termostato:** ayuda al vehículo a alcanzar rápidamente las temperaturas de funcionamiento adecuadas.
- **Mangueras:** conectan los diversos componentes del sistema de enfriamiento.
- **Anticongelante/refrigerante:** al igual que los fluidos de transmisión actuales, los compuestos han recorrido un largo camino en los últimos años. Ahora son compuestos químicos complejos diseñados específicamente para ayudar a que un vehículo funcione más rápido, más lento y funcione con menos problemas.
- **Líneas de enfriamiento motor y transmisión.**

4.3.2. Líneas de Enfriamiento de Aceite de Motor y Transmisión

Parte del calor residual del motor es absorbido por el aceite lubricante. Con algunos motores potentes, el enfriamiento a través del colector de aceite ya no es suficiente para mantener la temperatura máxima permitida del aceite, por lo que debe emplearse un enfriador de aceite. Los enfriadores de aceite en el automóvil están ubicados preferiblemente cerca del motor. La función principal de las líneas de enfriamiento de aceite de motor (“EOC lines” por sus siglas en inglés) Figura 4.7 es llevar el aceite caliente desde el motor a un enfriador externo típicamente ubicado enfrente o alrededor del radiador; el aceite se enfría, posteriormente vuelve a regresar al motor a través de una manguera de salida.

Para que las líneas de enfriamiento de motor y transmisión cumplan su función dentro del sistema de enfriamiento, deben de cubrir ciertas características de resistencia a la corrosión, resistencia a temperatura mayor a los 100°C.

Las líneas de enfriamiento de aceite de motor y transmisión se posicionan en la carrocería o marco del vehículo Figura 4.8 mediante el uso de sujetadores, los cuales son manufacturados de acero de bajo contenido de carbono más un recubrimiento, como los que se muestran en la Figura 4.7 [10].

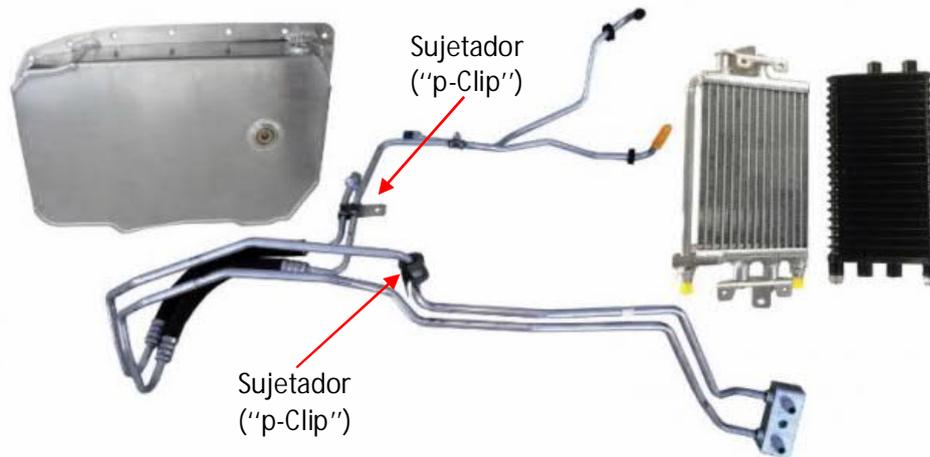


Figura 4. 7 "LG Motor sports A6 stingray stage III transmission cooling kit" [11]

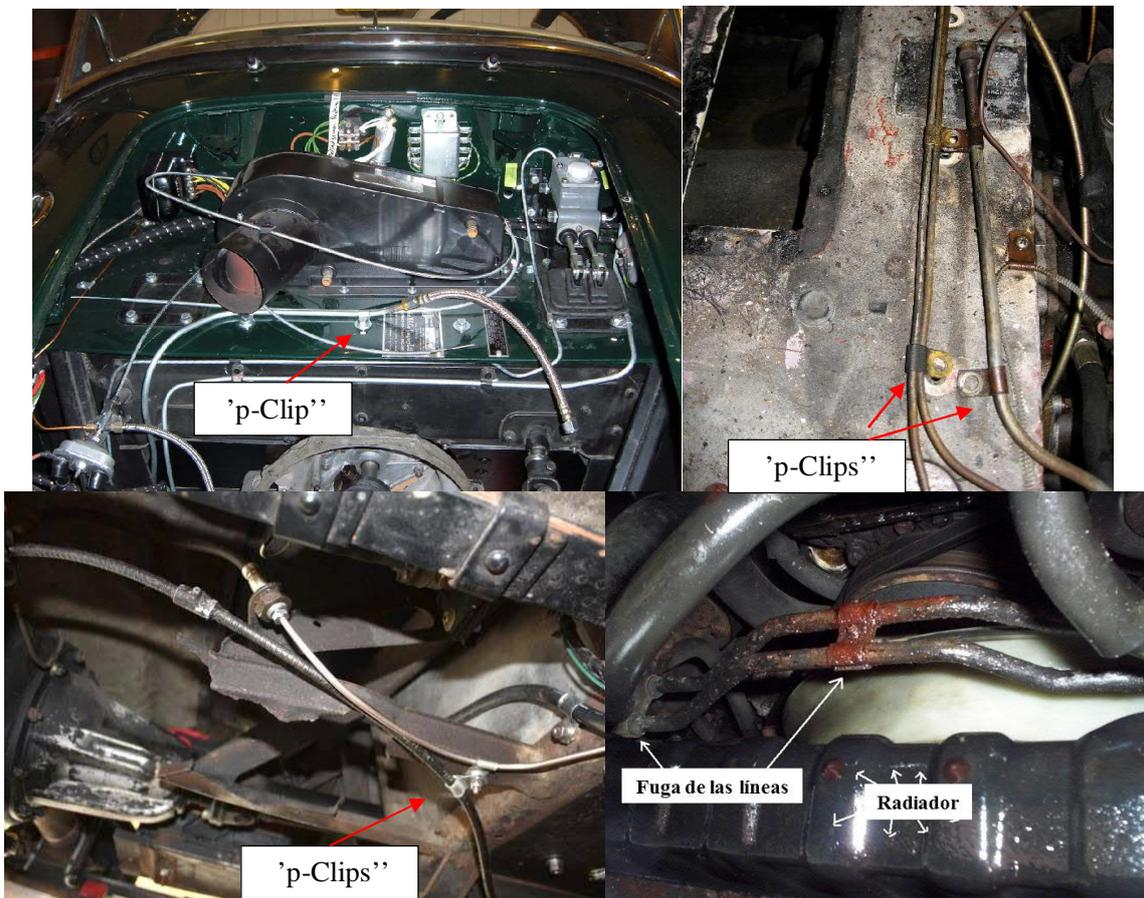


Figura 4. 8 Líneas de enfriamiento de aceite colocadas en posición vehicular [12]

4.4. Proceso de Manufactura de un Sujetador (“p-Clip”)

Los clips son manufacturados de acero de bajo contenido de carbono en espesores que van de 0.8-1.2 mm, posteriormente se aplica un recubrimiento para proteger contra la corrosión; ejemplos de sujetadores se muestran en la Figura 4.9.

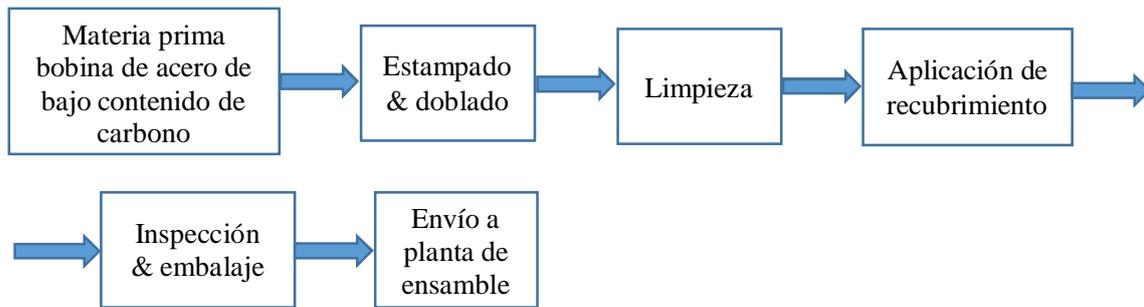


Figura 4. 9 Diagrama de flujo de proceso de manufactura de un sujetador o “p-clip”



Figura 4. 10 Sujetadores y “p-clips” para el montaje de tubos y mangueras

4.5. Tipos de Recubrimientos para Sujetadores y “p-Clips” utilizados en líneas de enfriamiento de motor y transmisión

Para seleccionar un recubrimiento para sujetadores utilizados en las líneas de enfriamiento de aceite de motor y transmisión se deben tener en cuenta los esfuerzos extremos a los que están expuestos los vehículos durante su vida útil. Altas temperaturas, por ejemplo hasta 70°C en colores oscuros en Florida y otras regiones, así como temperaturas extremadamente bajas de hasta -50°C en las regiones polares, fluctuaciones constantes de temperatura de 10 a 20°C en un día, esfuerzos por impacto de piedras, de rocas trituradas en las carreteras y de caminos sin asfaltar, altas cargas de sal en las regiones costeras así como sal de las carreteras en los meses de invierno, altas radiaciones ultravioletas, la acción de gases de escape ácidos y alcalinos, y el estrés físico generado

en las instalaciones de lavado de vehículos; son varios de los factores que constituyen las muchas cargas y acciones diferentes que tienden a dañar los recubrimientos.

Por lo anterior, es fácil entender que tal lista de requisitos no se puede cumplir con una sola capa de recubrimiento. Por esta razón, se utilizan recubrimientos que cuando se aplican en varias capas, manejan varias tareas dentro del perfil de requerimientos para los componentes de un vehículo.

La capacidad de recubrimiento depende tanto de la forma y el diseño de un vehículo como de las propiedades químicas y físicas de los materiales que se recubrirán. De este modo, la protección contra la corrosión y el desempeño comienzan con el diseño del ingeniero de diseño y en la selección de los materiales que se utilizarán.

Para propósitos del presente trabajo, fueron revisados en el Capítulo 3 únicamente los recubrimientos utilizados para proteger contra la corrosión a los sujetadores que sostienen las líneas de enfriamiento de motor y transmisión a alguna parte del vehículo; debido a que el tema de recubrimientos es demasiado extenso, y la revisión a profundidad de ese contenido es tema para otro trabajo completo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <https://paceperformance.com/i-7739382-19370413-chevrolet-performance-ls3-525hp-crate-engine.html>, "Pace Performance"
2. Abdo Edward, "*Power Equipment Engine Technology, Delmar Cengage Learning*", 1st Edition 5 Maxwell Drive Clifton Park, NY 12065-2919 USA, (2011).
3. <https://slideplayer.com/slide/12550202/>, "*Lubrication system for an Automobile*"
4. <https://global.toyota/en/mobility/tnga/powertrain2018/6mt/>, "*New 6-speed Manual Transmission (6MT)*"
5. Childs, Peter R.N. "*Mechanical Design Engineering Handbook*", Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK, 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA, 2014.
6. <https://www.quora.com/What-is-a-synchromesh-gearbox-and-how-it-is-different-from-a-constant-mesh-gearbox>, "what is a synchromesh gearbox and how it is different from a constant mesh gearbox?"
7. <https://www.jegs.com/rebates/chevyperformance/ccrebateform.pdf>, "PP-FM-0195-13 Connect & Cruise Crate Powertrain Systems Consumer Rebate", Chevroletperformance.com, 2013.
8. <https://www.cars.com/auto-repair/glossary/automatic-transmission/>, "*Automatic Transmission*"
9. Basshuysen Richard Van and Schafer Fred, "*Internal Combustion Engine Handbook, Basics, Components, Systems, and Perspectives*", SAE Permissions 400 Commonwealth Drive Warrendale, PA 15096-0001 USA, 2002.
10. http://www.plews-edelmann.com/assets/1/7/CoolerLines_TL-003.pdf, "*Edelmann Oil Cooler Lines*", Catalog Number TL-003 2007
11. <https://www.lgmotorsports.com/catalogsearch/result/?q=corvette+transmission+cooler>, "LG Motorsports"
12. <https://mgaguru.com/mgtech/restore/rt118.htm>,
<https://images.app.goo.gl/4twfnFuddqQNb5sg6>,

Capítulo 5

5. METODOLOGÍA

5.1. Materiales

Los aceros utilizados en este trabajo provienen de diferentes molinos o proveedores de aceros. El sustrato metálico, así como los diferentes recubrimientos aplicados se describen en las siguientes secciones.

5.1.1. Material del Sustrato

Los sustratos de bajo contenido de carbono fueron laminados en frío de acuerdo a los requerimientos de la especificación de "General Motors" GMW2M-ST-S-CR1/CR2; las propiedades mecánicas y la composición química que establece esta norma son cubiertos por un acero grado comercial SAE 1010 (SAE J403); con espesores de 0.8 – 1.2 +/- 0.1 mm. La composición química reportada en la literatura y especificada en el estándar de "General Motors" se muestra en la Tabla 5.1, y las propiedades mecánicas típicas para este acero y las requeridas por "General Motors" se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5. 1 Composición química del acero

Designación GMW2M-ST-S			
Elemento	CR1, HR0 *Nota1	CR2, CR3, HR1, HR2, HR3 *Nota1	SAE J403
Carbono	0.13 Max	0.10 Max	0.08 – 0.13
Manganeso	0.60 Max	0.50 Max	0.30 – 0.60
Fosforo	0.035 Max	0.025 Max	0.030 Max
Azufre	0.035 Max	0.020 Max	0.035 Max
Aluminio	No Aplicable	0.015 Min	-
Nitrógeno	0.008 Max	No Aplicable	-

Nota 1:

CR1, CR2, CR3 = "Cold Rolled 1, 2, & 3", laminado en frío.

HR0, HR1, HR2, HR3 = "Hot Rolled 0, 1, 2, 3", laminado en caliente.

Tabla 5. 2 Propiedades mecánicas del acero

Propiedad	Unidad	Designación GMW2M-ST-S		SAE 1010
		CR1*Nota1	CR2*Nota1	
Limite Elástico	MPa	140 to 280	140 to 240	305
Resistencia a la Tracción	MPa	270 to 410	270 to 370	365
Elongación Total en 50 mm	%	No Requerido	34 Min	20
Elongación Total en 80 mm	%	28 Min	34 Min	-
Elongación Total en 50 mm (JIS Z 2201 No.5)	%	No Requerido	37 Min	-
Rm*Nota1		No Requerido	No Requerido	-
r90*Nota1		No Requerido	1.3 Min	-
n valor*Nota1		No Requerido	0.16 Min	-

Nota 1:

- CR1, CR2, CR3 = "Cold Rolled 1, 2, & 3", laminado en frío.
- HR0, HR1, HR2, HR3 = "Hot Rolled 0, 1, 2, & 3", laminado en caliente.
- Valor r = Anisotropía, capacidad para resistir adelgazamiento y arrugas.
- Valor n = Exponente de endurecimiento por deformación, capacidad para soportar carga y resistir fractura localizada.

Mediante el uso de un espectro de chispa Modelo Spectrolab M11 como el mostrado en la Figura 5.1, fue realizado el análisis de composición química del sustrato para cada uno de los diferentes proveedores de sujetadores o "p-Clips".



Figura 5. 1 Espectro de chispa

5.1.2. Recubrimientos

Tres tipos de recubrimientos fueron evaluados, recubrimientos metálicos de cinc o aleaciones de cinc-níquel, un recubrimiento orgánico o pintura electroforética comúnmente conocida "e-Coat"; y pinturas enriquecidas con cinc. Los recubrimientos fueron aplicados en una sola capa o multicapa, con o sin sellador orgánico e inorgánico, las combinaciones y descripción un poco más detallada de cada sistema se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5. 3 Sistemas de recubrimientos

	Nombre del Recubrimiento	Tipo de Recubrimiento	No. de capas
Pinturas enriquecidas con Cinc			
1	Pintura rica en cinc 1 (Delta protekt Kl-120 + VH301.1 GZ)	Hojuela de cinc + sellador inorgánico	2
2	Pintura rica en cinc 2 (Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey)	Hojuela de cinc + sellador orgánico	2
3	Pintura rica en cinc 3 (Delta protekt Kl-120 + VH340)	Hojuela de cinc + sellador inorgánico	2
Recubrimientos Metálicos			
4	Zn electrodepositado (Termax)	Zn electrodepositado	1
5	Zn-Ni aleación	Zn-Ni electrodepositado	1
6	Zn-Ni aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + Deltacoll 80 farblos)	Zn-Ni electrodepositado + sellador inorgánico	2
Recubrimiento Orgánico			
7	Pintura electroforética	Fosfato de cinc + e-Coat	2

- **Delta protekt® Kl-120**

Delta protekt Kl-120 es un recubrimiento base, de hojuela de cinc (Micro-capas inorgánicas), de aplicación no electrolítica que proporciona un recubrimiento plateado metalizado brillante con una alta protección contra la corrosión. Está compuesto por un sistema de aglutinante inorgánico que utiliza cinc y aluminio, así como compuestos orgánicos especiales.

Los sistemas de hojuela de cinc son en gran parte inorgánicos, son recubrimientos base que forman microcapas con hojuelas de cinc y aluminio; la naturaleza metálica de estas hojuelas permite la protección catódica contra la corrosión. La disposición en forma de capas de hojuelas crea un efecto de barrera que retarda significativamente el ataque del ambiente corrosivo (Humedad y oxígeno).

- **Delta seal®**

Delta Seal® es un sellador orgánico “Top coat”, compuesto por un sistema aglutinante epóxico altamente reticulado y pigmentos de alta calidad en micro-capas.

- **Delta protekt® VH300**

Delta Protekt® VH300 es un sistema inorgánico base agua con adición de elementos tales como silicio Si y titanio Ti como sistema aglutinante; utilizados como selladores (“Top coats”), y aplicados de forma no electrolítica.

- **Deltacoll® 80 farblos**

Deltacoll® 80 Farblos es un sellador inorgánico de sistema aglutinante a base de silicio y titanio, con contenido de solventes.

- **Galvanizado (Zn electrodepositado)**

Recubrimiento metálico base cinc aplicado por electrodeposición.

- **Aleación de cinc níquel**

Recubrimiento metálico base cinc con un porcentaje en masa de níquel que va del 10 – 17%, aplicado por un proceso electrolítico.

- **Pintura electroforética**

Pintura electroforética también conocida como “e-Coat”, en este sistema las resinas, pigmentos, aditivos, etc., se dispersan en agua y se mantienen en un baño. Las partes a recubrir se sumergen en la solución y se pasa una corriente eléctrica a través del baño utilizando las partes como electrodo. La actividad eléctrica alrededor de la superficie de las piezas hace que la resina directamente en contacto se vuelva insoluble en agua. Esto hace que una capa de resina, incluidos los pigmentos y aditivos presentes, se adhieran a la superficie de las piezas; posteriormente, las partes recubiertas se pueden quitar del baño y el recubrimiento normalmente se cura en un horno. Para un mejor desempeño de corrosión, previo a la aplicación del “e-Coat” se realiza la limpieza de las piezas, y la aplicación de una capa de fosfato de cinc, esta última ayuda para la resistencia a la corrosión y promueve la adherencia de la pintura.

5.1.3. Aplicación de Recubrimientos

- Las pinturas enriquecidas en cinc fueron aplicadas en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de Dorken, proveedor de recubrimientos.
- La pintura electroforética fue aplicada por un proveedor de sujetadores.
- El recubrimiento metálico de aleación de cinc-níquel fue aplicado por un proveedor de recubrimientos.
- El recubrimiento metálico de cinc electrodepositado fue aplicado por un proveedor de recubrimientos.

5.2. Pruebas de Corrosión Acelerada

Desde principios del siglo XX, se han utilizado las pruebas de cámara de corrosión como medio para evaluar el desempeño de los recubrimientos como una herramienta de control de calidad para los procesos de monitoreo y en las últimas décadas, como métodos de corrosión acelerada. Un ensayo de corrosión en gabinete es aquel en el que se usa una cámara de prueba para producir un entorno que causará la aparición de un producto de corrosión en una muestra de prueba. Algunos ambientes corrosivos comunes producidos en una cámara de ensayo son niebla salina, humedad, temperaturas frías y calientes, la exposición a los rayos ultravioleta y gases corrosivos. Estos entornos pueden ser utilizados individualmente o en combinación unos con otros.

5.2.1. Pruebas en Cámara de Corrosión Cíclica

Los ensayos típicos de corrosión cíclica incluyen uno o más pasos de exposición a la solución salina, humedad, secado y/o condiciones ambientales. La Figura 5.2 muestra la cámara utilizada para realizar las pruebas de corrosión cíclica.

La industria automotriz ha asumido un papel de liderazgo en el desarrollo de pruebas de corrosión cíclica que puedan producir resultados que se correlacionen mejor con la exposición en exterior. En 1984, se inició un esfuerzo conjunto del Comité de Prevención y Corrosión del Automóvil, entre el Grupo de Trabajo sobre Corrosión del Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI "American Iron and Steel Institute", por sus siglas en inglés) y la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE "Society of Automotive Engineers", por sus siglas en inglés). Casi 20 años después, y después de considerar más de 130 laboratorios disponibles, polígonos de prueba y pruebas de corrosión en exterior, se publicó en junio de 1998 la norma SAE J2334 "Surface Vehicle Standard" prueba de laboratorio de corrosión cosmética.



Figura 5. 2 Cámara para prueba de corrosión cíclica [8]

Tomando como referencia la norma SAE J2334, "General Motors" desarrolló su propio método de prueba de corrosión acelerada, la especificación GMW14872 "Cyclic Corrosion Laboratory Test" publicada por primera vez en 1999 y subsecuentes actualizaciones en los años posteriores.

El procedimiento de prueba consiste en 3 etapas: una primera etapa donde se realiza la aplicación de la solución salina a temperatura ambiente, una segunda etapa de humedad a $49 \pm 2^\circ\text{C}$ y 100% de humedad relativa durante 8 horas, y una tercera etapa de secado a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ y $< 30\%$ de humedad durante 8 horas, como se muestra en la Figura 5.3.

La solución consiste de 0.9% de cloruro de sodio NaCl , 0.1% de cloruro de calcio CaCl_2 , y 0.075% de bicarbonato de sodio NaHCO_3 mezclado con agua ASTM D1193 tipo 4. El ciclo de ensayo consta de cuatro aplicaciones de solución salina por 5 minutos espaciadas por 90 minutos en cada aplicación, 8 horas de exposición a humedad dentro de la cámara y 8 horas de secado.

