



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

---

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**  
**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**

**“EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO ANTICORROSIVO DE RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA BASE CROMATO PARA ACERO GALVANIZADO”.**

# **T E S I S**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRIA EN CIENCIAS**

**Presenta:**

**Sayni Citlali Peralta Silis**

**Director:**

**Dr. Benjamín Valdez Salas**

# CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
RESUMEN .....	XII
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- Justificación .....	4
1.2.- Planteamiento del problema .....	5
1.3.- Objetivos.....	6
1.3.1.- Objetivo General .....	6
1.3.2.- Objetivo específico.....	6
CAPÍTULO 2	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
2.1.- Introducción .....	8
2.2. Corrosión.....	9
2.3.- Formas de corrosión .....	10
2.4.- Química y electroquímica de corrosión .....	18
2.4.1.- Corrosión Electroquímica .....	18
2.4.2.-Reacciones Anódicas.....	20
2.4.3.- Reacciones Catódicas.....	21
2.4.4.- Productos de la Corrosión.....	22
2.5.-Cinética de la corrosión .....	23
2.5.1 Ley de Faraday.....	23
2.5.2 Densidad de corriente de Intercambio.....	25
2.5.3 Teoría de potencial Mixto .....	26
2.5.4.-Polarización.....	27

2.6.-Pasivación.....	29
2.7.-Electro galvanizado.....	33
2.8 Recubrimientos .....	37
2.8.1 Tipos de recubrimientos .....	38
2.8.2. Recubrimientos orgánicos.....	39
2.8.3 Recubrimientos de cromatos por conversión química.....	42
2.9 Características de un recubrimiento por conversión de cromatos .....	45
2.10.-Procesos y aplicaciones de recubrimientos por conversión de cromatos. ....	46
2.11.-Mecanismos químicos del cromatizado .....	49
2.11.1.-Reacciones de depósito de fosfato de cromo (verde).....	51
2.11.2.-Reacciones del proceso de conversión de cromo/ cromato. Proceso de oro pálido o cromato amarillo. ....	54
1. Activación de la superficie mediante la remoción del óxido natural .....	55
2.12.-Efectos de la microestructura del sustrato metálico .....	59
2.13.-Impacto al medio ambiente.....	60
2.14.-Recubrimiento de base orgánica .....	61
2.14.1.-Metales multivalentes.....	62
2.15.-Tecnología del proceso de cromatizado .....	64
2.16.-Métodos de aplicación y equipo.....	68
2.17.-Peso del recubrimiento .....	72
2.18.-Control y análisis de soluciones.....	73
2.19.-Control automático del baño de cromo .....	76
2.20.-Cromatizado de acero al carbono.....	81
2.21.-Cromatizado de magnesio .....	81
2.22.-Métodos estándar para el ensayo de recubrimientos .....	82
2.23.-Pruebas de Corrosión .....	84
2.24.-Pruebas Normalizadas para conocer la resistencia a la corrosión de materiales .	87
2.25.-Norma ASTM B117.....	89
2.26.- Cámara de Niebla Salina .....	90
2.26.1.- Propósito de una cámara de Niebla salina.....	91

2.26.2.- <i>Resultados que se pueden obtener de una cámara de niebla salina.</i> .....	91
2.27.- Cámara de niebla salina .....	93
2.28.-Funcionamiento de la cámara de niebla salina.....	95
CAPÍTULO 3	
METODOLOGÍA	
3.1.-Selección de las muestras .....	98
3.2.- Equipo.....	100
3.3.- Condiciones de las muestras.....	101
3.4.- Ensayo en la cámara salina.....	102
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS	
4.1.-Parámetros de exposición a la cámara salina. ....	104
4.2.- <i>Discusión de resultados</i> .....	107
CAPÍTULO 5 140	
CONCLUSIONES.....	140
BIBLIOGRAFÍA.....	142

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Factores que intervienen en el proceso de corrosión y su importancia de poder controlarla.....	2
<b>Figura 2.-</b> Ejemplo de corrosión química .....	10
<b>Figura 3 y 4.-</b> Ejemplo de corrosión electroquímica.....	10
<b>Figura 5.-</b> Diversas formas de corrosión.....	17
<b>Figura 6.-</b> Componentes de una celda electroquímica.....	19
<b>Figura 7.-</b> Diagrama de Evans.....	27
<b>Figura 8.-</b> Curva de anódica en un proceso de polarización.....	29
<b>Figura 9.-</b> Diagrama de dureza de los recubrimientos galvanizados .....	36
<b>Figura 10.-</b> Corte transversal de un recubrimiento por conversión de fosfato de cromo.....	53
<b>Figura 11.-</b> Corte de sección transversal de la película por conversión química de cromo / cromato sobre una superficie de aluminio .....	57
<b>Figura 12.-</b> Esquema de una sección de una línea de cromatizado por aspersión.....	69
<b>Figura 13.-</b> Detalle de un baño de limpieza alcalina previo al proceso de cromatizado.....	71
<b>Figura 14.-</b> Detalle de las instalaciones de una línea de cromatizado donde se pueden apreciar tuberías, baños y sistemas de control y extracción de emisiones.....	71
<b>Figura 15.-</b> Esquema típico de un sistema de alimentación de productos químicos automatizado en un proceso industrial.....	78
<b>Figura 16.-</b> Cerebro electrónico controlador para alimentación de productos químicos.....	79
<b>Figura 17.-</b> Controlador de pH con probeta para flujo de alimentación .....	79
<b>Figura 18.-</b> Controlador de conductividad con probeta toroidal para flujo de alimentación.....	80
<b>Figura 19.-</b> Centro de adquisición y procesamiento de información con computadora.....	80

<b>Figura 20.-</b> Esquema de cámara de niebla salina .....	90
<b>Figura 21.-</b> Cámara de niebla salina Auto Technology modelo 22.....	93
<b>Figura 22.-</b> Fases de la cámara de niebla salina.....	95
<b>Figura 23.-</b> Detalle de las muestras de canal 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina.....	107
<b>Figura 24.-</b> Detalle de las muestras de canal 1 y 2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague .....	107
<b>Figura 25.-</b> Detalle de las muestras de canal 1 y 2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	107
<b>Figura 26.-</b> Detalle de las muestras de canal antes de ser instalados en la cámara salina.....	108
<b>Figura 27.-</b> Detalle de las muestras de canal después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	108
<b>Figura 28.-</b> Detalle de las muestras de canal después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	108
<b>Figura 29.-</b> Detalle de las muestras de canal antes de ser instalados en la cámara salina.....	109
<b>Figura 30.-</b> Detalle de las muestras de canal después de 120 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	109
<b>Figura 31 - 35.-</b> Detalle de las muestras de canal después de 120 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	110
<b>Figura 36 - 37.-</b> Detalle de las muestras M1 y M2 antes de ser instalados en la cámara salina.....	111
<b>Figura 38 - 39.-</b> Detalle de las muestras M1 y M2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	111
<b>Figura 40 - 41.-</b> Detalle de las muestras M1 y M2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	112
<b>Figura 42.-</b> Detalle de las muestras 1, 2, 3 y 4, antes de ser instalados en la cámara salina.....	113
<b>Figura 43.-</b> Detalle de la muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	114
<b>Figura 44.-</b> Detalle de muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	114

<b>Figura 45.-</b> Detalle de la muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	115
<b>Figura 46.-</b> Detalle de muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	115
<b>Figura 47.-</b> Detalle de muestra 3 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	116
<b>Figura 48.-</b> Detalle de muestra 3 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	116
<b>Figura 49.-</b> Detalle de la muestra 4 después de 120 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	117
<b>Figura 50.-</b> Detalle de muestra 4 después de 120 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada.....	117
<b>Figura 51.-</b> Detalle de las muestras 1 y 4 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	118
<b>Figura 52.-</b> Detalle de las muestras 1 y 4 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y enjuagadas.....	118
<b>Figura 53.-</b> Detalle de las muestra 2 y 5 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	119
<b>Figura 54.-</b> Detalle de las muestra 2 y 5 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y enjuagadas.....	119
<b>Figura 55.-</b> Detalle de las muestra 3 y 6 después de 120 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague .....	120
<b>Figura 56.-</b> Detalle de las muestra 3 y 6 después de 120 horas de exposición en la cámara salina y enjuagadas.....	120
<b>Figura 57.-</b> Detalle de la muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	121
<b>Figura 58.-</b> Detalle de la muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y enjuagada.....	121
<b>Figura 59.-</b> Detalle de la muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague.....	122
<b>Figura 60.-</b> Detalle de la muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y enjuagada.....	122
<b>Figura 61.-</b> Detalle de la muestra 3 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague .....	123
<b>Figura 62.-</b> Detalle de la muestra 3 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y enjuagada.....	123

<b>Figura 63.-</b> Detalle de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5, antes de ser expuestos durante 100 horas en la cámara salina.....	124
<b>Figura 64.-</b> Detalle de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5, después de ser expuestos durante 100 horas en la cámara salina (sin enjuague).....	124
<b>Figura 65.-</b> Detalle de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5, después de ser expuestos durante 100 horas en la cámara salina, y enjuagados con agua destilada.....	125
<b>Figura 66.-</b> Detalle de la pieza con los tornillos colocados en dos diferentes posiciones después de ser retirados de la cámara salina tras 96 horas de exposición.....	126
<b>Figura 67.-</b> Detalle del tornillo colocado de manera individual después de ser retirados de la cámara salina tras 96 horas de exposición.....	126
<b>Figura 68.-</b> Detalle de la parte superior de la pieza con los tornillos colocados en dos diferentes posiciones después de ser retirados de la cámara salina y ser lavados con agua tras 96 horas de exposición.....	127
<b>Figura 69.-</b> Detalle de la parte inferior de la pieza con los tornillos colocados en dos diferentes posiciones después de ser retirados de la cámara salina y ser lavados con agua tras 96 horas de exposición.....	127
<b>Figura 70.-</b> Detalle de la parte inferior de la pieza y de los tornillos colocados en dos diferentes posiciones (desensamblados) y de manera individual después de ser retirados de la cámara salina y ser lavados con agua tras 96 horas de exposición.....	128
<b>Figura 71.-</b> Detalle de los canales 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina.....	129
<b>Figura 72.-</b> Detalle de los canales 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague).....	129
<b>Figura 73.-</b> Detalle de los canales 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina, y enjuagados con agua destilada.....	130
<b>Figura 74.-</b> Detalle de las muestras de Canales Yellow 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina.....	131
<b>Figura 75.-</b> Detalle de las muestras de Canales Yellow 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague).....	131
<b>Figura 76.-</b> Detalle de las muestras de Canales Yellow 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina, y enjuagados con agua destilada.....	132
<b>Figura 77-78.-</b> Detalle de las muestras SyA y Neutrón 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina.....	133
<b>Figura 79-80.-</b> Detalle de las muestras SyA y Neutrón 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague).....	133
<b>Figura 81-82.-</b> Detalle de las muestras SyA y Neutrón 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina, y enjuagados con agua destilada.....	134

**Figura 83-84.-** Detalle de las muestras M1, M2 y M3 (orden de arriba abajo), después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague).....135

**Figura 85-86.-** Detalle de las muestras M1, M2 y M3 (orden de arriba abajo), después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina, y enjuagados con agua destilada.....135

**Figura 86-87.-** Detalle de las muestras M1 y M2, antes de ser expuestos durante 96 y 120 horas en la cámara salina.....136

**Figura 88-91.-** Detalle de las muestras M1 y M2, después de ser expuestos durante 96 y 120 horas respectivamente en la cámara salina (sin enjuague).....136

**Figura 92,93,94,95.-** Detalle de las muestras M1 y M2, después de ser expuestos durante 96 y 120 horas respectivamente en la cámara salina, y enjuagados con agua destilada.....137

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.-</b> Corrosión en base al mecanismo.....	10
<b>Tabla 2.-</b> Clasificación en base a las condiciones en las cuales se desarrollan.....	11-13
<b>Tabla 3.-</b> Clasificación en función del tipo de deterioro del metal.....	14 -17
<b>Tabla 4.-</b> Correlación entre el índice de picaduras y el tipo de corrosión.....	33
<b>Tabla 5.-</b> Usos más comunes de los recubrimientos de conversión de cromatos.....	44
<b>Tabla 6.-</b> Composición aproximada de un recubrimiento por conversión de fosfato de cromo.....	54
<b>Tabla 7.-</b> Composición aproximada de un recubrimiento por conversión de cromo / cromato.....	55
<b>Tabla 8.-</b> Prácticas y recomendaciones estándar recomendadas para recubrimientos de cromatos por conversión química sobre aluminio.....	84
<b>Tabla 9.-</b> Resultados que se pueden obtener en una cámara de niebla .....	91-92
<b>Tabla 10.-</b> Descripción de muestras.....	97-99
<b>Tabla 11.-</b> Tiempo de exposición de las muestras.....	104 -106
<b>Tabla 12 .-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	107
<b>Tabla 13 .-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	108
<b>Tabla 14.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	110
<b>Tabla 15.-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	112
<b>Tabla 16.-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	117
<b>Tabla 17.-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	118

<b>Tabla 18.-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	119
<b>Tabla 19.-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	120
<b>Tabla 20.-</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	123
<b>Tabla 21.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	125
<b>Tabla 22.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	128
<b>Tabla 23.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	130
<b>Tabla 24.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	132
<b>Tabla 25.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	134
<b>Tabla 26.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	135
<b>Tabla 27.</b> Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.....	137



## RESUMEN

El acero es un material metálico aleado formado principalmente por carbono y hierro, actualmente en aplicaciones industriales y tecnológicas suele ser aleado con otros metales como el manganeso, cromo, molibdeno, entre otros, los cuales le confieren propiedades específicas que hacen que sea el material más versátil usado en obras de ingeniería y arquitectura, por ejemplo en construcciones agrícolas, navales, en el transporte de energía eléctrica, en postes para la iluminación de avenidas, en puentes, en construcciones civiles, industriales, en puertos y aeropuertos ,etc.

