



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ÁCIDO BÓRICO COMO CATALIZADOR EN EL
PROCESO DE CERIATADO EN
ALUMINIO 1200**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

ULISES NAVA HURTADO



MÉXICO, D.F.

2009



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: Profesor: CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

VOCAL: Profesor: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SECRETARIO: Profesor: SERGIO LÓPEZ LEÓN

1^{er}. SUPLENTE: Profesor: JOSE HERNÁNDEZ ESPINOZA

2° SUPLENTE: Profesor: BALBINA OJEDA RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**LAB. DE CORROSIÓN 211 FACULTAD DE QUÍMICA,
CONJUNTO D, U.N.A.M**

**ASESOR DEL TEMA
DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ**

(NOMBRE Y FIRMA)

**SUPERVISOR TÉCNICO
M. I. KARINA CRUZ HERNANDEZ.**

(NOMBRE Y FIRMA)

**SUSTENTANTE
ULISES NAVA HURTADO**

(NOMBRE Y FIRMA)

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por haberme infundido el interés por la corrosión y también por tenerme paciencia durante el periodo que duro la elaboración del presente trabajo.

A la M.I. Karina Cruz Hernández, por haberme apoyado con la elaboración del presente trabajo y por su paciencia durante la revisión del mismo.

Al M.I. Carlos Rodríguez Rivera y Sergio López León, por haber sido pacientes y amables con la revisión del presente trabajo realizando las debidas correcciones.

A la M. I Balbina Ojeda Ramírez, por todas esas platicas que tuvimos en los últimos semestres alentándome a seguir hasta el final con esto que ya había comenzado.

A PAPIIT, por haberme apoyado económicamente con la beca de etapa 20 con clave IN105809 – 2, que llevo por nombre el proyecto EVALUACIÓN DE ÓXIDOS COMO PROTECCIÓN ANTICORROSIVA.

DEDICATORIAS.

A mis padres:

A esos viejos que amo tanto y que posiblemente son, gruñones,
insensibles o mandones...
¡Qué tantos defectos llegué a verles en mi juventud!

Aquellas tantas, miles, millones de veces con sus clásicas frases:
Mi padre, "NO eches en saco roto lo que te digo porque
aunque es pequeño e insignificante siempre será tuyo";
hoy te digo me siento un gran hombre, a lo mejor no tanto como TÚ
pero lo que soy es por el hecho de tener tus bases.

Mi madre, "No te preocupes veraz que todo sale bien";
que aunque pequeña e insignificante
con el hecho de reposarme en tu hombro
me hacías el hombre más fuerte
porque estabas en esos momentos para mi.

Si en los primeros momentos en que estuvieron aconsejándome
yo no les hubiera puesto completa atención,
no hubiera aprendido todos sus consejos
por los que hoy soy lo que soy.
Por eso les digo directamente a ustedes mis Padres...

¡FELICIDADES!
Hoy ustedes son los que se han graduado
de la Universidad.

A mis Hermanos, por haberme impulsado a seguir adelante en la carrera.

A mis amigos de siempre Oscar y Alberto, por haberme dado aquel enorme
consejo para no haber flaqueado con la carrera.

A mis amigos de carrera, Andrez, Benjamín, Gerardo, Eduardo, Jesica,
Rubí, Paola y Elvia por su enorme amistad y porque en los momentos difíciles
me supieron dar buenos consejos.

A mi novia, pese a no haber estado durante toda la carrera a mi lado, en el
ultimo año me apoyo y supo ser comprensiva en todos los aspectos.



RESUMEN	1
OBJETIVO(S)	4
INTRODUCCIÓN	6
CAPÍTULO I ANTECEDENTES TEÓRICOS	9
1.1. ¿Qué es la Corrosión?	10
1.2. Causas y efectos de la Corrosión	11
1.3. Influencia del pH	13
1.4. Mecanismos de la corrosión	14
1.4.1 Corrosión Electroquímica	15
1.5. Tipos básicos de la Corrosión	15
1.6. Corrosión en el Aluminio (Al)	17
1.6.1 Corrosión por picadura (Pitting)	17
1.6.2 Corrosión por erosión	20
1.6.3 Corrosión filiforme	21
1.6.4 Corrosión por exfoliación	23
1.7. Protección contra la corrosión	23
1.8. Recubrimientos	25
1.8.1 Anodizado	26
1.8.2 Recubrimientos metálicos	26
1.8.3 Recubrimientos no metálicos	27
1.8.3.1 Recubrimientos Orgánicos	27
1.8.3.2 Recubrimientos Inorgánicos	29
1.9. Tratamientos de Conversión	29
1.9.1 Fosfatado	30
1.9.2 Pavonado	30
1.9.3 Cromatizado	31



1.9.4 Ceriado	31
1.10. Técnicas electroquímicas	32
1.10.1 Resistencia a la Polarización (R_p)	32
1.10.2 Curvas de Polarización	34
1.10.3 Polarización Cíclica	36
1.10.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	38
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
2.1 Caracterización del material	43
2.2 Preparación y montaje de las placas de aluminio (Al – 1200)	43
2.3 Realización de las pruebas electroquímicas	45
2.3.1 Resistencia a la Polarización	46
2.3.2 Potencial contra tiempo	47
2.3.3 Curvas Cíclicas	47
2.3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	47
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1 Potencial contra tiempo	50
3.2 Resistencia a la Polarización	51
3.3 Curvas Cíclicas	52
3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	58
CONCLUSIONES	62
BIBLIOGRAFÍA	64



RESUMEN



La vida útil del aluminio (Al) en la industria de los metales se acorta a menudo como un resultado de la corrosión. En los últimos años se han tenido grandes adelantos en su detección y remedios los cuales han sido aplicados para controlar el deterioro en dicho metal.

Los remedios encontrados para la detención de la corrosión del aluminio (Al) en algunos casos pueden llegar a ser de naturaleza tóxica, tales como los compuestos basados en cromo hexavalente, pinturas, procesos de sellado en el caso del anodizado y tratamientos de conversión superficial para la mayoría de las aleaciones de aluminio de uso comercial.

Para poder abordar las posibles causas sobre el efecto de la corrosión se necesita saber donde empezar, tener un conocimiento básico del tema, ver cómo se produce y con esto impedir su severidad. Las herramientas necesarias son: técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, la forma de interpretar y aplicar la información del problema corrosivo, así como saber dónde obtener ayuda.

El presente trabajo pretende determinar la influencia sobre la velocidad de corrosión que tiene el aluminio (Al - 1200) con el tratamiento de conversión química de cloruro de cerio (CeCl_3), el cual es utilizado para crear una capa rugosa en el metal con el propósito de aumentar la adherencia del recubrimiento deseado; se utilizó ácido bórico (H_3BO_3) como acelerador, con el propósito de obtener mejores eficiencias sin tener que recurrir al desperdicio de sales de cerio a grandes proporciones, así como obtener mejores tiempos de depósito con el fin de obtener la mejor concentración del acelerador.

Para realizar el tratamiento de conversión química se preparo una solución con 0.1g/L de cloruro de cerio (CeCl_3) y cloruro de sodio (NaCl) 0.1 molar como electrolito soporte (con el fin de favorecer la precipitación de cerio sobre la superficie del aluminio), agregando las distintas cantidades de del acelerador de ácido bórico (H_3BO_3), llevándose a una temperatura de $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, después de dicho proceso se sumergió la placa de aluminio (Al - 1200) durante 10 minutos



para que dicho tratamiento surgiera efecto sobre la superficie.

Al finalizar el tratamiento de conversión química, la placa de aluminio (Al - 1200) se sometió a la inmersión en una solución de cloruro de sodio (NaCl) 3.5%/wt deaireada previamente por un periodo de 10 minutos.

A la placa inmersa en el electrolito se le realizaron pruebas de corrosión por técnicas electroquímicas tales como:

- Pruebas de Potencial a Circuito Abierto (PCA).
- Polarización Cíclica (PC).
- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Al término de todas las pruebas en el aluminio (Al – 1200) con el tratamiento de conversión química se hizo la comparación con el metal desnudo.

Con los resultados del presente trabajo se espera encontrar cómo se modifican algunos criterios de protección corrosiva en el aluminio (Al -1200) utilizando el tratamiento de conversión química propuesto cloruro de cerio (CeCl_3) mediante el uso de las distintas concentraciones de acelerador.





-
- Determinar cual es la óptima concentración de acelerador ácido bórico (H_3BO_3) para el tratamiento de conversión química de Cloruro de Cerio ($CeCl_3$).
 - Determinar mediante el uso de la técnica electroquímica de Resistencia a la polarización (R_p), si el tratamiento de conversión química de cloruro de cerio ($CeCl_3$) con acelerador ácido bórico (H_3BO_3) sobre el aluminio (Al -1200) es idóneo.





Cuando el aluminio se expone al aire, se forma una superficie de óxido que protege el metal en muchos ambientes. Desafortunadamente, el óxido natural no es uniforme y puede ocurrir algún tipo de corrosión por lo que en la mayoría de los casos suele ser de tipo localizada, para evitar en muchas ocasiones este tipo de corrosión es necesario hacer uso de recubrimientos.

Una de las formas de mejorar la resistencia a la corrosión del aluminio antes de aplicar el recubrimiento, es tratar la superficie químicamente para hacerla más pasiva. El pre-tratamiento o tratamiento de conversión química produce una reacción en la superficie, convirtiendo el óxido en una película relativamente inerte que proporciona una buena adhesión para recubrimientos como la pintura y mejorar la resistencia contra la corrosión. Esta película puede ser amorfa o cristalina, dependiendo del pre-tratamiento utilizado.

Los procesos convencionales de tratamientos de conversión química para tratar al aluminio han sido normalmente por inmersiones en cromato (cromatizados), fosfato (fosfatado), etc.

El cromatizado en el aluminio (Al) consiste en la obtención de capas por formación de cromatos sobre las superficies metálicas mediante un proceso químico que disuelve parte del metal y transforma el cromo hexavalente en trivalente.

El proceso de fosfatado procede de mediados de los años 40 y es la opción predominante en el pre-tratamiento del aluminio. Cuando la solución entra en contacto con la superficie metálica actúa inicialmente como un desoxidante para posteriormente proveer una capa de cristales de fosfato metálico insolubles, los cuales se adhieren al metal base continuando con el proceso de limpieza.

Los análisis actuales efectuados en soluciones fosfatadas reportan que estas contienen uno o más de los fosfatos de hierro, manganeso o zinc en ácido fosfórico diluido. Estas pueden contener los fosfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y una variedad de aceleradores.



En la actualidad se han realizado investigaciones sobre tratamientos de conversión química utilizando tierras raras, las más utilizadas han sido sales de cerio, nitratos y cloruros (CeCl_3), por lo que su uso ha sido orientado de una manera particular como inhibidor catódico no como un tratamiento de conversión química, por éste motivo es necesario buscar las condiciones óptimas en las concentraciones de sales de cerio para dar un mejor tratamiento a aleaciones de aluminio (Al) y que éstas sean lo suficientemente aceptables para los usos que requiera el metal durante su tiempo de vida útil.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES TEÓRICOS



1.1 ¿Qué es la Corrosión?

“Se entiende por corrosión a la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas”. La característica fundamental de éste fenómeno es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas.

Una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones las cuales son las catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

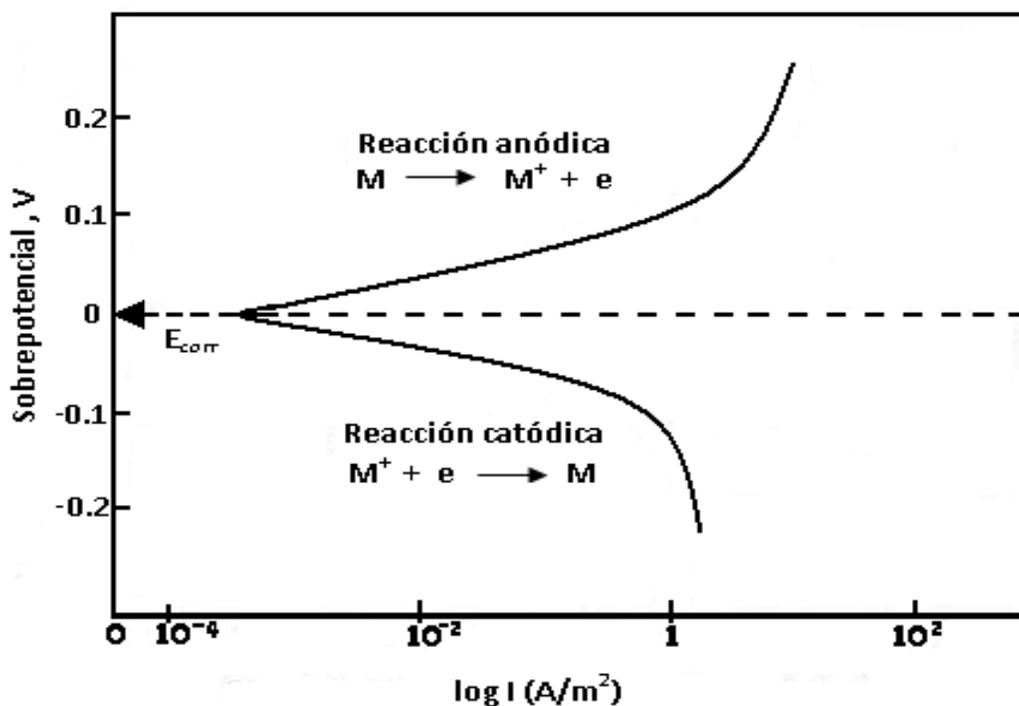
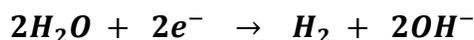
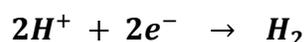


Fig. 1.1 Diagrama de Evans – Tafel representando las reacciones anódicas y catódicas



La velocidad a la que un material se corroe puede ser lenta o rápida, esto depende del medio dónde se encuentre, a medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie (óxido), que va formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal.

Este mecanismo que es analizado desde un punto de vista electroquímico termodinámico, indica que el metal tiende a retornar al estado primitivo o de mínima energía, siendo el fenómeno de corrosión el causante de grandes perjuicios económicos.

La intensidad con que un material se pueda corroer dependerá de varios factores tales como el contenido de humedad, la composición química, pH del suelo, etc. En la práctica suele utilizarse comúnmente el valor de la resistividad eléctrica del medio como índice de su agresividad; por ejemplo un terreno muy agresivo, o el agua de mar, caracterizado por presencia de iones tales como cloruros (Cl^-) donde se presentarán resistividades bajas, por la alta facilidad de transportación iónica.^[1]

1.2 Causas y efectos de la Corrosión

Hay muchos factores que son causantes de la corrosión entre los cuales se pueden encontrar, el ambiente al que esté expuesto el material, el agua de mar que puede conllevar a una serie de productos químicos más o menos agresivos que unidos al cambio de temperatura y al ataque de determinados materiales los corroe superficial o estructuralmente, los materiales inorgánicos que son más corrosivos que los orgánicos; al final de todo esto se encuentra ante una corrosión de tipo químico que se debe combatir mediante la debida protección.

En piezas expuestas a trabajos bruscos que provocan la fatiga de éstas debido a roces, abrasión ó movimientos se va reduciendo ocasionalmente la capa protectora de las mismas hasta el punto que llegue a su completo deterioro,



dónde a esto se le conoce también como corrosión mecánica.^[2]

Una alta temperatura en presencia de humedad y oxígeno en la atmósfera es la razón por la que la corrosión se da con una mayor facilidad, provocando que la humedad se condense y actúe como un electrolito para formar una celda galvánica.^[3]

Es posible que entre todos los problemas que son causantes de la corrosión uno de los más peligrosos sea el que ocurre en las plantas industriales, como las que generan energía eléctrica o las de procesos químicos. La inhabilitación total de estas plantas podría llegar a ocurrir debido a la corrosión y esto tendría repercusiones a consecuencias indirectas que conllevarían a graves efectos económicos. Algunas de ellas se presentan a continuación:

- Reemplazo de equipo corroído.
- Sobrediseño para controlar la corrosión.
- Mantenimiento preventivo, como el pintado.
- Paro de equipo debido a las fallas por corrosión.
- Contaminación de un producto.
- Pérdida de eficiencia cuando el sobrediseño y los productos de corrosión disminuyen la rapidez de transferencia de calor en intercambiadores de calor.
- Pérdida del valor del producto, como el de un contenedor que tiene sus partes corroídas, etc.