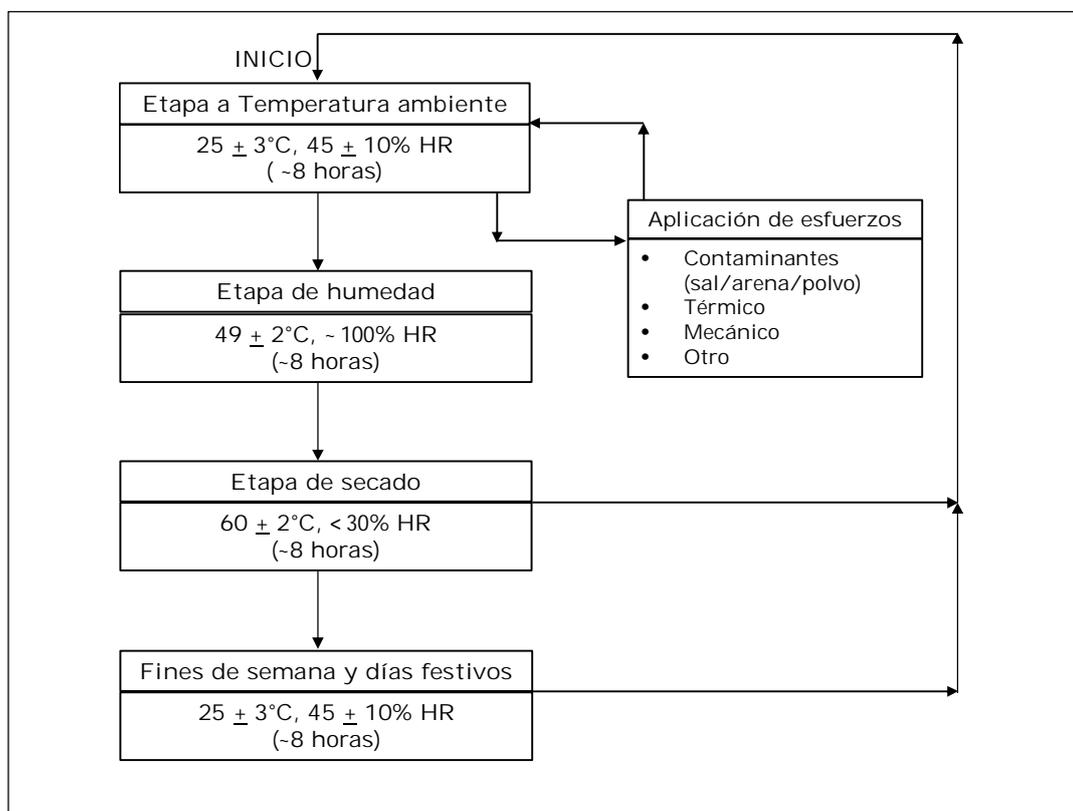


Figura 5. 3 Ciclo de prueba de corrosión cíclica

Se requiere el uso de cupones de corrosión de acero, que proporcionan la pérdida de masa objetivo especificada por la norma de General Motors, al final de la prueba dependiendo del número de ciclos realizados y el espesor del cupón. El uso de cupones de corrosión se incluye en el procedimiento de prueba como un medio para monitorear la actividad corrosiva dentro de una cámara dada. Se utilizan un mínimo de seis cupones de corrosión hasta un máximo de 18, hechos de acero de SAE/AISI 1006-1010 de 25.4 x 50.8 mm. Los cupones se limpian y pesan de acuerdo con el procedimiento descrito en la SAE J2334 y se montan en un bastidor no metálico. Un cupón de cada extremo del bastidor se retira, se limpia y se vuelve a pesar cada 20 ciclos.

La duración de la prueba varía en número de ciclos dependiendo de la ubicación de la pieza a evaluar, entendiéndose por *ubicación* la posición del componente dentro de un vehículo.

Tabla 5. 4 Ciclo de prueba de corrosión cíclica

Posición vehicular	Número de rociados	Exposición de Prueba	
		Pérdida de masa cosmética y número de ciclos de prueba	Pérdida de masa funcional y número de ciclos de prueba
Bajo-piso	4 Por ciclo	Exposición A 0.84 ± 0.14 g (38 ± 6 μ) 6 ± 1 ciclo	Exposición E 14.21 ± 0.57 g (645 ± 26 μ) 95 ± 10 ciclos

Los sujetadores y “p-Clips” recubiertos fueron expuestos durante 95 ciclos, la exposición más larga estipulada dentro de esta norma, aplicada para componentes que están ubicados bajo piso.

5.2.2. Pruebas de Niebla Salina

Las pruebas de niebla salina se han utilizado durante más de 90 años como pruebas aceleradas para determinar la capacidad de corrosión de los metales ferrosos y no ferrosos, así como el grado de protección que ofrecen los recubrimientos inorgánicos y orgánicos sobre una base metálica. Este procedimiento ha sido ampliamente discutido desde su inicio debido a las variaciones de reproducibilidad y la correlación cuestionable de los resultados en relación con el desempeño real de servicio. El objetivo principal de este tipo de prueba es proporcionar un estándar de fácil aplicación y aceptable para comparar el desempeño de los materiales y recubrimientos. En la Figura 5.4 se muestra la cámara donde se llevaron a cabo las pruebas de rociado salino.



Figura 5. 4 Cámara de niebla salina

Los métodos de prueba de niebla salina más utilizados y aceptados en los Estados Unidos son los diversos métodos descritos en la norma ASTM B117, método estándar de prueba de niebla salina, y la norma ASTM G85 práctica estándar para la niebla salina modificada. Muchas agencias gubernamentales y compañías automotrices también han escrito sus propios estándares y procedimientos, como es el caso de “General Motors” la especificación para esta prueba es la GMW3286 “NSS Neutral Salt Spray Test”, por sus siglas en inglés.

Los sujetadores y “p-Clips” fueron expuestos durante 1000 horas a un rociado continuo de solución salina de cloruro de sodio NaCl, con una concentración del 5%, a una temperatura de 35°C +/- 2, y potencial de hidrógeno neutro pH = 6.8, de acuerdo a la especificación GMW3286. La prueba de niebla salina ha recibido su mayor aceptación como herramienta para evaluar la uniformidad del espesor y el grado de porosidad de los recubrimientos protectores metálicos y no metálicos.

5.3. Técnicas Electroquímicas para la Medición de la Velocidad de Corrosión

Las técnicas electroquímicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico, para obtener información de éste, analizando la respuesta eléctrica que genera Figura 5.5. Con la aplicación de una señal eléctrica directa o alterna, se pueden realizar diversos estudios del material como por ejemplo: análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, ruido electroquímico y voltametría cíclica.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores muchos de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica y consisten en reacciones sobre la superficie del metal que se está corroyendo. Por lo tanto, los métodos de pruebas electroquímicas pueden utilizarse para caracterizar los mecanismos de corrosión y predecir la velocidad de corrosión.

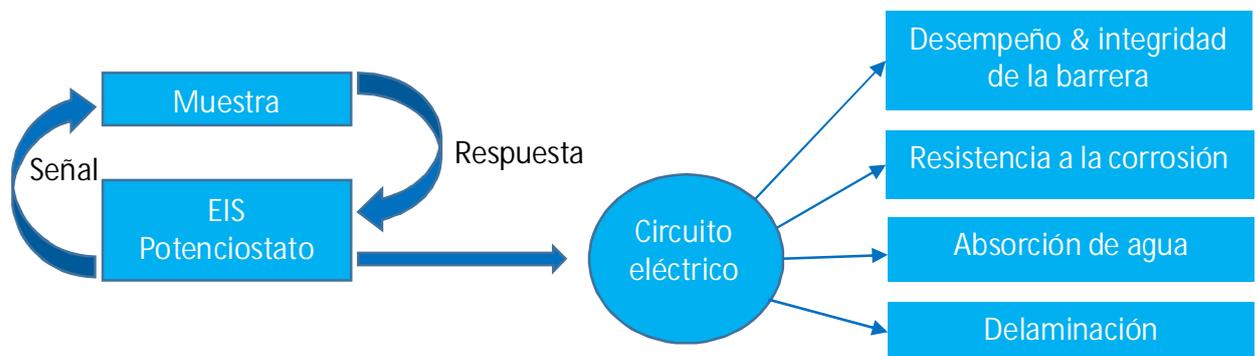


Figura 5.5 Técnicas electroquímicas

5.3.1. Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, por sus siglas en inglés) 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 metal en corrosión (Electrodo) y determinado la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más 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 resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina *Espectro de Impedancias*.

Con base en los resultados obtenidos de las pruebas de corrosión acelerada, es decir las pruebas de corrosión cíclica y niebla salina se tomaron los recubrimientos en los que se observó el mejor desempeño de corrosión para realizar los ensayos electroquímicos. Se tomaron la pintura electroforética, el recubrimiento de aleación cinc-níquel con y sin sellador inorgánico, de igual manera la pintura enriquecida con cinc con sellador orgánico y sin sellador. Los sujetadores y "p-Clips" fueron sometidos a los ensayos electroquímicos, los cuales fueron realizados en tres etapas, en la primera etapa fue aplicada una perturbación donde se graficó potencial E contra tiempo t , teniendo como objetivo la estabilización del potencial; previo a la realización de la técnica de Espectroscopia de Impedancia aplicada en la segunda etapa del ensayo, técnica ampliamente utilizada para la evaluación de recubrimientos; finalmente fue aplicada la técnica de Resistencia a la Polarización R_p .

El ensayo fue realizado por triplicado, es decir se realizaron tres pruebas por cada uno de los recubrimientos evaluados, como se muestra en la Tabla 5.5. Debido al comportamiento altamente capacitivo esperado de la pintura rica en cinc más sellador orgánico, de la aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico, y de la pintura electroforética; se realizó el rayado ("Scratch") de las muestras para el análisis de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Tabla 5. 5 Sistema de recubrimientos para ensayo electroquímico

Sistema	Nombre del recubrimiento	Tipo de recubrimiento	No. de capas Aplicadas
Pinturas enriquecidas en cinc			
2	Pintura rica en cinc 2 sin sellador (Delta protekt Kl-120)	Hojuela de cinc	1
2	Pintura rica en cinc 2 más sellador orgánico (Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey)	Hojuela de cinc + sellador orgánico	2
Recubrimientos metálicos			
5	Zn-Ni aleación	Zn-Ni electrodepositado	1
6	Zn-Ni aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + Deltacoll 80 farblos)	Zn-Ni electrodepositado + sellador inorgánico	2
Recubrimiento orgánico			
7	Pintura electroforética	Fosfato de cinc + e-Coat	2

5.4. Celda Electroquímica

La celda galvánica estaba conformada por un Potenciostato marca Gillac ACM Serie 802, un electrodo de trabajo o probeta metálica, un electrodo de referencia que consistía en un electrodo de Calomel con potencial E conocido y constante; y un electrodo auxiliar utilizando un electrodo de grafito. El electrolito utilizado fue una solución 0.1 molar (0.1M) de borato de sodio octahidratado $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y los ensayos se realizaron con una Amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias de $10^4 - 10^{-2}$ Hertz Figura 5.6.



Figura 5. 6 Celda electroquímica

5.5. Análisis de Composición Química

Un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM "Scanning Electron Microscope", por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (Electrones incidentes) con una aceleración entre 200V y 30keV, el cual viaja a través de la columna, en vacío de 10^{-4} Pa. En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra.

Una vez que los electrones incidentes interaccionan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X, etc. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra. Utilizando esta técnica se realizó el análisis de composición química de los diferentes recubrimientos.

5.6. Análisis de Espesor

Para realizar las mediciones de espesor de los diferentes recubrimientos se optó por la aplicación de un análisis metalográfico, mediante el uso de un microscopio digital Keyence VHX como el que se muestra en la Figura 5.7. Para obtener las mediciones fue necesario la preparación de las muestras, la cual consistió en el corte, montaje en baquelita, desbaste y pulido hasta obtener un acabado espejo y poder captar las imágenes con dicho microscopio.

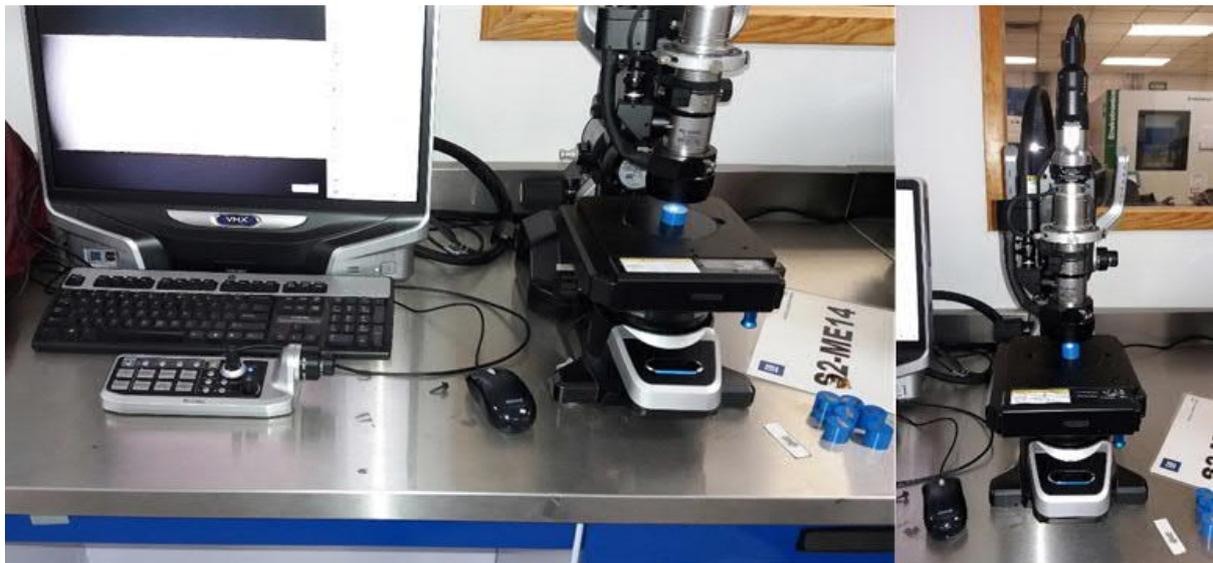


Figura 5. 7 Microscopio digital Keyence VHX

Capítulo 6

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

6.1. Introducción

El desempeño de corrosión de un material dado depende del entorno al que se encuentre expuesto como se mencionó en el capítulo 2; y la resistencia a la corrosión de un componente depende de su geometría y del material utilizado para su construcción.

En este capítulo, se comparan los resultados de las pruebas de corrosión acelerada contra los ensayos electroquímicos, se discute el desempeño de corrosión de cada uno de los sistemas de recubrimientos para seleccionar el que tenga las mejores características y que cumpla los requerimientos establecidos por el sector automotriz para ser utilizado en los sujetadores (“p-Clips”).

6.2. Material del Sustrato

Utilizando la técnica de Espectroscopia de Chispa (OES “Optical Emission Spectroscopy” por sus siglas en inglés) fue realizado el análisis de la composición química del sustrato para cada una de las fuentes de sujetadores, los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

El porcentaje de carbono C se encuentra en un rango de 0.08 – 0.12 %, el porcentaje de manganeso Mn de 0.24 a 0.44%, y los contenidos de hierro van de 95 – 99%; con base en estos resultados se determinó que todos los sustratos corresponden a un acero de bajo contenido de carbono. La composición química encontrada cubre los rangos establecidos en la especificación de General Motors, mostrada en la Tabla 5.2 del capítulo 5.

6.3. Recubrimientos Evaluados

La Tabla 6.2 muestra la lista de recubrimientos evaluados en las pruebas de corrosión acelerada; los primeros tres pertenecen a las pinturas enriquecidas con cinc, el siguiente bloque son recubrimientos metálicos de cinc y aleaciones de cinc aplicados por electrodeposición; y el último es una pintura electroforética o “e-Coat”.

Tabla 6. 1 Composición química del sustrato

Muestra		C %	Si %	Mn %	P %	S %	Al %	Fe %
Maqui- nados	1	0.0921	0.0168	0.245	0.00042	0.0088	0.0001	99.2
	2	0.0684	0.0211	0.236	0.0017	0.0035	0.00019	99.1
Taller	3	0.0716	0.0345	0.24	0.0023	0.0042	0.00027	98.8
	Prom	0.077	0.024	0.240	0.001	0.006	0.000	99.033
"e- Coat"	1	0.0819	0.113	0.5015	0.0015	<0.00010	0.00036	96.7
	2	0.0774	0.0396	0.4729	0.0019	<0.00010	0.00075	98.1
	3	0.0821	0.0573	0.4612	0.0012	<0.00010	0.00083	97.5
	Prom	0.080	0.070	0.479	0.002	0.000	0.001	97.433
Zn-Ni	1	0.0726	0.181	0.31	0.0018	<0.00010	0.0017	96.9
	2	0.0846	0.189	0.341	0.0018	<0.00010	0.0019	96.1
	3	0.0581	0.024	0.27	0.0014	<0.00010	0.00046	99.1
	Prom	0.072	0.131	0.307	0.002	0.000	0.001	97.367
Zn-Ni UMPCO	1	0.12	0.184	0.427	0.00059	0.0021	0.002	93.8
	2	0.12	0.0989	0.357	<0.00020	0.0146	0.00054	95.8
	3	0.0906	0.0363	0.323	<0.00020	0.003	0.0004	97.3
	Prom	0.110	0.106	0.369	0.000	0.007	0.001	95.633
Zn-Ni UMPCO	1	0.136	0.07	0.395	0.002	0.0028	0.0005	98.7
	2	0.103	0.126	0.434	0.001	0.00051	0.0012	95.5
	3	0.125	0.145	0.484	0.0036	<0.00010	0.0012	94.3
	Prom	0.121	0.114	0.438	0.002	0.001	0.001	96.167

Tabla 6. 2 Recubrimientos para pruebas de corrosión acelerada

	Nombre del recubrimiento	Tipo de recubrimiento	No. de capas
Pinturas enriquecidas con Cinc			
1	Pintura rica en cinc 1 ("Delta protekt Kl-120 + VH301.1 GZ")	Hojuela de cinc + sellador inorgánico	2
2	Pintura rica en cinc 2 ("Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey")	Hojuela de cinc + sellador orgánico	2
3	Pintura rica en cinc 3 ("Delta protekt Kl-120 + VH340")	Hojuela de cinc + sellador inorgánico	2
Recubrimientos Metálicos			
4	Zn electrodepositado (Termax)	Zn electrodepositado	1
5	Zn-Ni aleación	Zn-Ni electrodepositado	1
6	Zn-Ni aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + "Deltacoll 80 farblos")	Zn-Ni electrodepositado + sellador inorgánico	2
Recubrimiento Orgánico			
7	Pintura electroforética	Fosfato de cinc + "e-Coat"	2

6.3.1 Evaluación de los aspectos superficiales de los recubrimientos

- **Requerimientos de apariencia de pintura rica en cinc**

El recubrimiento debe tener una apariencia uniforme y debe estar libre de áreas sin recubrimiento, corridas o hundimientos y exceso de capa que afecte el desempeño de la parte. El recubrimiento no debe ser aceitoso ni pegajoso al tacto, y debe estar completamente curado, el color será plateado o gris.

- **Requerimientos de apariencia de aleación de cinc-níquel**

El acabado debe tener una apariencia plateada uniformemente brillante o mate y debe estar firmemente adherido y seco. El rango de color, iridiscencia, opacidad y brillo normalmente no son críticos, pero deben ser consistentes de un lote a otro.

- **Requerimientos de apariencia de pintura electroforética**

El recubrimiento de las muestras debe ser liso, uniforme y libre de pandeos, cráteres u otros defectos.

1. **Pintura rica en cinc 1 (“Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ”)**

- Muestras de color gris opaco, de apariencia uniforme.
- Muestras libres de áreas sin recubrimiento, de exceso de capa, corridas o hundimientos.
- No se observa formación de ampollas, descamación, o desprendimiento.
- No se observa aceitoso.
- En apariencia pintura completamente curada.

2. **Pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”)**

- Muestras de color gris opaco, de apariencia uniforme.
- Muestras libres de áreas sin recubrimiento, de exceso de capa, corridas o hundimientos.
- No se observa formación de ampollas, descamación.
- No se observa aceitoso.
- En apariencia pintura y sellador completamente curados.

3. **Pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt KI-120 + VH340”)**

- Muestras de color gris brillante, de apariencia uniforme.
- Libres de áreas sin recubrimiento, libre de exceso de capa, corridas o hundimientos.
- No se observa formación de ampollas, descamación.
- No se observa aceitoso.
- En apariencia pintura y sellador completamente curados.

4. **Zn electrodepositado (Termax)**

- Muestras de color amarillo brillante, de apariencia uniforme.
- Libre de áreas sin recubrimiento.
- Libre de exceso de capa, asperezas en la superficie, rayaduras “scratches” o picaduras.

5. **Zn-Ni aleación**

- Muestras de color gris opaco, de apariencia uniforme.

- No se aprecian áreas sin recubrimiento, o quemadas “Burning”.
- Libre de exceso de capa, asperezas en la superficie, rayaduras “scratches” o picaduras.
- No se observa aceitoso.

6. Zn-Ni aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + ‘Deltacoll 80 farblos’)

- Muestras de color gris brillante, de apariencia uniforme.
- No se aprecian áreas sin recubrimiento, o quemadas “burning”.
- Libre de exceso de capa, asperezas en la superficie, rayaduras “scratches” o picaduras.
- En apariencia sellador completamente curado.

7. Pintura electroforética

- Muestras de color negro brillante, de apariencia uniforme y lisa.
- Libre de pandeos.
- No se observa formación de ampollas, cráteres o picaduras.
- En apariencia completamente curada.

6.4. Resultados – Corrosión Cíclica

El primer estudio fue una prueba de corrosión acelerada o prueba de corrosión cíclica, el cual tuvo una duración de 4 meses, iniciando el 05 de junio de 2018 y finalizando a mediados de octubre del mismo año. La prueba fue evaluada en dos etapas, la primera evaluación consistió en una inspección visual realizada a los 6 ciclos de prueba, para determinar si los sujetadores mostraban corrosión del sustrato. La segunda evaluación fue realizada al finalizar la prueba, es decir después de completar los 95 ciclos, y tiene como objetivo evaluar la pérdida de funcionalidad de los sujetadores.

Durante la inspección visual se evalúa el porcentaje de Productos de Corrosión observados sobre la superficie de las muestras, es decir se revisa el porcentaje de Corrosión Blanca y Corrosión Roja en las muestras; en donde se entiende por:

- **Productos de Corrosión:** compuestos químicos óxidos e hidróxidos que se forman y aumentan gradualmente en la superficie de los metales cuando entran en contacto con el oxígeno del aire o humedad a temperatura ambiente.
- **Corrosión Blanca:** óxido blanco es una sustancia blanca y calcárea que puede formarse en la superficie de metales tales como aluminio, cinc y sus aleaciones, o recubrimientos que los contienen.
- **Corrosión Roja:** la oxidación que describe el proceso de corrosión del hierro y sus aleaciones como el acero, el óxido generalmente aparece como una descamación o picadura roja, marrón o naranja en la superficie del metal.

6.4.1. Evaluación de Corrosión Cosmética

La inspección visual para la evaluación de corrosión cosmética fue realizada el 13 de junio de 2018 después de 6 ciclos de prueba, las observaciones se enuncian a continuación:

1. La pintura rica en cinc 1 muestra puntos de corrosión roja en los bordes y áreas específicas, tales como dobleces.
2. La pintura rica en cinc 2 no muestra cambios aparentes.
3. La pintura rica en cinc 3 muestra cambios de coloración, en ciertas zonas se torna más oscura la pieza.
4. Las muestras de cinc electrodepositado no presentan cambios aparentes.
5. El recubrimiento metálico de cinc níquel muestra cierto porcentaje de corrosión blanca, pero no hay evidencia de corrosión del sustrato.
6. La aleación de cinc níquel más sellador inorgánico no tiene cambios aparentes.
7. La pintura electroforética presenta cierto porcentaje de corrosión blanca, pero no se observa corrosión del sustrato.

Las observaciones anteriores se pueden apreciar en las imágenes mostradas en las Figuras 6.1 – 6.6, y el resumen de la evaluación de cada una de las piezas se presenta en la Tabla 6.5. Para realizar la inspección visual de cada muestra se tomó el criterio de evaluación de la especificación de “General Motors” GMW15356 – “Sheet Metal Rating Scale, 2014” Tabla 6.3, en la cual se establece una escala de corrosión del 1 – 10, cada punto en la escala contiene una breve descripción del porcentaje de corrosión aceptado sobre toda la superficie de la muestra, y la Figura 6.7 sirve como soporte visual para la descripción de la Tabla 6.3 y asignar la calificación.