El proceso de corrosión suele ser uno de los grandes enemigos del acero, ocasionado por diferentes mecanismos y diversas causas, por su propia naturaleza es un proceso de degradación de un metal por interacción con el medio ambiente que lo rodea; por lo que comúnmente para evitarla se utiliza la aplicación de recubrimientos, siendo uno de los métodos más comunes de protección metálica.

Con el fin de determinar el grado de resistencia en el proceso de corrosión se emplean criterios de ensayo unificados internacionalmente, la norma ASTM B117 es la Norma Práctica para la Operación de Aparatos de Niebla Salina, la cual señala la forma del manejo de cámaras salinas y se señalan los parámetros para exponer las muestras de estudio a un ambiente controlado de niebla salina, con temperatura, presión, humedad y pH controlado.

El presente trabajo consiste en la realización de ensayos de corrosión acelerado en cámara de niebla salina usando la especificación de la norma estándar ASTM B117 para evaluar la resistencia a la corrosión de diversas muestras de acero galvanizado y cromatizado a diferentes tiempos de exposición en la cámara salina con el fin de establecer el desempeño de vida útil del recubrimiento.

# **CAPÍTULO 1**

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

El acero proviene de latín “*aciarium*”, que se compone de “*acies*” (filo) y del griego “*Ake*” (punta).

El acero es conocido desde la antigüedad, aunque no se tienen antecedentes exactos en la que se descubrió la técnica de fundir mineral de hierro para producir un metal con el fin de darle utilidad; los primeros utensilios de este metal proceden del año 3000 a.C., descubiertos por arqueólogos en Egipto.

En la China antigua bajo la dinastía Han, entre el 202 a.C. y el 220 d.C., crearon el acero al derretir hierro forjado junto con hierro fundido, consiguiendo así el mejor producto con carbono intermedio, el acero, en torno al siglo I a.C. Junto con sus métodos originales de forjar acero, adoptaron los métodos de producción para la creación del acero “wootz”, una idea importada de India a China hacia el siglo V. El acero wootz fue producido en India y en Sri Lanka aproximadamente desde el año 300 a.C.

En la actualidad el proceso de fabricación del acero se complementa mediante la denominada metalurgia secundaria, en la cual se otorgan al acero líquido las propiedades químicas, temperatura, contenido de gases, nivel de inclusiones e impurezas permitidas.

El acero es una mezcla formada de hierro con un porcentaje de 0,03% y el 1,075% de carbono en su composición, cabe destacar que la adición de otros elementos tanto metálicos como no metálicos mejora sus propiedades físico-químicas.

La producción de acero, así como la mejora de sus propiedades ha hecho posible su uso en la vida cotidiana en forma de herramientas, utensilios, en la fabricación de estructuras metálicas, carrocerías, entre un sinnúmero de usos más, que desafortunadamente se ven limitados con el paso del tiempo por el proceso de corrosión originados por diversos orígenes. Un 25 % aproximadamente de la producción anual de acero es destruida por la corrosión, por lo que constituye grandes pérdidas económicas, de ahí la importancia de utilizar métodos para prevenirla o controlarla.

Una forma de hacerlo es haciendo pruebas de corrosión que es la base para la prevención y control de este fenómeno.

En la siguiente figura 1 se muestran los factores que ilustran los factores que intervienen en la evaluación de la corrosión y su importancia para poder controlarla.

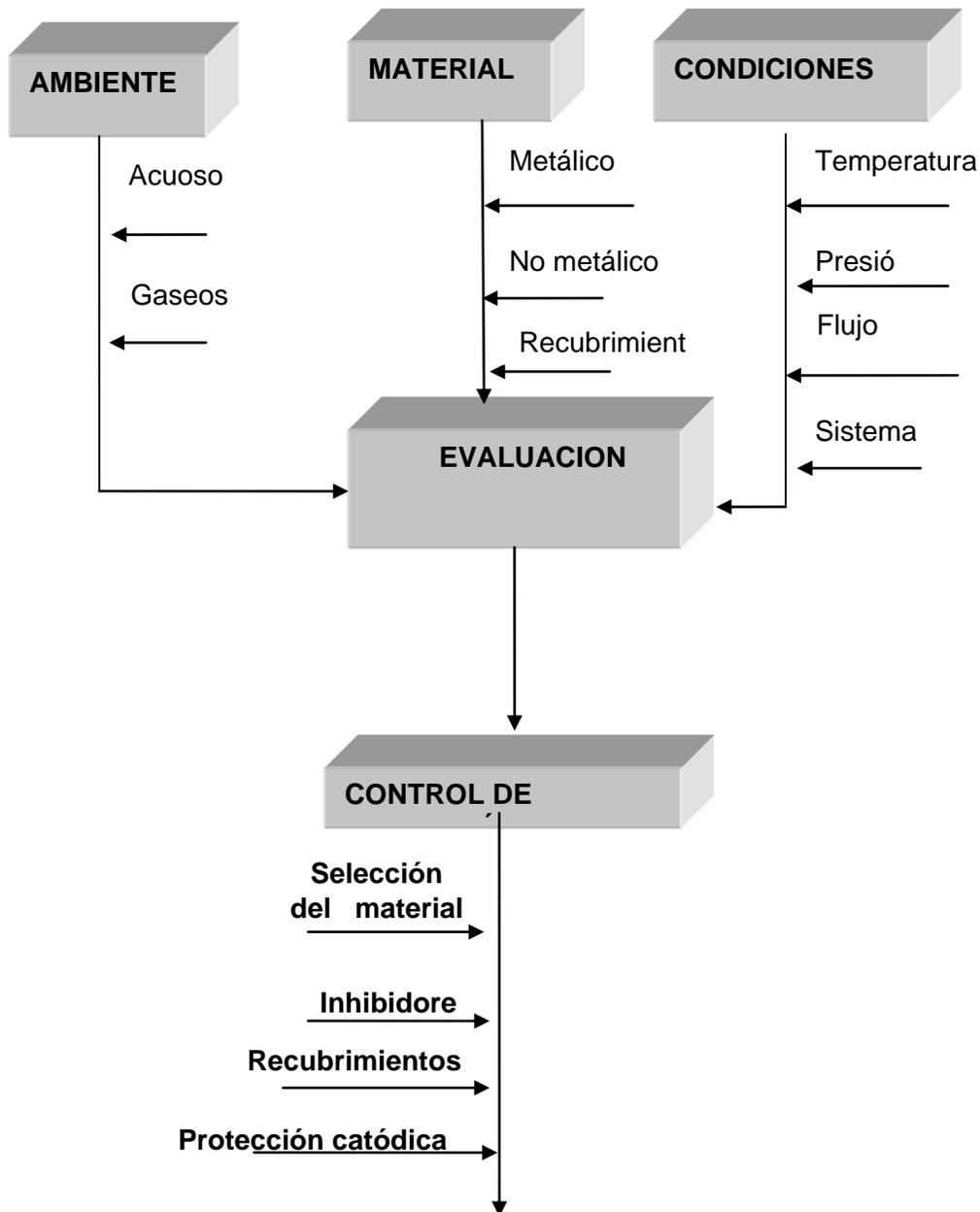


Figura 1. Factores que intervienen en el proceso de corrosión y su importancia de poder controlarla.

Las pruebas de corrosión son metodologías importantes para entender el comportamiento de los metales y aleaciones en diferentes ambientes corrosivos. Las pruebas de corrosión que actualmente existen se han desarrollado a partir de pruebas basadas en normas internacionales.

La norma ASTM B117 es una de las normas internacionalmente empleadas, el cual establece parámetros estandarizados para ensayos de corrosión, para probar acabados de pinturas y otro tipo de recubrimientos protectores, componentes militares, componentes eléctricos y en controles de calidad de productos terminados.

## **1.1.- Justificación**

El acero ha favorecido a la evolución industrial y progreso de la humanidad. La siderurgia produce más de 3000 tipos de aceros diferentes. Históricamente un 90% de la producción total producida mundialmente corresponde a aceros al carbono y el 10 % restantes son aceros aleados. La industria siderúrgica en general y la producción de acero, son un sector clave de la economía mexicana.

El acero posee grandes ventajas como material de construcción, por lo que los productos de acero se utilizan en una gran variedad de aplicaciones, sin embargo, el inconveniente más común de la utilización del acero es su susceptibilidad a la corrosión; el fenómeno de corrosión es originada por diferentes causas y mecanismos; por su propia naturaleza, seguirá predominando de tal manera que los costos asociados a este fenómeno no podrán ser eliminados completamente. No obstante se podría estimar que un 25 a 30% del costo anual podría evitarse si se comienza con una serie de procedimientos óptimos de prevención contra la corrosión del acero ya que forma un gran problema mundial de inmensas proporciones que requiere estrategias de prevención, que implican el uso de los métodos de control y prevención más apropiados que protejan la seguridad pública, prevengan daños a las propiedades y el ambiente, y logren salvar millones de dólares a la industria en México y el mundo.

Por lo cual este proyecto es realizado con el fin de entender el comportamiento que presentan ciertos aceros al carbono electrolgalvanizado y cromatizado con y sin recubrimientos por conversión expuestos a una cámara de niebla salina para evaluar la resistencia a la corrosión en diferentes tiempos de exposición siguiendo los parámetros que marca la especificación de la norma estándar ASTM B117.

## **1.2.- Planteamiento del problema**

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de materiales ferrosos, en este caso específico, se habla del acero; el cual constituye un gasto muy alto en la civilización moderna ya que el desarrollo urbano e industrial hacen mayor énfasis en el empleo de dicho material, siendo el mayor mercado la industria de la construcción donde se utiliza en grandes cantidades para estructuras, tuberías, construcción de grandes edificaciones, también en la industria automotriz donde es la principal materia prima; desde lo más grande hasta lo más pequeño así como abrazaderas o bien cualquier refacción de plástico que en su estructura incluye partes de acero o metal que sirva para unir otras estructuras metálicas o no metálicas. (Raichev,2009)

Si bien esta fuerza transformadora ha existido siempre, no se le ha prestado atención hasta tiempos modernos, para tener una idea de lo que esto pueda suponer, es importante saber que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruido por la corrosión constituyendo esto gastos significativos para los usuarios de acero.

Es por esto, que el principal objeto de estudio de esta tesis es exponer muestras de acero galvanizado y cromatizado (AGC) en cámara de niebla salina, durante cierto tiempo de horas para determinar su comportamiento en condiciones controladas, así como el nivel de corrosión de las muestras de AGC y utilizar esta técnica para determinar si dicho material cumplirá con las exigencias de diseño y resistencia a la atmosfera o medio ambiente como establece la norma ASTM B117.

## **1.3.- Objetivos**

### **1.3.1.- Objetivo General**

- Determinar el comportamiento de corrosión de acero galvanizado y cromatizado mediante pruebas de corrosión acelerada en cámara de niebla salina, bajo el estándar ASTM B117.

### **1.3.2.- Objetivo específico**

- Determinar si las muestras de aceros al carbón galvanizado y cromatizado con y sin recubrimientos por conversión proporcionadas por particulares cumplen con las exigencias de diseño y resistencia a la atmosfera o medio ambiente de trabajo.

# **CAPÍTULO 2**

# **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### ***2.1.- Introducción***

El hierro se encuentra en grandes cantidades en la corteza terrestre formando parte de diversos minerales (óxidos, minerales hidratados, carbonatos, sulfuros, silicatos, etc.). Desde tiempos prehistóricos, el hombre ha aprendido a preparar y procesar estos minerales por medio de operaciones de lavado, triturado y clasificado, separación de la ganga, calcinado, sinterizado y granulado, para fundir los minerales y obtener hierro y acero. Sin embargo con el tiempo el hierro y el acero sufren un proceso natural llamado corrosión en el cual se oxidan cuando están expuestos a la acción de la atmósfera y el producto de la oxidación, que es esencialmente un óxido de hierro hidratado, y que no protege al metal base, por cuyo motivo este sigue atacándose y se puede llegar a oxidarse totalmente con el tiempo.

Este fenómeno de corrosión implica una parte importante del producto interno bruto (PIB) y ocurre en un amplio campo, por ejemplo en un puente de una avenida o carretera puede ocurrir la corrosión de la varilla de acero de refuerzo del concreto, la que puede fracturarse y consecuentemente, provocar la falla de alguna sección; de la misma manera, puede producirse el colapso de las torres de transmisión eléctrica. Estos efectos podrían dañar construcciones, edificios, parques y otros, y además implicarían una reparación costosa.