Siguiendo con las consecuencias indirectas, también estas pueden tener efectos sociales:

- Seguridad (por ejemplo, alguna falla repentina puede causar fuego, explosión, fuga de productos tóxicos y colapso de construcciones).
- Salud (por ejemplo, contaminación debido a la fuga de productos del equipo, tubería oxidada o debido a los mismos productos de corrosión).
- Agotamiento de fuentes naturales, incluidos metales y combustibles usados para manufacturarlos.



- En la apariencia, pues el material corroído no muestra buenas condiciones a simple vista.

Por supuesto, todos los efectos sociales también tienen que ver con la economía. Es por eso que hay muchas razones para buscar alternativas para controlar la corrosión. ^[4]

1.3 Influencia del pH.

El pH, definido originalmente por el Bioquímico Danés Soren Peter Lauritz Sorensen en 1909 dedujo que éste es una medida de la concentración de iones hidrogenados. El término pH fue derivado de la manera de la cual se calcula la concentración de iones de hidrógeno, es decir a partir del logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno (H^+):

$$pH = -\log_{10} (a_{H^+})$$

dónde el logaritmo base -10 y un a_{H^+} es la actividad (relacionada con la concentración) de iones hidrogenados.

La escala del pH se extiende a partir de 0 a 14. Un pH de 7 se considera neutro, las sustancias con el pH menor que 7 son ácidos y las sustancias con pH mayores de 7 se consideran ser básicas.

Las aguas ácidas bajas de pH aceleran claramente la corrosión proporcionando una fuente abundante de iones hidrogenados. Aunque incluso el agua absolutamente pura contenga algunos iones hidrogenados libres, el dióxido de carbono libre en el agua puede multiplicar la concentración de iones hidrógeno muchas veces. ^[5]

Los metales como el aluminio (Al) y el zinc (Zn) se disuelven rápidamente en soluciones ácidas o básicas, por lo que la tendencia que tienen los metales a corroerse es mediante el desplazamiento de iones de hidrógeno de solución que se indica de modo general por su posición en la serie electromotriz. Por lo que los



metales que están por encima del hidrógeno, desplazan al hidrógeno con mayor facilidad que los que se encuentran debajo del mismo.

Una disminución en la concentración del ión hidrógeno tiende a hacer ascender el hidrógeno en reacciones con los metales, mientras que si se aumenta el ión metálico tiende a desplazar a los metales hacia abajo en relación al hidrógeno.

Cuando el aluminio (Al) se expone al aire se forma una capa de óxido dando como resultado el Al_2O_3 , esta capa protege al metal del medio (del oxígeno, de la humedad y del agua); pero si el aluminio está en contacto con un medio muy ácido o muy básico la capa de óxido se puede disolver dando lugar a la corrosión provocando que la velocidad de disolución de esta capa sea alta en medios muy ácidos por ejemplo los hidrácidos y el ácido sulfúrico o en medios muy alcalinos como la sosa cáustica.^[6]

1.4 Mecanismos de la Corrosión.

Es importante distinguir dos tipos de mecanismos en la corrosión: la corrosión seca y corrosión húmeda.

- i. *La corrosión seca* de forma general se da cuando el ataque se produce por reacción química, sin intervención de corriente eléctrica.
- ii. *La corrosión húmeda* es de naturaleza electroquímica y está se caracteriza por la aparición de una corriente eléctrica dentro del medio corrosivo. A grandes rasgos la corrosión húmeda se produce cuando un material se disuelve en un medio líquido corrosivo hasta que dicho material se consume o el líquido se sature.



1.4.1 Corrosión Electroquímica.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, es imprescindible la existencia de éstos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que esté tipo de corrosión pueda tener lugar.

La corrosión más frecuente a temperatura ambiente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito puede llegar a ser en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá ser del 70%. [7]

- *Ánodo*. Es el electrodo por dónde pasa la corriente positiva hacia el electrolito.
- *Cátodo*. Es el electrodo en el cual entra la corriente negativa proveniente del electrolito.
- *Electrólito*. Es cualquier sustancia que contiene iones libres, los que se comportan como un medio conductor eléctrico.

Se puede definir la corrosión electroquímica como “*el paso de electrones e iones de una fase a otra que es más inestable constituyendo un fenómeno electroquímico*”, dicho de otro modo la corrosión electroquímica se establece cuando en una superficie metálica ocurre una diferencia de potencial en zonas muy próximas entre sí en dónde se establece una migración electrónica desde aquella en que se verifica el potencial de oxidación más elevado (área anódica) hacia aquella donde se verifica el potencial de oxidación más bajo (área catódica).

1.5 Tipos básicos de la Corrosión.

Para poder identificar cual es el tipo de corrosión que se ésta presentando, es necesario observar la apariencia del metal corroído, y esto se estudia a través de los mecanismos de corrosión (capítulo 1.4).



Se pueden distinguir entre dos tipos básicos de corrosión: la corrosión generalizada o uniforme y la corrosión localizada.

- *La corrosión generalizada* afecta más o menos por igual a todos los puntos de la pieza concentrándose en puntos concretos, éste tipo de corrosión permite un mayor seguimiento y una mejor previsión.
- *La corrosión localizada* supone pérdidas pequeñas de material, pero sus consecuencias son peores ya que la corrosión localizada es menos previsible y su evolución es mucho menos regular.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico, la cantidad mínima de metal disuelto puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible. Los diferentes tipos de corrosión se presentan figura 1.2. ^[8]

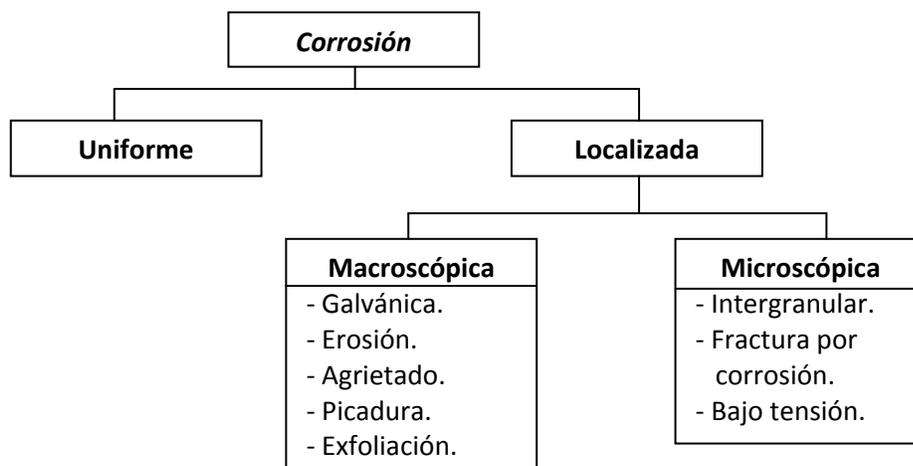


Fig. 1.2 Formas de la Corrosión.

El capítulo 1.6 estará enfocado a los tipos de corrosión más comunes en la corrosión del aluminio (Al) por lo que no se mencionaran todas las formas de corrosión conocidas.



1.6 Corrosión en el Aluminio (Al).

El aluminio (Al) es un metal interesante desde el punto de vista de sus propiedades de resistencia a la corrosión. En aire forma una película de alúmina que lo protege de una oxidación mayor formándose de manera muy rápida, esto es un ejemplo de la importancia que tiene la cinética de reacción en la evaluación del comportamiento de un metal, puesto que el aluminio tiene gran tendencia termodinámica a corroerse.^[9]

La existencia de ésta capa pasiva se sujeta a limitaciones que en presencia de ciertos atacantes se agujera dando lugar a la corrosión localizada. Este tipo de corrosión es mucho más perjudicial que la corrosión generalizada debido a que su naturaleza no uniforme impide hacer previsiones en cuanto al tiempo de vida de la pieza.

La corrosión por picadura representa la forma más común de corrosión del aluminio, particularmente en soluciones que contienen cloruros.

El aluminio se corroe con mayor rapidez en medios ácidos que en medios neutros. La velocidad de corrosión en medios ácidos depende de la naturaleza del anión.

El aluminio como aleación puede estar sujeto a distintos tipos de corrosión, dónde los más comunes son: corrosión por picadura, corrosión por erosión, corrosión por exfoliación, corrosión filiforme y formas complejas de corrosión de conductos enterrados que aunque tienen buen comportamiento en agua pura, no sucede lo mismo en ambientes salinos.^[10]

1.6.1 Corrosión por picadura (Pitting).

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión altamente localizada que se observa en superficies con poca o ninguna corrosión general, visto de otra manera este tipo de corrosión es la disolución localizada y acelerada de un metal, dando como resultado la ruptura de la película de óxido.



La respuesta electroquímica de un metal a un potencial aplicado se representa en la figura 1.3 (curva de polarización), dónde se detallan las posiciones relativas del potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picadura (E_{pic}) y el potencial de pasivación (E_{prot}).

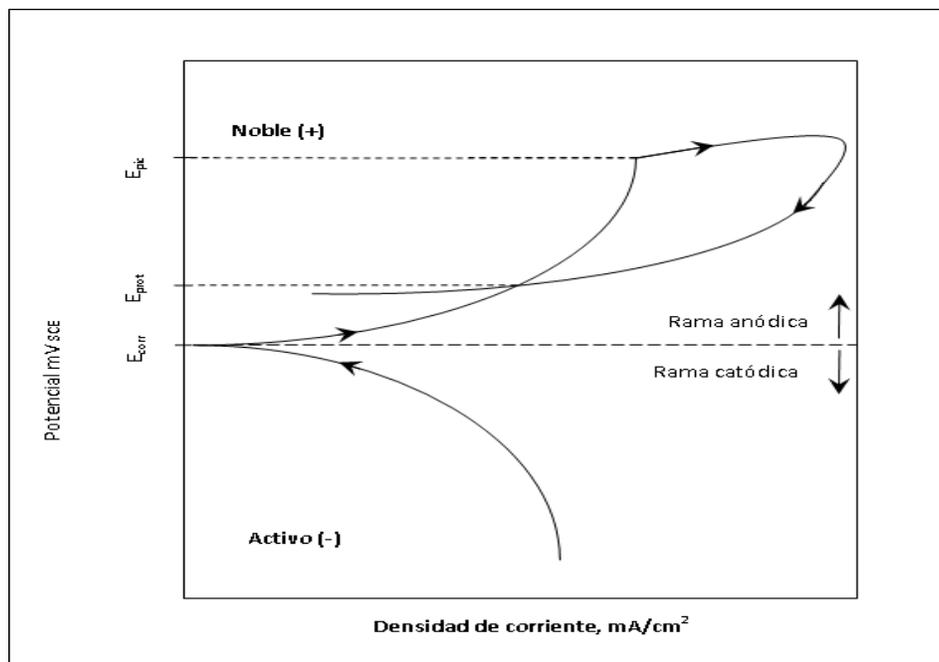


Fig. 1.3 Curva de Polarización

Las picaduras ocurren como un proceso de disolución local anódica dónde la pérdida de metal es mayor por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo grande, suelen ser de pequeño diámetro (décimas de milímetro).

Una vez producida la picadura e iniciado su avance es difícil detener la continuidad de esta ya que la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la picadura, el mantenimiento de un ambiente ácido en el interior de la picadura y por la deposición de los productos insolubles de corrosión sobre ella.



En la figura 1.4 se observa como se produce o inicia la picadura en una superficie metálica, se da cuando el oxígeno que abunda en el líquido entra en contacto con la superficie del metal y éste se convierte en un cátodo, en la parte inferior el bajo nivel de oxígeno convierte esa zona en un ánodo y cuando inicia la picadura se formará un circuito completo donde el metal será ionizado para liberar un electrón y formar el ión metálico, éste electrón se desplazará a la parte superior para reaccionar con el oxígeno (O_2) y el agua (H_2O) formando los iones hidróxido (OH^-) debido a que en el metal se está originando oxidación de manera localizada dando origen a la picadura.

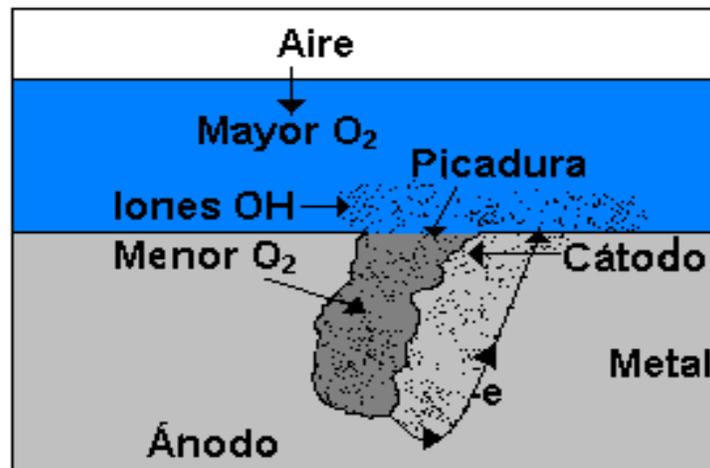


Fig. 1.4 Imagen de Corrosión por Picadura. ^[7]

Condiciones para que ocurra.

- Se debe dar la formación de la capa pasiva en el metal.
- Migración de iones agresivos (Cl^-).
- Condiciones hidrodinámicas (estables)
- El ión agresivo debe de formar un ácido fuerte para neutralizar al ión metálico en presencia del agua.
- Las picaduras avanzan en el sentido de la gravedad y conforme estas avanzan se da una acumulación de iones M^+ .



Formas de prevención.

- Que se forme una película de óxido gruesa.
- Selección adecuada del material para el medio en el que se va a exponer.
- Flujo del electrolito constante.
- Hacer todo el metal catódico es decir poner un buen recubrimiento.

1.6.2 Corrosión por Erosión.

La corrosión por erosión se da cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido al desgaste mecánico.

La importancia relativa del desgaste mecánico y de la corrosión es a menudo difícil de determinar y varía considerablemente a partir de una situación a otra. El mecanismo de la corrosión por erosión se atribuye generalmente al retiro de películas superficiales protectoras, por ejemplo, las películas generadas por el óxido formado por el aire o los productos adherentes de la corrosión, éste tipo de corrosión tiene generalmente la apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso presentando una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal.

La corrosión por erosión prospera en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, efectos galvánicos, etc., de manera frecuente se ve en bombas, mezcladores y tuberías particularmente curvas o codos, la corrosión por erosión suele prevalecer en aleaciones blandas (por ejemplo, aleaciones de cobre, aluminio y plomo).^{[11][12]}

Existen dos formas especiales de éste tipo de corrosión el cual es por cavitación y por desgaste (fretting). La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal, las altas presiones producidas por éste colapso pueden disolver el metal y remover la(s) película(s)



protectora(s). La segunda ocurre cuando las piezas de metal se deslizan una sobre otra causando daño mecánico a una o ambas piezas y el deslizamiento es generalmente resultado de la vibración del medio dónde se encuentre. ^[8]

Una vez iniciada la corrosión por erosión ésta avanza a través de la pared metálica, llegando al extremo de la perforación total del metal provocando un daño que en muchas ocasiones puede llegar a ser irreversible por lo que se tiene que realizar un remplazo total o parcial de la pieza si es que se puede. ^{[13][14]}

Si la superficie metálica ya presenta daños por erosión, esta tiende a estar mucho más expuesta al progreso de daños por el medio en el que se encuentre, figura 1.5.