Figura 6. 1 Pintura rica en cinc 1 (“Delta protekt Kl-120 + VH301.1 GZ”) – 6 ciclos



Figura 6. 2 Pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey”) – 6 ciclos

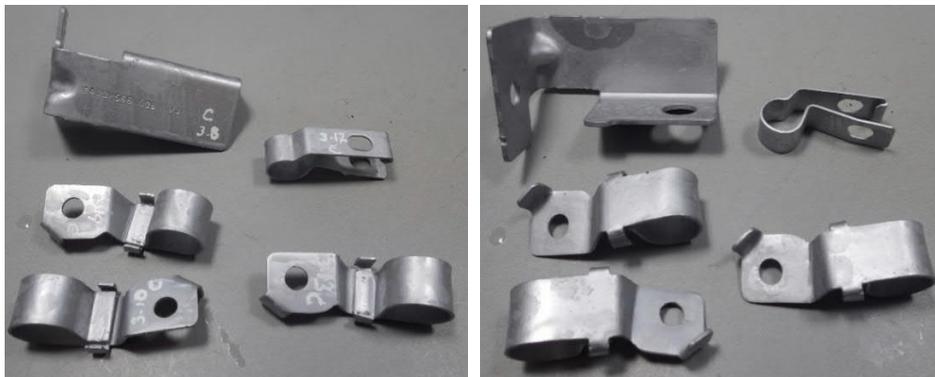


Figura 6. 3 Pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt Kl-120 + VH340”) – 6 ciclos

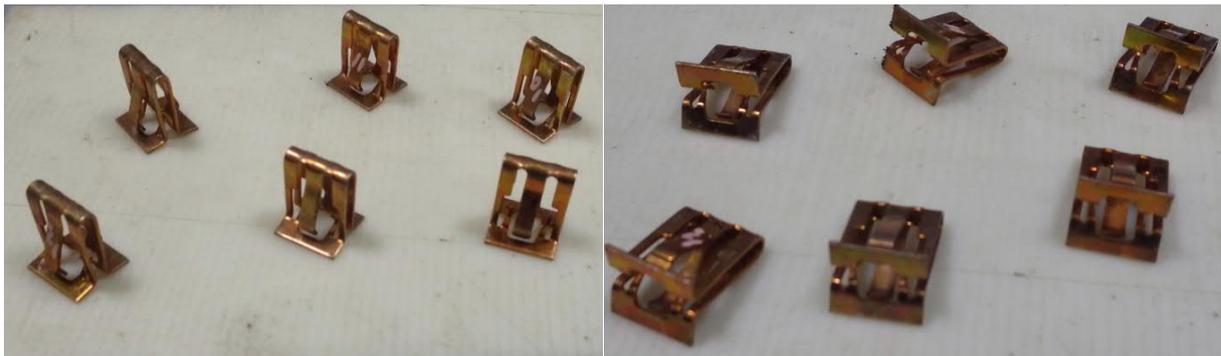


Figura 6. 4 Cinc electrodepositado (Termax) – 6 ciclos

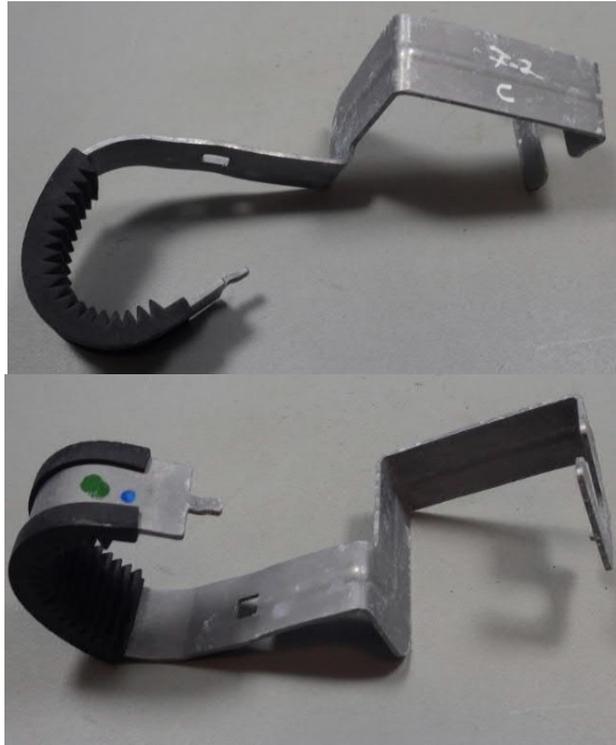


Figura 6. 5 Aleación de Zn-Ni – 6 ciclos



Figura 6. 6 Aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico (Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”) – 6 ciclos

Tabla 6. 3 Escala de corrosión y guía de evaluación de corrosión cosmética

Descripción de la escala de corrosión		Paneles	Componentes /tornillos
10	Corrosión No Visible	Corrosión No Visible	No Corrosión
9	Trazas de Corrosión	Uno o dos puntos pequeños de corrosión roja	Uno o dos puntos pequeños de corrosión roja
8	Corrosión muy Ligera	Algunos puntos pequeños de corrosión roja	<10% Corrosión roja
7	Corrosión Ligera	Muchos puntos pequeños de corrosión roja	~10% Corrosión roja
6	Corrosión Moderada	Puntos de tamaño mediano de corrosión roja	25% ± 15% Corrosión roja
5	Corrosión Media	Muchos puntos de tamaño mediano de corrosión roja	50% ± 10% Corrosión roja
4	Mayormente Corroído	Puntos grandes de corrosión roja	75% ± 15% Corrosión roja
3	Totalmente Corroído	Area corroída grande o puntos de corrosión de tamaño muy grande	100% Corrosión roja
2	Corrosión severa*Nota1	Pérdida de Metal	--
1	Perforación	Perforación	--

Nota 1: Corrosión que resulta en una evidente pérdida de metal.



Figura 6. 7 Ejemplo de apariencia de escala de clasificación de corrosión

6.4.2. Evaluación de Corrosión Funcional

La evaluación final o evaluación de corrosión funcional fue realizada después de los 95 ciclos, las observaciones se describen a continuación:

1. La pintura rica en cinc 1 muestra un alto porcentaje de corrosión roja en todas piezas al final de la prueba, mostrando corrosión en ciertas áreas preferenciales ubicadas en cambios de ángulo, o en los bordes de las piezas.
2. La pintura rica en cinc 2 tiene un grado de corrosión menor comparada con la pintura rica en cinc 1, la corrosión se observa en los bordes de las piezas y en huecos donde no alcanzó a cubrir completamente la pintura.
3. La pintura rica en cinc 3 muestra un porcentaje de corrosión roja menor en comparación con la pintura rica en cinc 1, la corrosión se presenta en los bordes, y en las piezas que tenían un acabado de superficie más burdo.
 - Las 3 pinturas enriquecidas con cinc muestran corrosión en los bordes de las piezas, una característica de los recubrimientos que son tipo hojuela.
4. Los sujetadores galvanizados (Cinc electrodepositado) presentan un cambio de coloración con apariencia de color negro Figura 6.11, pero no muestran corrosión blanca o roja.
5. El recubrimiento metálico de cinc níquel tiene cierto porcentaje de corrosión blanca, pero no tiene evidencia de corrosión roja.
6. Los sujetadores con la aleación de cinc níquel más sellador inorgánico tienen cierto porcentaje de corrosión blanca, pero no tienen evidencia de corrosión roja.
7. La pintura electroforética tiene corrosión blanca, pero no hay evidencia de corrosión del sustrato.

Las Figuras 6.8 – 6.14 muestran imágenes de los sujetadores con los diferentes recubrimientos después de la prueba de corrosión cíclica. Al finalizar la prueba, las piezas que presentaron corrosión roja fueron limpiadas, es decir los productos de corrosión fueron eliminados Figura 6.15, para poder determinar el porcentaje de pérdida de espesor del sustrato; los resultados de esta evaluación se encuentran en la Tabla 6.4.

La evaluación funcional consiste en determinar el porcentaje de pérdida del espesor (Pérdida de material) del sustrato, si la hay; y determinar que esta pérdida no tenga efecto en la función del componente, es decir, que no haya deterioro de las propiedades mecánicas del acero a causa del proceso de corrosión.



Figura 6. 8 Pintura rica en cinc 1 (“Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ”) – 95 ciclos



Figura 6. 9 Pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”) – 95 ciclos

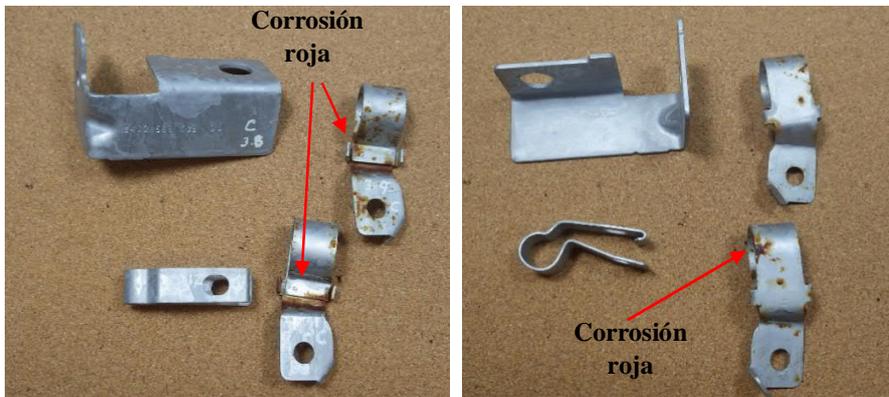


Figura 6. 10 Pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt KI-120 + VH340”) – 95 ciclos





Figura 6. 11 Cinc electrodepositado (Termax) – 95 ciclos



Figura 6. 12 Aleación de cinc-níquel – 95 ciclos



Figura 6. 13 Aleación de Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”) – 95 ciclos



Figura 6. 14 Pintura electroforética – 95 ciclos



Figura 6. 15 Remoción de productos de corrosión al terminar prueba de corrosión cíclica

Tabla 6. 4 Evaluación pruebas en cámara de corrosión cíclica

PRUEBA EN CAMARA DE CORROSION CICLICA							
Inicio de prueba 05 Junio 2018	Evaluación	13-Jun-18			16-Oct-18		
	Muestra	Revisión Cosmética - 6 Ciclos			Revisión Funcional - 95 ciclos		
		Corrosión Blanca	Corrosión Roja	Calificación	Corrosión Blanca	Corrosión Roja	Pérdida de espesor (mm)
1. Pintura rica en cinc 1 (Delta Protekt KL120 + VH301.1 GZ)	1.6	No	< 1.0%	8	No	80%	0.46
	1.7	No	< 1.0%	8	No	40%	0.22
	1.8	No	< 1.0%	8	No	70%	0.27
	1.9	No	< 1.0%	8	No	70%	0.33
	1.10	No	< 1.0%	8	No	40%	0.25
2. Pintura rica en cinc 2 (Delta Protekt KL120 + Delta Seal HC Light Grey)	2.5	No	No	10	No	No	0
	2.6	No	No	10	No	40%	0.37
	2.7	No	No	10	No	10%	0.15
	2.8	No	No	10	No	No	0
	2.9	No	No	10	No	No	0
3. Pintura rica en cinc 3 (Delta Protekt KL120 + VH 340)	3.8	5%	< 1.0%	9	20%	20%	0.10
	3.9	10%	< 1.0%	9	60%	20%	0.10
	3.10	5%	< 1.0%	9	20%	10%	0
	3.11	10%	< 1.0%	9	20%	40%	0.28
	3.12	10%	< 1.0%	9	10%	10%	0
	3.13	10%	< 1.0%	9	20%	30%	0.24
4. Zn Electrodepositado (Termax)	7	10%	No	10	80%	No	0
	8	10%	No	10	70%	No	0
	9	10%	No	10	70%	No	0
	10	10%	No	10	80%	No	0
	11	10%	No	10	90%	No	0
	12	10%	No	10	80%	No	0
5. Zn-Ni Aleación	7.2	5%	No	10	No	No	0
	7.3	No	No	10	No	No	0
	7.4	No	No	10	No	No	0
6. Zn-Ni Aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + Deltacoll 80 Farblos)	4.7	1%	No	10	No	No	0
	4.8	5%	No	10	No	No	0
	4.9	5%	No	10	No	No	0
	4.10	5%	No	10	No	No	0
	4.11	No	No	10	No	No	0
	4.12	No	No	10	No	No	0
7. Pintura Electroforética	8.7	5%	No	10	50%	No	0
	8.8	5%	No	10	70%	No	0
	8.9	1%	No	10	80%	No	0
	8.10	1%	No	10	70%	No	0
	8.11	5%	No	10	80%	No	0
	8.12	5%	No	10	80%	No	0

6.5. Resultados - Niebla Salina

El segundo estudio fue una prueba de niebla salina, la cual fue evaluada a las 240, 480, 720 y 1000 horas de exposición continua a la solución.

6.5.1. Primera Evaluación, 240 horas

1. La pintura rica en cinc 1 no muestra cambios aparentes.
2. La pintura rica en cinc 2 no muestra cambios aparentes.
3. La pintura rica en cinc 3 no muestra cambios aparentes.
4. La mitad de las muestras de cinc electrodepositado muestran un alto porcentaje de corrosión blanca así como corrosión del sustrato, la otra mitad aun no tienen evidencia de corrosión.
5. El recubrimiento metálico de cinc níquel tiene cierto porcentaje de corrosión blanca, pero aún no hay evidencia de corrosión roja.
6. El cinc-níquel más sellador inorgánico no presenta cambios aparentes.
7. La pintura electroforética tiene cierto porcentaje de corrosión blanca, pero aún no hay corrosión del sustrato.

6.5.2. Segunda Evaluación, 480 horas

1. La pintura rica en cinc 1 no muestra cambios aparentes.
2. La pintura rica en cinc 2 no muestra cambios aparentes.
3. La pintura rica en cinc 3 no muestra cambios aparentes.
4. La mitad de las muestras de cinc electrodepositado que presentaron un alto porcentaje de corrosión blanca en la primera evaluación a las 240 horas, tienen toda la superficie cubierta de productos de corrosión blanca y hubo un incremento en corrosión roja; la otra mitad de las muestras empiezan a mostrar corrosión blanca.
5. El recubrimiento de cinc-níquel incrementó el porcentaje de corrosión blanca en la superficie de las piezas.
6. La película de cinc-níquel más sellador inorgánico comienza a mostrar ligero porcentaje de corrosión blanca.
7. La pintura electroforética incrementó un poco el porcentaje de corrosión blanca.

6.5.3. Tercera Evaluación, 720 horas

1. La pintura rica en cinc 1 muestra indicios de corrosión del sustrato, se empieza a observar puntos rojos esparcidos en la superficie de las muestras, en los bordes, en áreas específicas tales como dobleces.
2. La pintura rica en cinc 2 no muestra cambios aparentes.
3. La pintura rica en cinc 3 tiene indicios de corrosión del sustrato solo en una de las muestras, se observa corrosión blanca en las zonas en contacto con el hule.

4. La mitad de las muestras de cinc electrodepositado ya no fueron evaluadas debido al exceso de corrosión de las piezas; la otra mitad tienen toda la superficie cubierta de productos de corrosión del recubrimiento y del sustrato.
5. Las piezas recubiertas con cinc-níquel muestran productos de corrosión blanca en toda la superficie y corrosión del sustrato en un gran porcentaje.
6. Los sujetadores recubiertos con cinc-níquel más sellador inorgánico presentan corrosión blanca en un 80% de toda la superficie de las piezas.
7. En la pintura electroforética nuevamente hay un incremento en el porcentaje de corrosión blanca.

6.5.4. Evaluación final, 1000 horas

1. Las muestras con la pintura rica en cinc 1 incrementaron el porcentaje de corrosión del sustrato.
2. La pintura rica en cinc 2 no muestra cambios aparentes.
3. La pintura rica en cinc 3 incrementó el porcentaje de corrosión del sustrato, fue observada corrosión blanca en las zonas en contacto con el hule.
4. Las muestras de cinc electrodepositado ya no fueron evaluadas.
5. Las piezas recubiertas con aleación de cinc-níquel presentan 100% de corrosión blanca en las superficies de las piezas, y corrosión roja en las zonas en contacto con el hule.
6. Los sujetadores recubiertos con cinc-níquel más sellador inorgánico presentan corrosión blanca en el 90% de la superficie de las piezas y corrosión roja en las zonas en contacto con el hule.
7. Los sujetadores recubiertos con la pintura electroforética terminaron con un porcentaje considerable de corrosión blanca, pero no existe corrosión del sustrato.

Las fotos de las Figuras 6.16 – 6.22 fueron tomadas a las horas correspondientes de evaluación antes mencionadas, pero todas las muestras continuaron corriendo la prueba hasta completar las 1000 de exposición, la evaluación de cada una de las muestras se presenta en la Tabla 6.5.

Al finalizar la prueba de niebla salina las piezas que mostraban corrosión roja fueron limpiadas, se realizó la remoción de los productos de corrosión Figura 6.23, y se determinó el porcentaje de pérdida de espesor del sustrato.

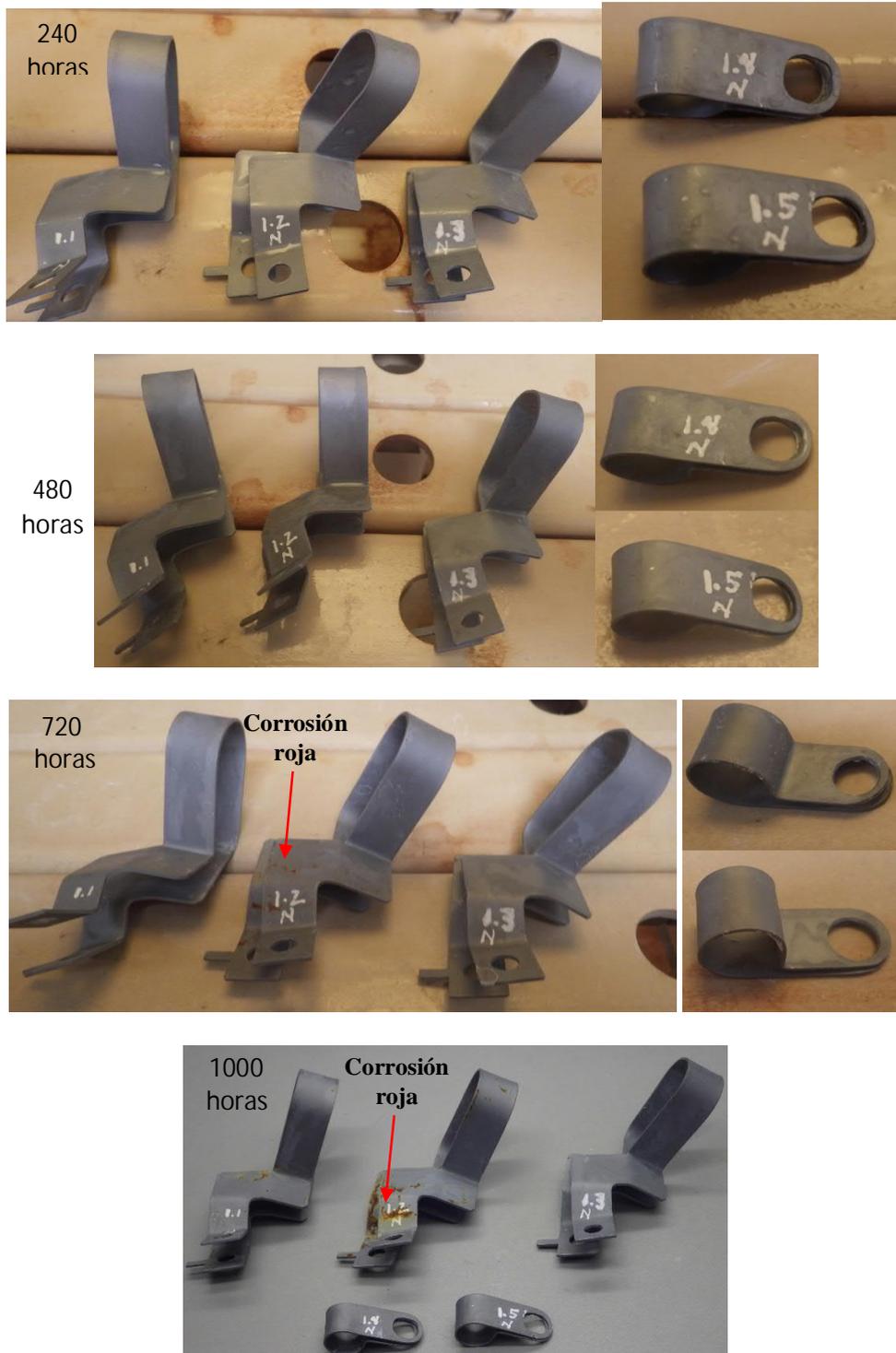


Figura 6. 16 Pintura rica en cinc 1 ("Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ") – niebla salina