## **2.2. Corrosión**

Hay varias maneras de definir lo que es corrosión, algunas definiciones son muy directas y se enfocan a una forma específica de corrosión, mientras que otras son muy generales y cubren muchas formas de deterioro. La palabra “**corrosión**” se deriva del latín “*corrodere*”, que significa “roer las piezas”. Para este fin, la corrosión se puede caracterizar como una reacción química o electroquímica entre un material que es usualmente un metal y su ambiente que produce un deterioro del material y de sus propiedades. Los metales rara vez se encuentran en estado puro; casi siempre se les halla en combinación química con uno o más elementos no metálicos, y el mineral es generalmente una forma oxidada de metal; por tanto, se debe aplicar una cantidad significativa de energía para transformar el mineral en metal puro, esta energía puede aplicarse por vías metalúrgicas o químicas; también debe aplicarse energía adicional bajo la forma de trabajo en frío o mediante procesos de fundición necesarios para transformar el metal puro en una pieza de trabajo. De esta manera se puede entender la corrosión como la tendencia de un metal producido y formado gracias a una aplicación sustancial de energía para volver a su estado natural de menor energía. Partiendo de una perspectiva termodinámica, la tendencia a disminuir el nivel de energía es la fuerza principal que induce la corrosión de los metales. (Askeland,2006)

### 2.3.- Formas de corrosión

El fenómeno de corrosión ocurre en muchas y diversas formas, la clasificación de los procesos de corrosión se pueden formar como se observan en la tabla 1,2 y 3 :

Tabla 1.- Corrosión en base al mecanismo mediante el cual ocurren:

CLASIFICACIÓN EN BASE AL MECANISMO		
CORROSIÓN	DESCRIPCIÓN	EJEMPLO
<b>QUÍMICA</b>	Implica la interacción del metal con el medio ambiente, está determinada por un mecanismo de reacciones químicas, por lo que obedece las leyes de la cinética de reacciones heterogéneas.	 <p>Figura 2. Ejemplo de corrosión química</p>
<b>ELECTROQUÍMICA</b>	Es una interacción del metal en un medio ambiente de electrolito, donde hay transferencia de carga (iones y/o electrones), por lo que obedece a las leyes de reacciones heterogéneas electroquímicas. Este tipo de corrosión se da principalmente en condiciones atmosféricas, en agua dulce o de mar, suelos, soluciones acuosas de sales, ácidos o bases, sales o metales fundidos, y en solventes orgánicos polares. La corrosión electroquímica ocupa cerca de 93% de los casos de corrosión.	 <p>Figura 3. Ejemplo de corrosión electroquímica</p>  <p>Figura 4.- Ejemplo de corrosión electroquímica</p>

**Tabla 2.- Clasificación en base a las condiciones en las cuales se desarrollan**

<b>CORROSIÓN</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
<b>En gases</b>	Cuando el metal está expuesto en ambientes de gases en ausencia completa de humedad, lo que ocurre habitualmente a altas temperaturas. Por ejemplo, la oxidación de los metales y estructuras de éstos en plantas industriales donde los procesos tecnológicos se dan a altas temperaturas.
<b>En medios de no electrolitos</b>	Sucede cuando los metales están expuestos a medios líquidos orgánicos no polares (no conductores). Tales son los casos de la corrosión de instalaciones de acero en la transportación de petróleo y sus derivados
<b>En electrolitos</b>	Corrosión que sufren los metales al estar expuestos a soluciones acuosas de sustancias que forman electrolitos tales como: ácidos, bases, sales, agua de mar, agua dulce, etcétera. Dependiendo del medio, la corrosión es algunas veces denominada ácida, alcalina, marina, en aguas, etcétera.
<b>Por corriente vagabunda</b>	Corrosión de metales en presencia de un electrolito, causada por la corriente eléctrica externa vagabunda, que lo atraviesa y fluye a través de circuitos distintos de los previstos. Por ejemplo, la corrosión de instalaciones metálicas subterráneas, cubas o serpientes de calentamiento utilizados en una instalación de galvanoplastia y otros casos, debida a la existencia de una corriente vagabunda originada por un aislamiento inadecuado de cables de suministro de energía eléctrica.
<b>De contacto (corrosión galvánica; corrosión bimetalica)</b>	Corrosión electroquímica que resulta del contacto de metales de diferente naturaleza. Por ejemplo, la corrosión de piezas metálicas de acero en contacto directo con las de cobre en condiciones atmosféricas, en suelo húmedo, en agua de mar, o tuberías de acero galvanizado para transporte de agua en contacto directo con llaves de cobre o bronce, o alambres de aluminio en contacto con tornillos de acero galvanizado, etcétera.(Ver figura 5 c)

Continuación de Tabla 2.

CORROSIÓN	DESCRIPCIÓN
<p style="text-align: center;"><b>Bajo tensión</b></p>	<p>Corrosión de metales, como resultado de la acción conjunta del ambiente corrosivo y de una deformación del metal, resultante de fuerzas/tensiones residuales o aplicadas. La corrosión bajo fuerza/tensión puede conllevar a la formación de fisuras y microgrietas muy peligrosas (stress corrosión cracking, en inglés), en la presencia de tensiones estáticas de estiramiento. Cuando la deformación mecánica aplicada sobre el metal es cíclica, en presencia de tensiones que cambian su dirección, el fenómeno resultante se conoce como corrosión fatiga. A este tipo de corrosión están sometidas, por ejemplo, las estructuras metálicas de puentes donde la carga cíclica ejercida por los vehículos de transporte genera corrosión fatiga. (Ver figura 5 k y 5 l)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Por erosión</b></p>	<p>Corrosión de metales, resultante de la acción conjunta de la corrosión y la erosión, en presencia de un efecto de fricción por parte del mismo ambiente corrosivo u otros cuerpos sólidos. Este es el caso común de corrosión que sufre el cuerpo metálico de las bombas o tuberías que transportan líquidos a alta velocidad de flujo, así mismo, líquidos que contienen partículas abrasivas en forma de suspensión. Al dañar la superficie metálica, esta se hace más rugosa, con más defectos, lo que acelera el proceso de corrosión. Cuando el metal tiene un tipo de protección temporal contra la corrosión, por ejemplo un recubrimiento metálico, este se desgasta por la acción abrasiva y disminuye su vida útil y el metal base sufre corrosión. (Ver figura 5 d)</p>

Continuación de Tabla 2.

<b>CORROSIÓN</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
<b>Por cavitación</b>	Fenómeno resultante de la acción conjunta de corrosión y cavitación, como fuerza actuando en forma de golpes ejercidos por parte del ambiente corrosivo. Por ejemplo, el proceso de destrucción corrosiva de las hélices de barcos y bombas rotarias entre otros.
<b>En hendiduras</b>	Corrosión que se desarrolla en aberturas muy estrechas, hendiduras o grietas en el metal o entre otras superficies de contacto (metal/metal o metal/no metal), llenas de electrolito (crevice corrosión, en inglés), donde perfectamente se desarrolla corrosión localizada. Por ejemplo, la corrosión de piezas en las roscas y conexiones que forman parte de construcciones metálicas expuestas en condiciones atmosféricas y/o en agua.
<b>Bacteriana</b>	Corrosión microbiana debida a la acción de bacterias u otros microorganismos. Esta corrosión de metales ocurre en suelos o medios acuosos, principalmente, con la participación de sustancias agresivas producto de la actividad de microorganismos. Por ejemplo, la aceleración de la corrosión de aceros en suelos que contienen bacterias sulfatoreductoras. La caracterización de este tipo de corrosión requiere conocimientos básicos en corrosión, así mismo la participación de un especialista microbiológico, con experiencia en desarrollo de bacterias y su crecimiento.

**Tabla 3.- Clasificación en función del tipo de deterioro del metal**

CORROSIÓN	TIPOS DE CORROSIÓN
<p><b>1) Corrosión general</b></p> <p>Cuando la corrosión procede sobre toda la superficie metálica expuesta a un ambiente corrosivo.</p> <p>Esta es la corrosión de los aceros al carbón, aceros patinables, entre otros</p>	<p><b>a) Corrosión uniforme:</b> corrosión general que progresa con una velocidad aproximadamente igual en cada punto de la superficie del metal, que está expuesto en contacto con un ambiente corrosivo. Por ejemplo, la corrosión de aceros al carbono en ácido sulfúrico. (Ver figura 5 b)</p> <p><b>b) Corrosión no uniforme:</b> cuando se desarrolla con velocidad de corrosión distinta en diferentes áreas de la superficie metálica; por ejemplo, la corrosión de aceros al carbono en agua del mar.</p>
<p><b>2) Corrosión localizada</b></p> <p>Corrosión que se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo.</p>	<p><b>a) Manchas:</b> La corrosión se extiende en áreas relativamente grandes, pero no se desarrolla mucho en la profundidad. Por ejemplo, la corrosión de latón en agua de mar.</p> <p><b>b) Úlceras:</b> la corrosión ocupa áreas pequeñas, desarrollándose en la profundidad. Por ejemplo, la corrosión de aceros al carbono en suelos.</p> <p><b>c) Puntos:</b> la corrosión se presenta en forma de puntos, con diámetro de 0.1 a 2mm. Por ejemplo, la corrosión de aceros con contenido de cromo y níquel en agua de mar. En punto muy finos se presentan picaduras (pitting, en inglés), como corrosión que ocurre en pequeñas áreas de la superficie del metal, pequeña cavidad o pequeño orificio y los puntos de ataque se desarrollan hacia el interior del metal. Este es el caso típico de la corrosión de aluminio en ambientes húmedos, en presencia de iones de cloruros en regiones costeras. Generalmente este tipo de corrosión es provocada por la presencia de ciertos aniones específicos.</p>

Continuación de Tabla 3.

CORROSION	TIPOS DE CORROSIÓN
<p><b>2) Corrosión localizada</b></p> <p>Corrosión que se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo.</p>	<p><b>d) Corrosión intergranular:</b> Corrosión localizada que se desarrolla en los bordes de los granos de un metal o en su vecindario inmediato, promoviendo una pérdida significativa de resistencia mecánica y plasticidad de metal. Por ejemplo, la corrosión de acero a base de cromo y níquel, en algunos medios de electrolitos, después de calentamiento en un intervalo de temperaturas de 400 a 800° C, seguido por un enfriamiento lento.(Ver figura 5 j)</p> <p><b>e) Corrosión con agrietamiento:</b> Formación de grietas en el metal, bajo la acción conjunta de un ambiente corrosivo, en la presencia de tensiones mecánicas de estiramiento (Ver figura 5 f)</p> <p>Este tipo de destrucción puede ser:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>•<b>Intercristalina:</b> cuando la grieta formada se extiende por lo largo de las fronteras entre los granos; por ejemplo, la corrosión con grietas que ocurre en los aceros al carbono en soluciones alcalinas calientes.</li> <li>•<b>Transcristalina:</b> cuando la grieta se extiende a través de los granos. Por ejemplo, corrosión con agrietamiento que sufren aceros con contenido de cromo y níquel en aguas, que contienen iones de cloruro.</li> </ul>

Continuación de Tabla 3.

CORROSION	TIPOS DE CORROSIÓN
<p><b>2) Corrosión localizada</b></p> <p>Corrosión que se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo.</p>	<p><b>f) Corrosión bajo depósito:</b> Corrosión asociada con la presencia de un depósito de productos de corrosión y otras sustancias, la cual se desarrolla por debajo de este o en su vecindario inmediato. Por ejemplo, en el caso de depósito calcáreo, formado en las paredes de tuberías de acero galvanizado, que transportan agua con alto grado de dureza, es posible el desarrollo de corrosión bajo este depósito. Las cáscaras del depósito calcáreo podrían ser porosas y/o parcialmente desprendidas de la superficie del metal, por lo que el contacto directo entre el metal, el agua y el oxígeno, que actúa como agente oxidante del proceso de corrosión, hace posible el desarrollo de la corrosión del metal. Por esta razón, las tuberías podrían ser dañadas seriamente en estos lugares, mientras en otras partes de la instalación la corrosión se presenta a un nivel mucho menor.</p> <p><b>g) Corrosión filiforme:</b> Corrosión que ocurre por debajo del recubrimiento, en forma de hilos finos o filamentos ramificados. Este tipo de corrosión la presenta, habitualmente, el acero pintado. Existen normas de ASTM e ISO que tratan la evaluación de esta corrosión. La corrosión se desarrolla, de manera preferencial, iniciando desde la superficie del metal. Otro ejemplo es la corrosión en láminas de acero de estructura no homogénea, durante el proceso de decapado ácido.</p>

Continuación de Tabla 3.

CORROSIÓN	TIPOS DE CORROSIÓN
<p><b>2) Corrosión localizada</b></p> <p>Corrosión que se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo.</p>	<p><b>h) Corrosión selectiva:</b> corrosión de aleaciones, cuyos diferentes metales constituyentes reaccionan en proporciones distintas que sus proporciones en el metal.</p> <p>Este tipo de corrosión se puede dividir en dos subcategorías:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>•<b>Corrosión selectiva estructural:</b> durante la cual se corroe preferencialmente una fase de una aleación heterogénea. Por ejemplo, la disolución selectiva de la fase ferrita del acero fundido en medios ácidos, fenómeno conocido también como grafitización de acero de fundición.</li> <li>•<b>Corrosión selectiva de componente:</b> en la cual sufre ataque de corrosión de modo preferencial en uno de los componentes de la aleación. Por ejemplo, la disolución preferencial del zinc, durante la corrosión de latón en agua.</li> </ul>

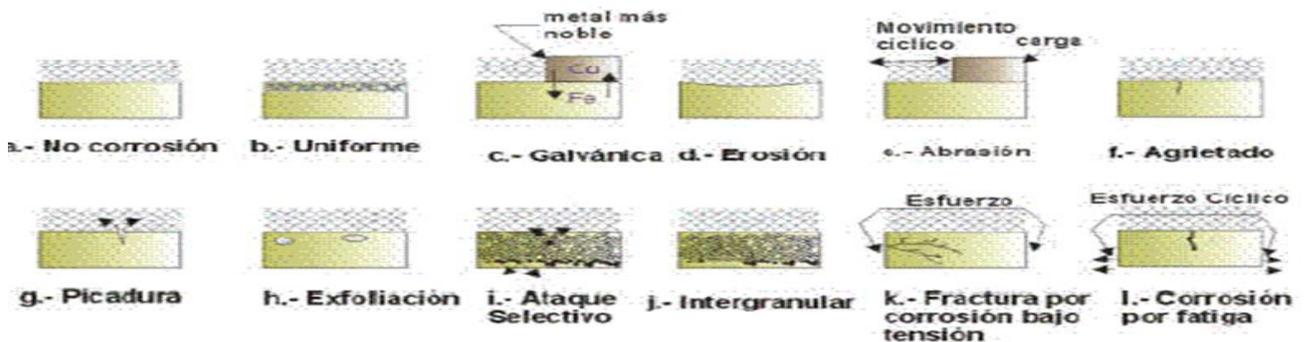


Figura 5. Diversas formas de corrosión

## **2.4.- Química y electroquímica de corrosión**

El fenómeno de corrosión de forma química es un proceso natural que sucede espontáneamente, en el cual se produce una transformación fisicoquímica en un medio ambiente de gas o líquido no electrolito, en la cual hay una oxidación del metal y la reducción del agente oxidante del medio ambiente se realizan al mismo tiempo. <sup>(Bilurbina,2003)</sup>