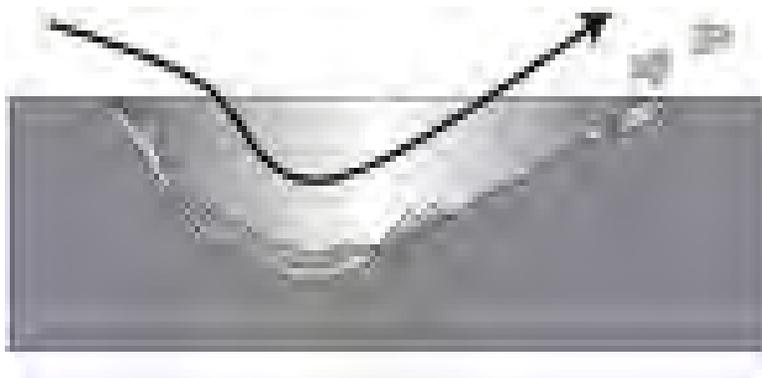


Fig. 1.5. Corrosión por erosión. ^[15]

1.6.3 Corrosión Filiforme.

Este tipo de corrosión, afecta especialmente al aluminio, cobre, zinc, al laminado del papel de aluminio, al aluminio pintado, otros artículos metálicos laqueados expuestos en áreas sujetadas a alta humedad y en la mayoría de las latas de acero revestidas, esta corrosión recibe la denominación de *filiforme* por el aspecto de hilos que se forma debajo de la superficie del material protegido, en general esto es ocasionado principalmente por excesivas humedades. ^{[13][14]}



Consiste en una reacción de corrosión por aireación diferencial que se desarrolla debajo de la capa protectora. El aumento volumétrico provocado por la ionización del metal base genera el levantamiento y agrietamiento de la capa protectora y así los filamentos formados por los productos de corrosión muestran una amplia variedad de configuraciones desde las nodulares (caso del aluminio) a los muy finos y bien definidos observados debajo de las lacas transparentes aplicadas sobre el acero.

Aunque se desconozcan las razones exactas de cómo es que se da la aparición de este tipo de corrosión, según investigaciones realizadas, siempre esta asociada a humedades altas y ciertos contaminantes de la atmósfera, especialmente cloruros, (las zonas más vulnerables son aquellas cercanas a la costa), la forma en como se presenta la corrosión filiforme se observa en la figura 1.6.

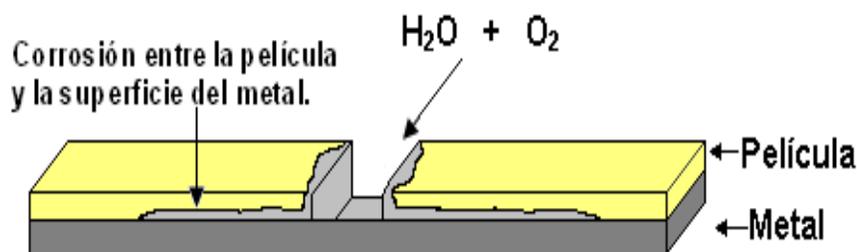


Fig. 1.6 Representación de cómo se da la Corrosión filiforme.

Condiciones para que ocurra.

- Los filamentos tienen espesores entre 0.05mm y 3mm cuando la corrosión ya esta muy avanzada.
- Cuando la humedad relativa ésta entre 0 – 60% no se presenta corrosión.
- Entre 60 – 80% los filamentos son delgados.
- Entre 80 – 90% los filamentos son muy gruesos.
- Cuando se da un 100% de humedad ya no se observan filamentos si no más bien ampollas de la película sobre la superficie.



Formas de prevención.

- Humedades menores al 60%.
- Los recubrimientos aplicados deben quedar como capas gruesas.

1.6.4 Corrosión por exfoliación.

La corrosión por exfoliación es una corrosión sub superficial 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 y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie.

Al final del ataque, una 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, una representación de como se vería este tipo de corrosión se observa en la figura 1.7.^[8]

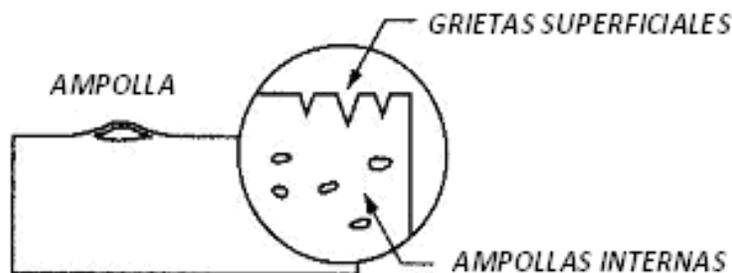


Fig. 1.7 Representación de corrosión por exfoliación.

1.7 Protección contra la Corrosión.

La protección contra la corrosión en los metales tiene una especial importancia ya que la corrosión para éstos puede llegar a ser muy agresiva y por consecuencia pueden presentar daños que en muchas ocasiones pueden llegar a ser irreversibles. A medida que han transcurrido los años, para prevenir el deterioro



en los metales se han utilizado distintas técnicas para prolongar más su tiempo de vida.

Existen cinco métodos primarios de control de la corrosión:

1. Selección de materiales. Cada metal y aleación tiene un comportamiento único e inherente ante la corrosión que se ve reflejado en la posición que toma en la serie electroquímica de metales o en una serie galvánica. Puede estar en el intervalo de alta resistencia de metales nobles o pasivos (por ejemplo, oro y platino), o en el de baja resistencia de metales activos, como el sodio y el magnesio.

Además, la resistencia a la corrosión de un metal depende del ambiente al cual se encuentra expuesto. Tomando en consideración estos puntos, se puede llevar a cabo una buena selección de materiales para un uso específico.

2. Recubrimientos que aíslan la superficie metálica del medio corrosivo.
3. Inhibidores. Así como algunas especies químicas (por ejemplo las sales) causan corrosión, otras especies químicas la inhiben. Los cromatos, silicatos y aminas orgánicas son inhibidores comunes. Los mecanismos de inhibición pueden ser un poco complejos. Los inhibidores se pueden incorporar en un recubrimiento protector. Cuando sucede un defecto en el recubrimiento, el inhibidor se dirige desde el recubrimiento hacia el defecto y se controla la corrosión.
4. Protección catódica. La protección catódica suprime la corriente de corrosión que causa el daño en una celda de corrosión e impulsa la corriente para dirigirla a la estructura metálica que se va proteger. De esta manera, se previene la corrosión o disolución del metal. En la práctica, la protección catódica se puede desarrollar por dos métodos de aplicación, la cual difiere en la fuente de alimentación de la corriente protectora.
 - Un sistema de corriente impresa que utiliza una fuente de poder para forzar la corriente de un ánodo inerte a la estructura metálica a ser



- protegida.
- Un sistema de ánodo de sacrificio que utiliza ánodos de metal activo, como zinc o magnesio, los cuales son conectados a la estructura para proporcionarles la corriente de protección catódica.
5. Diseño. La aplicación de principios de diseño puede eliminar muchos problemas de corrosión, reducir el tiempo y costo asociados con el mantenimiento y reparación.^{[3][4]}

1.8 Recubrimientos.

Durante años se han aplicado recubrimientos a las piezas susceptibles de ser atacadas por la corrosión, como el galvanizado, el fosfatado, el niquelado, etc., éste tipo de tratamientos deben de estar muy bien aplicados para ofrecer la debida protección, además si se llegase a dar el roce o golpe de piezas con otros materiales que las pudieran dañar éstas pueden deteriorar la capa que las recubre dejando que actúe la corrosión debajo de ella, lo que con frecuencia esto puede llegar a ser muy grave.

Los recubrimientos al momento de ser aplicados sobre una superficie, protegen, embellecen o impiden que elementos extraños entren en contacto con la misma.

Para obtener un buen desempeño, el recubrimiento debe ser correctamente seleccionado, especificado, elaborado y controlado. En particular el recubrimiento debe estar perfectamente adherido al sustrato, tener baja porosidad con espesor y dureza acorde a la vida útil. El espesor del recubrimiento es una característica importante en el diseño de la pieza ya que está relacionado con la condición ambiental y al desgaste que deba resistir.

Hay recubrimientos a base de pinturas que sí se aplican correcta y periódicamente constituyen una de las mejores protecciones contra la corrosión.



1.8.1 Anodizado.

El proceso consiste en someter al aluminio (Al) a una inmersión de ácido (generalmente sulfúrico), esto se hace mediante el paso de corriente que libera el oxígeno que se dirige al ánodo que al reaccionar con el aluminio genera una capa de óxido cuyo espesor varía con el tiempo de paso de la corriente. Para cerrar los poros que pudiera presentar la superficie del aluminio anodizado se le sumerge en agua caliente y de esta manera queda finalizado el procedimiento, la vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida. Las capas de óxido, obtenidas electroquímicamente, presentan un amplio rango de espesores, colores, grados de dureza, resistencia a la corrosión, propiedades ópticas y eléctricas. Estas capas suelen ser utilizadas en aplicaciones donde se requiere máxima protección frente a la corrosión.^[12]

1.8.2 Recubrimientos metálicos.

Pueden lograrse recubrimientos metálicos que son aplicados en la mayoría de los casos mediante electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc., sobre la superficie de algún metal. Esta capa metálica superficial generalmente presenta pasivación por lo que bajo condiciones controladas de aplicación protege de buena forma contra la corrosión.

- Por inmersión en metales fundidos: zinc (galvanizado en caliente), aluminio (aluminizado), etc.

- Por proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora. Metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc.

- Por reducción química (sin paso de corriente). Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc.



1.8.3 Recubrimientos no metálicos.

Estos son recubrimientos con una mayor producción ya que son los más difundidos debido a que la superficie del metal es tratada mediante pinturas, además son los más accesibles ya que pueden tener menores costos, su utilización y su tecnología es simple y accesible.

También estos tienen como desventaja el probable cuarteo de la capa protectora dejando pasar la humedad si es que este no es aplicado de forma correcta.

Estos recubrimientos son de tipo orgánico e inorgánico y se manejan dependiendo del medio al que se exponga el material que se pretenda proteger ya que en ocasiones esto podría ser el motivo por el cual el recubrimiento pudiera presentar alguna falla.

Para verificar si la protección ha sido la adecuada se debe de hacer un chequeo en la superficie del recubrimiento de acuerdo a los siguientes mecanismos: ^[14]

- *Efecto barrera.* La película protectora tiene muy baja propagación del agua y del oxígeno.
- *Protección galvánica.* Pigmentos que actúan como ánodos de sacrificio.
- *Protección química.* Pigmentos que se vinculan químicamente con el material base.
- *Mixta.* Es una combinación de las anteriores.

1.8.3.1 Recubrimientos Orgánicos.

Este tipo de recubrimientos pueden ser polímeros y/o resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan ó endurecen como películas de superficies delgadas en los materiales. ^[14]

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos han dado muy buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales



proveen barreras finas tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos, el uso de capas orgánicas ayuda a proteger más al metal de la corrosión que otros métodos utilizados. ^[14]

El método para aplicar un recubrimiento orgánico a una superficie depende de varios factores como la composición del líquido del recubrimiento, el espesor, la velocidad de producción, el costo, el tamaño de las piezas y los requerimientos ambientales.

Los métodos disponibles para aplicar recubrimientos orgánicos líquidos incluyen el uso de brochas y rodillos, la aspersion, la inmersión y el recubrimiento por pulverización.

- *Uso de brochas y rodillos.* Estos métodos de aplicación son los más conocidos y tienen una alta eficiencia de transferencia, que se acerca al 100%.
- *Aplicación por aspersion (Spraying).* Este proceso obliga al recubrimiento líquido a atomizarse dentro de un vapor fino inmediatamente antes de la deposición sobre la superficie.
- *Recubrimiento por inmersión.* Se sumerge la pieza en un tanque abierto con el recubrimiento líquido aplicando grandes cantidades en la superficie de trabajo por lo que una vez sumergida la pieza se deja un cierto tiempo para que el recubrimiento logre el efecto deseado, al transcurrir el tiempo de inmersión se drena el exceso de líquido para que este pueda ser reciclado.
- *Recubrimiento pulverizado.* Es la aplicación de partículas sólidas secas que cubren la superficie de la pieza sometiéndola a una temperatura que permita fundirlas hasta formar una película líquida uniforme que al solidificar obtenga el recubrimiento deseado.



1.8.3.2 Recubrimientos Inorgánicos.

En algunos casos es necesario hacer recubrimientos con material inorgánico, los más usados son el vidrio y los cerámicos, estos proporcionan acabados tersos y duraderos, teniendo una gran desventaja ya que si los materiales a proteger se van a exponer a esfuerzos podrían no soportar una deformación y en el sustrato se originarían fracturas que dejarían expuestas pequeñas áreas del material (zonas anódicas) y esto provocaría una acción agresiva del medio, lo que resultaría en un aumento a la velocidad de corrosión y por ende un período menor de vida útil para el material. Aunque si se expone un pequeño lugar anódico se experimentaría una corrosión rápida pero fácil de localizar.^[14]

1.9 Tratamientos de Conversión.

Los tratamientos de conversión son una modificación de la superficie metálica, cuya finalidad es proteger al metal de la corrosión formándose una película de productos de corrosión, siendo esta película formada, una parte integral de la superficie metálica; estos tratamientos de conversión química proveen una barrera de aislamiento de muy baja solubilidad en su medio, sirviendo principalmente a dos propósitos, proteger contra la corrosión y proporcionar una superficie de anclaje para los recubrimientos si es que son requeridos.

Los tratamientos de conversión química comprenden la obtención de películas protectoras ya sea por inmersión, aspersion o aplicación con brocha. Las capas formadas por estos métodos son principalmente fosfatos, cromatos y óxidos ó combinación de estos, es decir, productos de corrosión bajo condiciones controladas, en la actualidad se están trabajando con sales de tierras raras ya que son menos dañinas para la salud y pueden generar menos costos.

De manera general la finalidad de estos tratamientos es depositar una capa de óxido en la superficie del metal, cuya intención primaria es formar una base rugosa con la capacidad de absorber, que permita la adhesión de recubrimientos.

A través de la variación de las condiciones de formación de dicha capa, sobre



todo la composición del baño, es posible obtener una variación en las propiedades de la misma.

Los metales para los cuales el tratamiento de conversión química tiene un marcado interés comercial es el acero, además de aluminio así como sus aleaciones, zinc y magnesio. ^[16]

1.9.1 Fosfatado.

Este tipo de tratamiento consiste en proveer una capa de cristales de fosfato metálico insolubles los cuales se adhieren fuertemente la material base. La capa puede proporcionar resistencia a la corrosión, pero no es lo suficientemente protectora por si sola, por lo que se utiliza como base para la impregnación de aceites, lacas y terminados de pintura. ^[4]

Adicionalmente, un tratamiento de fosfatado correcto asegura una superficie uniforme y, por consiguiente, un menor consumo de recubrimientos, un mayor brillo y un acabado óptimo, este se puede utilizar en diferentes materiales como acero, zinc, cadmio, aluminio, etc..

Los tiempos típicos del proceso varían de menos de un minuto a varios minutos. ^[17]

1.9.2 Pavonado.

Consiste en un acabado negro ó azulado, brillante ó mate, para piezas de acero, de gran duración, con un buen efecto decorativo y resistencia a la corrosión. Este tratamiento atrae y retiene los aceites lubricantes, dónde éste revestimiento no aumenta ni disminuye las dimensiones de los metales tratados, por lo que las tolerancias para el ajuste de piezas no se ven afectadas. Además, las superficies tratadas pueden ser soldadas, enceradas, barnizadas o pintadas.



1.9.3 Cromatizado.

Es un tratamiento químico que se da sobre la superficie del metal mediante una solución que contiene al cromo hexavalente (Cr^{6+}), generalmente se adhiere a la superficie dando como resultado del proceso la formación de una capa protectora amorfa integrada por el sustrato.

Las escalas de conversión del cromatizado se aplican sobre todo para elevar la resistencia a la corrosión sobre la superficie de los metales, los cuales ayudan a mejorar la adherencia de recubrimientos o de otras terminales orgánicas, en algunas ocasiones puede proveer a la superficie metálica un final decorativo.

El cromatizado no se debe de confundir con el cromado ya que éste es un recubrimiento que es ampliamente utilizado para dar acabados superficiales en metales como por ejemplo el aluminio, zinc, acero, magnesio, cadmio, cobre, níquel, plata, entre otros. ^[18]

1.9.4 Ceriado.

Según el trabajo de varios autores el uso de los compuestos del cerio parece ser una alternativa factible para el reemplazo del cromo.