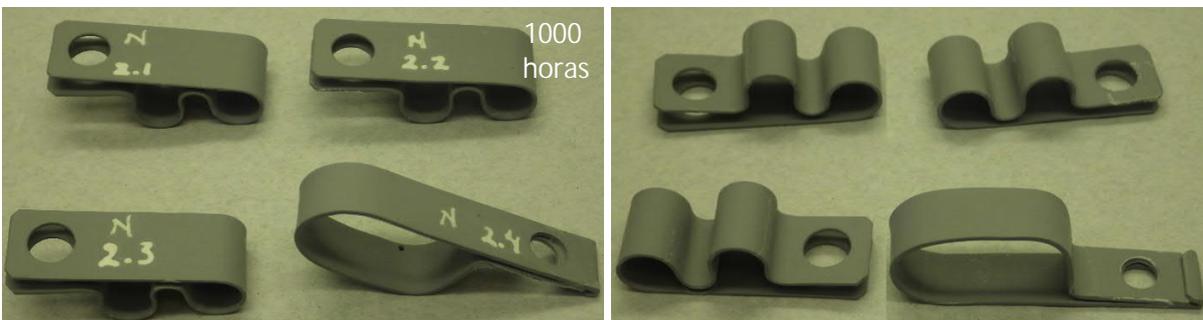
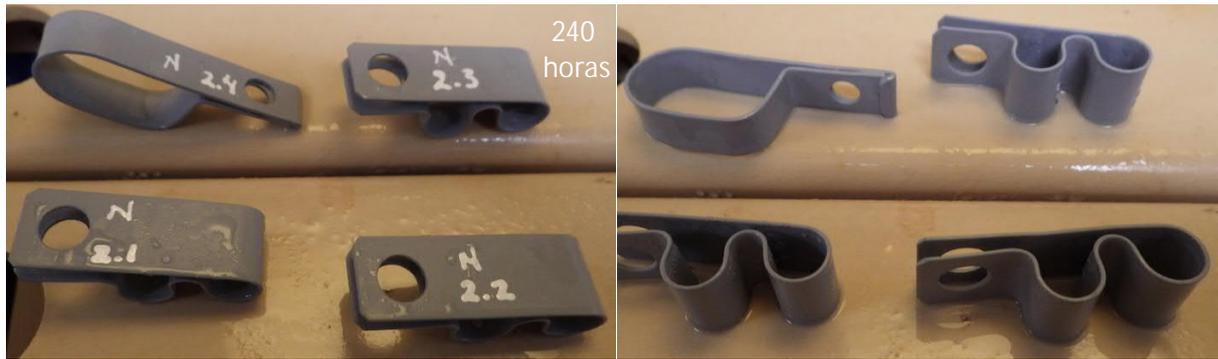
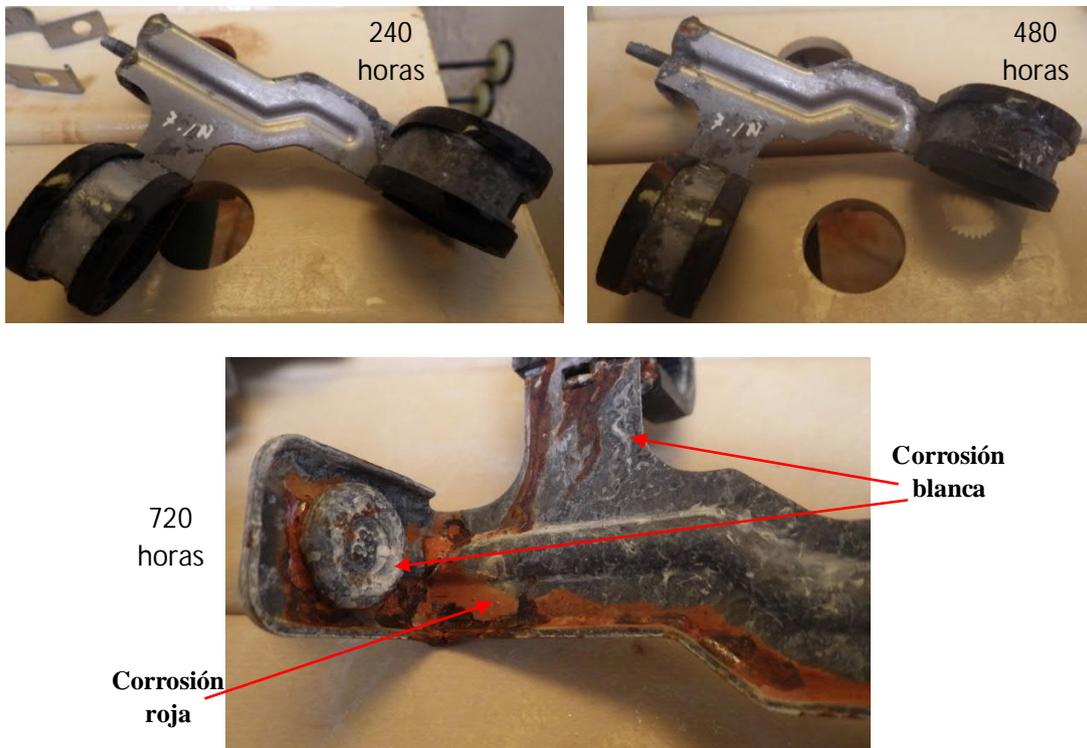
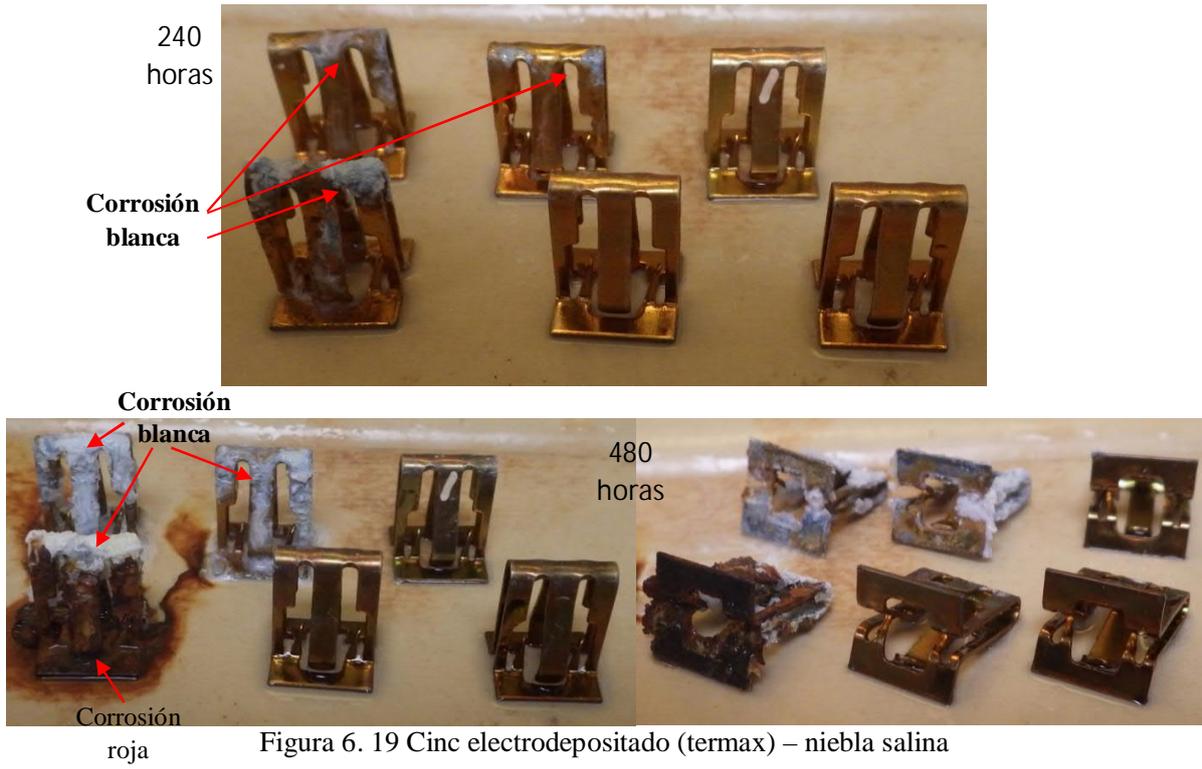


Figura 6. 17 Pintura rica en cinc 2 ("Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey") – niebla salina



Figura 6. 18 Pintura rica en cinc (“Delta protekt KI-120 + VH340”) – niebla salina



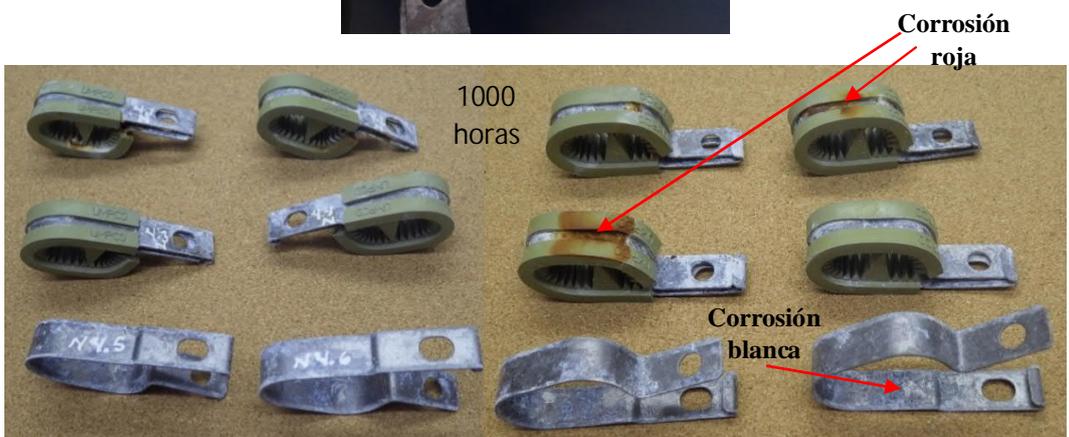
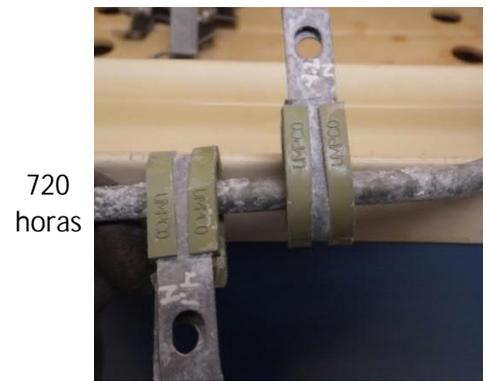


Figura 6. 21 Aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico (Zn-Ni + "Deltacoll 80 farblos") – niebla salina

Tabla 6. 5 Evaluación de pruebas de niebla salina

NIEBLA SALINA									
Inicio de Prueba: 01 Junio 2018	Evaluación	11-Jun-18		21-Jun-18		2-Jul-18		13-Jun-18	
		240 horas		480 horas		720 (744) horas		1000 horas	
	Muestra	C Blanca	C Roja	C Blanca	C Roja	C Blanca	C Roja	C Blanca	C Roja
1. Pintura rica en cinc 1 ("Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ")	1.1	No	No	No	No	40%	No	50%	<10%
	1.2	No	No	No	No	50%	5%	50%	10%
	1.3	No	No	No	No	40%	No	40%	1.0%
	1.4	No	No	No	No	50%	No	20%	<1.0%
	1.5	No	No	No	No	30%	No	20%	1.0%
2. Pintura rica en cinc 2 ("Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey")	2.1	No	No	No	No	20%	No	1%	No
	2.2	No	No	No	No	20%	No	1%	No
	2.3	No	No	No	No	20%	No	1%	No
	2.4	No	No	No	No	20%	No	1%	No
3. Pintura rica en cinc 3 ("Delta protekt KI-120 + VH 340")	3.1	No	No	No	No	5%	No	5%	No
	3.2	No	No	No	No	5%	No	10%	<1.0 %
	3.3	No	No	No	No	5%	No	5%	No
	3.4	No	No	No	No	5%	No	10%	5%
	3.5	No	No	No	No	5%	No	5%	< 1.0 %
	3.6	No	No	No	No	70%	1%	20%	< 1.0 %
	3.7	No	No	No	No	70%	5%	20%	No
4. Zn electrodepositado (Termax)	1	1%	No	5%	No	-	-	-	-
	2	1%	No	5%	No	-	-	-	-
	3	1%	No	5%	No	-	-	-	-
	4	10%	5%	90%	10%	-	-	-	-
	5	10%	5%	90%	10%	-	-	-	-
	6	30%	5%	100%	90%	-	-	-	-
5. Zn-Ni aleación	7.1	20%	No	90%	10%	100%	40%	100%	60%
	7.2	30%	No	90%	10%	100%	40%	100%	60%
	7.3	20%	No	90%	10%	100%	40%	100%	60%
	7.4	35%	No	90%	20%	100%	40%	100%	60%
6. Zn-Ni aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + "Deltacoll 80 farblos")	4.1	No	No	20%	No	90%	No	100%	10%
	4.2	No	No	20%	No	90%	No	100%	50%
	4.3	No	No	20%	No	90%	No	100%	30%
	4.4	No	No	20%	No	90%	No	100%	No
	4.5	No	No	10%	No	70%	No	90%	No
	4.6	No	No	10%	No	70%	No	90%	No

Tabla 6.5 Evaluación de pruebas de niebla salina, continuación

NIEBLA SALINA									
Inicio de Prueba: 01 Junio 2018	Evaluación	11-Jun-18		21-Jun-18		2-Jul-18		13-Jun-18	
		240 horas		480 horas		720 (744) horas		1000 horas	
	Muestra	C Blanca	C Roja	C Blanca	C Roja	C Blanca	C Roja	C Blanca	C Roja
7. Pintura electroforética	8.1	1%	No	5%	No	10%	No	40%	No
	8.2	1%	No	10%	No	20%	No	50%	No
	8.3	1%	No	5%	No	10%	No	40%	No
	8.4	1%	No	5%	No	10%	No	40%	No
	8.5	1%	No	5%	No	20%	No	50%	No
	8.6	1%	No	10%	No	20%	No	50%	No



Figura 6. 22 Pintura electroforética – niebla salina



Figura 6. 23 Remoción de productos de corrosión al final de niebla salina

6.6. Mecanismos de Corrosión

Algunas muestras de la pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”) presentaron un mecanismo de corrosión conocido como corrosión en grietas o hendiduras (“Crevice corrosion”) Figura 6.24 después de los 95 ciclos de la prueba de corrosión cíclica; en pequeños huecos formados por el cierre de los sujetadores.

Este mecanismo también fue observado en las muestras con recubrimiento de cinc-níquel Figura 6.25, y las piezas recubiertas con aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico (Aleación Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”) Figura 6.26, después del ensayo de niebla salina. Este mecanismo se observa en aquellas muestras que tenían un aislante de hule, debido a que las superficies en contacto, es decir el sustrato metálico más recubrimiento y el hule, no tenían un sellado hermético; la humedad y la solución salina se acumularon en ciertas áreas modificando el medio ambiente circundante y acelerando el proceso de corrosión. Mecanismo que se describe a continuación.

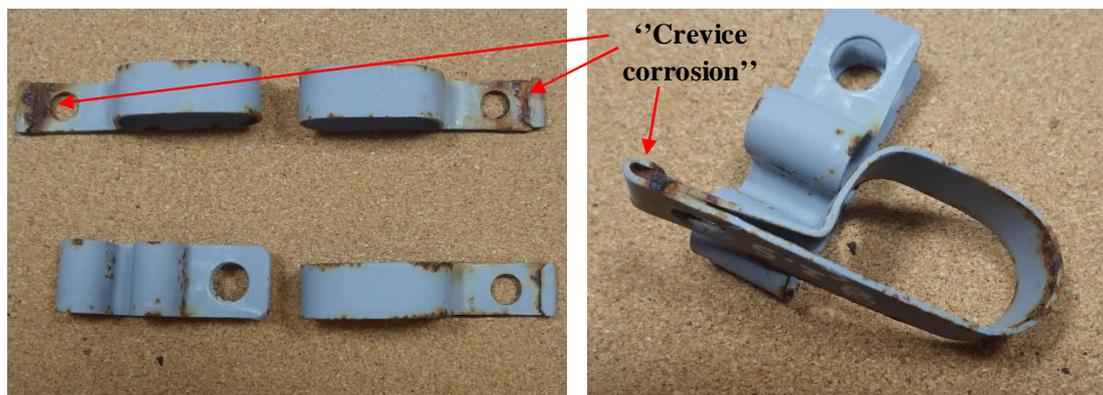


Figura 6. 24 Muestras que presentan el mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras en la pintura rica en cinc 2

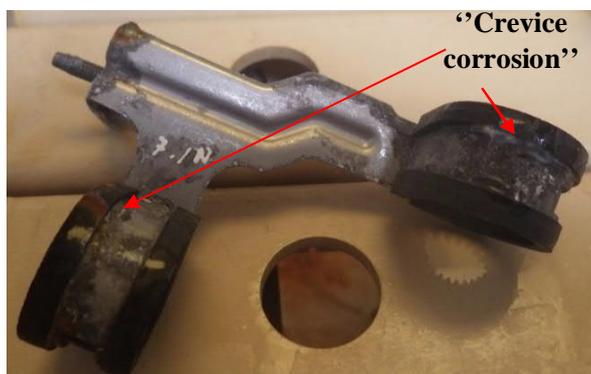


Figura 6. 25 Muestras que presentan el mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras en la aleación de Zn-Ni – niebla salina 480 hrs



Figura 6. 26 Muestras que presentan el mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras en Zn-Ni

La corrosión en grietas o hendiduras es una forma de corrosión localizada, se inicia por cambios en la química local dentro de la grieta o hueco Figura 6.27; este tipo de ataque generalmente se asocia con pequeños volúmenes de solución estancada en huecos o resquicios, que generan microambientes en las superficies de sellado.

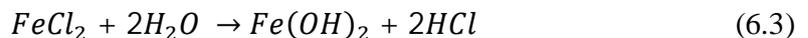
- Reacción anódicas dentro del hueco, disolución del hierro:



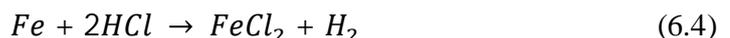
- Los electrones e^{-} cedidos por el ánodo fluyen al cátodo (Superficie pasivada) donde se descargan en la reacción catódica:



- El electrolito encerrado en la grieta obtiene una carga eléctrica positiva en contraste con el electrolito que rodea la grieta, que se carga negativamente.
- El electrolito cargado positivamente en la grieta atrae iones negativos de cloro Cl^{-} aumentando la acidez del electrolito de acuerdo con la reacción 6.3:



- El hierro reacciona con el ácido clorhídrico y genera cloruro ferroso, mediante la siguiente reacción:



- El pH del electrolito dentro de la grieta disminuye (la acidez aumenta) pasa de valores de pH 6 a 2-3, lo que causa una mayor aceleración del proceso de corrosión.

- La gran relación entre las áreas del ánodo y del cátodo favorece el aumento de la velocidad de corrosión.
- Los productos de corrosión $Fe(OH)_2$ que se forman en la grieta, favorecen una mayor separación del electrolito.

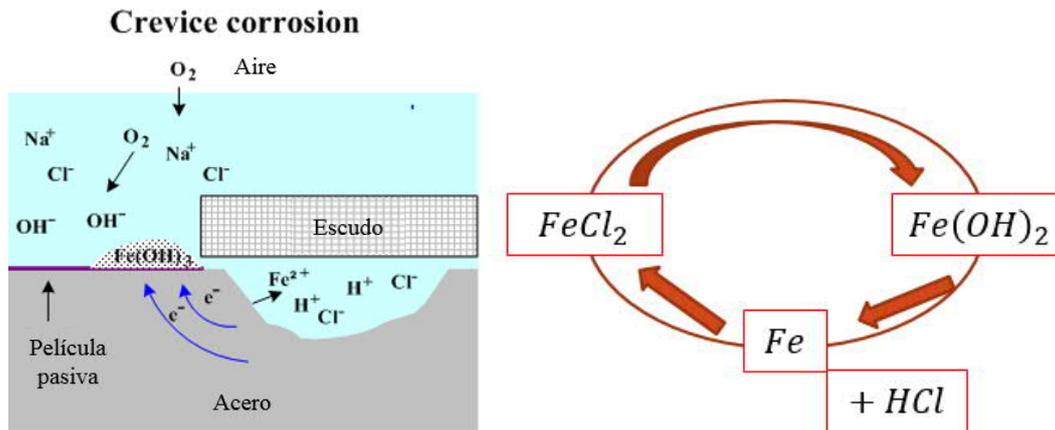


Figura 6. 27 Mecanismo de corrosión en grietas o hendiduras

6.7. Resultados - Análisis Electroquímico

En un segundo periodo de pruebas, los recubrimientos que mostraron el mejor desempeño de resistencia a la corrosión en las pruebas de corrosión acelerada fueron seleccionados para la aplicación de ensayos electroquímicos, la lista de recubrimientos en los que fue realizado el análisis electroquímico se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6. 6 Sistemas de recubrimientos para análisis electroquímico

No.	Nombre del Recubrimiento	Tipo de Recubrimiento	No. de capas
Pinturas enriquecidas con Cinc			
2	Pintura rica en cinc 2 ("Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey")	Hojuela de cinc + sellador orgánico	2
Recubrimientos Metálicos			
6	Zn-Ni Aleación más sellador inorgánico (Zn-Ni + "Deltacoll 80 farblos")	Zn-Ni electrodepositado + sellador inorgánico	2
Recubrimiento Orgánico			
7	Pintura electroforética	fosfato de cinc + "e-coat"	2

El tercer estudio evaluó el desempeño de resistencia a la corrosión de los sistemas de recubrimiento mediante el uso de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS ‘‘Electrochemical Impedance Spectroscopy’’, por sus siglas en inglés).

Debido al comportamiento altamente capacitivo que se espera para los recubrimientos no metálicos, observado en el primer ensayo de la pintura rica en cinc más sellador orgánico, de la aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico, y sobre todo de la pintura electroforética; se realizó la prueba de rayado (‘‘Scratch’’) de las muestras para el análisis de EIS. Por lo que dicho análisis representa un proceso de corrosión localizado, en el área del rayado del acero recubierto.

Los espectros de impedancia obtenidos se analizan mediante circuitos eléctricos, los cuales están conformados por resistencias R , capacitancias C , inductancias L , etc. combinados de tal manera que representen los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos son llamados ‘‘Circuitos eléctricos equivalentes’’.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, utilizando circuitos de corriente alterna CA . En un circuito de corriente directa CD la relación entre la corriente I y el potencial E está dada por la ley de ohm.

$$E = IR \quad (6.5)$$

Donde E está en volts, I en amperes y R en ohms, según la ecuación 6.5. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ \quad (6.6)$$

En la ecuación 6.6 Z representa la impedancia del circuito (ohms), a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que se aplica; la frecuencia f de un sistema de CA es el número de ciclos por segundo y se mide en Hertz Hz .

La prueba de niebla salina y la prueba de corrosión cíclica proporcionan una comparación razonable de la protección contra la corrosión que brinda cada sistema de recubrimiento, pero si se desea obtener datos más cuantitativos, un potencióstato/galvanostato puede ofrecer más precisión numérica. A continuación, se detallan los resultados que muestran la pintura enriquecida con cinc con y sin sellador orgánico, el recubrimiento metálico de aleación Zn-Ni con y sin sellador inorgánico, y la pintura electroforética en ensayos por triplicado con este método de prueba

6.7.1. Análisis Electroquímico Pintura Enriquecida con Cinc sin sellador

La naturaleza de la pintura enriquecida con cinc permite modelar el recubrimiento como una capacitancia ideal C_f (Capacitancia de la capa aislante) en paralelo con la resistencia iónica R_f a través del recubrimiento, a altas frecuencias. En frecuencias intermedias el efecto es debido a la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa sobre el metal. Cuando aparecen dos bucles, el bucle de las frecuencias más bajas corresponde a un proceso de transporte de masa en una capa de espesor finito. La Figura 6.28 muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado para simular los resultados de la espectroscopia de impedancia.

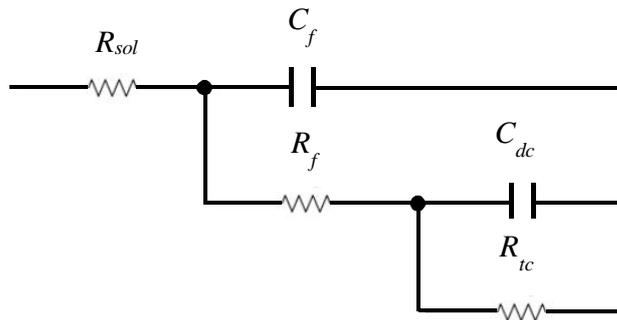


Figura 6. 28 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS pintura rica en cinc 2 sin sellador (“Delta protekt KI-120”)

En general, se asume que los procesos electroquímicos en tales sistemas (PRZ) son la oxidación de las partículas de cinc y la reducción del oxígeno disuelto.

La pintura rica en cinc 2 sin sellador (“Delta protekt KI-120”) presenta un potencial en un rango de -1.19V a -1.17V contra Hg/Hg₂Cl₂ (Saturado), KCl (0.1M) como muestra la Figura 6.29, los valores de E_{corr} evidencian que la pintura con un alto contenido de cinc actúa como recubrimiento de sacrificio.

En las etapas iniciales del desempeño del recubrimiento hay un período de intensa actividad electroquímica, en el que el ataque preferencial de las partículas de cinc provoca la protección catódica del sustrato. La extensión y duración de este período de protección catódica se considera limitada por el contacto entre las partículas de cinc; debido a que toda el área de superficie efectiva de estas numerosas partículas es considerablemente más grande que el área de superficie accesible del acero. Así que la posibilidad de protección catódica del acero por las partículas de cinc depende de la continuidad del contacto eléctrico de estas partículas entre ellas y con la base de acero.

En el diagrama de impedancia o Nyquist aparecen dos bucles capacitivos Figura 6.30, esto ilustra que el mecanismo de protección es galvánico.

La pintura rica en cinc 2 sin sellador muestra valores muy bajos de impedancia a alta frecuencia entre $10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ Figura 6.31, tales valores bajos de impedancia se observan generalmente para recubrimientos metálicos como el cinc o aquellos que son buenos conductores eléctricos. Por lo tanto, se puede concluir que la pintura enriquecida con cinc con una composición química que va de 83-99% en peso de cinc puede proporcionar protección galvánica al sustrato.