### **2.4.1.- Corrosión Electroquímica**

La corrosión electroquímica ocurre cuando dos o más reacciones químicas ocurren superficialmente en un metal. Como resultado, algunos elementos del metal o aleación cambian de un estado metálico a un estado no metálico. Los efectos de la corrosión pueden ser especies en disolución o productos de la corrosión; en los dos casos, la energía del sistema se reduce a la vez que el metal se convierte a una forma menos energética. El acero oxidado es el ejemplo más conocido de la conversión de un metal (hierro) en un producto de corrosión (óxido). El cambio de energía del sistema es la fuerza impulsora para los procesos de corrosión y sujeto a la termodinámica La corrosión electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde los iones están presentes en el agua, tierra o aire húmedo; en este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como **celda electroquímica**.<sup>(Burns, 2003)</sup>

En la figura 6 se observa una celda electroquímica, la cual consta fundamentalmente de cuatro componentes:

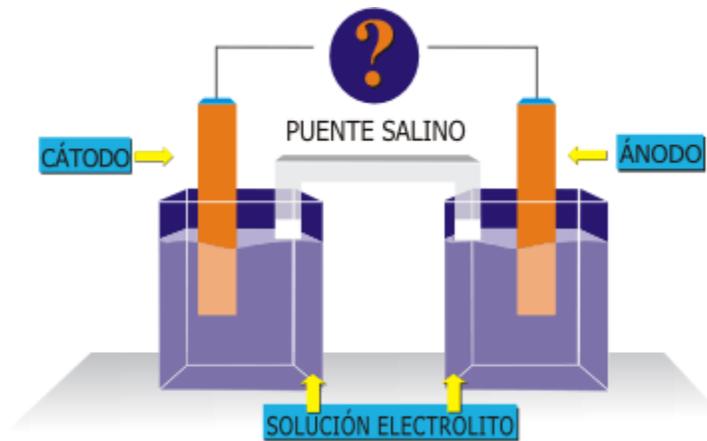


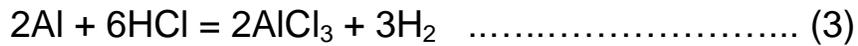
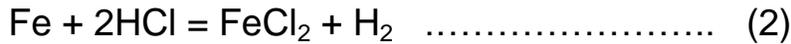
FIGURA 6.- Componentes de una celda electroquímica

- 1.-**Ánodo**: cede electrones hacia el circuito y se corroe.
- 2.-**Cátodo**: recibe electrones del circuito a través de una reacción química o catódica. Los iones que se combinan con los electrones crean un subproducto en el cátodo.
- 3.-El Ánodo y cátodo deben estar conectados eléctricamente, generalmente un conductor, que permite el flujo de electrones entre el ánodo y cátodo.
- 4.- Un **electrolito** líquido debe estar en contacto con el ánodo como el cátodo.

El electrolito es conductor, con lo que se cierra el circuito. De esta forma los medios por los cuales los iones metálicos salen de la superficie del ánodo y aseguran que los iones se muevan hacia el cátodo para aceptar electrones. Si en este proceso se invierte la corriente, se depositan iones de metal en el cátodo y se presenta la electrodeposición.

### 2.4.2.-Reacciones Anódicas

Cuando se lleva a cabo el ataque corrosivo la reacción anódica siempre es la oxidación de un metal a un estado superior de valencia, por ejemplo las reacciones 1,2 y 3.



Como se observa en las reacciones, todas representan la reducción de los iones hidrógeno a gas hidrógeno y la única diferencia entre ellas, es la naturaleza de sus procesos anódicos de oxidación dentro de esto se observa también que la reacción catódica es simplemente el desprendimiento de gas hidrógeno.

Este desprendimiento de hidrógeno ocurre con una gran variedad de metales y de ácidos, tales como el clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, acético, fórmico y otros ácidos orgánicos solubles en agua.

Separando las reacciones 1,2 y 3 en reacciones anódicas y catódicas, observamos que la ecuación 1 representa la oxidación del zinc a sus iones, tal como se indica en las siguientes reacciones anódicas:



De acuerdo con estas reacciones, la reacción anódica se puede representar en forma general como sigue:



Es decir, la corrosión del metal M da por resultado su oxidación para formar los iones con valencia +n y la liberación de n electrones.

El valor de n depende de la naturaleza del metal, así por ejemplo, la plata es monovalente, mientras que otros metales como el fierro, titanio y uranio son polivalentes y algunos pueden tener cargas positivas tan elevadas como 8.

La ecuación 7 es general y se aplica a todas las reacciones de corrosión.

### **2.4.3.- Reacciones Catódicas**

Hay varias reacciones catódicas que se encuentran durante la corrosión de los metales, tales como las que se enlistan a continuación:

- 1) Desprendimiento de hidrógeno



- 2) Reducción de oxígeno (en soluciones ácidas)



- 3) Reducción de oxígeno (en soluciones neutras o alcalinas)



- 4) Reducción de iones metálicos



- 5) Depósito de metal



La reducción del oxígeno (ecuaciones 9 y 10), es una reacción catódica muy común ya que el oxígeno está presente en la atmósfera y las soluciones están expuestas a la misma.

La reducción de los iones metálicos y el depósito de metales aunque es menos frecuente, causan problemas de corrosión muy severos. Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones y todas las reacciones de corrosión son combinaciones de una o más de las reacciones catódicas indicadas, unidas con una reacción anódica parecida a la ecuación 7.

En el proceso de corrosión puede ocurrir más de una reacción de oxidación y de reducción, así por ejemplo, durante el ataque de una aleación, los átomos de los componentes metálicos pasan a la solución en forma de iones, como sucede con la aleación de cromo-ferro, en donde, tanto el cromo como el hierro son oxidados a iones.

#### ***2.4.4.- Productos de la Corrosión***

Los productos de la corrosión son las sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión y estas pueden ser solubles como el cloruro de zinc y el sulfato de zinc o menos solubles como en el caso del óxido de hierro e hidróxido de hierro.

El óxido es un ejemplo de la presencia de los productos de la corrosión y es una forma por las cuales se detecta ésta. Cabe aclarar que los productos insolubles de la corrosión no siempre son visibles, por ejemplo al exponer una pieza de aluminio al aire, se forma una película de óxido tan delgada que es casi invisible y que protege al metal de un ataque posterior, siendo esta la razón del uso extensivo

del aluminio en la construcción de ventanas, cancelas y molduras automotrices.

### **2.5.-Cinética de la corrosión**

La cinética de corrosión permite estimar la velocidad a la cual sucede la corrosión de un metal o aleación, en un medio determinado mediante el parámetro de velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) estimando así, la vida útil de un material equipo o estructura. La cinética indicará la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, siendo la corrosión un fenómeno en que interviene una reacción anódica y una catódica, en el momento en que se produce la corrosión la velocidad de oxidación anódica ha de ser igual a la velocidad de reducción catódica. Los siguientes factores influyen en la velocidad de la disolución del metal:

- 1) Presencia de un agente oxidante
- 2) Diferencia del potencial entre ánodo y cátodo.
- 3) Área del ánodo menor con relación a la del cátodo.
- 4) Temperatura (que acelera o disminuye la reacción).

#### **2.5.1 Ley de Faraday**

Faraday fue quien estableció una relación cuantitativa entre corriente eléctrica y reacción química: según su ley, el paso de 96500 coulombios provoca la disolución o depósito de un equivalente gramo de sustancia; las leyes de Faraday nos dicen:

Primera ley: La masa ( $m$ ) de un elemento que se ha descompuesto en un electrodo, es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica ( $Q$ ) que ha pasado a través del electrodo.

Segunda ley: Si la misma cantidad de carga eléctrica ( $Q$ ) se hace pasar por varios electrodos, la masa ( $m$ ) del elemento que se descompone en cada uno de ellos será directamente proporcional a ambos, masa atómica del elemento y al número de moles de los electrones ( $z$ ) requeridos para descomponer una mol del elemento del material cualquiera que este sea que se esté descomponiendo en el electrodo.

La combinación de ambas leyes en una reacción electroquímica de estequiometría conocida, permite establecer la ecuación que relaciona la densidad de carga con la pérdida de peso:

$$\frac{\Delta m = qM}{nF} \dots\dots\dots (13)$$

Donde, ( $q$ ) es la densidad de carga (carga/área), ( $M$ ) masa atómica, ( $n$ ) número de electrones perdidos por átomo y ( $F$ ) la constante de Faraday. La constante de Faraday representa un mol de electrones y su valor se calcula multiplicando el número de Avogadro  $N_A$  por la carga de un electrón  $e^-$ :

$$F = N_A \cdot e^- \dots\dots\dots (14)$$

$$F = (6.0225 \times 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}) (1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}) \dots\dots (15)$$

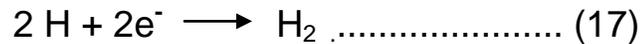
$$F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \dots\dots\dots (16)$$

### 2.5.2 Densidad de corriente de Intercambio

Otro concepto electroquímico se refiere a la “densidad de corriente de intercambio”, designada comúnmente con la notación,  $i_0$ , y que se menciona aquí muy brevemente y solo conceptualmente, recordando que es un parámetro obtenido en condiciones termodinámicas.

La densidad  $i_0$  no es una corriente neta, es solo una manera adecuada de expresar las velocidades de las reacciones redox en el equilibrio.

En las reacciones redox del H se tiene:



Entonces, es conveniente expresar la velocidad de reacción de intercambio en términos de  $i_0$  mediante la ley de Faraday:

$$r_a = r_c = \frac{i_0 \cdot a}{nF} \dots\dots\dots (18)$$

Donde  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $r_a$  es la reacción anódica,  $r_c$  es la reacción catódica,  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday, y  $a$  el peso atómico del metal.

La  $i_0$  es la facilidad de la interface metal/solución, para intercambiar electrones; a mayor  $i_0$ ; mayor facilidad de transferencia de carga.

### **2.5.3 Teoría de potencial Mixto**

En el fenómeno de corrosión, aun en la situación más simple, ocurren al menos dos diferentes reacciones, una anódica y otra catódica, que normalmente se llevan a cabo a la misma velocidad.

La teoría del potencial mixto es una teoría utilizada en electroquímica que relaciona el potencial y las corrientes de diferentes componentes que tienen una contribución en el potencial a una corriente neta cero. En otras palabras, es un potencial de electrodo resultante de una acción simultánea de más de un par redox, mientras que la corriente neta del electrodo es cero.

#### **Potencial Mixto**

La teoría del potencial mixto incluye tanto la polarización anódica y catódica, en la cual la difusión de especies se relaciona con la corriente que fluye en el electrolito. Los principios de la teoría del potencial mixto permiten la caracterización de la corrosión electroquímica de sistemas mediante el desarrollo de un diagrama de Evans si las pendientes de Tafel y las densidades de corriente de intercambio y al menos un agente oxidante son conocidos.

Los parámetros cinéticos que se determinan a partir de un diagrama de Evans son: el potencial de corrosión y las densidades de corriente de corrosión y las densidades de corriente de corrosión. Las curvas de polarización potenciodinámicas, conocidas también como diagramas de Stern, pueden obtenerse fácilmente y tienen diferentes características que son útiles en la caracterización del comportamiento electroquímico de electrodos.

### 2.5.4.-Polarización

Cuando se aplica una fuerza electromotriz ( $E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$ ), se forma una celda de corrosión con una corriente que fluye del ánodo al cátodo. El potencial del cátodo se ve modificado hacia una dirección menos noble. Este cambio de potencial se denomina **polarización**.

Por este motivo, la polarización se define como la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos, que tiene lugar al cerrarse el circuito. El potencial cuando circula corriente es distinto al potencial en circuito abierto.

Las curvas que muestran la relación entre la velocidad de corrosión y el potencial se denominan curvas de polarización catódica o anódica y se presentan mediante el diagrama de Evans, tal como se puede observarse en la figura 7:

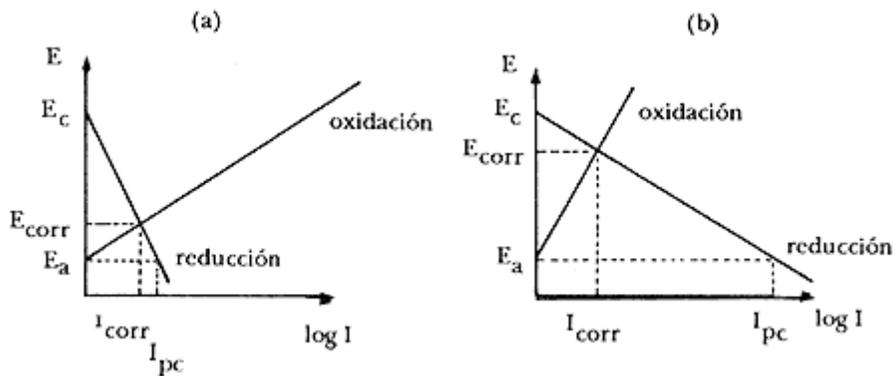


Figura 7. Diagrama de Evans

Los parámetros cinéticos que se determinan a partir de un diagrama de Evans son: el potencial de corrosión y las densidades de corriente de corrosión.

El potencial de corrosión y la corriente de corrosión vienen dadas por la intersección de las curvas de polarización catódica y anódica, lo que indica que ambos electrodos reaccionan a la misma velocidad durante el proceso de corrosión.

Existen tres tipos de polarización:

**1.- Polarización por activación:** está relacionada con la energía de activación que se necesita para que la reacción tenga lugar en un electrodo. Para superar la energía de activación se requiere una sobretensión, para la reacción anódica o catódica. Dicha polarización puede calcularse mediante la ecuación de Tafel:

$$\eta_A = \beta \log \frac{i}{i_0} \dots\dots\dots(19)$$

Siendo  $i_0$  la densidad de corriente de intercambio. En el caso de tener polarización catódica,  $\beta < 0$ . En cambio, en la polarización anódica  $\beta > 0$ . En la mayoría de los procesos de corrosión la contribución mayor corresponde a la polarización por activación.

**2.- Polarización por resistencia:** tiene lugar por la modificación del equilibrio por la presencia de una resistencia de valor elevado en el electrolito o el electrodo. Su valor se calcula de la siguiente manera

$$\eta_R = I \cdot R \dots\dots\dots (20)$$

Donde  $R$  es la resistencia del electrolito situado en las proximidades del electrodo e  $I$  es la intensidad de corriente.