Las primeras investigaciones con tratamientos de conversión química para el aluminio se realizaron en soluciones de nitrato de cerio, manteniéndose los sustratos por varias horas en temperaturas cerca del punto de ebullición de la solución, pero la duración del proceso parece ser impráctica para el uso industrial, por lo que el estudio del uso de los compuestos del cerio se observan con la formación de una capa orgánico – inorgánica sobre la superficie del metal. ^[19]

Se han propuesto dos mecanismos para la precipitación de cerio sobre la superficie metálica:

- El primero sugiere que el pH se incrementa de manera local causada por la reducción del oxígeno molecular disuelto que permita la precipitación de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ seguido de la oxidación de éste sobre el sustrato metálico.



- El segundo mecanismo supone la oxidación de Ce^{3+} a $Ce(OH)^{2+}_2$ en la solución antes de la precipitación, sin embargo este proceso es lento debido a la baja concentración de oxígeno ($\sim 10^{-5}$ M en condiciones ambientales normales).

La conversión química del sustrato supone que será más rápida cuando es adicionado peróxido de hidrógeno a la solución acuosa de sales de Ce^{3+} ($CeCl_3$ y $Ce(NO_3)_3$).^[16]

1.10 Técnicas electroquímicas.

Con las técnicas electroquímicas se introduce una señal eléctrica en el sistema que se estudia y se obtiene información del mismo analizando la respuesta eléctrica que genera a dicha señal. Si tenemos en mente que todas las técnicas tienen en común la aplicación de una perturbación al electrodo bajo estudio y al posterior análisis de la respuesta del sistema, ambos aspectos pueden ser realizados de diversas maneras de acuerdo a la disponibilidad instrumental.

1.10.1 Resistencia a la Polarización (R_p)

“La resistencia a la polarización se define como la pendiente de una gráfica de polarización lineal en las proximidades del E_{corr} ”.^[16]

La técnica electroquímica de Resistencia a la polarización es usada para medir velocidades de corrosión absolutas o instantáneas, usualmente expresadas en milipulgadas por año (mpy) ó milímetros por año (mmy) y las mediciones pueden ser llevadas a cabo de manera muy rápida y sencilla. Esta técnica electroquímica para evaluar la velocidad de corrosión, también es referida como una “polarización lineal”.

Esta técnica es particularmente útil como un método de rápida identificación de la tasa de corrosión presente y el efecto de las acciones tomadas contra ésta,



prolongando así la vida útil del metal. Esta técnica es utilizada para un máximo efecto cuando es instalada como un sistema continuo de monitoreo.

El método de resistencia a la polarización esta basado en la solución algebraica de las ecuaciones de Tafel para las respectivas reacciones de oxidación y reducción. [16]

$$E = a - b \cdot \log i \quad \text{catódica}$$

$$E = a + b \cdot \log i \quad \text{anódica}$$

La R_p se obtiene dividiendo la diferencia entre el E_{corr} y el i_{corr} esto se ve representado en el gráfico de la figura 1.8,

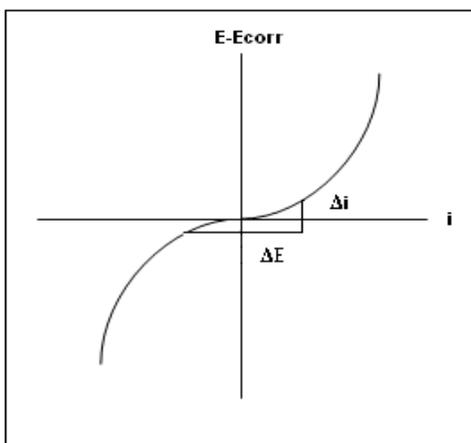


Fig. 1.8 Representación de la obtención de R_p .

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la i_{corr} está relacionada con la R_p por la ecuación de Stern-Geary. [20]

$$i_{\text{corr}} = \frac{babc}{2.303 ba + bc} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}, \quad R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) I \rightarrow 0 \quad \text{ó} \quad \frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) E_{\text{corr}} \quad (2)$$

dónde ba y bc son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica.



La ecuación de Stern y Geary (ec.1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir la velocidad de corrosión con la R_p .

La determinación de la R_p se lleva a cabo normalmente en las proximidades de E_{corr} ($\pm 10 - 30$ mV) a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. ^[21]

Cabe aclarar que el valor experimental de la R_p contiene contribuciones de distintas resistencias óhmicas, como la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia del electrolito.

Ventajas de la R_p .

- Es una técnica no destructiva pues ésta emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidades de corrosión instantáneas.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato y en consecuencia, es una técnica económica.
- No se necesita de personal altamente capacitado.

Limitaciones de la R_p .

- Es necesario que el potencial de corrosión sea estable.
- No es útil en sistemas altamente resistivos (con caída óhmica).
- Es necesario seleccionar la velocidad de barrido adecuada (si se emplea el método potenciodinámico).

1.10.2 Curvas de Polarización.

Las curvas de polarización permiten caracterizar los sistemas de corrosión por medio de la relación potencial-corriente. Cuando un metal entra en contacto con una solución acuosa (electrolito) ocurren simultáneamente los procesos de oxidación y reducción sobre la superficie, así el metal es oxidado (reacción anódica) y algún elemento del electrolito es reducido.



La expresión gráfica de la función potencial/densidad de corriente se conoce como curva de polarización, en la figura 1.9 se representa un diagrama de polarización anódica representando las distintas zonas de interés de la curva de polarización.

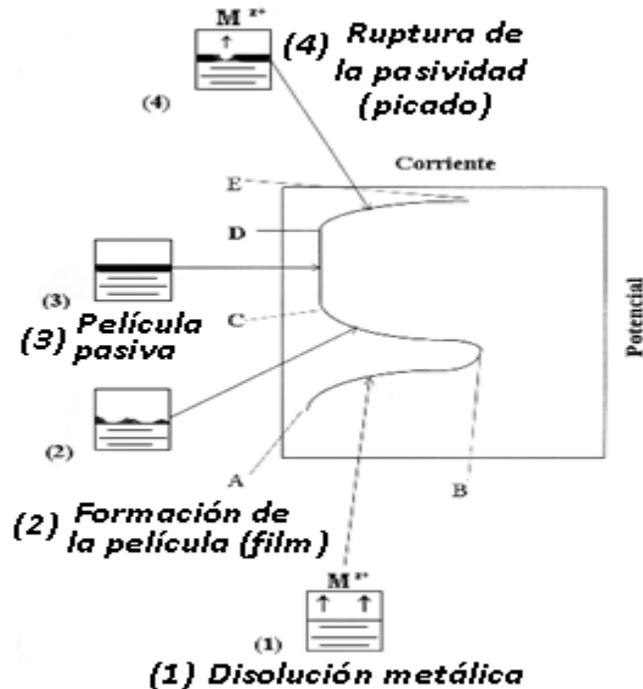


Fig. 1.9 Representación de una curva de polarización mostrando diferentes las zonas más comunes en estas curvas.^[14]

- En la región A *zona de activación*, aquí el metal sufre corrosión y el potencial aplicado se hace más positivo.
- En la región B *zona de pasivación* aquí es dónde se da el aumento de la corrosión. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones ambientales es debida probablemente a la formación de una película sobre la superficie del metal (pasivación). Este punto se caracteriza por dos valores, el potencial positivo y la densidad de corriente crítica.



- En la región C la corriente se mantiene constante y muy baja al aumentar el potencial (zona de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad, al producirse un incremento brusco de la corriente, por ejemplo, puede deberse a un proceso de picado.
- En la región D se da el comienzo del potencial de ruptura dónde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso muy grande de la corriente. ^[14]

Las curvas dan información muy interesante sobre las zonas de pasivación y activación, formación y destrucción de películas protectoras sobre metales en diferentes electrolitos de poder oxidante variable.

Para la obtención experimental de las curvas de polarización hay dos posibilidades: controlar la corriente y medir el potencial resultante, lo que da lugar a dos técnicas, potencioestática y galvanostática; hoy en día hay más importancia en la primera, aunque la segunda ya se utilizó con anterioridad, por la facilidad de su montaje experimental, sólo se necesita una Fuerza Electromotriz (FEM) grande en comparación con los cambios de polarización de los electrodos; aplicada a través de una resistencia elevada. ^[9]

1.10.3 Polarización Cíclica.

Esta técnica aplica un barrido de potencial anódico, desde el potencial de corrosión E_{corr} , hasta el potencial al cual se alcanza el valor de corriente inverso llamado corriente de reversa i_{rev} . y a su potencial se le llama potencial de reversa E_{rev} . En este punto el potencial se invierte barriendo en reversa (dirección catódica), hasta cruzar la curva anódica o hasta que la corriente tienda a cero. A éste potencial se le llama Potencial de protección E_{prot} , como se muestra en la figura 2.0.

A partir del potencial de picaduras E_p , hasta el E_{rev} se tiene la zona dónde las picaduras nucleas y se propagan. Sin embargo entre el E_p , y el E_{prot} , tenemos una



zona dónde las picaduras no pueden nuclear, pero las que estén presentes pueden llegar a propagarse, por lo que por debajo del E_{prot} las picaduras no nucleas ni crecen. ^[9]

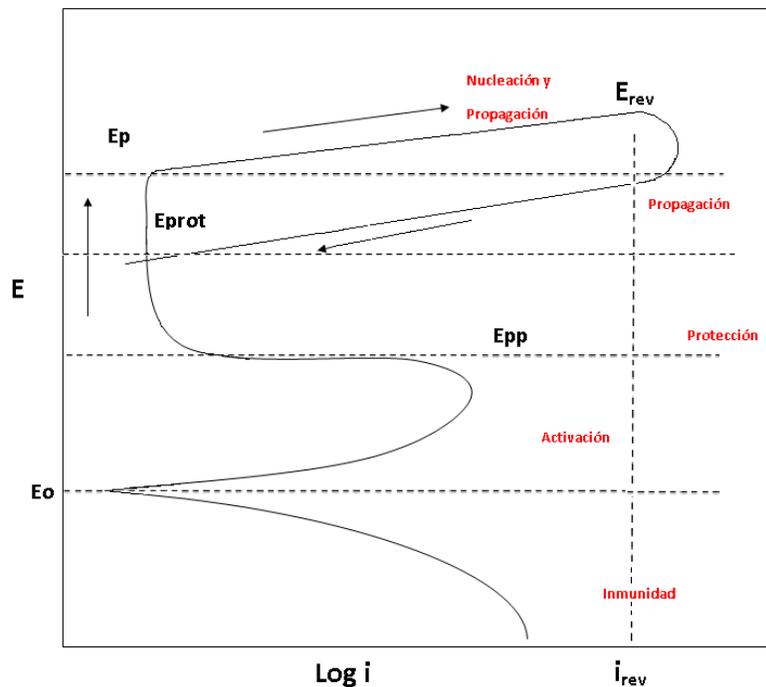


Fig. 2.0 Representación de una curva de polarización Cíclica.

Para el análisis de las curvas cíclicas que se estudian se consideran los siguientes casos:

- I. Si se llega a presentar potencial de protección se esperará a que éste cruce la curva de ida y que ésta quede en la zona pasiva dónde la picadura iniciada se detenga por la pasivación de la misma, es decir que en éste caso se reconstruye la capa pasiva debido al tratamiento aplicado; dicho de otra manera se está dando un potencial de pasivación.
- II. Si la picadura (si existe) no se detiene hasta llegar a un valor cercano al potencial de corrosión, se podría decir que la picadura sólo se detendría si



regresara al equilibrio o cuando el material es protegido catódicamente, en éste caso se habla de una susceptibilidad muy grande a la corrosión localizada, como es el caso de la corrosión en hendiduras, picadura, o agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

- III.** Si la curva de regreso retornara por el mismo camino y se presentara un potencial de picado menor al potencial de corrosión del material, éste no presentará tendencia a la corrosión localizada, es decir el incremento de corriente no se deberá a la corrosión localizada sino a alguna reacción anódica.

1.10.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

La EIS es un método que ayuda a validar mejor los resultados de la resistencia a la polarización (R_p) de un metal y para poder obtener información mecanística del proceso a estudiar; es una técnica recién desarrollada que permite un acceso más cómodo a los fenómenos electroquímicos característicos de la probeta. Esta técnica utiliza corrientes alternas de baja amplitud para conseguir el espectro en frecuencia de la probeta en un cierto medio agresivo, es un método muy sensible que permite estudiar la probeta incluso en medios poco conductores, también da información sobre el mecanismo de corrosión. ^[10]

Este método consiste en registrar las respuestas en frecuencia de una probeta de metal sometida a un potencial de poca amplitud y de frecuencia variable en el medio de interés.

Los datos colectados son representados en diagramas de Nyquist o de Bode para permitir la determinación de un circuito equivalente al circuito electroquímico que constituye la probeta.

Una ventaja muy importante de la EIS sobre otras técnicas electroquímicas anteriores es que permite la determinación de un modelo teórico del conjunto entre la probeta y su medio en forma de un circuito electrónico, por lo que, el gráfico



resultante de las mediciones consiste en un barrido en frecuencia de la impedancia de la probeta. De este gráfico se puede obtener un circuito equivalente cuyo comportamiento en frecuencia será lo más cercano al de la probeta.

Una de las desventajas de esta prueba es que la complejidad de los resultados obtenidos dificulta a veces su interpretación.

- a) *Circuito de Randles*. Representa la parte real del módulo en función de $R_T/2$, y básicamente se da cuando R_s esta en serie con un bloque R_p que se encuentra en paralelo con C_{dl} ; dónde R_s representa la resistencia del electrolito, R_p la resistencia de polarización, C_{dl} la capacidad de doble capa.
- b) *Diagrama de Bode*. Es una representación de la evolución del módulo y del ángulo de fase con la frecuencia, por lo que se permite discriminar más fácilmente dos constantes de tiempo próximas.
- c) *Diagrama de Nyquist*. Consiste en dibujar la parte imaginaria del modulo, Z'' , en función de su parte real, Z' , en éste diagrama la frecuencia no aparece explícitamente.

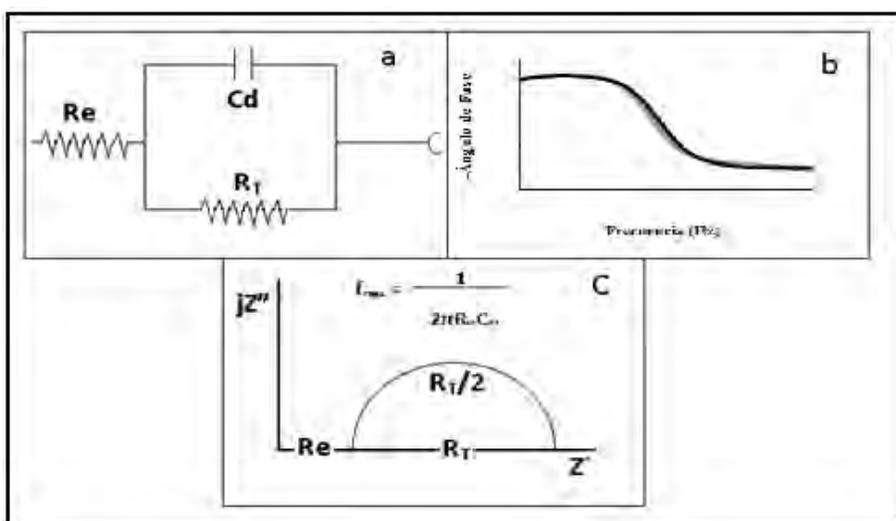


Fig. 2.1 Representación de los distintos diagramas de la prueba de EIS.



A diferencia de la técnica de R_p (que suma todas las contribuciones), en esta técnica es posible discriminar los valores de todas las contribuciones que pudieran estar presentes en el sistema de trabajo, permitiendo establecer de cada elemento el valor de la resistencia total del sistema consecuentemente dando el efecto de la velocidad de corrosión total. [22]

El esquema de un diagrama de Nyquist con una resistencia de la solución diferente al material a estudiar que presenta control activacional y sin presentar el fenómeno de difusión se ve claramente en la figura 2.2.