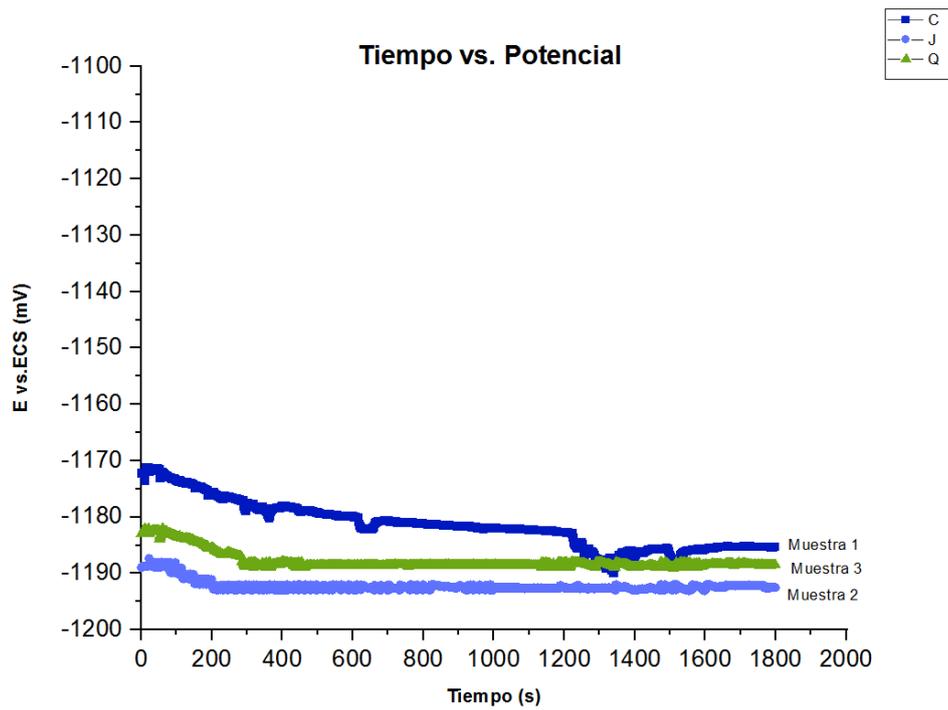


Figura 6. 29 Mediciones de potencial de pintura rica en cinc 2 sin sellador (“Delta protekt KI-120”)

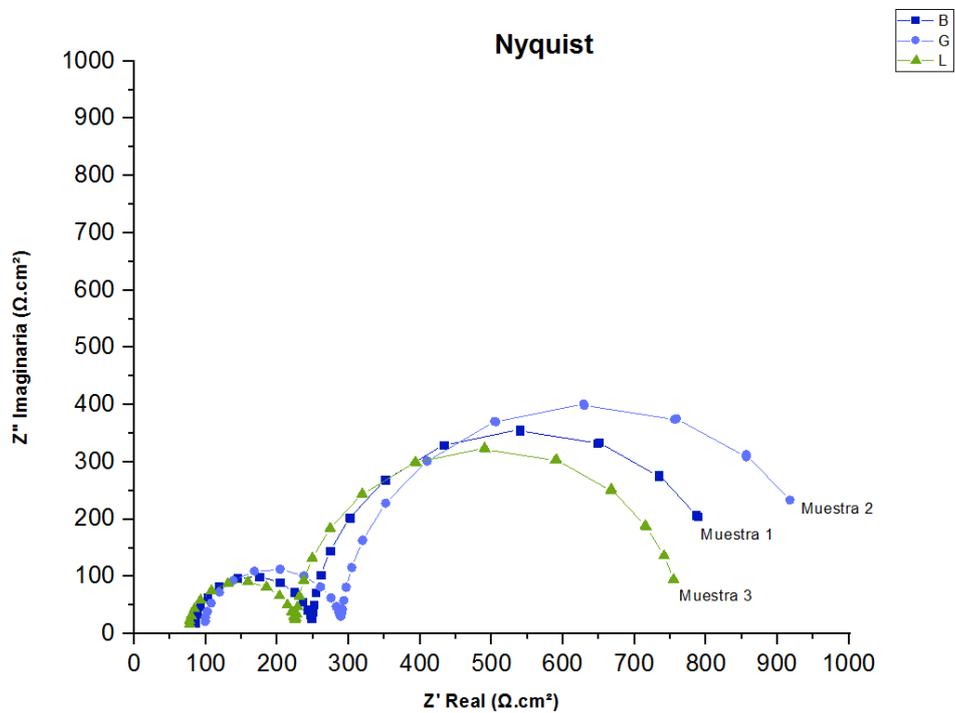


Figura 6. 30 Diagrama Nyquist de pintura rica en cinc 2 sin sellador (“Delta protekt KI-120”)

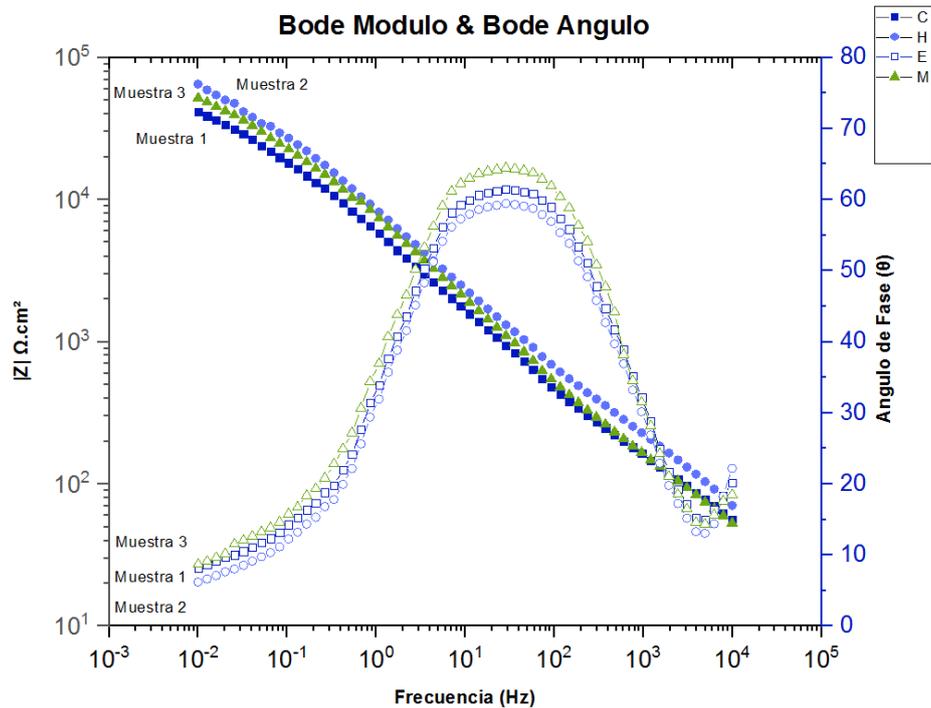


Figura 6. 31 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo pintura rica en cinc 2 sin sellador (“Delta protekt KI-120”)

6.7.2. Análisis Electroquímico de pintura enriquecida con cinc 2 más sellador

El modelo de circuito eléctrico propuesto se muestra en la Figura 6.32, en este modelo, R_{sol} representa la resistencia de la solución, R_f representa la resistencia en el defecto (Poro), y el elemento de fase constante EFC del poro corresponde a la capacitancia del defecto C_f , mientras que R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga y elemento de fase constante CPE es la capacitancia de la doble capa C_{dc} del sistema.

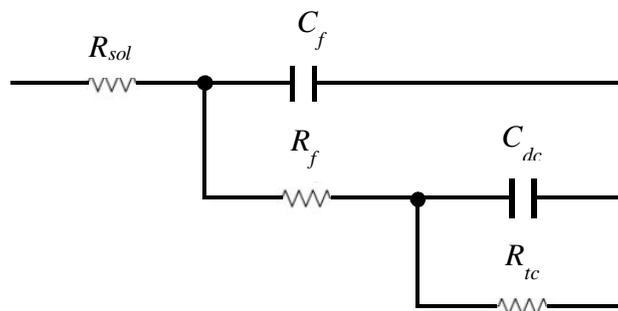


Figura 6. 32 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS Pintura rica en cinc 2 más sellador (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”)

La pintura rica en cinc 2 más sellador orgánico (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”) presenta un potencial de corrosión en un rango de -0.50V a -0.35V aproximadamente Figura 6.33 contra Hg/Hg₂Cl₂ (Saturado), KCl (0.1M), lo que indica que la pintura rica en cinc más el sellador orgánico es noble en relación con el potencial de corrosión del sustrato, mostrando un buen efecto barrera en lugar de protección galvánica como se observó en la pintura enriquecida con cinc 2 sin sellador.

Un solo bucle en el Diagrama Nyquist Figura 6.34 indica el comportamiento capacitivo del recubrimiento, este tipo de recubrimientos proveen protección tipo barrera al material del sustrato.

La pintura rica en cinc 2 más sellador orgánico (“Delta protekt” KI-120 + “Delta seal HC light grey”) muestra valores de impedancia a alta frecuencia relativamente altos en un rango de 10⁵–10⁶ Ω.cm² Figura 6.35; esos valores de impedancia indican que el sellador está actuando como recubrimiento de barrera.

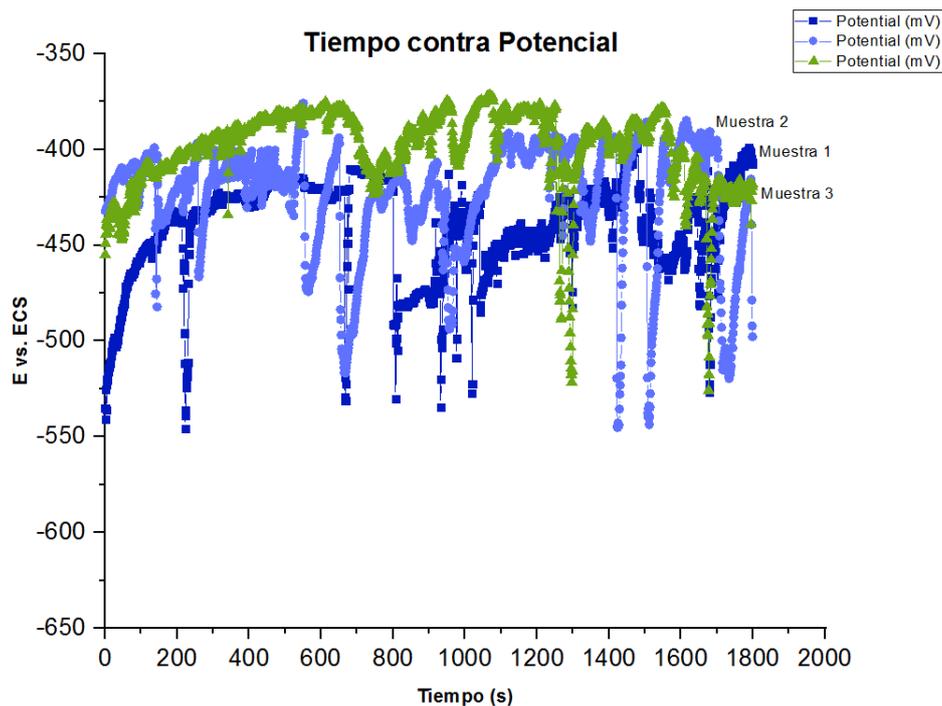


Figura 6. 33 Mediciones potencial de pintura rica en cinc 2 más sellador (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”)

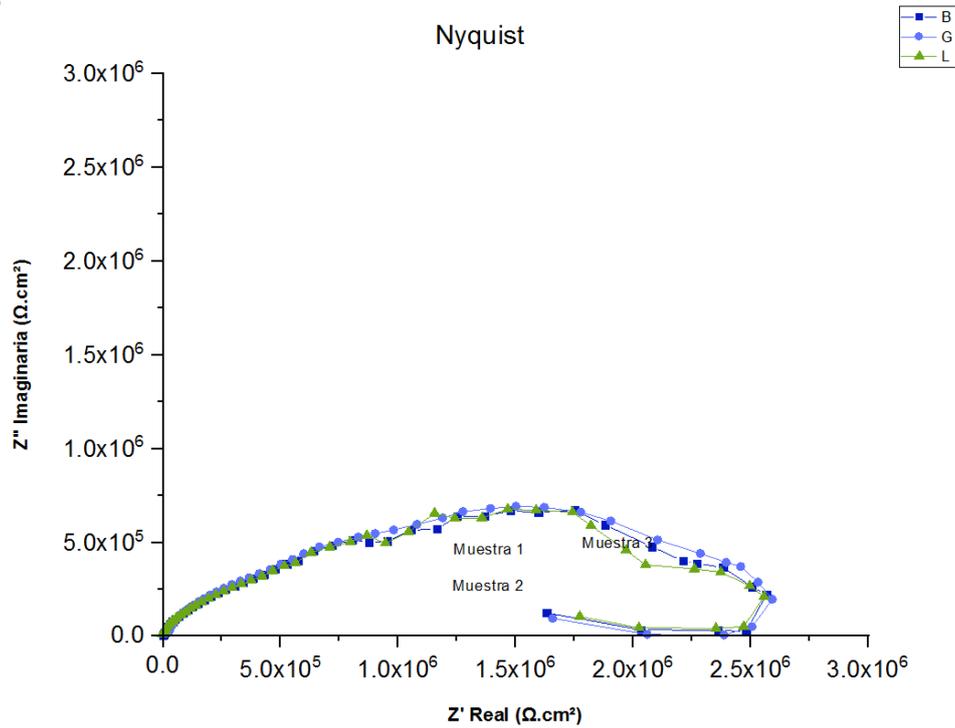


Figura 6. 34 Diagrama Nyquist de pintura rica en cinc 2 más sellador (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”)

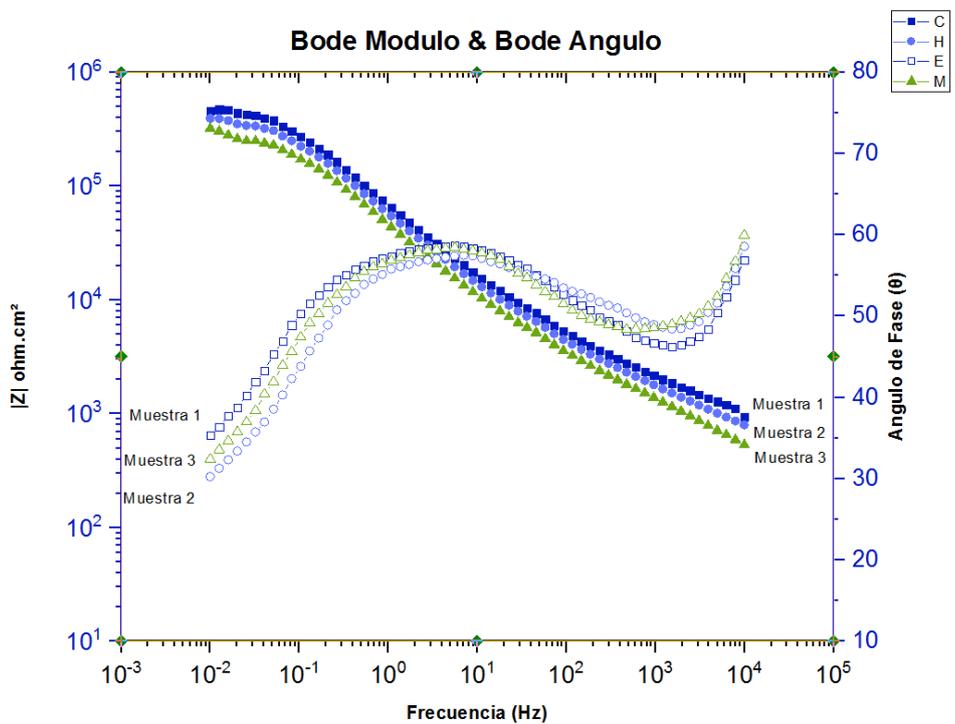


Figura 6. 35 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de pintura rica en cinc 2 más sellador (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”)

6.7.3. Análisis Electroquímico de Cinc-Níquel

El circuito eléctrico equivalente Figura 6.36 obtenido consiste en la resistencia de la solución R_{sol} , la polarización o la resistencia de transferencia de carga R_{tc} , el elemento de fase constante EFC perteneciente a la capacitancia de doble capa C_{dc} , la resistencia inductiva R_L y la inductancia L .

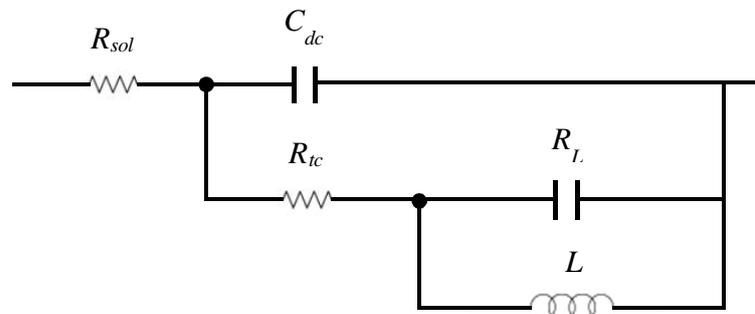


Figura 6. 36 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS Zn-Ni

Como se observa en la Figura 6.37 el potencial de corrosión del depósito de Zn-Ni se encuentra entre -1.00V a -0.85V aproximadamente contra Hg/Hg₂Cl₂ (Saturado), KCl (0.1M); los valores sugieren que la protección que brinda este recubrimiento es a través de un mecanismo de protección galvánica, mediante un recubrimiento conductor.

La Figura 6.38 proporciona los datos de la prueba espectroscopia de impedancia de cinc-níquel, la película consiste en un bucle capacitivo y un bucle inductivo, el bucle capacitivo de alta frecuencia ($R_{tc}-C_{dc}$) se puede atribuir a la reacción de transferencia de carga. Dado que los gráficos Nyquist obtenidos en el sistema real representan un comportamiento general en el que la doble capa en la interfaz de la solución metálica no se comporta como un capacitor ideal, la forma obtenida de los gráficos no es un semicírculo perfecto. Al mismo tiempo, el bucle inductivo de baja frecuencia (R_L-L) puede atribuirse al proceso de relajación de los iones. Los valores R_{tc} representan una medida de transferencia de electrones a través de la superficie y son inversamente proporcionales a la velocidad de corrosión.

La aleación de Zn-Ni ofrece resistencia de barrera en el orden de hasta 3250 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ Figura 6.39.

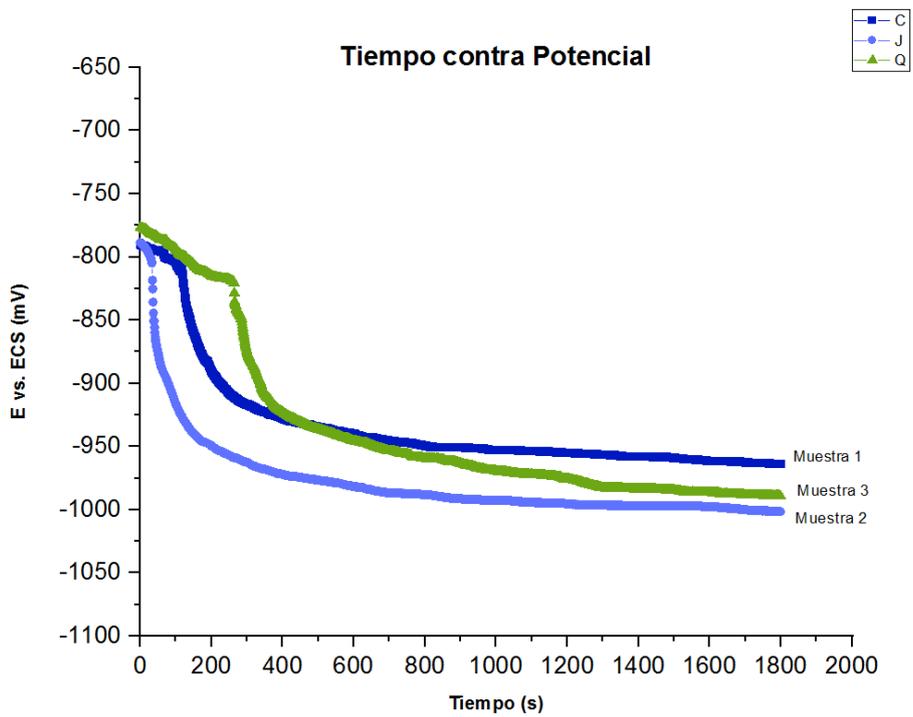


Figura 6. 37 Mediciones de potencial de Zn-Ni

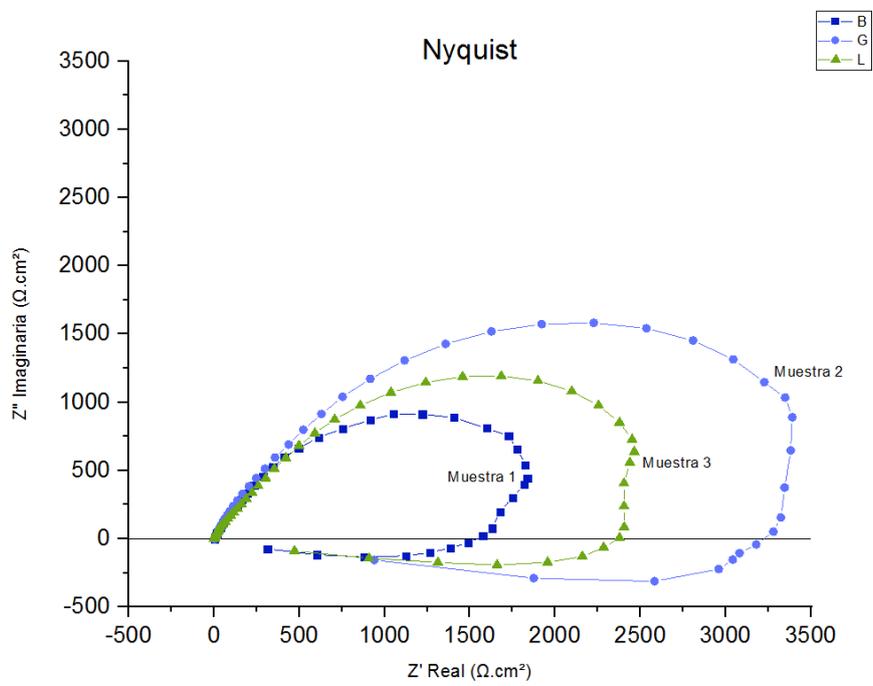


Figura 6. 38 Diagrama Nyquist de Zn-Ni

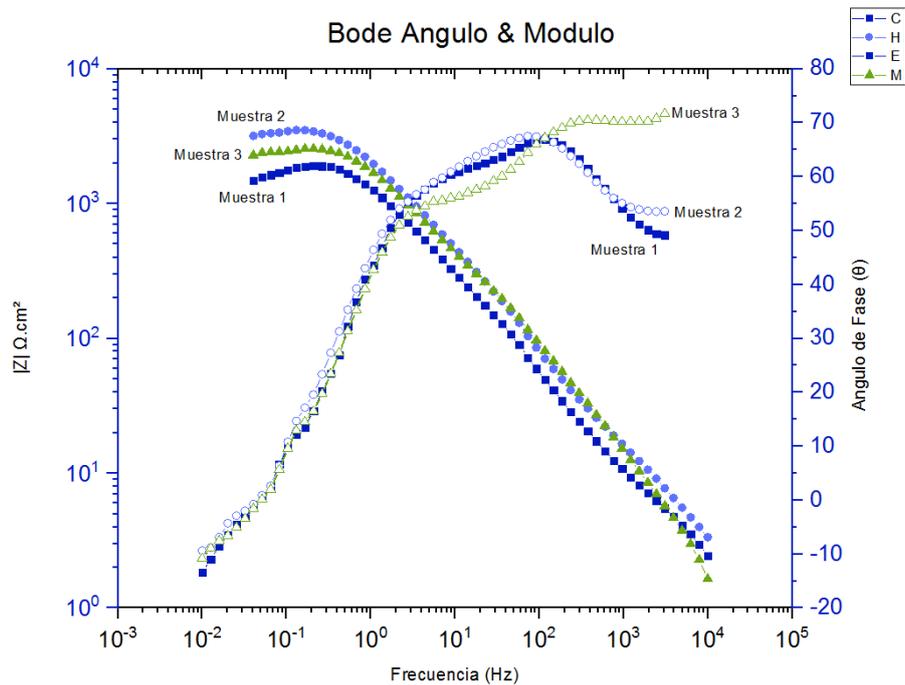


Figura 6. 39 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de Zn-Ni

6.7.4. Análisis Electroquímico de Zn-Ni más Sellador Inorgánico

La figura 6.40 muestra el circuito eléctrico equivalente donde R_{sol} representa la resistencia del electrolito, C_l está asociados con la capacitancia de las capas de óxido/hidróxido, R_l está relacionado con el paso de corrosión metálico inicial, C_{dc} es la capacitancia de doble capa en la interfaz metal/electrolito; R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, representa la descarga de las especies adsorbidas intermedias formadas en el paso inicial. R_3 representa la resistencia asociada con los cambios ambientales; finalmente L representa la inductancia, explica la variación en la extensión de las regiones anódicas activas durante la polarización sinusoidal.