**3.-Polarización por concentración:** es debida a cambios de concentración en las cercanías del electrodo durante el proceso de difusión de los iones hacia el electrodo, creándose una zona de agotamiento. Puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$\eta_c = -\frac{RT}{nF} \ln \left[ 1 - \frac{i}{i_L} \right] \dots \dots \dots (21)$$

Siendo  $i_L$  la densidad de corriente límite.

### 2.6.-Pasivación

La pasivación tiene lugar cuando el potencial de corrosión excede (es más positivo) que el potencial correspondiente al equilibrio entre el metal y uno de sus óxidos/hidróxidos. Bajo condiciones de pasivación, la velocidad de corrosión disminuye y se anula prácticamente mientras no se destruya la capa de óxido formada. (Cartledge,1966)

La curva de polarización para el proceso anódico puede dividirse en un cierto número de zonas, de acuerdo con la figura 8.

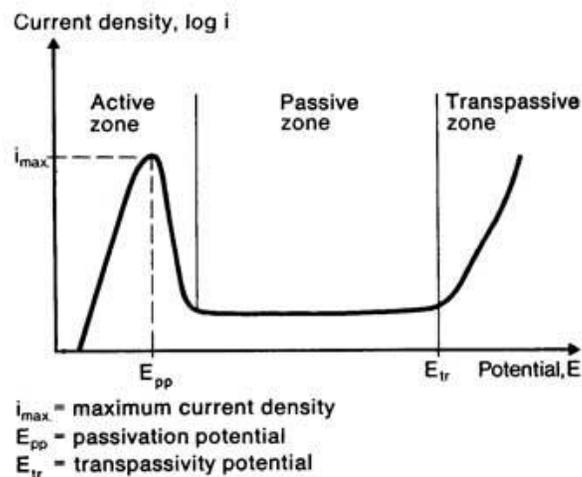


Figura 8. Curva anódica en un proceso de polarización

Se entiende por pasivación cuando se forma una capa o película relativamente inerte sobre la superficie de un metal, que lo cubre en contra de la acción de agentes externos; dicha capa no permite interactuar de tal forma que la reacción química o electroquímica se vea reducida o impedida entre que la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones se vea reducida o completamente impedida en contra de la corrosión.

Un metal o aleación se considera pasivo si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores más nobles (condiciones más oxidantes) la velocidad de disolución en un medio agresivo determinado es menor que la registrada a potenciales inferiores.

El fenómeno de pasivación puede ser consecuencia de dos mecanismos:

- a)** la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. (Éste es el caso más habitual, y es lo que ocurre por ejemplo con el titanio)
- b)** la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica.

Algunos metales, como por ejemplo el cromo, tienen capacidad de "pasivarse" simplemente en contacto con la atmósfera a pesar de que en estas circunstancias el potencial de corrosión no es muy alto.

Cuando este metal es aleado con otros, es capaz de transferir este comportamiento a la aleación y mejorar así su resistencia frente a la corrosión.

Una vez formada la capa pasiva inicial, constituida por una capa de óxido mono o diatómica, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo fundamentalmente como consecuencia de fenómenos, de migración iónica, a su vez propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre un lado del metal-película rica en catión (cargada positivamente) y el otro lado de película-electrolito rica en anión (cargada negativamente), que puede ser cercana a 1V.

La pasivación comienza a un determinado valor de potencial, conocido como **potencial de pasivación ( $E_p$ )**, en el cual, el valor máximo de corriente que se registra se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación ( $i_{cr}$ ). Antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación ( $i_{rp}$ ) originado por la aparición de la capa pasiva de productos oxidados. La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad no varía, **densidad de pasivación ( $i_p$ )**. Dicho intervalo de potenciales define la **zona de pasivación**, donde la corrosión del metal es despreciable.

Sin embargo en determinados ambientes, que dependen de la composición de la capa pasiva a esos valores altos de potencial y del medio en el que se encuentre el material metálico, puede suceder que comiencen a registrarse aumentos en el valor de intensidad, y en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos que dejan de ser estables en el medio y se hacen solubles, pasando el metal de la zona pasiva a la **zona transpasiva**, en el que la corrosión vuelve a ser relevante, similar a la correspondiente a la zona activa como se ve en la figura 8. Hay un momento, en el que la capa pasiva se degrade de forma localizada, el cual registrará un aumento brusco de densidad de corriente al **potencial de picadura (Epicadura)**.

Cuando el material sea susceptible de sufrir este tipo de corrosión localizada, la forma del trazado de una curva potenciodinámica cíclica, permite establecer parámetros característicos de la capacidad de repasivación que presenta el material, como son la **densidad de corriente de repasivación (irep)** y el **potencial de repasivación (Erep)**. Este último parámetro permite establecer el potencial por debajo del cual la pasividad del material es perfecta (no se inician nuevas picaduras y las que puedan existir se repasivan).

**Tabla 4. Correlación entre el índice de picaduras y el tipo de corrosión**

<b>Rango de valores del Índice de picadura</b>	<b>Tipo de corrosión esperada</b>
0.001 < PI < 0.01	Corrosión Uniforme
0.01 < PI < 0.1	Corrosión Mixta
0.1 < PI < 1.0	Corrosión localizada

Un metal o aleación será eficaz para operar en un medio cuando su potencial de corrosión se sitúe entre el de pasivación y el de transpasivación, de tal forma que la capa pasiva se formará y se mantendrá estable, y la velocidad de corrosión será despreciable, pues corresponderá a la corriente residual de pasivación.

Cuando se daña mecánicamente la capa pasiva el metal queda desnudo y expuesto al medio agresivo y la densidad de corriente crece, volviendo a decrecer a medida que se regenera la capa pasiva: fenómeno de repasivación. Si la velocidad de repasivación es lenta aumenta mucho el riesgo de ataque corrosivo localizado.

Los factores físicos que impiden que la corrosión tenga lugar son:

- 1) Las reacciones de oxidación-reducción.
- 2) Los procesos de pasivación o formación de una capa pasiva de óxido en la superficie del metal.

### ***2.7.-Electro galvanizado***

El electro galvanizado es una forma muy común de recubrimiento que se usa para proporcionar una gran resistencia a la corrosión de aceros. El recubrimiento consiste en una serie de aleación zinc-fierro unidas metalúrgicamente al acero base, proporcionándole una capa exterior flexible con una adhesión más fuerte y una excepcional resistencia a la abrasión.

Como proceso electroquímico por el cual se puede cubrir un metal con otro, la función del electrogalvanizado es proteger la superficie del metal sobre el cual se realiza el proceso, el proceso más común consiste en depositar una capa de zinc (Zn) sobre hierro (Fe); ya que al ser el zinc más oxidable que el hierro y generar un óxido estable, protege al hierro, de la oxidación al exponerse, al oxígeno del aire.

Una característica adicional del galvanizado, es que la capa del zinc-hierro crece perpendicularmente a la superficie del acero, proporcionándole un efecto en las esquinas y aristas de los materiales en el que el recubrimiento ahí es generalmente más grueso que en el recubrimiento de alrededor.

Entre los tres de tipos recubrimiento electrogalvanizado que destacan por su uso tenemos:

- 1) El primer tipo de electrogalvanizado usa una solución de cianuro; contiene zinc (30 g/l), cianuro de sodio (5g/l) y sosa cáustica (25g/l).
- 2) La segunda es una solución baja en cianuro, contiene zinc (8g/l), cianuro de sodio (8g/l) y sosa cáustica (65 g/l).
- 3) La tercera es una solución de zinc ácida que contiene zinc (30g/l), cloruro de sodio (25g/l) y ácido bórico (15g/l).

El recubrimiento de galvanizado es por esta causa más resistente al deterioro físico que una capa de pintura. Aparte de que la totalidad de la superficie de las piezas queda recubierta tanto interior como exteriormente.

Lo mismo ocurre con las rendijas estrechas, los rincones y las partes ocultas de las piezas, que no quedan bien protegidas por otros tipos de recubrimientos.

Para el recubrimiento de aceros que se usan especialmente para la construcción de planchas para cubiertas y paredes de acero, estos recubrimientos son: aluzinc o galvalume, que es una aleación de aluminio, zinc y silicio. El galvanizado es un recubrimiento en base de zinc, este puede ser por inmersión en caliente ó electrolítico. Otro recubrimiento es el prepintado, que es una pintura tipo poliéster colocada sobre un “primer” y este a su vez sobre un acero recubierto con aluzinc ó galvalume.

Cabe señalar que si en el recubrimiento hay pequeñas áreas al descubierto (tales como raspaduras) por mal manejo, estas quedan igualmente protegidas contra la oxidación. Ello se debe a la diferencia de potencial electroquímico entre el zinc y el hierro, por lo que el primero se consume con preferencia a este último, proporcionándole de esta manera una “protección de sacrificio o catódica”. Este tipo de protección es una de las principales ventajas que ofrece sobre la protección que proporcionan los tratamientos a base de pinturas o recubrimientos plásticos.

Ventajas del recubrimiento de galvanizado:

### 1) Resistencia a la abrasión

Los recubrimientos galvanizados poseen la característica casi única de estar unidos metalúrgicamente al acero base, por lo que poseen una excelente adherencia. Por otra parte, al estar constituidos por varias capas de aleaciones zinc-hierro, más duras incluso que el acero y por una capa externa de zinc que es más blanda, forman un sistema muy resistente a los golpes y a la abrasión. Figura 9.

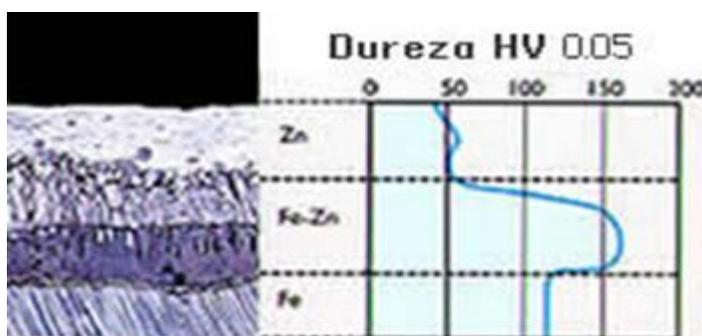


Figura 9. Diagrama de dureza de los recubrimientos galvanizados.

### 2) Resistencia a la corrosión

Los recubrimientos galvanizados proporcionan al acero una protección triple.

- *Protección por efecto barrera.* Aislándole del medio agresivo.
- *Protección catódica o de sacrificio.* El zinc constituirá la parte anódica de las pilas de corrosión que puedan formarse y se irá consumiendo lentamente para proporcionar protección al acero. Mientras exista recubrimiento de zinc sobre la superficie del acero, éste no sufrirá ataque corrosivo alguno.

- *Restauración de zonas desnudas.* Los productos de corrosión del zinc, que son insolubles, compactos y adherentes, taponan las pequeñas discontinuidades que puedan producirse en el recubrimiento por causa de la corrosión o por daños mecánicos (golpes, arañazos, etc).

### 3) Corrosión atmosférica

La duración de la protección que proporcionan los recubrimientos galvanizados frente a la corrosión atmosférica es extremadamente alta y depende de las condiciones climatológicas del lugar y de la presencia en la atmósfera de contaminantes agresivos, como son los óxidos de azufre (originados por actividades urbanas o industriales) y los cloruros (normalmente presentes en las zonas costeras).

### 4) Corrosión en agua de mar

Los recubrimientos galvanizados resisten bien el ataque corrosivo del agua de mar. Ello se debe a que los iones Mg y Ca presentes en esta agua, inhiben la acción corrosiva de los iones cloruro y favorecen la formación de capas protectoras.

## **2.8 Recubrimientos**

La formulación de recubrimientos orgánicos con pigmentos anticorrosivos en su composición, permite otorgar una protección activa al sustrato metálico, además de la protección barrera al paso de agua, oxígeno e iones. Tradicionalmente se han utilizado los cromatos como pigmentos anticorrosivos indiscutibles, debido a que han mostrado una adecuada solubilidad y una alta eficacia de inhibición sobre diferentes sustratos metálicos (pasivables y no pasivables) y bajo diversos ambientes agresivos.

Pero la utilización de estos pigmentos está siendo restringida por la lixiviación de compuestos hexavalentes de cromo, debido a sus efectos cancerígenos y contaminantes frente a la salud humana y el medio ambiente. (Bierwagen,1996)

### **2.8.1 Tipos de recubrimientos**

La aplicación de recubrimientos es uno de los métodos más comunes de protección metálica. Los recubrimientos se pueden clasificar en orgánicos, inorgánicos y metálicos:

1) Los recubrimientos metálicos normalmente modifican las propiedades superficiales del material sobre el cual se depositan, con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie por diferentes mecanismos. Dichos recubrimientos se clasifican a su vez en dos: 1) metal más noble que el sustrato, y 2) metal más activo que el sustrato, suministrando a esta protección catódica, ya que el recubrimiento actuará como ánodo.

2) Los recubrimientos inorgánicos son producidos principalmente mediante tratamientos químicos, aunque también se engloban en este apartado los recubrimientos de anodizado y electrodepositos. Algunos de estos recubrimientos se unen químicamente con la superficie del sustrato.

3) Los recubrimientos orgánicos no provocan modificaciones superficiales del sustrato y uno de los atractivos que muestran es su bajo costo. Su objetivo es construir una barrera aislante entre el sustrato y el medio que lo rodea, mediante diferentes mecanismos, minimizando y retardando el deterioro ocasionado por el medio en el que se encuentra expuesto.

### **2.8.2. Recubrimientos orgánicos**

Un recubrimiento orgánico está compuesto por una matriz polimérica (vehículo) y por un conjunto de partículas dispersas en ellas (pigmentos, extendedores, cargas, etc.), además de otras sustancias como disolventes, diluyentes, agentes secantes, aditivos, etc. Se denomina pintura a aquel producto pigmentado (en forma líquida, pasta o polvo) que al ser aplicado sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas.