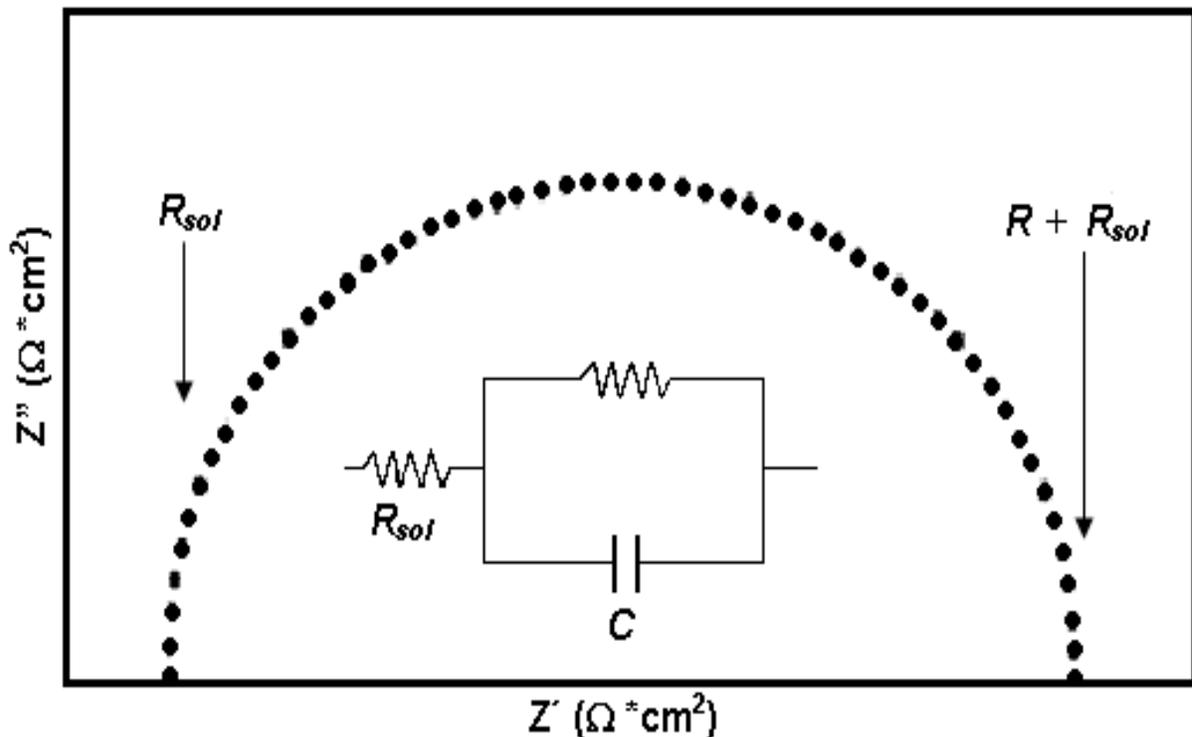


Fig. 2.2 Diagrama para el análisis con una sola resistencia.

Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece un diagrama mostrado como el de la figura 2.3.

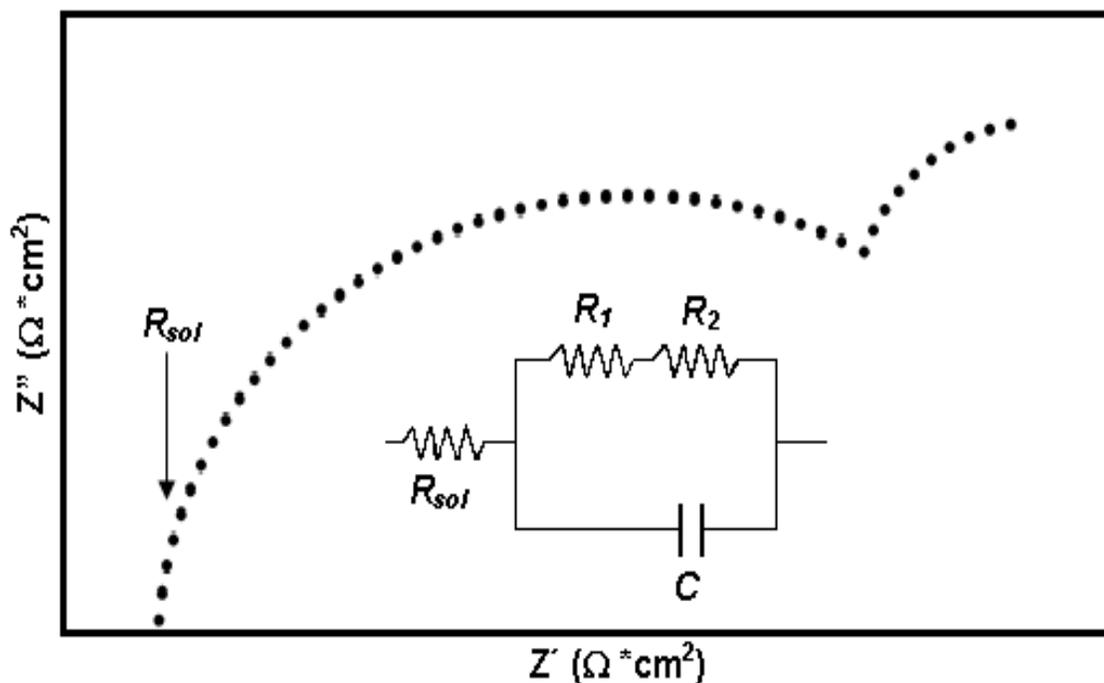


Fig. 2.3 Diagrama de Nyquist cuando el sistema está controlado por transferencia de carga y por difusión.

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o hacia fuera de la superficie del electrodo de estudio. Esta situación ocurre más a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de reacción, componentes de la solución que se adsorben por recubrimientos preparados.



CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL



2.1 Caracterización del material.

Para la presente investigación se trabajó con un aluminio (Al - 1200) convencional que presentó las siguiente composición química.

Elementos	Cr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
%	0.0827	0.3313	0.0635	0.011	0.005	0.0086	0.0016
Elementos	Pb	Ti	V	Co	Sr	Ni	Al
%	0.002	0.0199	0.0056	0.002	0.0002	0.001	99.5

Tabla 1. Composición química del aluminio (Al - 1200) obtenido por espectrometría de emisión óptica.

2.2 Preparación y montaje de las placas de Aluminio (Al - 1200).

De una placa de aluminio comercial (Al - 1200) se cortaron 100 placas planas de 2 x 2 x 0.1cm para poder realizar las pruebas necesarias; a cada una de ellas se le fue realizando una preparación en la superficie, esto para eliminar elementos ajenos que estas pudieran tener.

La preparación en la superficie de las placas consistió en los siguientes pasos:

1. Desengrase utilizando un detergente comercial para su posterior enjuague con agua de llave.
2. Enjuague nuevamente con agua destilada.
3. Abrasión por medio de una lija # 600 para metal.
4. Repetición del paso 1 y 2 esto para eliminar los residuos metálicos de la superficie que pudieran haber quedado después de la abrasión con la lija.
5. Secado con acetona.

Para el *tratamiento de conversión química de ceriado* se preparo 1 litro de una solución (XY)* de cloruro de sodio (NaCl) 0.1M la cual será el soporte para agregar 0.1g/L de cloruro de cerio (CeCl₃), una vez preparada se tomaron 50ml para ir adicionando las distintas concentraciones de ácido bórico (H₃BO₃) (0.1, 0.5 y 1.0g/ L) esto con el fin de acelerar el proceso.

* XY será el termino que se le de a la solución preparada con el (NaCl) y el (CeCl₃).



Para la obtención de la concentración equivalente de ácido bórico (H_3BO_3) en 50ml de la solución (XY) de CeCl_3 se hicieron los cálculos de la siguiente manera:

Concentración equivalente para 0.1g de H_3BO_3 .

$$1000\text{ml (XY)} \text{ ----- } 0.1\text{g H}_3\text{BO}_3$$

$$50\text{ml (XY)} \text{ ----- } X \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

$$\mathbf{X = 0.005g H}_3\text{BO}_3$$

Concentración equivalente para 0.5g de H_3BO_3 .

$$1000\text{ml (XY)} \text{ ----- } 0.5\text{g H}_3\text{BO}_3$$

$$50\text{ml (XY)} \text{ ----- } X \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

$$\mathbf{X = 0.025g H}_3\text{BO}_3$$

Concentración equivalente para 1.0g de H_3BO_3 .

$$1000\text{ml (XY)} \text{ ----- } 1.0\text{g H}_3\text{BO}_3$$

$$50\text{ml (XY)} \text{ ----- } X \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

$$\mathbf{X = 0.05g H}_3\text{BO}_3$$

La solución ya preparada se llevo a una temperatura de $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ dónde una vez alcanzada se sumergieron las placas de aluminio (Al – 1200) por un periodo de 10 minutos con el propósito de provocar la precipitación de los óxidos de cerio en la superficie, así como ver la velocidad de corrosión que pudiera presentar la película mediante la utilización de técnicas electroquímicas.

Después de haber transcurrido el período de inmersión se procede a sacar las placas para poder ser secadas con aire caliente y realizar un lavado con agua



destilada, ya con el tratamiento se realiza la colocación de estas en la celda electroquímica.

Una vez colocada la placa de aluminio (Al – 1200) en la celda se agrega la solución de cloruro de sodio (NaCl 3.5 %wt) que será el electrolito de trabajo el cual se tendrá que estar deaireando con nitrógeno por un periodo de 10 minutos.

Una vez realizado el montaje de las placas en a celda con el electrolito de trabajo, se conectó el equipo de trabajo para realizar las pruebas electroquímicas necesarias, figura 2.4.

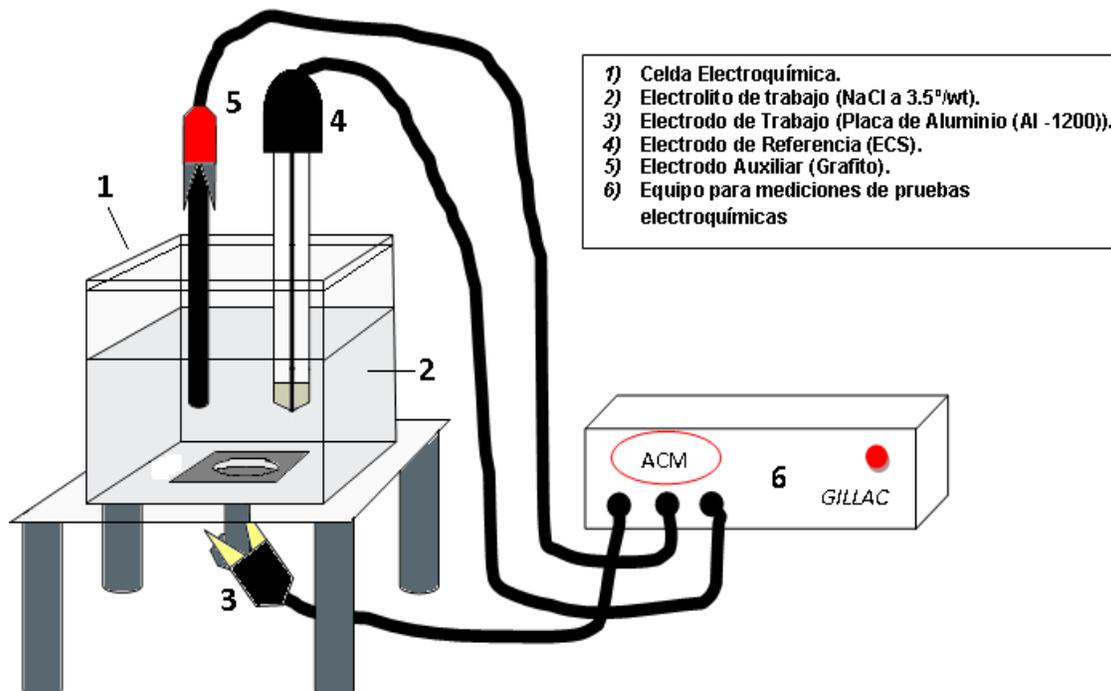


Fig. 2.4 Representación del montaje de las placas de Aluminio (Al – 1200) para realizar las mediciones Electroquímicas.

2.3 Realización de las Pruebas Electroquímicas.

Para la realización de las pruebas electroquímicas se utilizó un equipo de computo y un potencióstato galvanostato **ACM Instruments Gill-ac [2]** mostrado en la figura 2.5.



Fig. 2.5 Instrumento de medición para las pruebas electroquímicas.

2.3.1 Resistencia a la Polarización (R_p).

Para la aplicación de esta técnica se realizó el montaje de las placas como se observa en la figura 2.4 colocando las placas ya con el tratamiento de conversión química de cloruro de cerio (CeCl_3) y con la debida concentración de acelerador ácido bórico (H_3BO_3).

Se utilizó un potenciostato-galvanostato *ACM Instruments Gill-ac [2]*, se programó a una velocidad de barrido de 60 mV/min con la aplicación de un sobrepotencial de $\pm 30\text{mV}$ con respecto al potencial de corrosión, primero en sentido catódico y después en sentido anódico, con el fin de obtener una línea recta para calcular el valor de R_p que es la pendiente a esta recta, a partir de éste valor se puede obtener la velocidad de corrosión instantánea (VCI) para poder establecer cuál podría llegar a ser el periodo de vida útil del material.

El valor de Resistencia a la polarización se calculo de la siguiente manera.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\frac{\text{mV}}{\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}}}{\text{mA}} = \frac{\text{mV} * \text{cm}^2}{\text{mA}} = \Omega * \text{cm}^2$$



2.3.2 Potencial contra tiempo.

Para el registro de la variación del potencial del sistema a través del tiempo (placa de aluminio y el tratamiento o no de conversión química de ceriado) proponen en la literatura que el tiempo idóneo para que el sistema se estabilice es de 10 minutos. ^{[23][24]} Las placas se montaron como se observa en la figura 2.4 y el potencióstato galvanostato *ACM Instruments Gill-ac* se programó para que realizara 60 lecturas por prueba a periodos de 30 segundos por lectura, con el propósito de registrar los datos entre cada punto.

Se dieron 30 minutos al sistema para comprobar si después de los 10 minutos establecidos en la literatura se mantenía una tendencia constante, ya que en caso de requerir mayor tiempo, se pueda analizar el período en que el potencial de reposo del metal en el electrolito se estabilice y así poder realizar pruebas con un tiempo conocido de estabilización.

2.3.3 Curvas cíclicas.

Esta técnica se realiza con el fin de ver cómo actúa la película depositada en la superficie de la placa de aluminio (Al - 1200), ya que se está trabajando con un electrolito con alto contenido en cloruros (NaCl 3.5^o/wt) donde para el aluminio (Al) ésta cantidad de cloruros puede llegar a afectarlo de manera progresiva, pues como se mencionó anteriormente en el capítulo 1.7, éste material tiende a sufrir corrosión localizada dando comúnmente corrosión por picadura la cual puede llegar a ser muy peligrosa para éste metal.

El barrido realizado fue de -100 a 650mV con una velocidad de 60 mV/min, todo esto partiendo del potencial de reposo.

2.3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

Esta prueba se realiza para poder corroborar los resultados obtenidos anteriormente mediante la técnica de Resistencia a la Polarización (Rp), es decir, solamente se utilizó con el propósito de poder determinar las características de la



película de óxido que se pudo formar en la superficie de la placa de aluminio (Al - 1200), para poder comparar la velocidad de corrosión instantánea que se puede determinar con la técnica de (R_p), debido a que esta técnica no desprecia las resistencias sino que realiza una suma de todas éstas al contacto del electrolito con la placa.

Para esta prueba se dejó estabilizar el sistema a las condiciones mencionadas anteriormente en el capítulo 2.3.2, las condiciones de trabajo fueron a una frecuencia de 10000 - 0.01 Hz, con amplitudes de 20mV de potencial, donde se programó el potencióstato galvanostato *ACM Instruments Gill-ac [2]* a 60 lecturas por prueba.

Habría que aclarar que esta prueba se realizó para poder determinar las características de la película de óxido de aluminio formada sobre la superficie del aluminio (Al - 1200) por comparación de los resultados obtenidos de la técnica de Resistencia a la polarización (R_p).