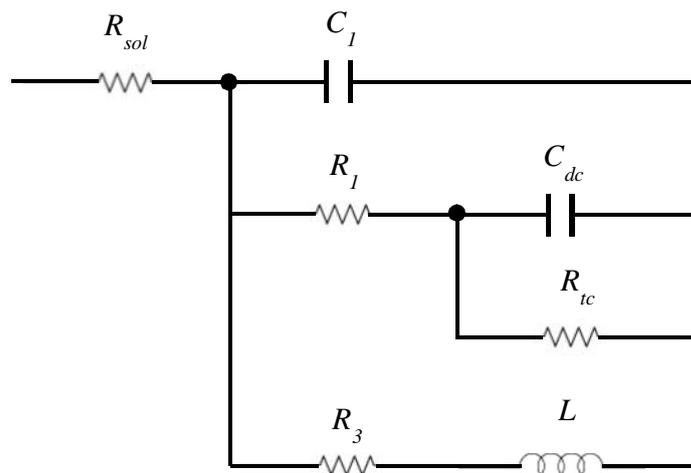


Figura 6. 40 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS Zn-Ni

La Figura 6.41 presenta el potencial de corrosión del depósito de Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni Aleación + Deltacoll 80 Farblos), los valores se encuentran en un rango de -0.75V a -0.65V aproximadamente contra Hg/Hg₂Cl₂ (Saturado), KCl (0.1M); la adición del sellador al depósito de Zn-Ni sigue protegiendo a través de un mecanismo de protección galvánica, sin embargo la estabilización del potencial no fue alcanzada, lo que indica que la película no es completamente conductora. El diagrama de Nyquist Figura 6.42 para la aleación de cinc-níquel más sellador inorgánico muestra la presencia de un bucle capacitivo a altas frecuencias y un bucle inductivo a bajas frecuencias

Para el análisis de datos EIS, en este trabajo, hemos incluido condensadores en lugar de elemento de fase constante (CPE) para la representación de los elementos capacitivos.

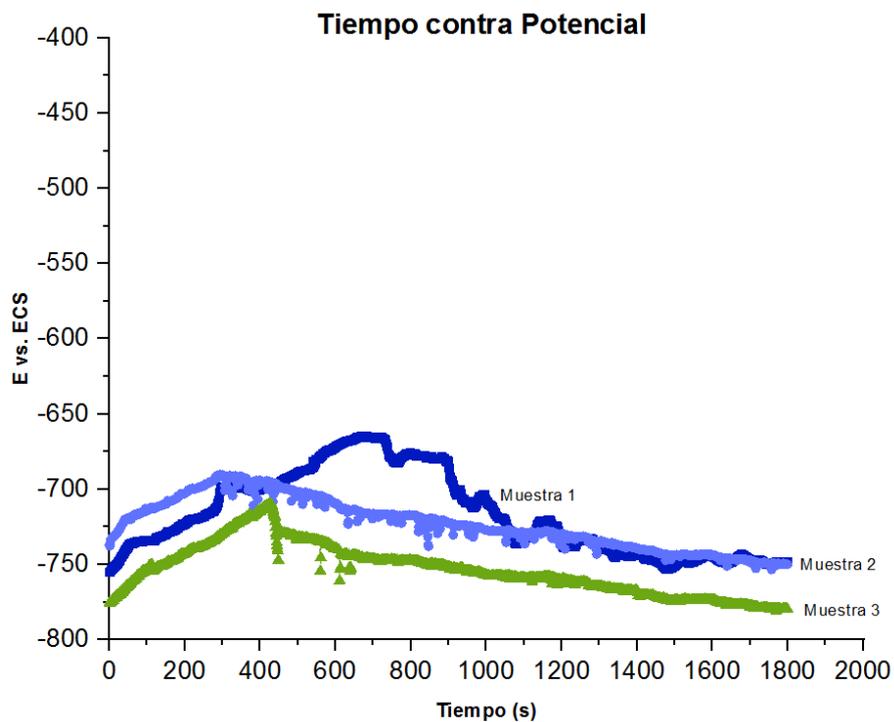


Figura 6. 41 Mediciones de potencial de Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni aleación + "Deltacoll 80 farblos")

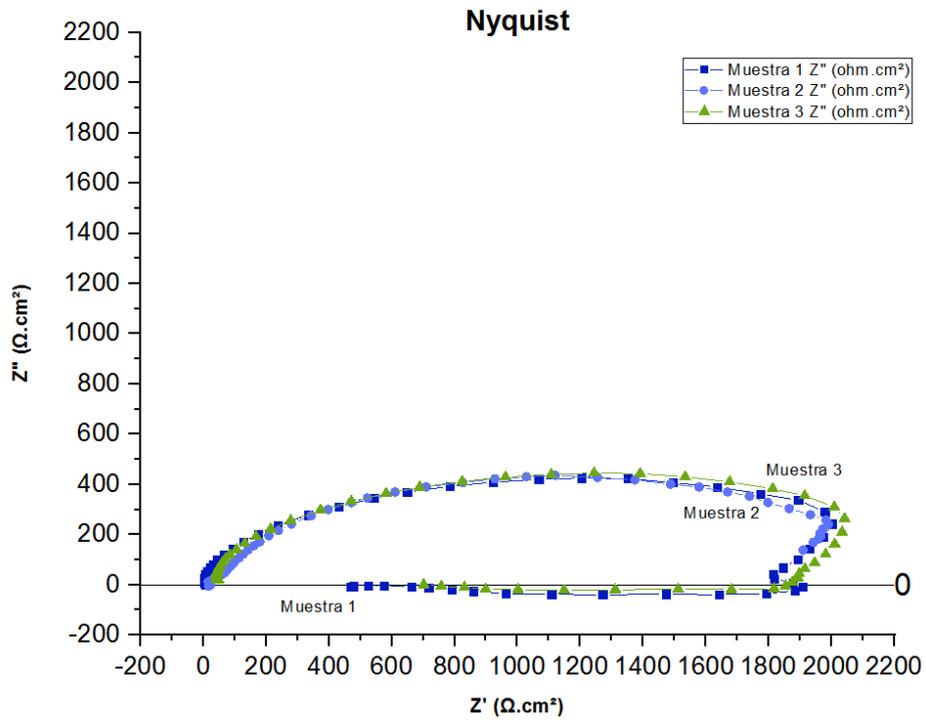


Figura 6. 42 Diagrama Nyquist de Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni aleación + ‘‘Deltacoll 80 farblos’’)

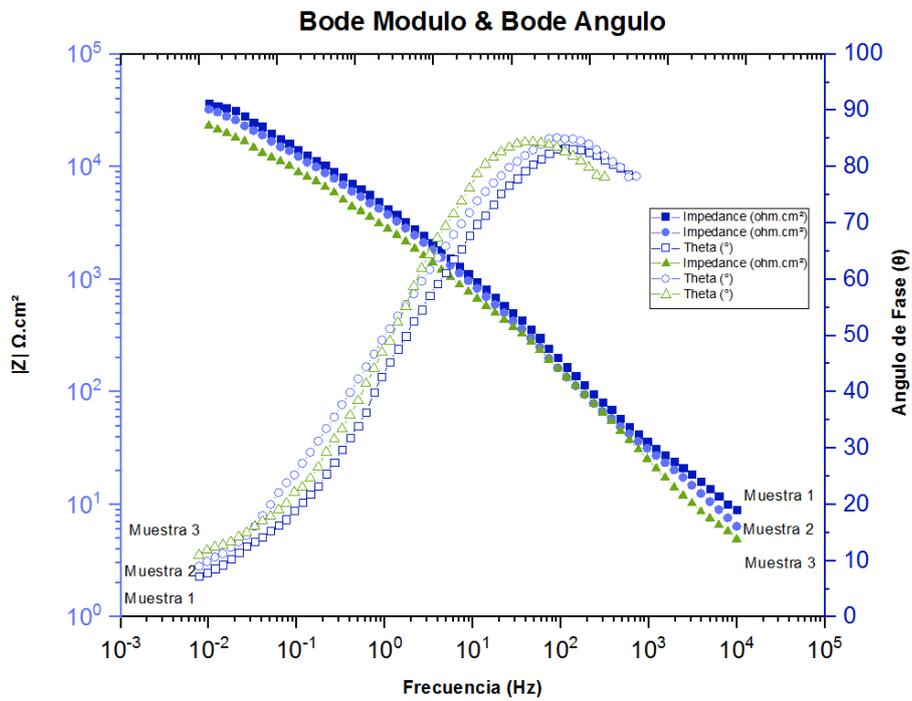


Figura 6. 43 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni aleación + ‘‘Deltacoll 80 farblos’’)

6.7.5. Análisis Electroquímico de Pintura Electroforética

El modelo de circuito eléctrico propuesto se muestra en la Figura 6.44, en este modelo, R_{sol} representa la resistencia de la solución, R_f representa la resistencia en el rayado (Poro), y el elemento de fase constante EFC del poro corresponde a la capacitancia del rayado C_f , mientras que R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga y elemento de fase constante CPE es la capacitancia de la doble capa del sistema.

La pintura electroforética es un recubrimiento con excelentes propiedades de barrera mantiene un comportamiento altamente capacitivo. Se encontró que el cambio en la capacitancia del recubrimiento se correlacionaba con la captación de agua. El cambio de resistencia se ha explicado en términos de la penetración de especies iónicas desde el electrolito.

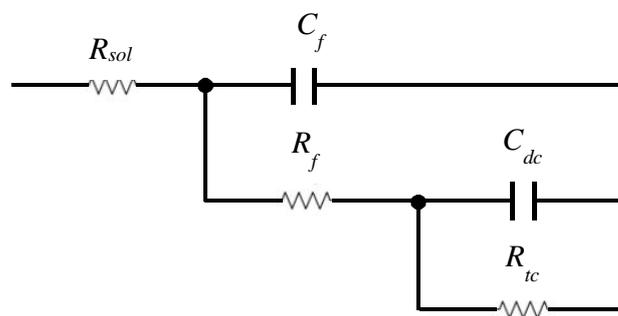


Figura 6. 44 Circuito eléctrico utilizado para simular los resultados del EIS pintura rica en cinc 2 sin sellador (“Delta protekt KI-120”)

La Figura 6.45 muestra la variación de potencial de la pintura electroforética, inicialmente todos los sujetadores arrojaron un aumento gradual en el potencial, este incremento continúa hasta 500s aproximadamente, a partir de esta zona se observa un período de fluctuación en el potencial. Este es un buen ejemplo del hecho de que el acero adecuadamente recubierto permanece pasivo en ausencia de áreas catódicas donde se supone que se produce la reducción del oxígeno.

Los valores de potencial se encuentran en un rango de -0.10V a 0.10V contra Hg/Hg₂Cl₂ (Saturado), KCl (0.1M), tales valores mucho más nobles que el potencial de corrosión del acero de bajo contenido de carbono de -0.65V aproximadamente, sugieren que este sistema de recubrimiento brinda protección contra la corrosión mediante un excelente efecto de barrera.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia realizadas en el sustrato recubierto con pintura electroforética con rayado (“Scratch”) en solución de borato de sodio 0.1M se muestran en la Figuras 6.46 y 6.47, las cuales corresponden a las gráficas de impedancia de Bode modulo y Bode ángulo de fase. Como se puede observar en la Figura 6.46 la parte capacitiva en el rango de alta frecuencia está asociada con la resistencia de los poros, es la capacitancia correspondiente en el rayado de la superficie del acero. Dado que el ensayo de espectroscopia de impedancia se mide en un solo punto en el sitio del rayado, la impedancia medida a alta frecuencia corresponde a la impedancia del poro. Figura 6.47 proporciona los datos de la prueba espectroscopia de impedancia para la pintura electroforética tiene alta $|Z|$ a bajas frecuencias 10^{-2} Hz, $|Z| = 10^6 - 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valores que corroboran el efecto barrera producido por este sistema de recubrimiento. Gráficamente son las líneas con pendiente -1 para $|Z|$ y una medida de $74^\circ - 77^\circ$ para el ángulo de fase.

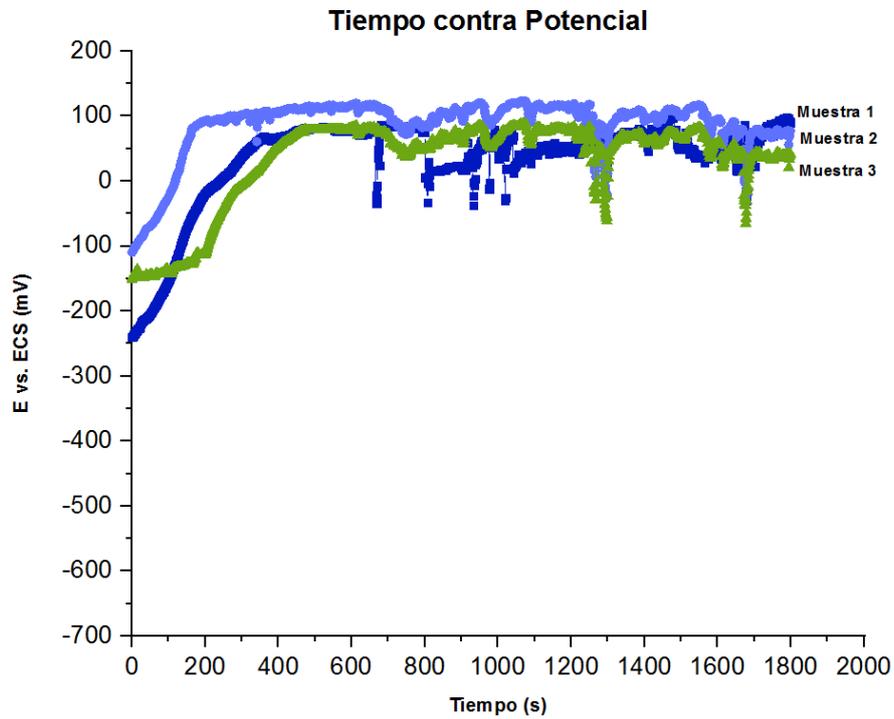


Figura 6. 45 Mediciones de potencial de pintura electroforética

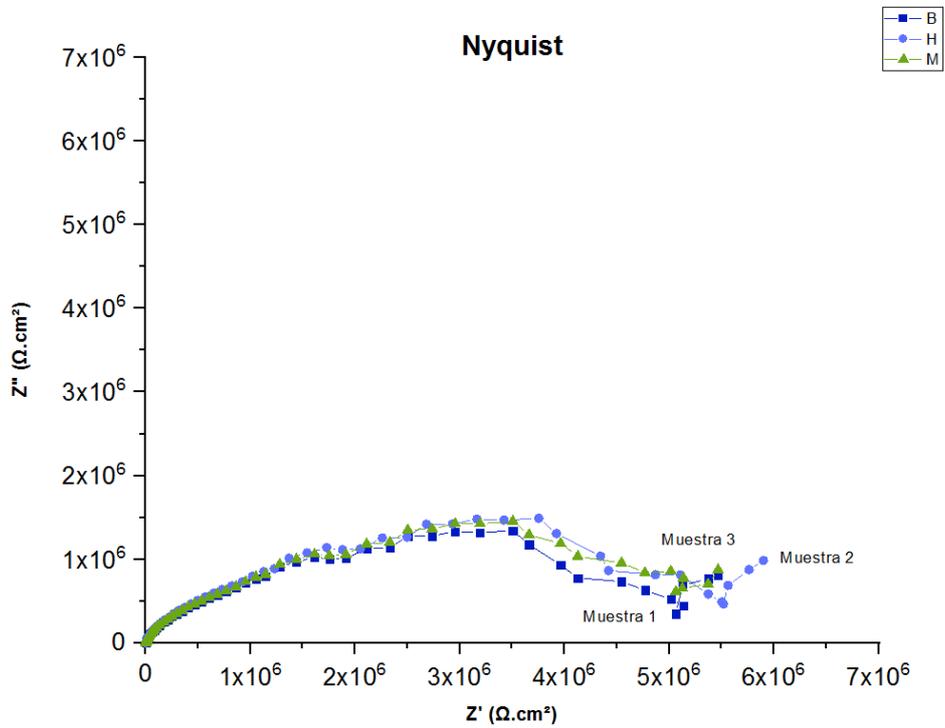


Figura 6. 46 Diagrama Nyquist de pintura electroforética

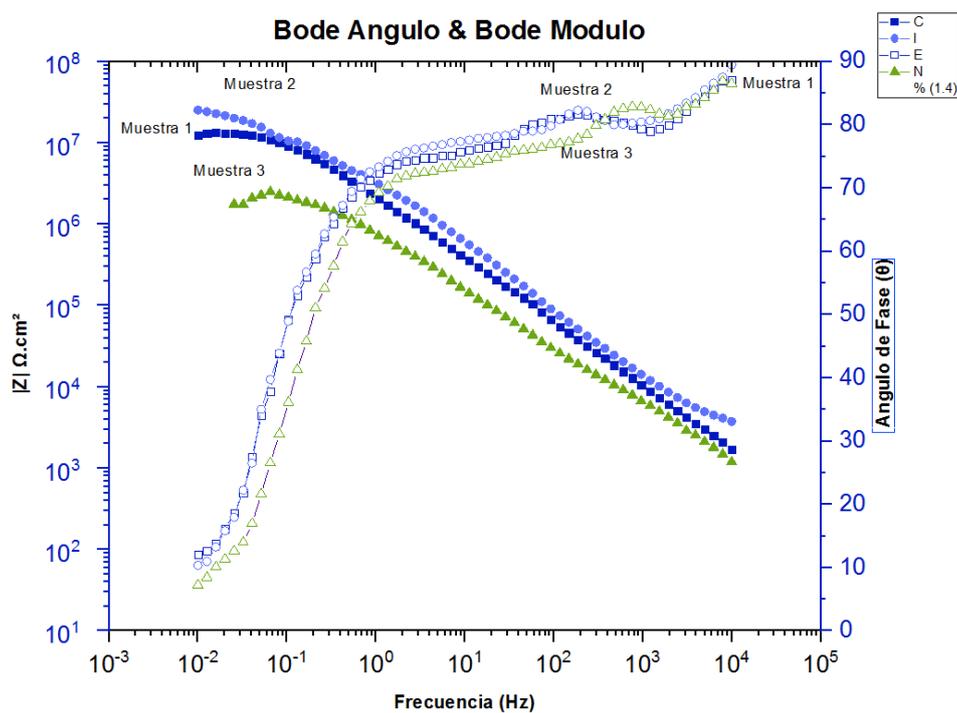


Figura 6. 47 Diagrama Bode modulo & Bode ángulo de pintura electroforética

Tabla 6. 7 Resultados de análisis electroquímico

	R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	L (H)	R_L	C_{dc} (F.cm ²)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	i_{corr} $\mu A.cm^2$
Pintura rica en cinc 2 sin sellador	9.47	-	-	2.17×10^{-5}	1.14×10^3	2.30×10^{-2}
	9.51	-	-	2.12×10^{-5}	1.13×10^3	2.31×10^{-2}
	9.43	-	-	2.21×10^{-5}	1.14×10^3	2.28×10^{-2}
Pintura rica en cinc 2 más sellador	2.45×10^2	-	-	2.00×10^{-5}	1.43×10^5	-
	2.71×10^2	-	-	2.35×10^{-5}	1.02×10^5	-
	2.42×10^2	-	-	1.98×10^{-5}	1.51×10^5	-
Aleación de Zn-Ni	3.26	7.15×10^3	1.73×10^{-4}	1.12×10^{-4}	2.26×10^3	1.16×10^{-2}
	4.41	1.05×10^3	4.63×10^{-4}	7.51×10^{-5}	3.91×10^4	6.67×10^{-3}
	1.68	8.39×10^4	2.82×10^{-4}	8.64×10^{-5}	3.12×10^4	8.35×10^{-3}
Aleación de Zn-Ni más Sellador Inorgánico	1.28	7.15×10^3	1.73×10^{-4}	2.64×10^{-5}	1.16×10^4	2.25×10^{-3}
	1.82	1.05×10^3	4.63×10^{-4}	3.26×10^{-5}	1.24×10^4	2.10×10^{-3}
	2.26	8.39×10^4	2.82×10^{-4}	2.91×10^{-5}	1.20×10^4	2.19×10^{-3}
Pintura Electroforética	7.06×10^2	-	-	1.14×10^{-7}	1.47×10^7	-
	5.48×10^2	-	-	1.12×10^{-7}	1.49×10^7	-
	6.58×10^2	-	-	1.13×10^{-7}	1.41×10^7	-

Los resultados de las pruebas electroquímicas Tabla 6.7 muestran que la pintura rica en cinc 2 sin sellador tiene la velocidad de corrosión más alta, seguida por la aleación de cinc-níquel, y la velocidad de corrosión más baja fue observada en el recubrimiento de aleación de cinc más sellador inorgánico. El uso de selladores orgánicos o recubrimientos de naturaleza orgánica inhiben las reacciones de óxido-reducción y por tanto inhiben la corrosión.

La presencia de elementos de aleación disminuyen el potencial de corrosión, el níquel disminuye el potencia del cinc a un valor más cercano al acero, y por tanto disminuye la velocidad de corrosión del cinc Tabla 6.7

6.8. Resultados – Composición Química

El análisis de composición química fue realizado mediante el uso de microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol, los resultados se describen a continuación:

1. La pintura rica en cinc 1 está conformada por dos capas, la primera capa o “base coat” está compuesta por hojuelas de cinc y aluminio Figura 6.48, el análisis químico en esta capa (Identificada como zona 1 Tabla 6.8) muestra un contenido de 91.5% de cinc Zn y 7.3% de aluminio Al; el análisis químico de la segunda capa, el sellador inorgánico (“Top coat”) identificada como zona 2 Tabla 6.8 contiene 62.6% de cinc, 21.2% de silicio y 12.9% de magnesio, y 2.3% de aluminio.
2. El sistema de recubrimiento de la pintura rica en cinc 2 está integrado por dos capas, la primera capa contiene hojuelas de cinc y aluminio Figura 6.49, en esta capa se encontró 83.3% de cinc Zn y 16.7% de aluminio Al en el primer análisis (Zona 1, Tabla 6.9), y 99.1% de Zn y 0.3% de Al en el segundo análisis (Zona 2, Tabla 6.9). La composición química de la segunda capa el sellador orgánico es de 65.78% de carbono C, 28.57% de oxígeno O, 2.06% de Al, 1.81% de silicio Si, y 1.78% de estaño Tabla 6.10 y Figura 6.50.
3. La pintura rica en cinc 3 es un sistema de recubrimiento que contiene dos capas de igual manera que los primeros dos sistemas; la primera capa (Zona 1, Tabla 6.10) está compuesta por hojuelas de cinc y aluminio con una composición química de 87.4% de aluminio y 15.2% de cinc Figura 6.51; para la segunda capa el sellador inorgánico (Zona 2, Tabla 6.11) el resultado de composición química presenta 57.6% de Zn, 12.3% de sodio Na, 11.7% de bromo, 6.0% de titanio Ti, 3.7% de oxígeno, y 3.1% de Si principalmente.
4. La composición química del recubrimiento de cinc metálico Figura 6.52 en el área más cercana al sustrato (Zona 1, Tabla 6.12) muestra 98.21% de cinc Zn, y 1.64% de oxígeno O. Mientras que en el área en contacto con el medio ambiente (Zona 2, Tabla 6.12) se observa 77.41% de Zn, 17.65% de O, y 3.88% de Cr. La presencia de cromo demuestra el uso de un tratamiento final pasivante, es decir, se utiliza cromo trivalente para eliminar los elementos iónicos no deseados que aún permanecen en la superficie del sustrato después de la aplicación del recubrimiento o los pasos de enjuague, el agua tiene un alto contenido de iones también; iones que podrían tener un efecto adverso en el desempeño del recubrimiento.