En el proceso de formación de un recubrimiento de pintura habitualmente se produce la transformación de una película húmeda en una película seca, generalmente mediante un proceso de polimerización que conduce a la constitución de una macromolécula. Las propiedades físicas y químicas dependen de la naturaleza del polímero resultante. <sup>(Morcillo,1984)</sup>

La protección de metales no se realiza habitualmente como una única pintura, sino como un conjunto de ellas, constituyendo un esquema o sistema de pintura. Este esquema está compuesto habitualmente por diversos recubrimientos, aplicados sucesivamente uno sobre otro, con una función determinada para cada uno de ellos, entre los cuales tenemos:

1.-Un recubrimiento obtenido por un tratamiento de conversión superficial, que suele utilizarse para mejorar la adherencia metal /sistema de pintura. Posee un espesor de unas pocas micras, aporta una protección de barrera y en algunas ocasiones también posee propiedades inhibidoras de la corrosión.

2.-Pintura de imprimación, generalmente de bajo espesor, cuyas funciones principales son asegurar una buena adherencia al sustrato a proteger, y retrasar la corrosión de éste a través de pigmentos anticorrosivos.

3.-Pintura intermedia (capa de mayor espesor), cuya función es mejorar la propiedad barrera del sistema.

4.-Pintura de acabado, cuya función es dotar de unas características finales al sistema de pintura, como son el color, brillo, etc.

La calidad y eficacia de un esquema de pintura dependerá de la selección y formulación adecuada de sus componentes, del método empleado de aplicación y curado, al igual que de la preparación superficial del sustrato. Por lo tanto, el tipo de protección que se pretende obtener con un esquema de pintura es debido principalmente a dos efectos:

1. Efecto barrera. El esquema de pintura debe mostrar un comportamiento aislante frente al paso de oxígeno, agua e iones a su vez hacia la superficie metálica. Una mayor impermeabilidad al paso de estos agentes agresivos favorece el impedimento a procesos de ampollamiento osmótico, deslaminación y corrosión.
2. Efecto inhibidor. La protección en esta ocasión está proporcionada por la presencia de inhibidores (recubrimiento de conversión) o pigmentos anticorrosivos (imprimación) en la formulación del esquema de pintura. Se pretende mediante una acción directa (compuestos solubles) o indirecta (compuestos insolubles), mitigar el proceso de corrosión una vez que el electrolito se ha difundido a través del recubrimiento.

Desde el punto de vista anticorrosivo, las pinturas tradicionalmente han utilizado en su formulación cromatos como pigmentos inhibidores de la corrosión metálica. Estos pigmentos han demostrado ser inhibidores anódicos y también buenos inhibidores catódicos, limitando la reacción de reducción de oxígeno.

Esta importante capacidad protectora muestra que son pigmentos muy efectivos frente a la corrosión metálica. Además poseen otras características, que hacen que estos pigmentos sean adecuados para la formulación de recubrimientos:

- a) alta eficacia de inhibición sobre diferentes sustratos metálicos,
- b) adecuada solubilidad, y
- c) efectivo proceso dinámico de almacenamiento, liberación y transporte.

Sin embargo, la gran desventaja de estos compuestos de  $\text{Cr}^{6+}$  es su toxicidad para la salud humana, por sus efectos cancerígenos, así como la contaminación del medioambiente, lo que está provocando importantes restricciones a su empleo.

Así, las asociaciones industriales y de salud han limitado su contenido tanto en tratamientos de conversión como en pinturas de imprimación anticorrosivas, fijándose como límite máximo contenidos de  $\text{Cr}^{6+}$  insoluble en  $10 \text{ g/m}^3$ , de  $\text{Cr}^{6+}$  hidrosoluble en  $50 \text{ g/m}^3$  y de  $\text{SrCrO}_4$  en  $0,5 \text{ g/m}^3$ .

### ***2.8.3 Recubrimientos de cromatos por conversión química.***

Los recubrimientos de cromato por conversión son formados sobre una superficie metálica como resultado del ataque químico que ocurre cuando el metal es inmerso o rociado con una solución acuosa de ácido crómico, sales de cromo tales como cromato o bicromato de sodio o potasio, ácido fluorhídrico o sales de ácido fluorhídrico, ácido fosfórico u otros ácidos minerales. <sup>(Katz,1993; Sink, 2001; Kendig,2003)</sup>

El ataque químico facilita la disolución de la superficie metálica y la formación de una película protectora de compuestos de complejo de cromo. Una gran variedad de metales y recubrimientos metálicos electrodepositados incluyendo zinc, cadmio, magnesio y aluminio, pueden ser recubiertos con recubrimientos de conversión de cromatos.

Los recubrimientos por conversión con cromatos son generalmente utilizados para incrementar la resistencia a la corrosión del metal en el cual son aplicados. La mayoría de los recubrimientos por conversión se disuelven lentamente en agua y proveen una protección limitada en este medio; sin embargo, proveen de una excelente protección en atmósferas marinas y en medios de alta humedad. La efectividad de la protección de una película de cromatos, se incrementa con el espesor de esta, hasta un cierto punto donde la porosidad genera una película no adherible que sacrifica la naturaleza protectora.

Los recubrimientos por conversión de cromatos son también utilizados para una variedad de aplicaciones funcionales y decorativas, por lo que pueden ser producidos en una variedad de colores, desde los recubrimientos de alto brillo obtenidos para zinc y cadmio, los cuales simulan el brillo del níquel o el cromo, al verde olivo que se aplica con frecuencia a equipos militares.

Los recubrimientos de cromato proveen una superficie de enlace no porosa para todas aquellas pinturas que tiene una buena adhesión molecular. En la tabla 5, se muestra un resumen de los usos generales de este tipo de recubrimientos.

<b>Metal</b>	<b>Anti - corrosivo</b>	<b>Base pintura</b>	<b>Pulido químico</b>	<b>Coloreado de metales</b>
<b>Aluminio</b>	<b>SI</b>	<b>SI</b>	<b>NO</b>	<b>SI</b>
<b>Cadmio</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>
<b>Cobre</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>
<b>Magnesio</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>	<b>NO</b>	<b>NO</b>
<b>Plata</b>	<b>SI</b>	<b>NO</b>	<b>NO</b>	<b>NO</b>
<b>zinc</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>	<b>SI</b>	<b>SÍ</b>

**Tabla 5. Usos más comunes de los recubrimientos de conversión de cromatos.**

La gran mayoría de las formulas de cromatizado son ahora de dominio público, sin embargo, los detalles acerca del control de la solución son difíciles de encontrar aun en la literatura especializada. Esto representa una verdadero hueco en el manejo industrial de este proceso, ya que el conocimiento de la cantidad exacta de reposición química de la solución es una pieza clave para poder extender la vida de las soluciones de cromatizado al igual que su versatilidad.

El aluminio y sus aleaciones son por mucho los principales usuarios de películas cromatadas, aunque los mecanismos son similares para los diversos tipos de metales susceptibles de ser tratados con este recubrimiento por conversión.

## **2.9 Características de un recubrimiento por conversión de cromatos**

Un recubrimiento por conversión no solamente involucra la deposición de una película delgada (por ejemplo, un óxido de metal hidratado) que convierte la superficie a un estado en el cual esta es más resistente a la corrosión. En el cromatizado de una superficie de aluminio, la película formada no solamente contiene oxígeno y cromo, sino también parte del sustrato de aluminio o algún otro metal que se encuentre como principal componente secundario en el caso de una aleación de aluminio.

La mezcla de óxidos hidratados amorfos que es formada en la superficie involucra la oxidación del sustrato seguida por la precipitación de los iones de metal disuelto. La precipitación se eleva a partir de un incremento del pH en la superficie debido a la reacción con exceso de iones hidroxilo producidos como resultado de la reacción catódica, ya sea la reducción de agua o el oxígeno disuelto.

La mezcla entonces promueve una fuerte adhesión del recubrimiento por conversión al sustrato, a diferencia de un recubrimiento deposición física de vapor en la cual es clara la existencia de una interfase entre el sustrato y la película, lo que favorece una pobre adhesión, poca resistencia a la corrosión y problemas de delaminación de la película.

## ***2.10.-Procesos y aplicaciones de recubrimientos por conversión de cromatos.***

Los cromatizados cuentan con antecedentes desde la segunda década del siglo veinte, sin embargo los procesos modernos tienen su origen en los albores de la década de los años 50's. Es entonces cuando aparecen las marcas registradas Alodine (American Chemical Paint, después Amchem Products Co., y hoy Henkel Surface Technology), Alocrom (ICI Co.), Bonderite (Parker Rust Proof Co.), e Iridite (Allied Chemical Co.), que fueron sinónimos de la formación de recubrimientos por conversión altamente resistentes a la corrosión. A diferencia de sus predecesores, estos productos pudieron ser aplicados a temperatura ambiente y tiempos relativamente cortos que van desde unos cuantos segundos hasta varios minutos dependiendo del espesor deseado. Así mismo, se pudieron obtener excelentes resultados en aleaciones difíciles de tratar tales como, aleaciones de aluminio - cobre y aleaciones de magnesio.

El uso y control de activadores de superficie en solución (ion fluoruro) permitió que las reacciones de cromatizado ocurrieran a mayores velocidades. Así mismo se utilizó el ion ferricianuro como acelerador cuando se requirió una mayor resistencia a la corrosión, especialmente en aleaciones difíciles de tratar.

Los tratamientos en base fluoruros pueden ser divididos en dos clases principales cuyos nombres atienden al color predominante del recubrimiento por conversión:

1. Verde o tratamiento de fosfato amorfo
2. Oro o tratamiento de cromato amorfo, cromato amarillo

Los tratamientos verdes son obtenidos a partir de soluciones que contienen mezclas de ácido crómico, fosfórico y fluorhídrico; los recubrimientos obtenidos tienen pesos en el rango de 5 a 10 mg/ft<sup>2</sup> (incoloros) hasta 200 a 500 mg/ft<sup>2</sup> (verde profundo). El monitoreo del catión en el baño de cromo es esencial para la vida del baño y las características del recubrimiento, puesto que pueden ocurrir fácilmente asentamientos de precipitados de fluoruros de aluminio, potasio y sodio ( $\text{NaK}_2\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

Los tratamientos dorados son obtenidos de soluciones que solo contienen ácido crómico y una fuente de ion fluoruro; los pesos de recubrimiento en este caso son de 5 a 80 mg/ft<sup>2</sup> y la coloración varía de una iridiscencia ligera a oro claro.

En general estos tratamientos proveen una mejor resistencia a la corrosión que los fosfatizados en superficies de aluminio sin pintar y son más fáciles de controlar. El parámetro crítico para la recarga química es el control de la razón del ion fluoruro libre y acomplexado y por ello se han utilizado una amplia variedad de fuentes para este ion.

Las aleaciones aluminio – cobre son de las más difíciles de tratar para protegerlas de la corrosión, pero son también de las más utilizadas debido a su resistencia.

Los recubrimientos por conversión química de cromatos sobre aluminio son utilizados principalmente en 5 tipos de partes:

1. Componentes estructurales para aplicaciones en aviación y aeroespacio.
2. Lámina prepintada en rollo para uso en construcción.
3. Piezas extruídas para construcción
4. Componentes de intercambiadores de calor
5. Recipientes contenedores (latas para bebidas)

Una considerable cantidad de aluminio es utilizada en la industria automotriz, sin embargo es tratado junto con las partes de acero, por lo cual recibe depósitos cristalinos de fosfatos más que de cromatos.

El tipo de especificaciones para el cromatizado dependerá del uso final de la parte fabricada, con lo cual se dictaminarán las propiedades que el recubrimiento debe cumplir. Por ejemplo, en componentes de aviación para uso militar contruidos de aleaciones de aluminio conteniendo cobre, el producto debe cumplir con especificaciones gubernamentales (EUA) MIL-C-5541 y MIL-C-81706, lo cual implica que la superficie cromatada resista 336 horas de ensayo en cámara de niebla salina según el estándar ASTM B 117.

Además debe cumplir con un buen comportamiento en cuanto a la adhesión de pintura o resistencia a la corrosión filiforme una vez que ha sido pintado.

Para detectar la eficiencia del cromatizado en la industria de contenedores, muchas veces se utiliza un ensayo en agua hirviendo para prevenir la posible decoloración en condiciones de corrosión por debajo de la pintura (corrosión filiforme). Debido a que los recipientes de bebidas están contruidos de aleaciones aluminio menos activas comparados con las utilizadas para fabricar componentes aeroespaciales, no están sujetas a especificaciones tan severas como los estándares militares.

### ***2.11.-Mecanismos químicos del cromatizado***

Los metales que el cromatizado debe proteger de la corrosión son de los más activos en la tabla periódica. En función de la tabla de fuerza electromotriz, metales como el zinc, aluminio o magnesio presentarán potenciales muy negativos hacia la reducción cuando estén inmersos en agua y por ello esperamos que estos se disuelvan corroyéndose. Esto no ocurre debido a la formación de películas superficiales de óxidos hidratados del metal que actúan como barrera protectora.

Es de esta alta actividad superficial que los cromatizados actuales toman ventaja. Mediante el uso de agentes oxidantes fuertes tales como el ácido crómico,  $\text{CrO}_3$ , una reacción de oxidación – reducción

ocurre a pH ácido cercano a 2 unidades, donde el cromo hexavalente en cualquiera de sus formas  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  o  $\text{HCrO}_4^-$ , es reducido a cromo trivalente mientras el aluminio se oxida a aluminio trivalente:



Otras reacciones laterales ocurren muy probablemente por la presencia de las sustancias activadoras como el ion fluoruro, en las cuales también se ve involucrado el ácido crómico. Las reacciones de reducción incluyen agua, ion hidronio, u oxígeno disuelto para formar iones hidróxilo en la superficie del metal. Esto provoca valores de pH localizados que favorecen la precipitación de una mezcla amorfa de aluminio hidratado y óxidos de cromo.

Como ya se mencionó, la presencia del ion fluoruro es muy importante para la formación de películas gruesas, de este ion depende la velocidad de crecimiento de la película. Se dice que el fluoruro tiene dos papeles:

1. Solubiliza el óxido de aluminio presente inicialmente en la superficie y permite que las reacciones de oxidación – reducción y deposición ocurran.