CAPÍTULO III
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN



3.1 Potencial vs tiempo.

En esta prueba se observa que el tiempo de 10 minutos que se le da a las placas de aluminio (Al - 1200) con el tratamiento de conversión química es bueno ya que en el gráfico 1 el potencial se mantiene estable conforme pasa el tiempo, es decir, no presenta variaciones en más de 10 mV/min sin importar cuales fueran las concentraciones de ácido bórico (H_3BO_3) utilizadas, esto se observa claramente en la pendiente del metal desnudo que no fue sometido a las condiciones de trabajo mencionadas anteriormente, ya que en este caso el potencial no se estabiliza y sigue cayendo conforme transcurre el tiempo.

Otra aportación que hace el gráfico 1 es que a una concentración de 0.5g/L de H_3BO_3 no hay una variación significativa en el potencial, es decir, a ésta concentración el potencial se estabiliza con mayor rapidez y sin presentar cambios bruscos en el mismo.

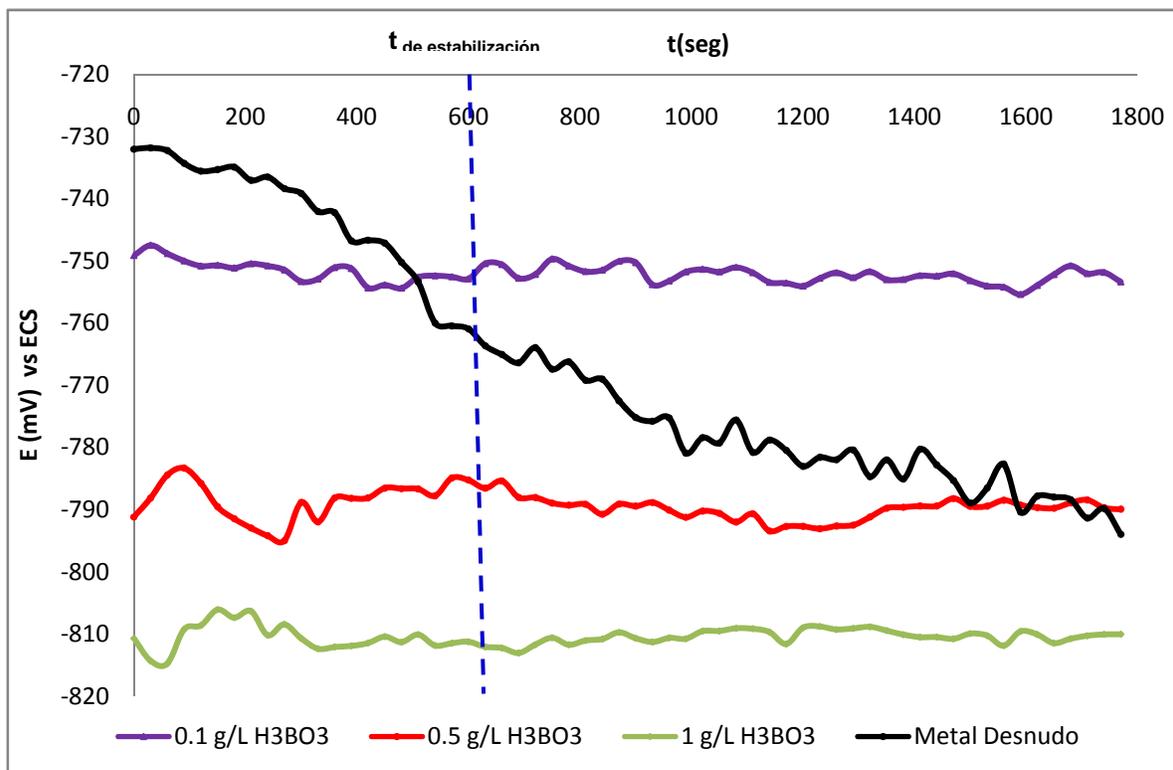


Gráfico 1 Potenciales como función del tiempo para las distintas concentraciones del acelerador (H_3BO_3)



Algo en lo que también se tiene que hacer hincapié es que conforme se va aumentando la concentración de ácido bórico (H_3BO_3) el potencial no presenta una variación significativa, es decir, el potencial muestra una diferencia de 10mV entre la mínima y la máxima concentración.

3.2 Resistencia a la polarización.

Con los datos obtenidos, gráfico 2, se observa que el mejor tratamiento de conversión química fue a la concentración de 0.5 g/L de H_3BO_3 ya que aquí se está observando que se da la mejor protección contra la corrosión, debido a que la solución con este nivel de concentración le podría estar dando una mayor homogeneidad en la película que se forma sobre la superficie de la placa de aluminio (Al - 1200), además realizando un análisis en conjunto con el gráfico 1 se corrobora que al estabilizarse el potencial con mayor rapidez sin presentar cambios bruscos la concentración de 0.5 g/L de H_3BO_3 es mejor con respecto a las demás concentraciones y a la que no tiene ningún tipo de tratamiento (metal desnudo) ya que el valor de R_p es casi tres veces más grande.

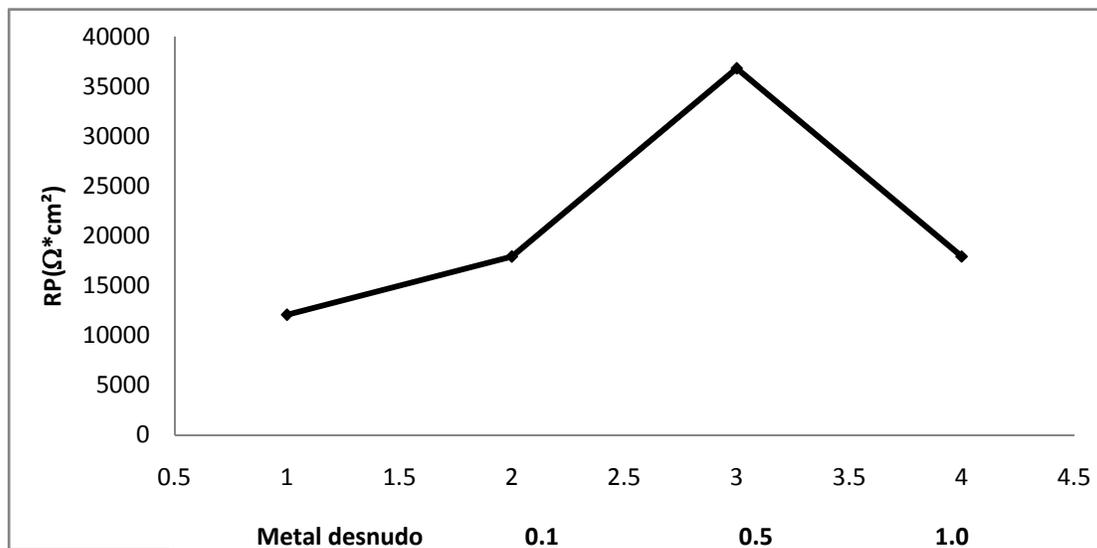


Gráfico 2 Resistencia a la polarización (R_p) para las distintas concentraciones de ácido bórico H_3BO_3 .



Los valores de R_p con tratamiento se encuentran en un intervalo de 16000 a 36000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, para la concentración de 0.1 y 1.0 g/L se puede ver un incremento mínimo en la R_p .

Con la aplicación del tratamiento de conversión química de ceriado a las diferentes concentraciones de acelerador (H_3BO_3), se podría decir que va quedando una película en la superficie del aluminio (Al - 1200), ya que si se da un aumento de la R_p en comparación con el metal desnudo que presenta la menor R_p .

3.3 Curvas Cíclicas.

En el gráfico 3 se observa que la curva de regreso tiende a retornar por el mismo camino, además el E_{regreso} es menor al E_{ida} , aunado a este análisis se observa una curva con comportamiento activacional que podría suponer que el aluminio (Al) ésta sufriendo una degradación uniforme en toda la superficie del material, es decir la corrosión se puede estar dando en toda el área de trabajo indicando que esto no se debe a corrosión localizada, sino más bien a alguna reacción secundaria, debido a que al aluminio (Al – 1200) al estar desnudo y al no tener ningún tipo de tratamiento que pudiera protegerlo provoque que se pueda estar dando corrosión con mayor facilidad en la superficie de la placa.

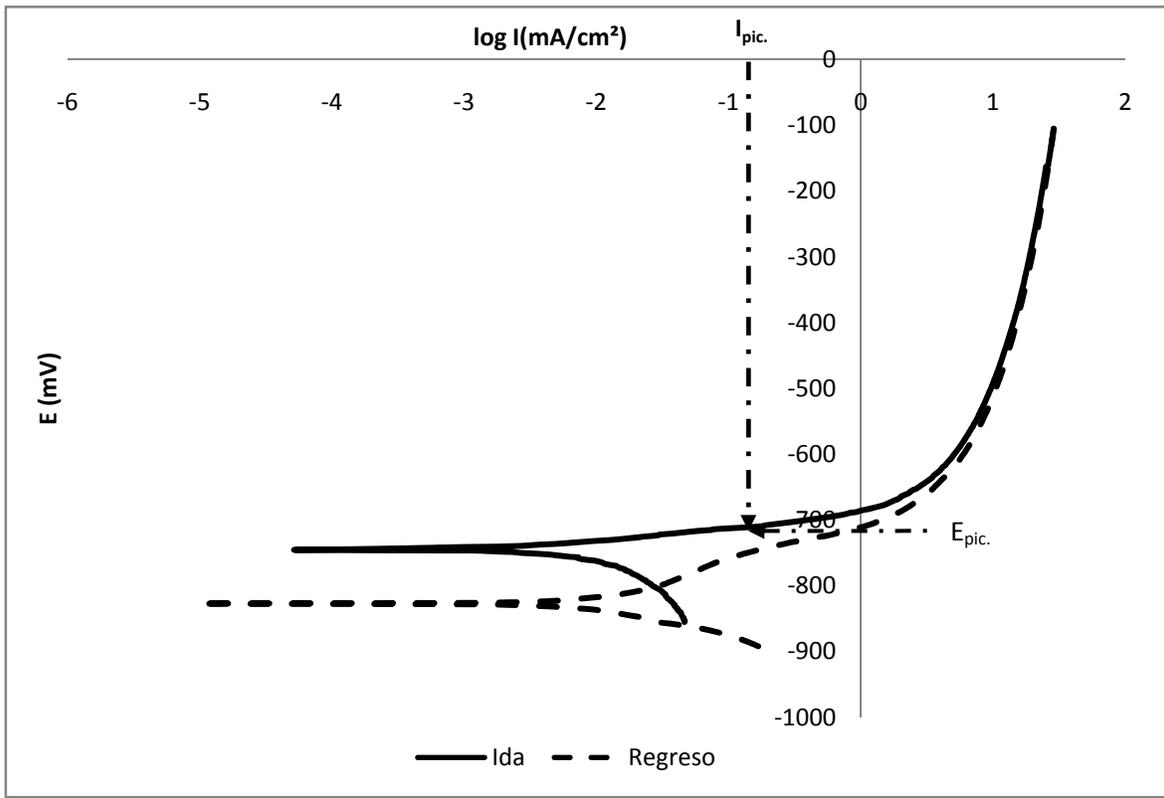


Gráfico 3 Curva Cíclica del aluminio sin tratamiento (Metal Desnudo).

Los gráficos 4, 5 y 6 muestran las placas de aluminio (Al - 1200) con el tratamiento de conversión química a las diferentes concentraciones de acelerador ácido bórico (H_3BO_3) así como también se observa el comportamiento de los potenciales de picado $E_{pic}(mV)$ y las densidades de corriente $I_{pic}(mA/cm^2)$ que tiene el aluminio con las distintas concentraciones de acelerador.

Se observa que a concentraciones 0.5 y 1.0 g/L de H_3BO_3 la I_{pic} tiende a ser menor, sin embargo a concentración de 0.1g/L de H_3BO_3 lo que se aprecia es un aumento en la densidad de picado, esto es debido a que a está concentración aun se podría estar dando degradación uniforme en la superficie del aluminio pero en menor proporción que si no se tuviera tratamiento (metal desnudo) (tabla 1.1).

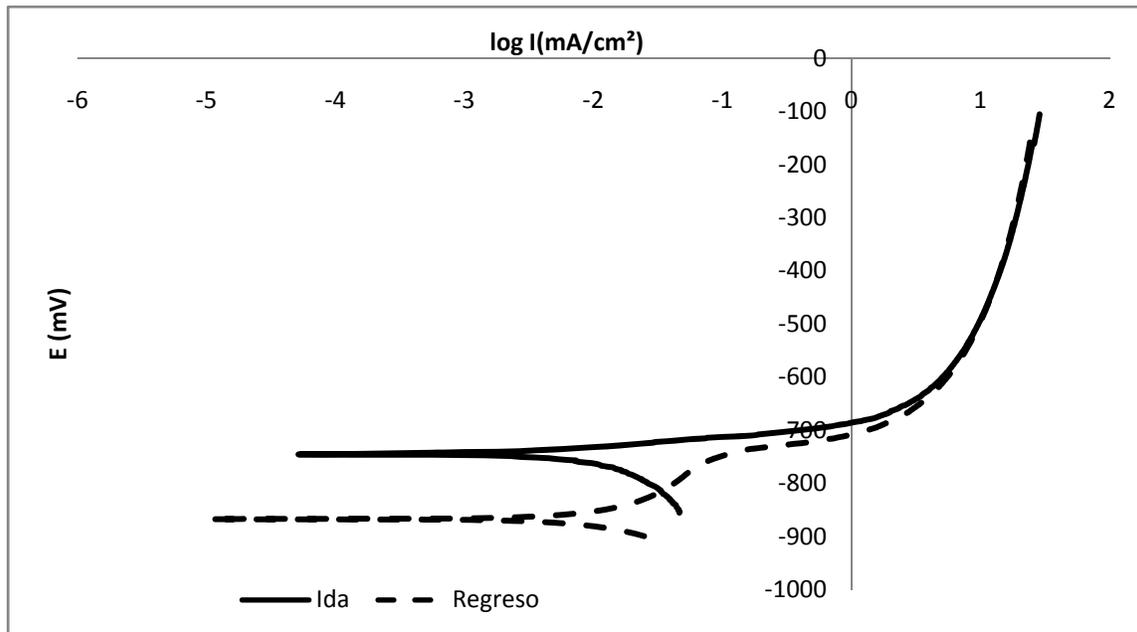


Gráfico 4 Curva Cíclica de la placa de aluminio (Al – 1200) con ceriado y acelerador a 0.1g/L de H_3BO_3 .

En el análisis de los gráficos 4, 5 y 6 se observa que las curvas de ida en comparación con las de regreso tienen un comportamiento similar, ya que los resultados reflejan que las de regreso retornan por el mismo camino que las de ida, sin embargo a 0.1 y 1.0g/L de H_3BO_3 las curvas de regreso están más cerca con respecto a las de ida, para 0.5g/L de H_3BO_3 la curva de regreso tiene una similitud con respecto a la de ida pero con la diferencia que la curva de regreso se va alejando más con respecto a la de ida, es decir para esta concentración la curva de ida tanto como la de regreso indican que se está presentando la mejor resistencia a la corrosión en el aluminio (Al - 1200).

Con esto se observa que con la concentración de 0.5g/L de H_3BO_3 se podría estar dando la formación de la mejor película sobre la superficie de la placa de aluminio (Al – 1200) debido al tratamiento de conversión química aplicado; esta concentración provoca que la película formada sobre la superficie de la placa pudiera evitar que el aluminio (Al – 1200) no presente algún tipo de corrosión localizada como la corrosión por picadura, siendo esta la más frecuente en el



aluminio(Al) que está en atmosferas cloruradas.