El incremento del contenido de oxígeno y la reducción del porcentaje de cinc en la zona en contacto con el medio ambiente, demuestra la oxidación del cinc y su funcionamiento como ánodo de sacrificio.

5. El recubrimiento metálico de cinc-níquel tiene una composición porcentual de 13.03% de níquel Ni y 68.73 % de Zn como principales elementos Tabla 6.13; adicionalmente el análisis químico muestra 13.63 % de oxígeno O, 2.49% de Silicio Si y 1.26% de Cromo Cr, 0.36% de Cloro Cl y 0.50% de potasio K Figura 6.53. La presencia de cromo revela la aplicación de un tratamiento final de pasivación que tiene como objetivo eliminar los elementos iónicos no deseados, que permanecen en la superficie metálica después de la aplicación del recubrimiento o por el propio enjuague, el agua también tiene un alto contenido de iones. Su funcionamiento como ánodo de sacrificio se puede explicar por el alto porcentaje de oxígeno presente, este contenido muestra la oxidación de la aleación Zn-Ni.
6. El análisis químico del recubrimiento metálico de cinc-níquel más sellador inorgánico no fue realizado, debido a que no se contaba con muestras suficientes.
7. La composición química de la pintura electroforética reveló la presencia fósforo P y cinc Zn en un porcentaje de 1.24% y 4.31% respectivamente, los cuales se encuentran en la primera capa del sistema de recubrimiento como fosfato de cinc, compuesto formado durante la primera parte del proceso de recubrimiento electrolítico Figura 6.54.
La segunda capa es una película formada a partir de sólidos dispersos en el baño electrolítico, en la que se encontró la siguiente composición química: carbono 29.86%, oxígeno 34.67%, flúor 8.49%, aluminio 1.0%, silicio 0.69%, y titanio 19.51%, Tabla 6.14. Por el alto contenido de oxígeno observado se deduce que no es parte de la formulación original, es el resultado de la permeabilidad de la película, la cual permite el paso de humedad.

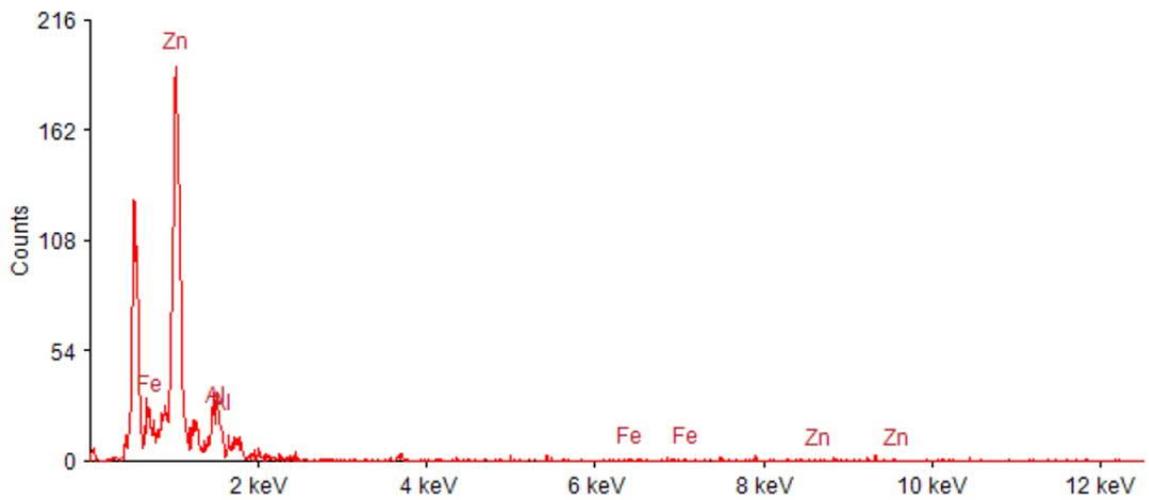
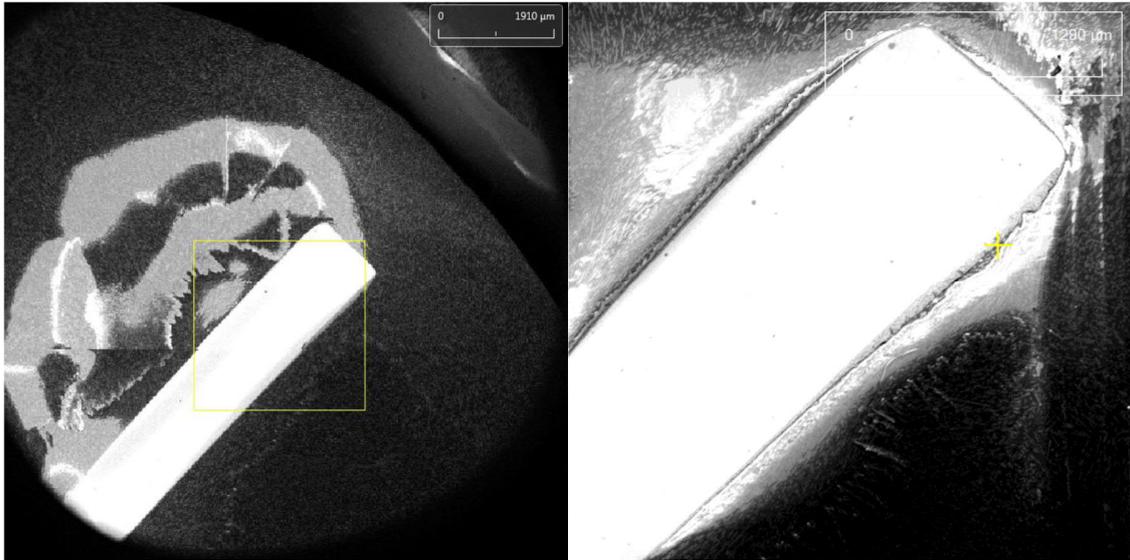


Figura 6. 48 Micrografías SEM y composición química de pintura rica en cinc 1 ('Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ')

Tabla 6. 8 Composición química de pintura rica en cinc 1 ('Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ')

Zona	Masa%	Zn	Si	Mg	Al	Fe
1	003	91.5			7.3	1.2
2	004	62.6	21.2	12.9	2.3	1.0

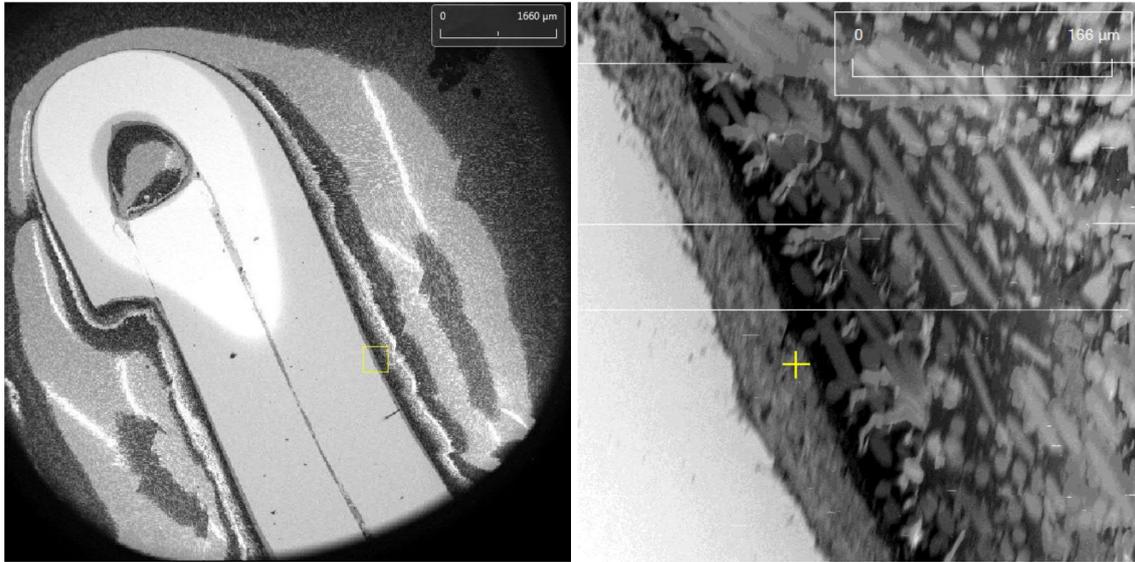


Figura 6. 49 Micrografías SEM y composición química de pintura rica en cinc 2
 (“Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey”)

Tabla 6. 9 Composición química de pintura rica en cinc 2
 (“Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey”)

Zona	Masa%	Zn	Si	Mg	Al	Fe
1	003	83.3			16.7	
2	004	99.1			0.3	0.6

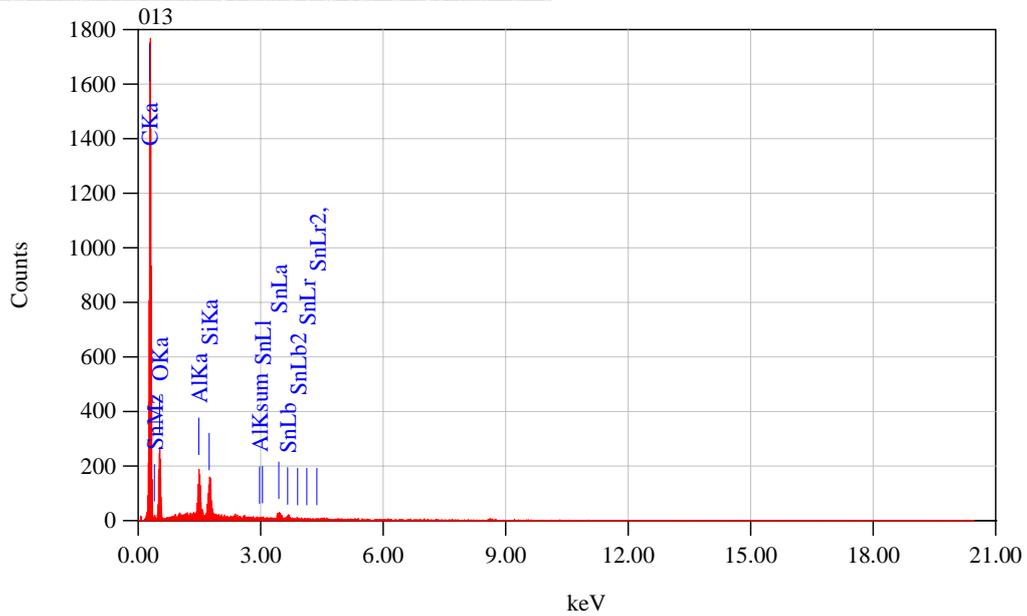
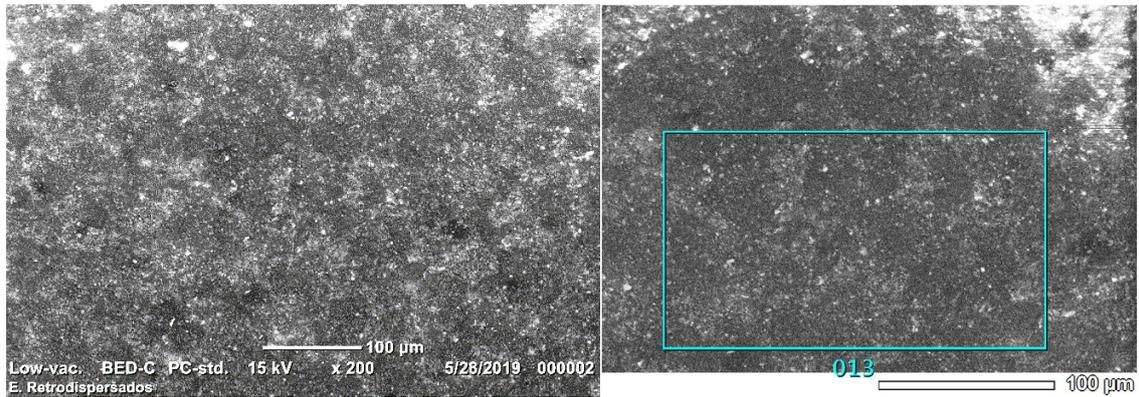


Figura 6. 50 Micrografías SEM y composición química de pintura rica en 2 (“Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey”)

Tabla 6. 10 Composición química de pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey”)

ZAF Método sin standard, Análisis Cuantitativo					
Coeficiente de ajuste: 0.3697					
Elemento	(keV)	Masa%	Sigma	Átomo %	Masa Cación K
C	0.277	65.78	0.29	73.82	67.7743
O	0.525	28.57	0.54	24.08	22.2099
Al	1.486	2.06	0.07	1.03	3.4556
Si	1.739	1.81	0.07	0.87	3.4510
Sn	3.442	1.78	0.12	0.20	3.1092
Total		100.0		100.0	

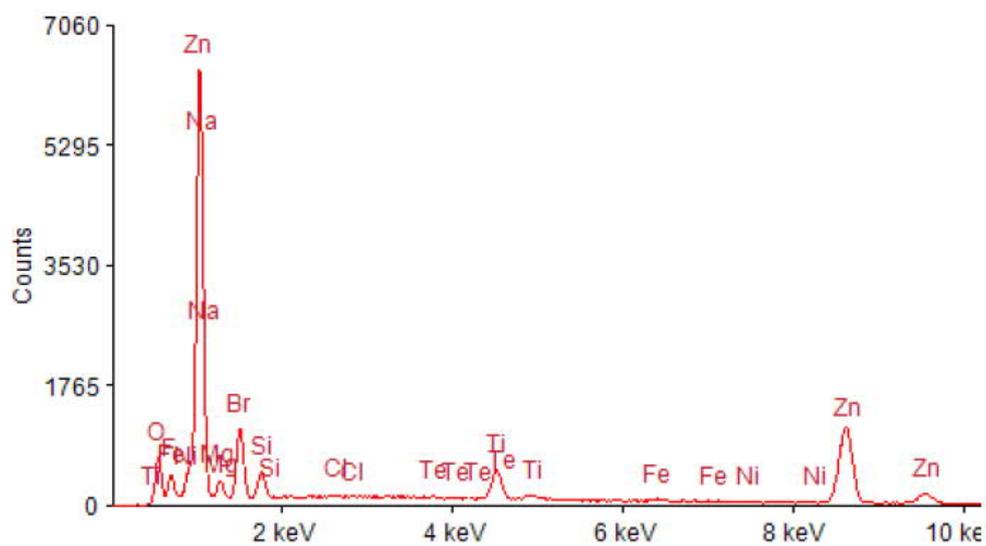
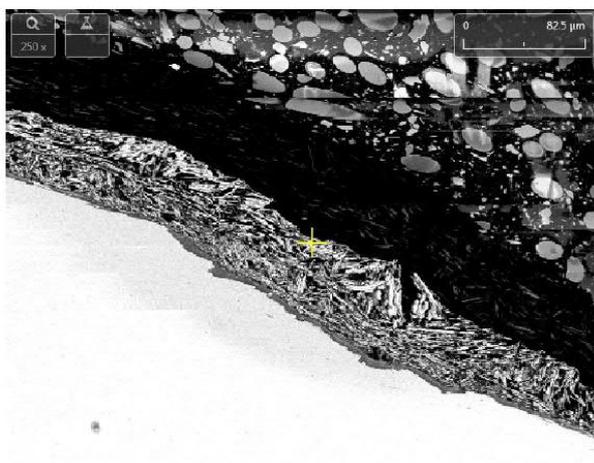


Figura 6. 51 Micrografía SEM y composición química de pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt KI-120 + VH340”)

Tabla 6. 11 Composición química de pintura rica en cinc 3 (“Delta protekt KI-120 + VH340”)

Zona	Al	Zn	Na	Br	Ti	O	Si	F	Mg	Fe	Ni
1	15.2	87.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	57.6	12.3	11.7	6.0	3.7	3.1	2.2	2.0	0.5	0.3

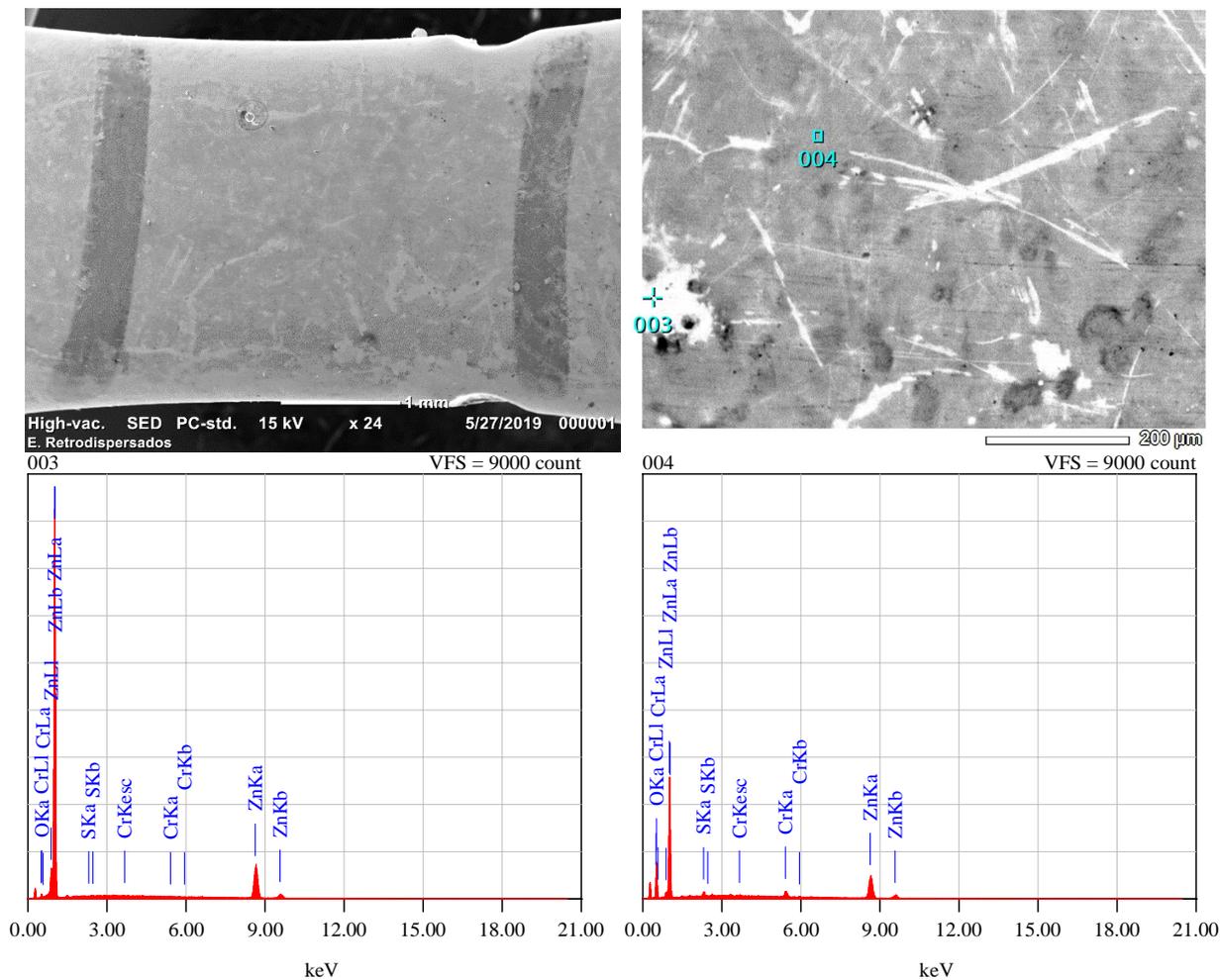


Figura 6. 52 Micrografías SEM y composición química de Zn electrodepositado (Termax)

Tabla 6. 12 Composición química de Zn electrodepositado (Termax)

Zona	O	S	Cr	Zn	Total
1	1.64	0.00	0.16	98.21	100.0
2	17.65	1.05	3.88	77.41	100.0

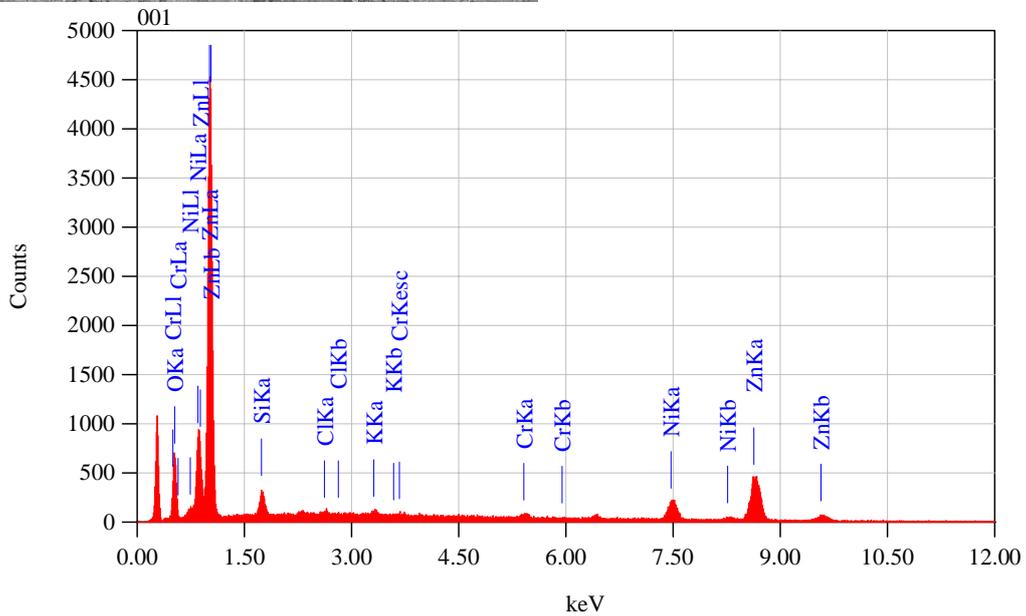
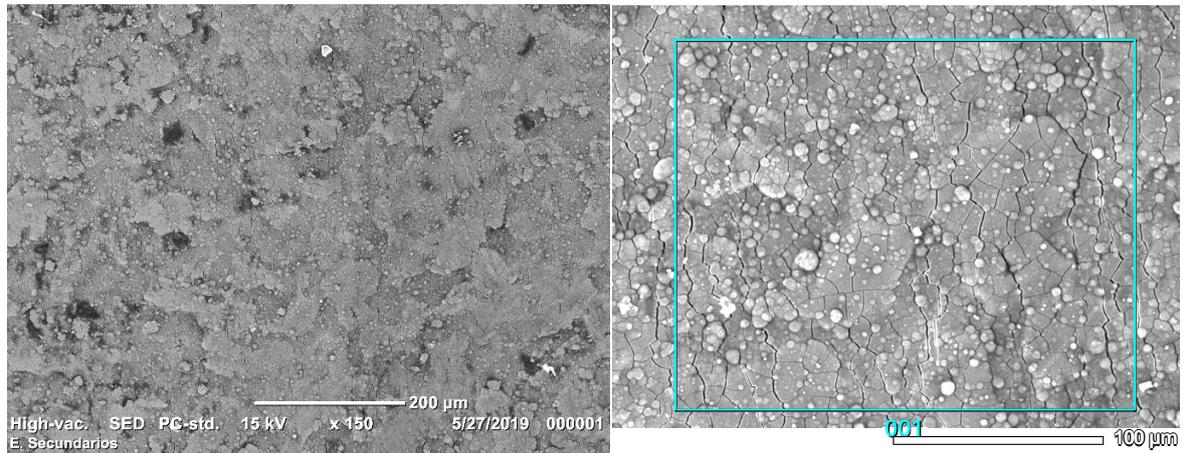