2. Solubiliza una porción de la película formada, permitiendo la introducción del electrolito y el transporte de iones de la superficie a la película creciente.

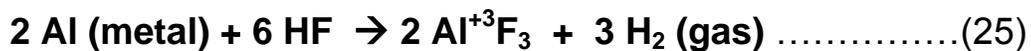
El fluoruro ha sido clasificado como un ligando único monodentado que incrementa la velocidad de disolución del aluminio.

### **2.11.1.-Reacciones de depósito de fosfato de cromo (verde)**

1. Activación de la superficie mediante la remoción del óxido natural  
(24)

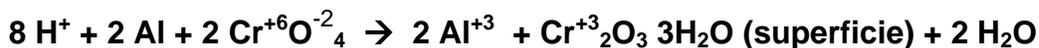


2. La oxidación del metal base con la correspondiente formación de hidrógeno sucede acorde a las siguientes reacciones:



3. La reducción del cromato y formación de óxido de cromo trivalente hidratado en la superficie queda representado de manera global por la siguiente reacción:

(27)



Esta última ecuación da una impresión errónea de que el aluminio es oxidado por el cromato hexavalente. Sin embargo, el aluminio es oxidado por el ácido crómico y el hidrógeno atómico resultante reduce el cromato hexavalente al óxido trivalente.

4. Este último reacciona con el ácido fosfórico en solución para formar el fosfato de cromo como se muestra a continuación.

(28)



La cantidad de moléculas de agua en el fosfato de cromo puede variar de 2 a 6. Además no todo el cromo trivalente o el aluminio disuelto forman parte del recubrimiento, estos iones pueden ser acomplejados por el ion fluoruro, cromato o dicromato en solución.

Los complejos de fluoruro de aluminio  $\text{AlF}_3$  y  $\text{AlF}_6^{-3}$ , pueden combinarse con iones de sodio potasio en solución para precipitados verdes conocidos como Criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y elapsolita ( $\text{NaK}_2\text{AlF}_6$ ) el cual normalmente se deposita en el equipo de proceso.

El recubrimiento formado en la superficie es una mezcla de aluminio, oxígeno y compuestos de flúor en la interfase del sustrato del recubrimiento y complejo de óxido de cromo / fosfato de cromo a través del resto del recubrimiento.

En la figura 10 se muestra un corte transversal del recubrimiento donde se puede observar que no existe presencia de especies de cromo hexavalente.

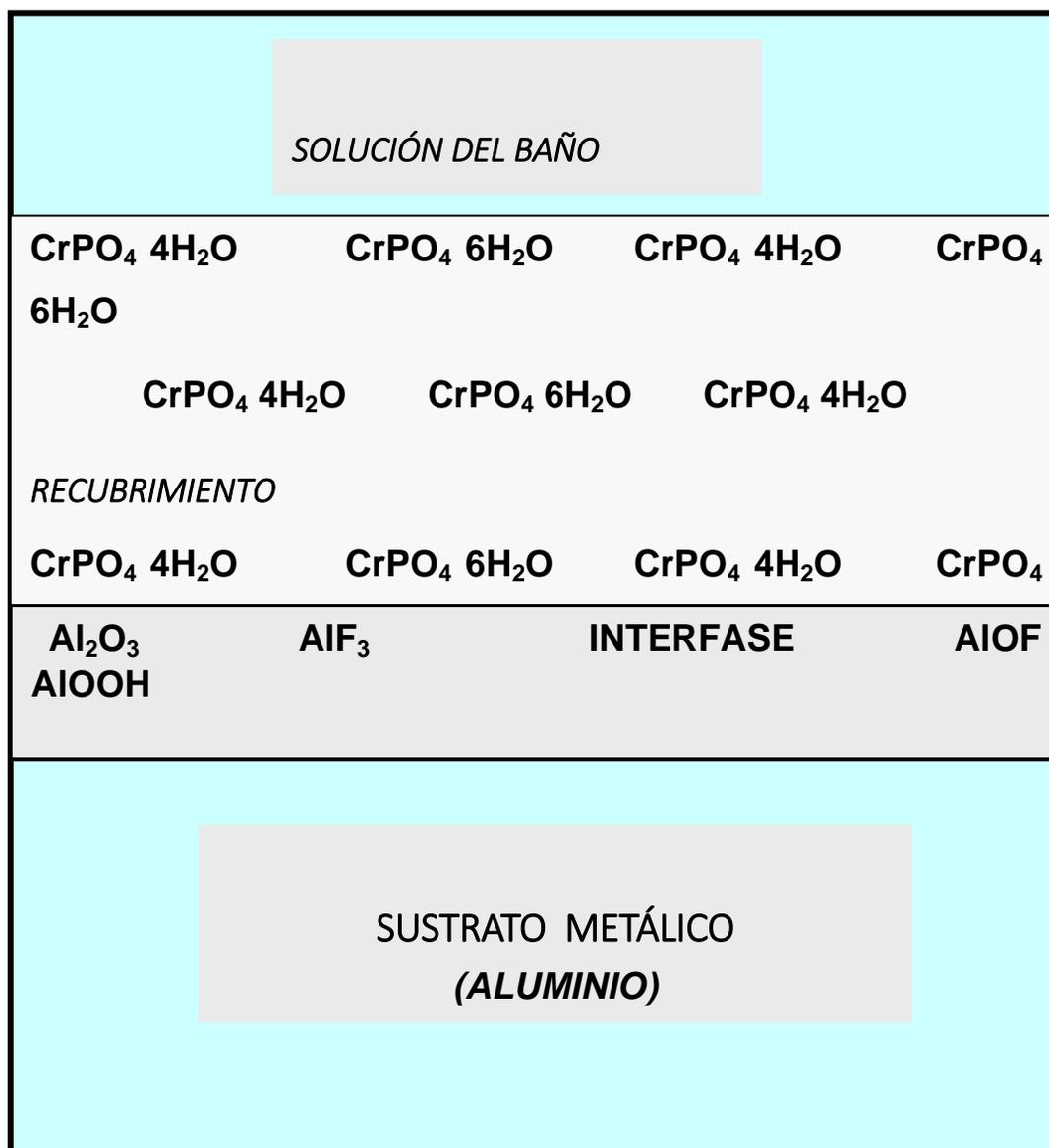


Figura 10. Corte transversal de un recubrimiento por conversión de fosfato de cromo.

La composición de un recubrimiento de este tipo para obtener pesos de película de 6 a 25 mg/ft<sup>2</sup> se muestra en la tabla 6.

Composición del recubrimiento	% en peso
CrPO <sub>4</sub> 4 H <sub>2</sub> O CrPO <sub>4</sub> 6 H <sub>2</sub> O	67 – 78
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 H <sub>2</sub> O	8 – 12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub> , AlOF, AlOOH	12 – 23
AlPO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Trazas

Tabla 6.- Composición aproximada de un recubrimiento por conversión de fosfato de cromo.

### ***2.11.2.-Reacciones del proceso de conversión de cromo cromato. Proceso de oro pálido o cromato amarillo.***

Los componentes principales de un baño cromo / cromato son: trióxido de cromo (CrO<sub>3</sub>) también conocido como ácido crómico, ácido fluorhídrico como activador y aceleradores tales como molibdatos o nitratos. Complejos o sales simples de fluoruros, ácido sulfúrico o nítrico, pueden actuar también como activadores.

En la actualidad uno de los aceleradores más eficientes es el ferricianuro, de tal manera que los procesos de cromatizado libres de este acelerador son muy dependientes de la temperatura para poder brindar un peso de recubrimiento de cromo aceptable. En la tabla 7, se muestran una composición típica de un recubrimiento cromo / cromato sobre sustrato de aluminio.

Composición del recubrimiento	% en peso
Cr(OH)HCrO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.2 H <sub>2</sub> O	48 – 80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub> , AlOF, AlOOH	15 – 30
Acelerador	5 – 18

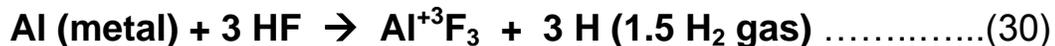
Tabla 7.- Composición aproximada de un recubrimiento por conversión de cromo / cromato.

El paso inicial de activación de la superficie de aluminio es idéntico al del proceso de fosfato de cromo.

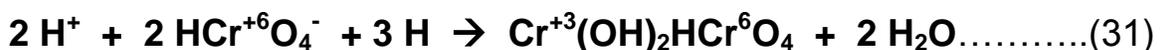
1. Activación de la superficie mediante la remoción del óxido natural (29)



2. La oxidación del metal base con la correspondiente formación de hidrógeno sucede acorde a las siguientes reacciones:



3. El hidrógeno resultante reduce el cromato para producir una mezcla de valencias cromo / cromato:

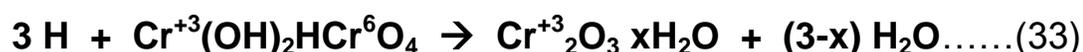


4. La reacción global para la formación del cromo / cromato es la siguiente:

(32)

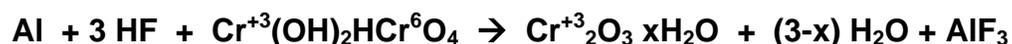


5. El cromo / cromato puede reaccionar posteriormente con el hidrógeno que evoluciona:



6. La reacción global entonces para la formación de óxido crómico sobre la superficie de aluminio por cromo / cromato y ácido fluorhídrico es:

(34)



Existe una gran controversia respecto a la complicada química del recubrimiento cromo / cromato. Algunos investigadores sostienen que no existe cromo hexavalente en el recubrimiento, lo cual es improbable debido a las características hidrofílicas de la superficie que producirá cromo hexavalente al entrar en contacto con agua. El recubrimiento puede convertirse en hidrofóbico si es secado a temperaturas mayores de 60 °C, pero esto compromete mucho la resistencia a la corrosión.

De esta manera, podemos pensar que este no sería un gran problema si posteriormente se aplicará una pintura u otro recubrimiento orgánico sobre el sustrato cromatizado. El efecto de la temperatura sobre la película gelatinosa de cromatos origina una deshidratación y la reducción del cromo hexavalente, y la apariencia de la barrera amorfa es cambiada por un aspecto de lodo fracturado y por ende la resistencia a la corrosión puede ser menor. En la figura 11 se muestra un corte transversal de la composición química de la película de cromo cromato sobre una superficie de aluminio.

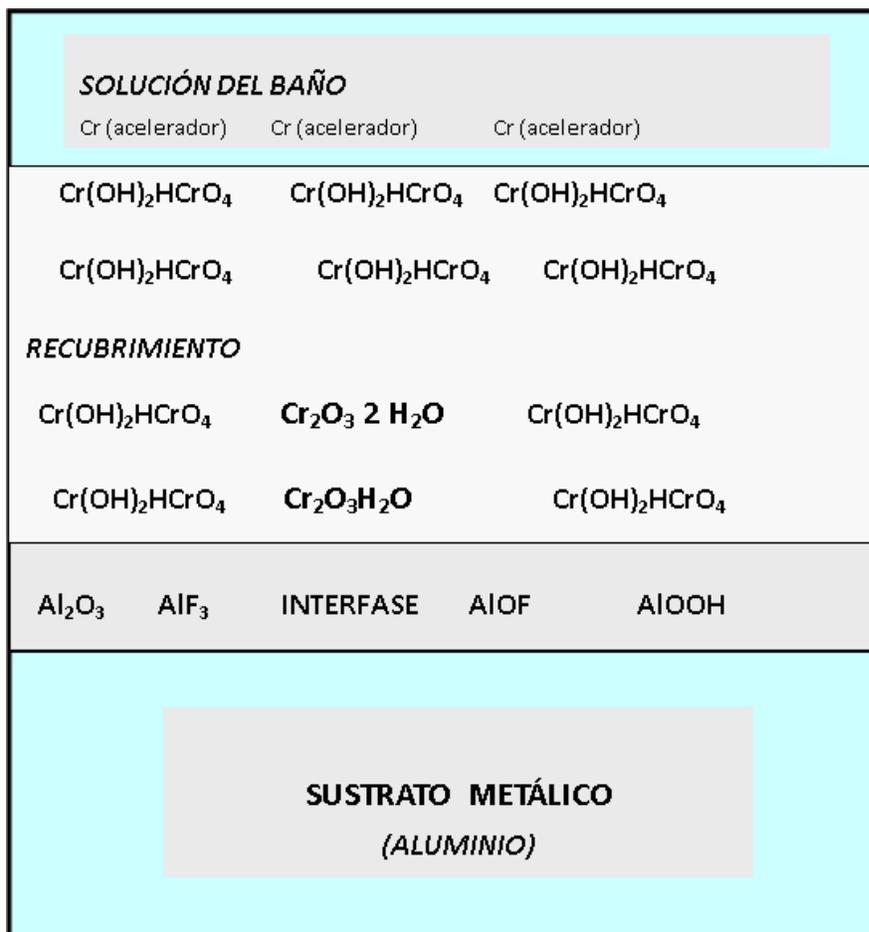


Figura 11.- Corte de sección transversal de la película por conversión química de cromo / cromato sobre una superficie de aluminio.

Los resultados de análisis químicos por vía húmeda y técnicas sensitivas de superficie, muestran que tanto el cromo VI como el cromo III están presentes en la película. Obviamente que el cromo VI será el encargado de continuar con el proceso de sacrificio durante la exposición a ambientes corrosivos mediante la formación de especies insolubles de cromo III.

Una de las maneras de incrementar la resistencia a la corrosión de las películas de cromatos es mediante el incremento del peso depositado y para ello se utilizan aceleradores de crecimiento adecuados. En el caso de cromatos depositados en aleaciones de aluminio con contenido de cobre, estos son acelerados por ferricianuros, se ha detectado que el ferricianuro se encuentra distribuido a través de la película, solo en zonas donde existen fases intermetálicas  $\text{CuAl}_2$  con alto contenido de cobre. Estas fases son puntos de corrosión acelerada de aluminio muy activos y se cree que el decrecimiento al utilizar el acelerador es debido a la formación de ferricianuro de cobre, lo cual altera su actividad con respecto a la matriz de solución sólida.