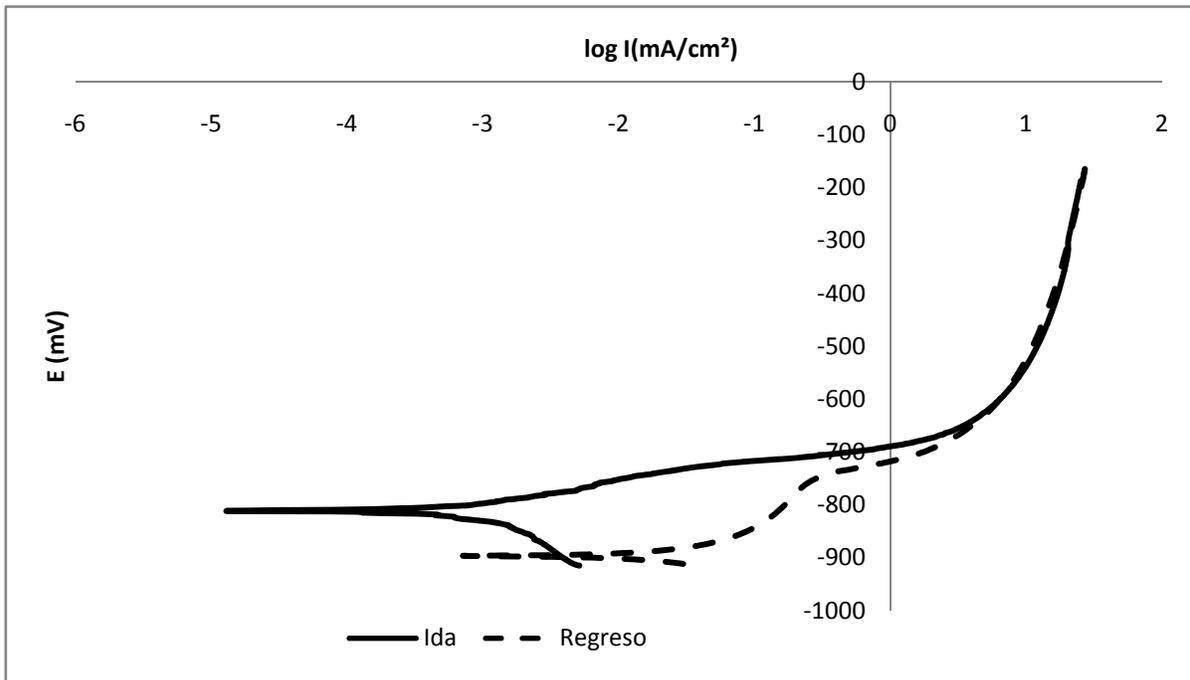


Gráfico 5 Curva Cíclica de la placa de aluminio (Al – 1200) con ceriado y acelerador a 0.5 g/L de H_3BO_3 .

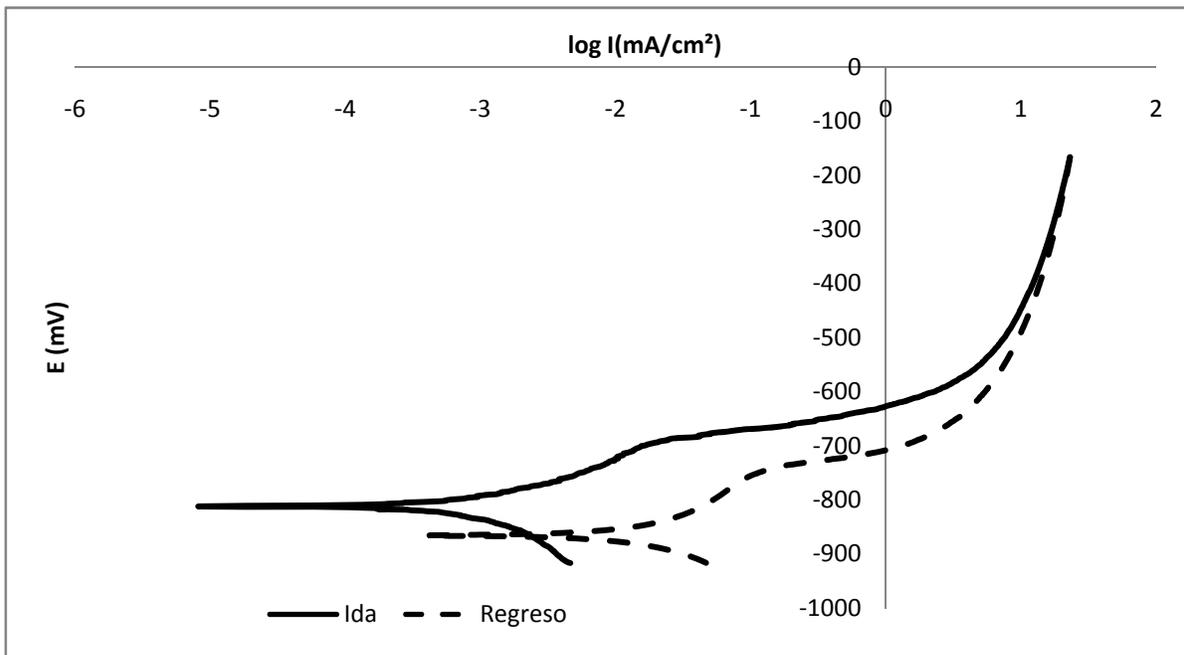


Gráfico 6 Curva Cíclica de la placa de aluminio (Al – 1200) con ceriado y acelerador a 1.0g/L de H_3BO_3 .



Con respecto a los resultados obtenidos de los gráficos anteriores se observa que todos presentan un comportamiento activacional, ya que en esta zona se podría estar dando el rompimiento de la capa formada en la superficie del aluminio (Al – 1200) debido al tratamiento de conversión química aplicado, es decir el electrolito está intentando corroer la superficie de la placa ya que el potencial se hace más positivo, se puede ver que a pesar de este comportamiento la corrosión no sucede del todo, aunque debido a que los potenciales de picado (E_{pic}) tienden a ser más negativos a diferencia de la que no fue tratada. Esto se observa mejor en la tabla 1.1 y en el gráfico 7.

También se puede ver que el aluminio (Al – 1200) pese a tener el tratamiento de conversión química no estuvo exento de presentar corrosión localizada, debido a que en todas las pruebas realizadas se presentó corrosión por picadura ya que las placas estuvieron sometidas todo el tiempo en una solución de trabajo que contenía cloruros; así que la intención de esto no era evitar la corrosión por picadura que es la más común en el aluminio (Al), sino la de obtener cuál concentración de acelerador ácido bórico (H_3BO_3) es la mejor en el tratamiento de conversión química para que el aluminio (Al – 1200) al estar en atmósferas cloruradas pueda presentar una mejor protección contra la corrosión.

Concentraciones H_3BO_3	$E_{pic}(mV)$	$I_{pic}(mA/cm^2)$
<i>ST</i>	-713.723	0.04193
<i>0.1</i>	-721.831	0.06438
<i>0.5</i>	-765.713	5.21E-03
<i>1</i>	-738.921	8.84E-03

Tabla 1.1 Potenciales y densidades de picado a las distintas concentraciones.

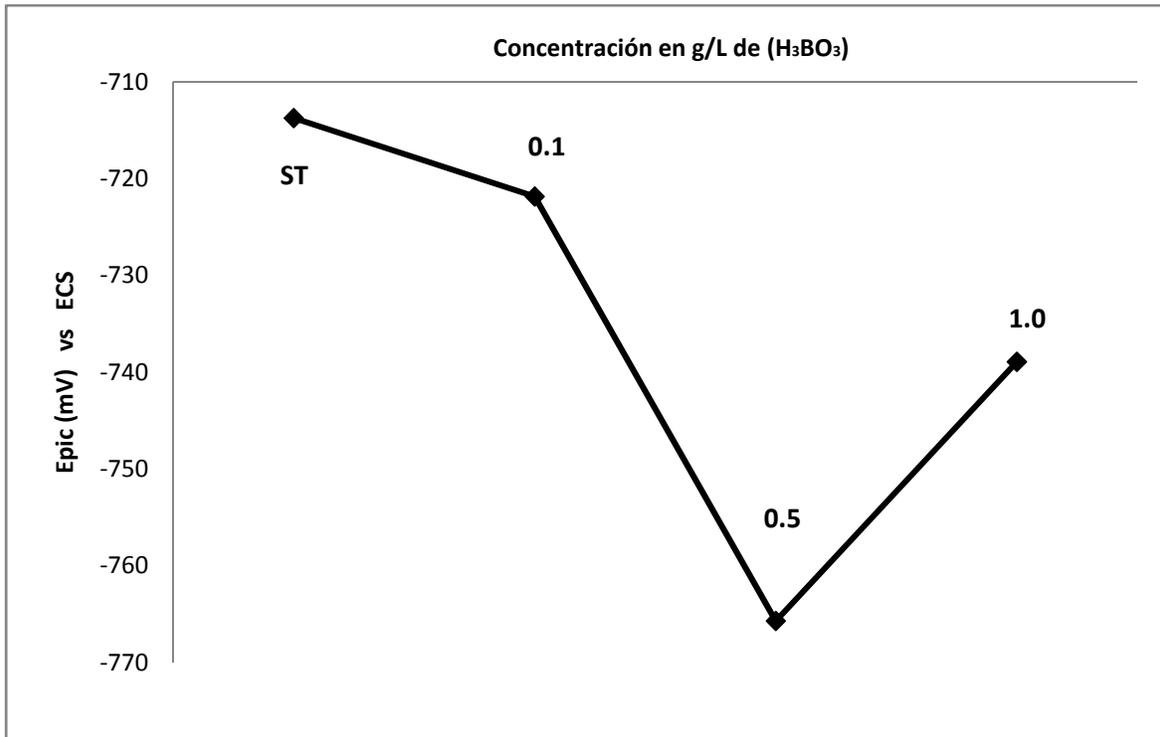


Gráfico 7 Potenciales de picado contra las diferentes concentraciones de acelerador (H₃BO₃).

En el gráfico 7 se observa que a concentraciones de 0.5 y 1.0g/L de H₃BO₃ se presentan los mejores potenciales de picado (E_{pic}), con esto se podría estar dando buena resistencia a la corrosión en el aluminio (Al – 1200), siendo la de 0.5g/L de H₃BO₃ la mejor, debido a que entre más negativo sea el potencial de picado (E_{pic}) se podría estar dando una mejor protección contra la corrosión, esto aclara lo del tercer punto mencionado en los antecedentes teóricos del capítulo (1.11.3).



3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

Para poder tener una mejor interpretación de los resultados obtenidos de la técnica de Resistencia a la polarización (R_p), la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) se realizó con respecto a la mejor resistencia a la polarización la cual se dio a la concentración de 0.5g/L de H_3BO_3 , los resultados que arrojó esta prueba se observa en los gráficos mostrados más adelante.

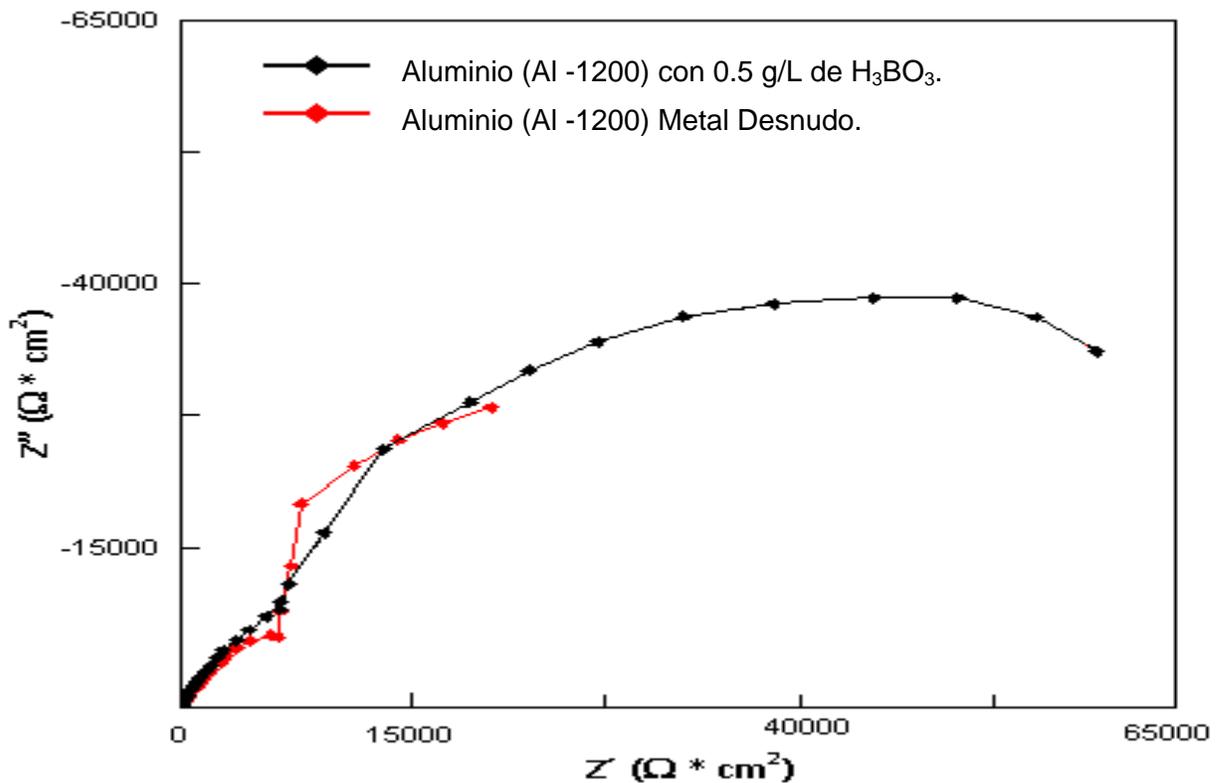


Gráfico 8 Diagrama de Nyquist del comportamiento del aluminio (Al – 1200) con y sin tratamiento.

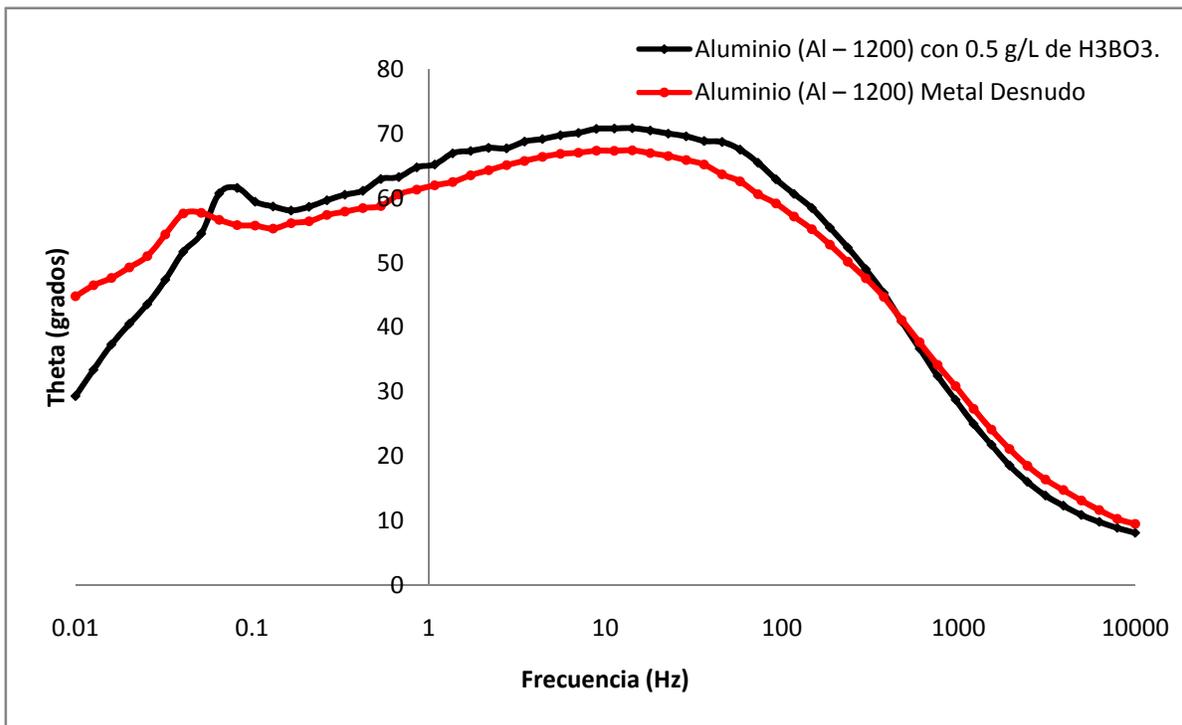
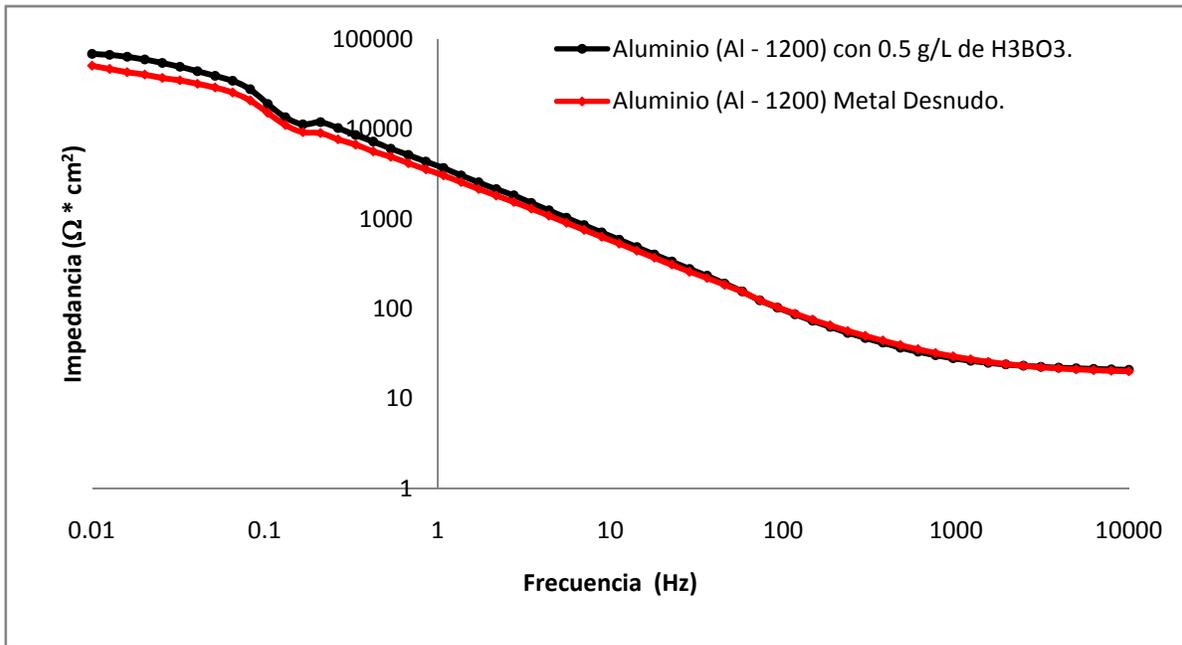