Figura 6. 53 Micrografías SEM y composición química de Zn-Ni

Tabla 6. 13 Composición química de Zn-Ni

ZAF Método sin standard, Análisis Cuantitativo					
Coeficiente de ajuste: 0.2176					
Elemento	(keV)	Masa%	Sigma	Átomo %	Masa Cation K
O	0.525	13.63	0.16	37.67	12.4435
Si	1.739	2.49	0.08	3.93	1.3394
Cl	2.621	0.36	0.04	0.44	0.3248
K	3.312	0.50	0.05	0.57	0.5246
Cr	5.411	1.26	0.08	1.07	1.3204
Ni	7.471	13.03	0.27	9.81	15.6072
Zn	8.630	68.73	0.90	46.50	68.4402
Total		100.0		100.0	

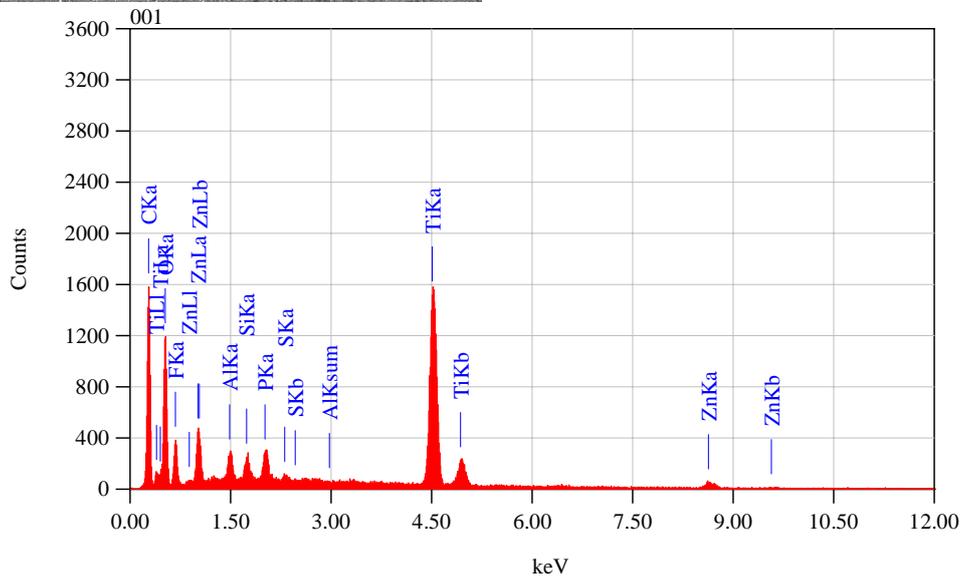
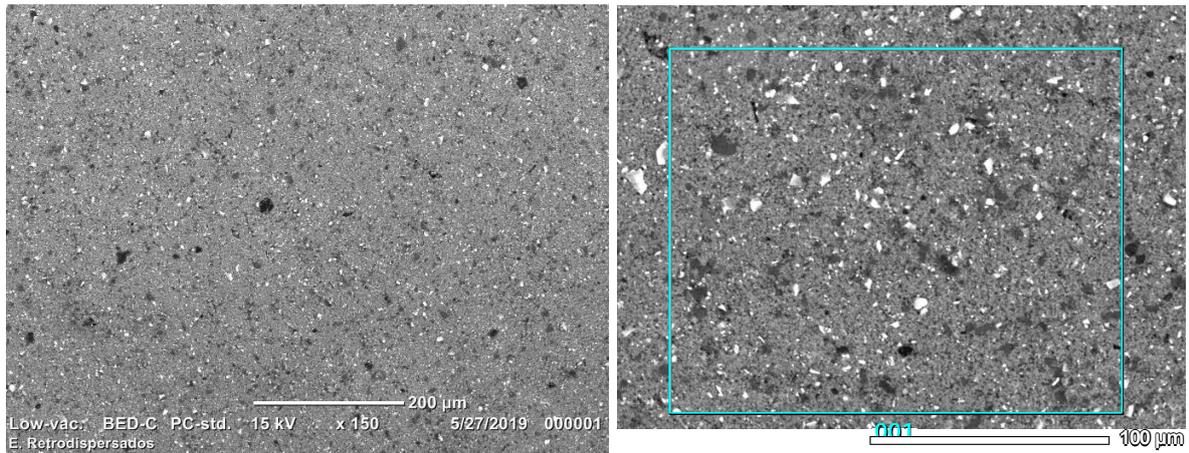


Figura 6. 54 Micrográficas SEM y composición química de pintura electroforética

Tabla 6. 14 Composición química de pintura electroforética

ZAF Método sin standard, Análisis Cuantitativo					
Coeficiente de ajuste: 0.0886					
Elemento	(keV)	Masa%	Sigma	Átomo %	Masa Cación K
C	0.277	29.86	0.13	43.76	18.1144
O	0.525	34.67	0.30	38.14	25.5204
F	0.677	8.49	0.17	7.86	8.2361
Al	1.486	1.00	0.03	0.65	1.2581
Si	1.739	0.69	0.03	0.43	1.0628
P	2.013	1.24	0.03	0.70	2.1642
S	2.307	0.22	0.02	0.12	0.4310
Ti	4.508	19.51	0.14	7.17	35.9584
Zn	8.630	4.31	0.20	1.16	7.2546
Total		100.0		100.0	

6.9. Resultados - Espesor

Se tomaron 2 muestras de cada uno de los recubrimientos, se realizó la preparación metalográfica previo a la realización del análisis de espesor mediante el uso de microscopio digital Keyence VHX, las mediciones fueron hechas por triplicado, los resultados se describen a continuación y se muestran en la Tabla 6.15.

1. La pintura rica en cinc 1 Figura 6.55 tiene un espesor total de 21.24 micrómetros μm (Muestra 1.11, Tabla 6.15) y 21.26 μm (Muestra 1.12, Tabla 6.15); con 17.4 μm en la capa base y 3.8 μm en la capa de sellador inorgánico.
2. El sistema de recubrimiento de la pintura enriquecida con cinc 2 Figura 6.56 presenta un espesor total de 36.81 μm y 36.49 μm (Muestras 2.10 y 2.11 de la Tabla 6.15); con un espesor de la capa base de 27 μm y 9.56 μm del sellador orgánico en promedio.
3. La pintura rica en cinc 3 presenta un espesor total de 16.57 μm - 17.42 μm , muestras 3.15 y 3.14 de la Tabla 6.15; la capa base mide 12 μm y el sellado inorgánico entre 4 μm y 5 μm .
 - Dentro de las pinturas enriquecidas con cinc la que tiene mejor desempeño de acuerdo con las pruebas de corrosión acelerada es la pintura 2, a pesar de que existe variación en el tipo de sellador, porque se aplicó un sellador de tipo orgánico y otro inorgánico; ese desempeño está directamente relacionado con el espesor total de la película, ambas capas son más gruesas en comparación con la pintura rica en cinc 1 y 3.
 - La pintura rica en cinc 3 muestra un desempeño más favorable en las pruebas de corrosión acelerada en comparación con la pintura 1, utilizando un espesor de sellador inorgánico similar y a pesar de tener menor espesor en la capa base. El uso de un sellador inorgánico con diferente composición química mejora la resistencia del sistema de recubrimiento, la presencia del titanio, bromo, etc., Tabla 6.11 mejora el desempeño.
4. El recubrimiento de cinc metálico tiene un espesor en un rango de 14.83 μm – 16.95 μm en promedio.
5. El espesor del recubrimiento metálico cinc-níquel fue medido en un rango de 8.52 μm – 9.02 μm promediando las mediciones.
 - El recubrimiento metálico de cinc-níquel muestra mejor desempeño de corrosión de acuerdo con los resultados de las pruebas de corrosión acelerada, comparado con el recubrimiento metálico de cinc solo, cabe resaltar que el espesor de la película es 50% más delgada aprox.; el uso de una aleación de cinc mejora considerablemente el desempeño de la película con menores espesores, lo que se traduce en menor tiempo de aplicación.
6. El recubrimiento metálico de cinc-níquel más sellador inorgánico Figura 6.57 tiene un espesor de 16.07 μm – 17.22 μm en promedio, muestras 4.13 y 4.14 Tabla 6.15; en este sistema de recubrimiento el espesor de ambas capas sería similar alrededor de los 8 μm .

7. El espesor total de la pintura electroforética, muestras 8.13 y 8.14 Tabla 6.15 se determinó en un rango de 25.74 μm - 26.99 μm , con una capa de fosfato de cinc de poco más de 5 μm , y la capa de "e-Coat" de 20-21 μm . En las muestras de la pintura electroforética no se observó corrosión del sustrato, en ambas pruebas corrosión cíclica y niebla salina únicamente fueron observados productos de corrosión de color blanco, lo que indica corrosión de la capa de fosfato de cinc.

Tabla 6. 15 Mediciones de espesor

Sistema de Recubrimiento	Muestra No.	Espesor (μm)				
			1	2	3	Prom
1. Pintura rica en cinc 1 ("Delta protekt Kl-120 + VH301.1 GZ")	1.11	Capa base	17.60	17.11	17.52	17.41
		Sellador	3.42	4.89	3.18	3.83
	1.12	Capa base	16.53	18.01	17.65	17.40
		Sellador	3.49	3.97	4.13	3.86
2. Pintura rica en cinc 2 ("Delta protekt Kl-120 + Delta seal HC light grey")	2.10	Capa base	26.89	27.62	27.06	27.19
		Sellador	10.27	9.78	8.80	9.62
	2.11	Capa base	26.15	27.77	27.03	26.98
		Sellador	9.04	10.33	9.16	9.51
3. Pintura rica en cinc 3 ("Delta protekt Kl-120 + VH340")	3.14	Capa base	10.03	13.69	12.15	11.96
		Sellador	3.91	3.67	8.80	5.46
	3.15	Capa base	12.98	13.61	10.19	12.26
		Sellador	4.83	3.82	4.27	4.31
4. Zn Electrodepositado (Termax)	13	Capa base	14.91	14.18	15.40	14.83
	14	Capa base	16.38	17.11	17.36	16.95
5. Zn-Ni aleación	7.5	Capa base	8.14	8.51	8.91	8.52
	7.6	Capa base	9.12	9.30	8.64	9.02
6. Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni + "Deltacoll 80 farblos")	4.13	Capa base	8.07	8.07	8.10	8.08
		Sellador	8.31	8.07	7.58	7.99
	4.14	Capa base	8.73	8.49	8.28	8.50
		Sellador	8.51	9.21	8.43	8.72
7. Pintura electroforética	8.13	Capa base	5.31	5.42	5.93	5.55
		e-Coat	21.14	19.18	20.26	20.19
	8.14	Capa base	5.89	4.95	5.16	5.33
		e-Coat	19.98	21.75	21.15	20.96

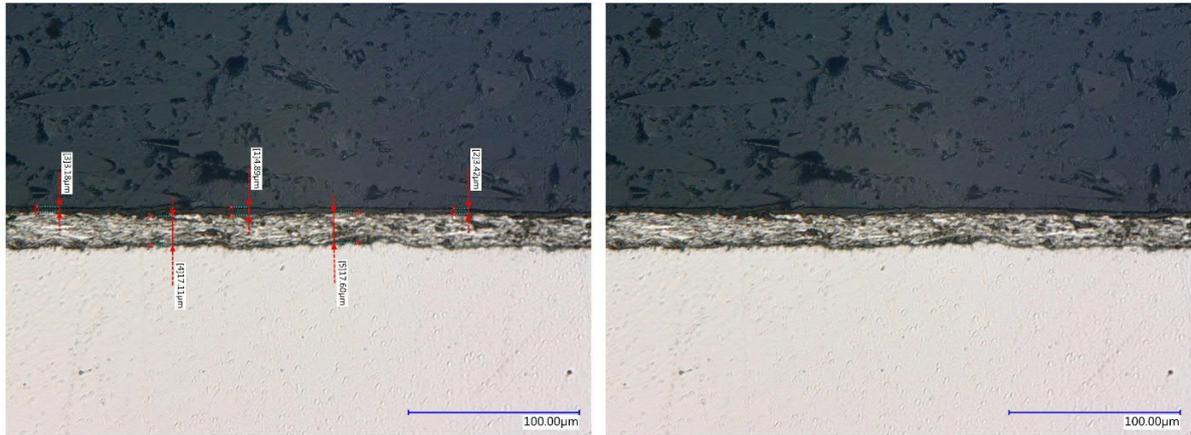


Figura 6. 55 Micrografías microscopio digital Keyence VHX pintura rica en cinc 1 (Delta protekt KI-120 + VH301.1 GZ)

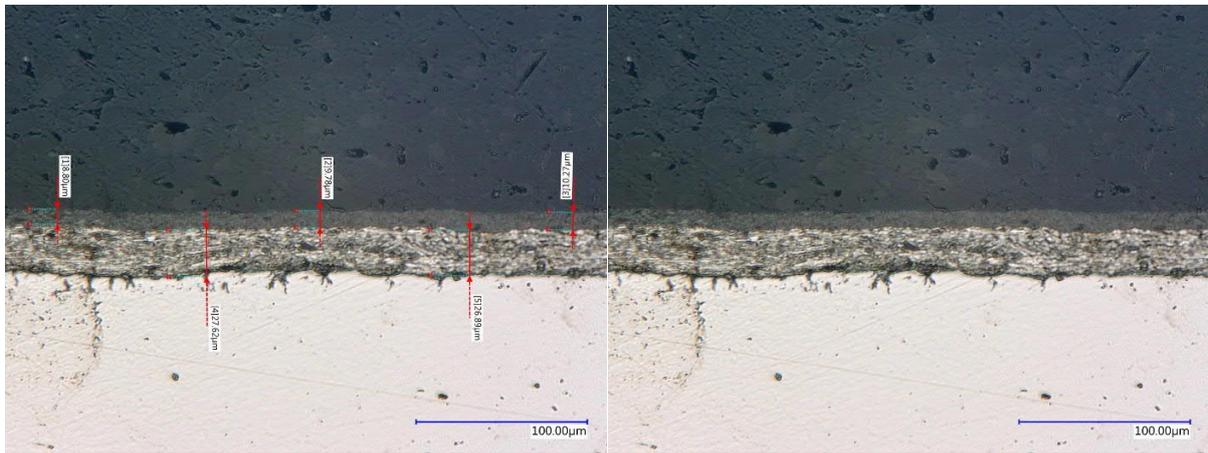


Figura 6. 56 Micrografías microscopio digital Keyence VHX pintura rica en cinc 2 (“Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey”)

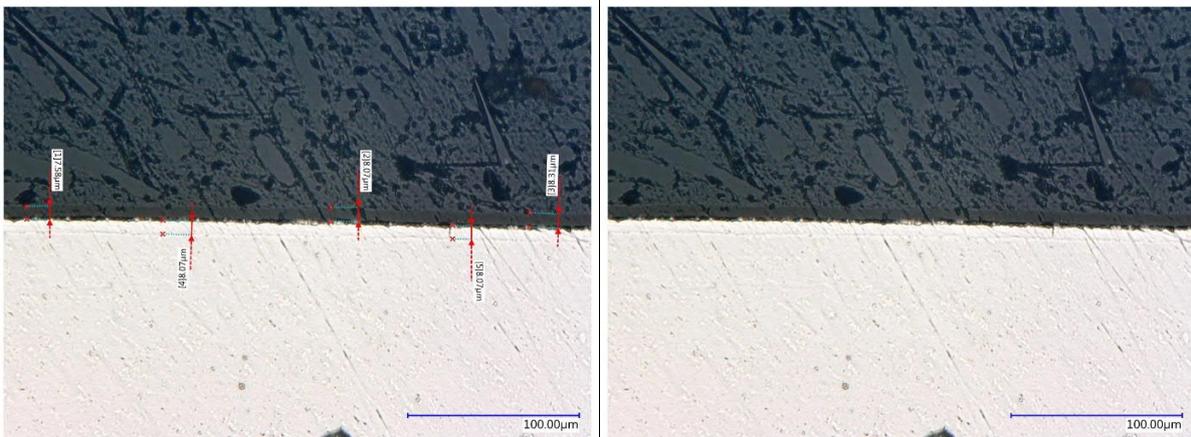


Figura 6. 57 Micrografías microscopio digital Keyence VHX Zn-Ni más sellador inorgánico (Zn-Ni + “Deltacoll 80 farblos”)

Capítulo 7

7. CONSIDERACIONES Y CONCLUSIONES

7.1. Consideraciones y Conclusiones

7.1.1. Métodos de Prueba

- El ensayo de niebla salina es una prueba de corrosión acelerada que produce un ataque corrosivo a las muestras recubiertas para evaluar comparativamente la calidad del recubrimiento, el proceso de aplicación, y la apariencia de los productos de corrosión. La evaluación se realiza después de un período de tiempo predeterminado.
- La prueba de corrosión cíclica pretende ser una forma más realista que las exposiciones tradicionales en estado estacionario, como lo es la prueba de niebla salina. Dado que la exposición atmosférica real generalmente incluye condiciones de humedad y periodos de secado, mediante el uso de pruebas de corrosión cíclica se pueden modelar pruebas de laboratorio aceleradas simulando estas condiciones cíclicas naturales. Por tanto, esta técnica de corrosión acelerada puede producir degradación del material y fallas representativas del tipo encontrado en ambientes corrosivos en exteriores, tales como corrosión uniforme.
- Las pruebas de corrosión cíclica son efectivas para evaluar una variedad de mecanismos de corrosión incluida la corrosión general, corrosión galvánica y corrosión en grietas o hendiduras.
- Las pruebas de corrosión acelerada son métodos de fácil evaluación (Pérdida de masa o espesor) pero son ensayos largos, costosos y no proporcionan información de la cinética de corrosión.
- Por su parte; las técnicas electroquímicas sirven para predecir la vida útil de los recubrimientos utilizados para la protección contra la corrosión en periodos de tiempo más cortos. Las mediciones obtenidas mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia (EIS), en un amplio rango de frecuencias, permiten examinar los diferentes procesos que determinan el comportamiento de los recubrimientos evaluados; así como los mecanismos de protección anticorrosiva.
- La técnica de Espectroscopia de Impedancia es una herramienta poderosa para obtener parámetros específicos del sistema para evaluar la duración inicial de su comportamiento capacitivo y el deterioro de las propiedades de los recubrimientos de barrera.

- La técnica de EIS se ha utilizado durante mucho tiempo para evaluar la capacidad de los recubrimientos. Los espectros de impedancia típicos (Diagramas de Nyquist, gráficos de impedancia de Bode modulo y Bode ángulo de fase) se utilizan para caracterizar los parámetros de impedancia y el significado físico de esos parámetros para determinar el mecanismo de corrosión de los aceros recubiertos. Sin embargo, la principal limitación de este método es su falta de suficiencia ya que los valores de impedancia medidos corresponden a la respuesta electroquímica de todo el electrodo y no refleja el comportamiento promedio del electrodo macroscópico que tiene agujeros/defectos. Por lo tanto, es muy difícil extraer información cuantitativa completa sobre las etapas iniciales de corrosión y degradación de los recubrimientos.
- Todas las técnicas revisadas y aplicadas en el presente estudio tienen ventajas y desventajas, para poder determinar cuál de los recubrimientos evaluados cubre mejor los requerimientos de la industria automotriz para los sujetadores de las líneas de enfriamiento de aceite de motor y transmisión, se utilizaron los datos obtenidos con cada técnica de forma complementaria.

7.1.2. Sistemas de Recubrimientos Evaluados

- Los resultados de las pruebas de corrosión acelerada muestran que los sistemas de recubrimiento que tienen el mejor desempeño de corrosión son la pintura rica en cinc 2 más sellador orgánico ("Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey"), el recubrimiento de cinc metálico más sellador inorgánico ("Zn-Ni Aleación + Deltacoll 80 farblos"), y la pintura electroforética, por su alto desempeño como barreras. Esto es, son películas que aíslan (Barrera) las regiones anódicas y catódicas, e impiden la difusión de oxígeno o de vapor de agua que inicia el proceso de corrosión.
- En los sujetadores con el aislante de hule se presentó el mecanismo de corrosión en huecos o hendiduras, el hule que es utilizado para aislar la vibración y reducir su transmisión a un componente o estructura de soporte, provoca la acumulación de solución salina y modifica el medio ambiente de manera localizada, creando el ambiente ideal para la corrosión por "Crevice".
- La hipótesis inicial fue comprobada, el recubrimiento de cinc puro presentó un desempeño de corrosión mucho menor comparado con la aleación de cinc níquel; de hecho, fue la película que presentó mayor porcentaje de corrosión del sustrato y por ende la mayor pérdida de espesor y masa. En general, fue el recubrimiento con la menor resistencia de corrosión de todos los sistemas evaluados.

La posición favorable en la serie electromotriz que es más baja que el hierro pero no demasiado, la rápida cinética de disolución/depositación, el gran sobrepotencial para la evolución de hidrógeno, y la formación de una película porosa y tenaz producto de corrosión, permite que el cinc actúe como ánodo de sacrificio cuando se acopla galvánicamente con el acero. Pero, la adición de elementos de aleación como el níquel que es un metal más noble que

el cinc hace posible mantener la protección de sacrificio del recubrimiento de cinc sobre el acero, pero a un potencial diferente que está más cerca del acero. La aleación se corroe más lentamente que el cinc solo, proporcionando una mejor protección contra la corrosión.

- La composición química de las pinturas ricas en cinc 1, 2 y 3 reveló que están compuestas por hojuelas de cinc y aluminio. La hojuela de cinc brinda protección galvánica, mientras que la hojuela de aluminio incrementa la conductividad que es un requerimiento durante la protección galvánica), además de proporcionar una apariencia brillante al recubrimiento. En las pruebas de corrosión acelerada estos tres sistemas de recubrimiento presentaron corrosión en los bordes y en zonas con dobleces, característico de los recubrimientos de hojuela.
- Una aproximación tomada de datos experimentales de la prueba de potencial E vs t , estima que para proteger el sustrato se debe mantener el potencial de corrosión más negativo que $-0.65V$, que es el potencial de corrosión del acero; por encima de ese potencial el recubrimiento se comporta simplemente como una barrera. Tomando esta premisa y con base en los resultados de los ensayos electroquímicos, la pintura rica en cinc 2 más sellador orgánico “Delta protekt KI-120 + Delta seal HC light grey” y la pintura electroforética, con un valores de potencial de $-0.35V$ a $-0.50V$ y $-0.10V$ a $1.0V$ respectivamente, se concluye que ambos sistemas de recubrimiento tienen un comportamiento de barrera.
- Por su parte; la pintura rica en cinc 2 sin sellador con un $E= -1.17V - -1.19V$, la aleación metálica de cinc-níquel con $E= -0.90V - -1.00V$, y cinc-níquel más sellador inorgánico con $E= -0.65V - -0.75V$, los valores de potencial indican un comportamiento de protección catódica, estos sistemas de recubrimiento actúan como películas de sacrificio.
- La pintura electroforética o “e-Coat” tiene buenas propiedades de barrera sin embargo, los iones cinc que provienen de la capa de fosfato de cinc pueden formar productos de corrosión blanquecinos de óxido de cinc sin daño del sustrato, evidencian que la película permite el paso de humedad.
- Para incrementar la durabilidad de los sujetadores de las líneas de enfriamiento de motor y transmisión, y cumplir los requerimientos de corrosión acelerada solicitados por la industria automotriz en este caso “General Motors”, es recomendable utilizar sistemas de recubrimientos de varias capas, así como aleaciones metálicas como el cinc-níquel pero con la aplicación de un sellador.



Un Ingeniero de Corrosión necesita una amplia experiencia. Cuando se trata de recubrimientos el conocimiento de la química es útil; cuando se trata de protección catódica, el conocimiento de ingeniería eléctrica es útil. La selección de materiales y la corrosión a alta temperatura es mejor dejarla en manos de los metalúrgicos. La corrosión de influencia microbiana ciertamente es un proceso biológico. Todos los ingenieros de corrosión tienen que lidiar con los costos y riesgos del ciclo de vida del material.

Por tanto la corrosión es multidisciplinaria, por lo que un ingeniero de corrosión necesita conocer materiales, ingeniería química, ingeniería mecánica, algo de química, un poco de electricidad y electrónica; por lo que no es fácil convertirse en un ingeniero de corrosión en su totalidad.

- Roberge Pierre R., Ph.D., P.Eng -