Gráfico 9 Diagramas de Bode del comportamiento del aluminio (Al - 1200) con y sin tratamiento.

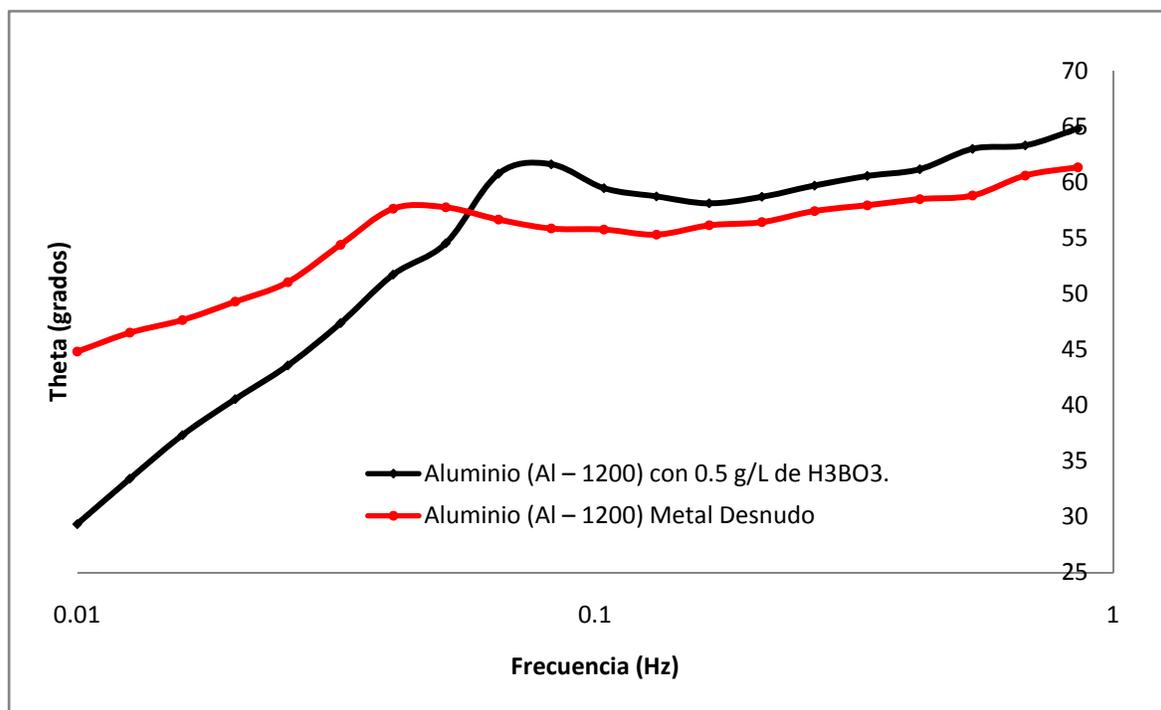
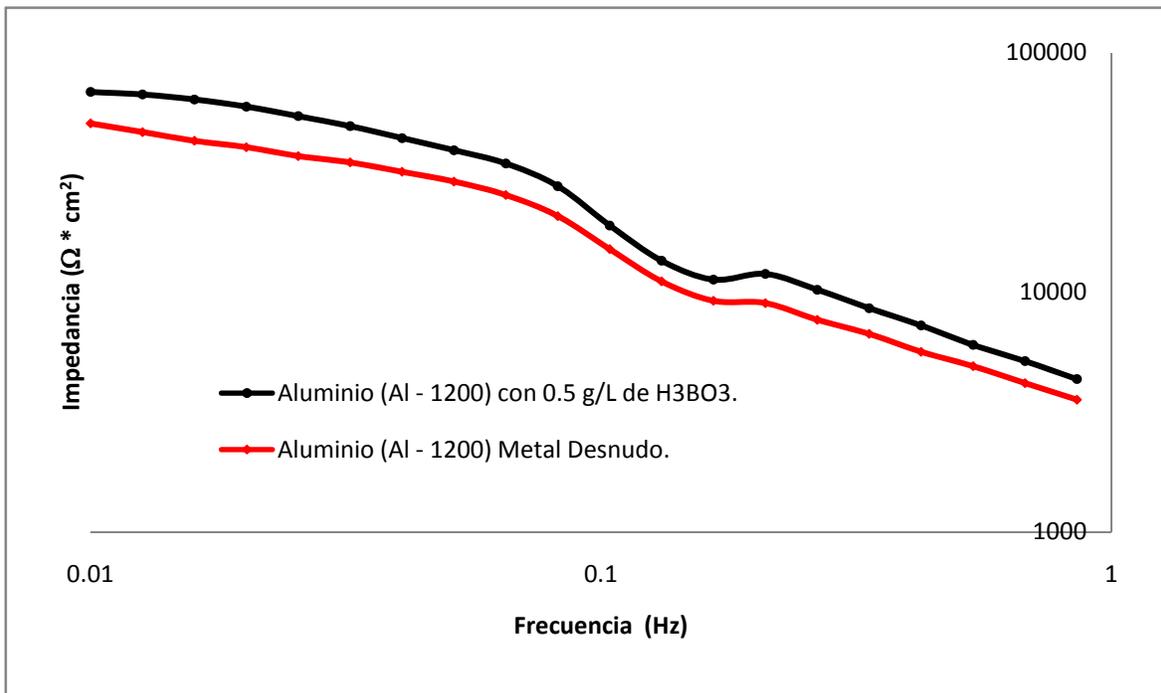


Gráfico 10 Diagramas de Bode del comportamiento del aluminio (Al – 1200) con y sin tratamiento tomado en dos décadas de magnitud.



Con el análisis de los gráficos 8, 9 y 10 se pueden complementar mejor los resultados obtenidos por la técnica de Resistencia a la Polarización (R_p) dónde mediante esta técnica de (EIE) se observa que en el diagrama de Nyquist hay una tendencia a formarse dos semicírculos, para las placas no tratadas se observa en el primer círculo un valor aproximado de $10500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y para las placas tratadas se encontró un valor de $14950 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual es aproximado al valor obtenido mediante (R_p), se observa en el segundo semicírculo un valor aproximado de $20000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para las placas sin tratamiento y para las tratadas un valor de $62500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, dónde el valor obtenido es de casi el doble al reportado en R_p .

El diagrama de Nyquist presentó la misma tendencia que se maneja en la Figura 2.3 del capítulo 1.10.4, lo que indica que se está dando un control difusional debido a la velocidad de reacción electroquímica que se lleva sobre la superficie del aluminio, esto puede estar influenciado a la difusión que se está dando en la superficie del aluminio, que al analizar el gráfico 10 se ratifica lo mencionado anteriormente, ya que el proceso podría estar ocurriendo desde el seno de la solución hacia la película que queda sobre la superficie de la placa de aluminio (Al - 1200).

De manera general lo que resulta más llamativo es que el aluminio (Al -1200) con tratamiento tiende a presentar impedancias que realmente aumentan en casi el doble con respecto a las que no presentan tratamiento con lo que esto también corrobora que el tratamiento de conversión química de Ceriado a concentración de 0.5 g/L de H_3BO_3 fue el idóneo en el trabajo de este material.

Finalmente se observa que en altas frecuencias se da un aumento claro en la impedancia, donde habría que resaltar que posiblemente la película formada por el tratamiento de conversión química con el acelerador de 0.5 g de H_3BO_3 sea la menos porosa y por ende la entrada del electrolito hacia la placa sea más lento, provocando que a esta concentración de acelerador se dé la mejor resistencia contra la corrosión.



CONCLUSIONES



- Las condiciones establecidas para 10 minutos y temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ resultan ser las idóneas para que el recubrimiento con el uso del acelerador de ácido bórico (H_3BO_3) pueda presentar adherencia a la superficie de la placa de aluminio (Al -1200).
- La concentración de 0.5g/L de acelerador H_3BO_3 presenta una estabilización en el sistema con mayor rapidez en comparación con las demás concentraciones.
- Para las placas con concentraciones de 0.1 y 1.0 g/L de acelerador H_3BO_3 con acelerador (H_3BO_3) no hay una variación significativa pero sí se pudo observar un incremento en la Rp de 16 000 a 18950 $\Omega^*\text{cm}^2$, pero la mejor Rp se dio a 0.5g/L con valores de 36000 $\Omega^*\text{cm}^2$.
- El aluminio (Al – 1200) con este tratamiento de conversión química mediante el uso del acelerador aumentará el periodo de vida útil ya que se tardará en presentar algún tipo de corrosión localizada.
- El fenómeno que controla el tratamiento de conversión química de ceriado con concentración del acelerador ácido bórico es la difusión que hay del electrolito con el recubrimiento que está sobre la superficie de la placa de aluminio (Al – 1200).
- La prueba de EIE aclara los resultados de Rp ya que dichos valores tuvieron similitudes, esto es debido a que esta técnica es sensible a la rugosidad del sistema.



- 1 ÁVILA JAVIER, GENESCÁ JOAN; *“Más allá de la herrumbre I La Lucha contra la Corrosión”*, Fondo de Cultura Económica, 2ª reimpresión, México D.F., 1996. Ediciones de acceso electrónico:
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/htm/sec_7.html
<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/htm/sec_8.html>
- 2 <http://www.zineti.com/info/info04.php#cau>
- 3 GIRÓN ARTEAGA MARIA DE LA LUZ; *“Fosfato en el armamento”*, México, 1975 pp. 106 - 113.
- 4 OROZCO CRUZ RICARDO, MARTÍNEZ MARTÍNEZ ENRIQUE A., GALVÁN MARTÍNEZ RICARDO, RAMÍREZ REYES JOSÉ LUÍS, FERNÁNDEZ GÓMEZ IMELDA E; *“Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico”*, Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Universidad Veracruzana - La Ciencia y el Hombre -, Volumen XX, Numero 2, Agosto 2007.
- 5 <http://corrosion-doctors.org/Cooling-Water-Towers/ph.htm>
- 6 WOLLUSCHECK CECILIA; *“Termal Engineering and mechanics Fluid”*, Centro Multidisciplinario de Innovación y Tecnología de Navarra (CEMITEC), 2ª Edición, 1997.
- 7 ÁVILA JAVIER, GENESCÁ JOAN; *“Más allá de la herrumbre II La Lucha contra la Corrosión”*, Fondo de Cultura Económica, 2ª reimpresión, México D.F., 1996. Ediciones de acceso electrónico:
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.html
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.html
- 8 HERNÁNDEZ MÁRQUEZ J.S.; *“Monitoreo de la protección catódica a línea submarina y formas de la corrosión”*, Universidad de las Américas Pie, Edición 2002.



- 9 *ASM Aluminum Specialty Handbook, 3ª Edition, DAVIS and Co, 1993.*
- 10 ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA INDUSTRIAL; *“Caracterización del comportamiento frente a la corrosión de aleaciones de aluminio de matriz compuesta mediante espectroscopia de impedancia electroquímica”*, proyecto N°00599748 -, Madrid 2001.
- 11 GARCÍA CUETO ALFONSO R.; *“Introducción a los ensayos no destructivos preparada para las jornadas didácticas de Ingeniería en Corrosión”*, 3ra. Edición, México D.F. 1992.
- 12 ASM INTERNATIONAL METALS HANDBOOK; *“Corrosion Fundamentals Testing and Protection”*, Volumen 13A, pp. 474 - 642.
- 13 <http://www.herrajesguamasa.com>
- 14 <http://www.textoscientificos.com/quimica/corrosion/tipos>
- 15 http://cbs.grundfos.com/export/sites/dk.grundfos.cbs/CBS_Master/lexica/images/image_files/Erosion_corrosion.jpg
- 16 OLVERA MARTÍNEZ ANTONIO; *“Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los tratamientos de conversión química libres de cromo VI⁺ en acero 1018, como una alternativa ecológica”*, México 2006, pp. 17 – 26.
- 17 LÓPEZ LÓPEZ SALVADOR; *“El fosfato como protección anticorrosiva en materiales metálicos”*, México 1989, pp. 86.
- 18 ASM INTERNATIONAL METALS HANDBOOK; Volumen 13, *“Corrosion”*, pp.857 – 1219.
- 19 SCHEM MICHAEL, SCHMIDT THOMAS, CAPARROTT HINKAI, WITTMAR MATTHIAS, VEITH MICHAEL; Institute four Neve Materialized and Stadtwald Geb, *“Corrosion inhibiting cerium compounds for chromium-free corrosion”*, D-66123 Saarbruecken.
- 20 RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER; *“Técnicas Electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión”*, Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.



- 21 ASTM G59-97, *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*.
- 22 PRINCETON APPLIED RESEARCH; *"Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy"*, Application Note AC-1.
- 23 XINGWEN YU, CHUNAM CAO; *"Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy"*, Thin solids Films 423, año 2003, pp 252 – 256.
- 24 XINGWEN YU, CHUNAM CAO, ZHIMING YAO, DERUI ZHOU AND ZHONGDA YIN; *"Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12"*. Corrosion science 13, año 2001, pp 1283 – 1294.
- 25 LIESA MESTRES FRANCISCO, BILURBINA ALTER LUIS, IRIBARREN LACO JOSÉ IGNACIO; *"Corrosión y Protección"*, POLITEX, Volumen 3, Editorial UPC.
- 26 XINGWEN YU., GUOQIANG LI; *"XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy"*.
- 27 MARTINS J. L., COSTA S.C., BAZZAQUIM. and CONCALVES G.; *"Study of the behavior against the Corrosion"*; Electro him. Act 2006, 51, 5802.
- 28 ASTM G3 *"Standard Practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing"*, ASTM press, EUA 2004.
- 29 TSURU AND HARUYAMA, BOSHOKU GIJUSTU; *"Corrosion and Engineering."*, Volumen 27, pp. 1324 - 1213 .