El manejar tiempos de tratamiento adecuados puede incrementar la resistencia a la corrosión debido a la presencia de una capa de composición uniforme de cromo y oxígeno con ausencia de aluminio y cobre en la región más cercana a la superficie de contacto.

## **2.12.-Efectos de la microestructura del sustrato metálico**

Debido a los requerimientos de propiedades físicas específicas, los fabricantes de metales tratan más con sustratos mixtos que metales puros, es decir se manejan más las aleaciones. Típicamente una aleación es más resistente que un componente puro debido al efecto sinérgico de los elementos aleados (por ejemplo, pequeñas cantidades de cobre incrementan la resistencia del aluminio utilizado en aplicaciones aeroespaciales). Las desventajas de un sustrato aleado desde el punto de vista de los recubrimientos por conversión son:

- El recubrimiento por conversión debe ser tolerante a todos los elementos de la aleación. Dependiendo de la reactividad de estos elementos, se incrementará la dificultad para formular el recubrimiento que pueda tratarlos simultáneamente.
- Los elementos de aleación pueden favorecer una corrosión acelerada al metal. Por ejemplo, al exponer a una solución de cloruro de sodio aluminio de lata pureza (99.999 %) este se corroerá muy lentamente, mientras que la misma solución un aluminio aleado con cobre (serie 2000) se corroerá extremadamente rápida. Otros elementos como magnesio o zinc aumentarán también la velocidad de corrosión pero en menor escala.

Se puede decir que la dificultad de formar un recubrimiento por conversión química sobre la superficie de una aleación estriba en la homogeneidad de la composición superficial de estas. La formación de compuestos intermetálicos durante los procesos de aleación nos da una superficie no homogénea ocasionando problemas de pares galvánicos o hasta disolución de la matriz. En una aleación de aluminio cobre, el intermetálico  $\text{CuAl}_2$ , es más catódico o menos activo que la matriz, lo cual incrementa la velocidad de disolución de esta última.

El proceso de pretratamiento que comúnmente incluye pasos de limpieza y decapado, puede tener fuertes efectos sobre la microestructura de la superficie favoreciendo la formación de un recubrimiento por conversión más coherente.

### ***2.13.-Impacto al medio ambiente***

El uso y disposición de compuestos de cromo están actualmente en el ámbito mundial sumamente regulados debido a su toxicidad y su participación como agentes inductores de cáncer.

Uno de los más grandes retos que atañen al uso de recubrimientos por conversión sobre aluminio para uso aeroespacial, es el encontrar sustitutos no tóxicos para las soluciones de este proceso químico que hoy en día ostentan la etiqueta de contaminantes. Otra de las sustancias químicas que están siendo fuertemente reguladas para cuestiones de uso, embarque y transporte es el ácido fluorhídrico el cual también es utilizado en el proceso de cromatizado.

## **Tecnologías alternas**

Se han realizado muchas investigaciones para encontrar alternativas al uso de recubrimientos por conversión de cromatos. Los listados de patentes indican que la mayoría de los compuestos de la tabla periódica con excepción de los radiactivos han sido ensayados para la formación de películas convertidas químicamente. Aquí discutiremos tres de las principales tecnologías más investigadas o desarrolladas.

### ***2.14.-Recubrimiento de base orgánica***

Es bien conocido el uso de inhibidores de corrosión de composición orgánica y soluble en agua, de ahí que una alternativa lógica para el recubrimiento con cromo lo representen los recubrimientos por conversión de moléculas orgánicas. La dificultad estriba en que estos compuestos son oxidantes débiles y por ende los espesores de película pueden ser menores a los deseados debido a la formación de óxidos e hidróxidos solubles.

Esto significa que el tiempo requerido para obtener el espesor práctico para la protección contra la corrosión sea largo (horas o más) a menos que se puedan utilizar aceleradores adecuados para incrementar la velocidad de depósito, tales como el ion fluoruro. De igual manera, la solubilidad de estas moléculas puede representar un impedimento.

Aún así, estas películas delgadas han tenido su buena aplicación en diseños arquitectónicos y en aplicaciones donde el aluminio tratado es pintado, ya que brinda un sustrato de excelente adhesión cuando existe compatibilidad química entre las moléculas de la pintura y el depósito por conversión.

### ***2.14.1.-Metales multivalentes***

El método más lógico para el reemplazo del cromo es seleccionar otro metal de transición o aún uno de tierras raras, que presente al menos dos estados de oxidación estables, sea buen oxidante y tenga alta resistencia a la corrosión. Como ya mencionamos anteriormente, existe un gran número de intentos en las listas de patentes, y aunque no todos los metales son buenos agentes oxidantes, si pueden actuar en presencia de sustancias acomplejantes que incrementen su poder como oxidantes.

Las formulaciones hechas basándose en fluoruros en los recubrimientos de conversión de cromatos, no pueden ser utilizadas debido a que muchos fluoruros de metales no son solubles. Se pueden utilizar activadores de superficies como peróxido, nitrato y cloruros como sustitutos del fluoruro. Las selecciones iniciales deben ser reactivos que contengan molibdeno o tungsteno, quienes siguen al cromo en la tabla periódica y tienen buena resistencia a la corrosión.

Tres de los sistemas basados en metales multivalentes que han tenido buena recepción en la literatura y/o han alcanzado la etapa de ensayo en varias industrias del aluminio son:

***Metales de Tierras Raras.***- Ensayos en cerio (III) y otros metales de tierras raras han sido realizados en Australia y EUA, con resultados de películas de recubrimiento de 1000 angstroms de espesor ricas en cerio y oxígeno, sobre la aleación de aluminio 7075 después de 20 días de exposición a una solución de cloruro cérico a pH = 5.8. este tiempo, fue disminuido a 10 minutos mediante la adición de peróxido de hidrógeno, pH más bajo, e incremento de la temperatura del baño.

***Tratamiento con Manganeso.***- Este es un tratamiento para aluminio y aleaciones de aluminio recientemente patentado. Uno de los pasos del tratamiento, involucra la exposición de la superficie de la aleación a de aluminio al ion permanganato el cual contiene manganeso en estado de oxidación +7.

El permanganato al igual que el cromato es un excelente oxidante, sin embargo las patentes no dan información acerca del espesor de película obtenido. El proceso involucra varios pasos y el uso de temperaturas elevadas, además de un sello con silicato de un metal alcalino final, para tapar los poros generados. La resistencia a la corrosión reportada es buena en ensayos de cámara salina, en aplicaciones sobre aleaciones de aluminio con alto contenido de cobre.

**Cobalto Trivalente.-** Utiliza soluciones básicas que contienen complejos de cobalto trivalente como el hexa amino cobalto  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ . También el Co (II) ha mostrado buena eficiencia como inhibidor de la corrosión del aluminio, tal es el caso de los haluros de cobalto  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{CoF}_2$ .

### **Fase gas**

Aunque el proceso mediante la técnica fase gas / alto vacío probablemente no reemplace el cromatizado de partes grandes o procesos continuos de alto volumen, en un futuro próximo, no debe ser descartado porque este proceso brinda una película resistente a la corrosión totalmente nueva. En Japón se han llevado a cabo experimentos para recubrir superficies grandes de acero con zinc. También existen experimentos que combinan el uso de energía ligera hasta el láser para deposición iónica (sputtering) y la obtención de películas metálicas, o la deposición de películas organometálicas mediante al técnica de vapor químico.

### **2.15.-Tecnología del proceso de cromatizado**

El cromatizado es aplicado por contacto de la superficie metálica a tratar con una serie de soluciones de proceso. Estos baños, son arreglados en una serie de tanques, y la superficie a tratar es transferida a través de la secuencia de pasos utilizando control manual, semi automático o automático.

El cromatizado normalmente es aplicado a partes metálicas o cintas metálicas continuas que pueden correr a velocidades de 5 m/s. La secuencia básica consiste en las siete etapas siguientes:

1. **LIMPIEZA.** Se utilizan soluciones alcalinas para remover la suciedad orgánica e impureza metálicas de la superficie a cromatizar. En aquellos casos en que exista presencia de grasas muy adheridas, un paso extra de pretratamiento puede ser requerido antes de la limpieza. En algunos casos, cuando la película de oxido es muy consistente es necesario aplicar decapados ácidos o limpieza con cepillos antes de la limpieza alcalina. Por otro lado si la pieza ha pasado por un tratamiento superficial previo, esta puede ser directamente cromatizada, tal es el caso de los metales electrodepositados o depósitos por inmersión.
2. **ENJUAGUE.** El metal previamente limpiado con solución alcalina, es enjuagado con agua limpia caliente de preferencia debe ser mantenida en sobre flujo para controlar la calidad y evitar contaminación en pasos posteriores del proceso. Este control repercute directamente en la necesidad de recarga para estabilizar la solución de cromatizado, de otra manera, si el enjuague no es eficiente los parámetros de conductividad y pH pueden verse alterados por la conducción de sustancias ácidas o alcalinas.

3. **CROMATIZADO.** La composición del baño de cromatizado depende del metal a ser tratado, tipo de aplicación y los requerimientos específicos del producto final. Originalmente se agrega una solución que contiene los químicos componentes de la formulación y posteriormente se le agregan aditivos concentrados que conforman la solución de relleno que sirven para mantener la concentración clave y el pH adecuado para obtener un óptimo recubrimiento de cromatos por conversión química sin interferencias. En esta etapa del proceso los parámetros más importantes a controlar son el tiempo, pH, temperatura, productos de reacción, concentración de cromatos y concentración del acelerador. Un tipo especial de cromatizado es el proceso de secado in situ o “Dry in Place” que se utiliza en sistemas continuos donde se alimenta una cinta metálica en rollo. En este proceso la solución de cromatizado es aplicada con rodillos lo cual permite obtener un espesor predeterminado por la abertura de estos, posteriormente se seca dicha película con ayuda de un horno a temperatura controlada. Obviamente que este proceso requiere de utilizar concentraciones más altas que las convencionales.

4. **ENJUAGUE.** A excepción de los cromatizados de secado in situ o sin enjuague, un buen enjuague después de cromatizar es esencial. El enjuague es con agua limpia y fría y algunas veces se da por duplicado. En operaciones por aspersion el enjuague se puede dar en la última etapa de aspersion y el agua drenada en retro cascada para relleno del tanque alimentador de solución de cromatizado.

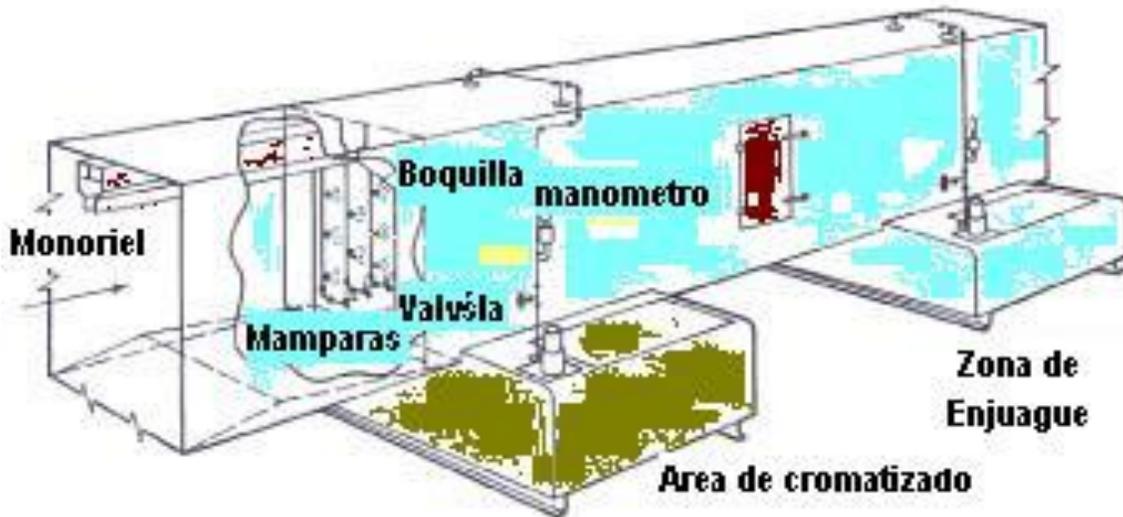
5. **POST – TRATAMIENTO.** Algunas veces se aplican soluciones de post tratamiento que contienen cromatos, las cuales tienen la función de incrementar la resistencia a la corrosión otras veces, el cromatizado mismo es utilizado para sellar poros en los recubrimientos por fosfatizado.
  
6. **COLOREADO.** La apariencia del cromatizado puede ser modificada mediante la aplicación de color para fines decorativos. La operación se realiza mediante el enjuague de la superficie cromatizada en un baño de tinta que reacciona con la superficie o se absorbe en la película de cromo. Cuando se trata de cromatizados sin enjuague, el colorante puede ser incorporado en la solución misma del cromatizado mediante el uso de pigmentos.
  
7. **SECADO.** Es el paso final del proceso y en el caso convencional, solo se requiere calor suficiente para secar la superficie, ya que temperaturas muy elevadas causan que la película se fracture disminuyendo la protección contra la corrosión. En el caso del aluminio por ejemplo, muchas veces la temperatura recomendada no debe sobrepasar los 60 °C.

### **2.16.-Métodos de aplicación y equipo.**

La mayoría de los procesos de cromatizado son aplicados por inmersión o aspersion, y la selección del equipo depende de la naturaleza de la pieza a procesar. Una línea típica de aspersion consiste de un túnel completamente cerrado en el cual varias soluciones son aplicadas sobre la superficie del metal en proceso en etapas separadas. Estas etapas están equipadas con tanques, rociadores y boquillas. La solución utilizada es recuperada y devuelta a tanque de almacenamiento que se encuentran localizados bajo la sección de aspersion.

Para mover las partes dentro del túnel, se utiliza un monoriel conductor. La figura 12, muestra un esquema de una sección de una línea de cromatizado por aspersion. La acumulación de lodos y necesidades de dragado se minimizan mediante un drenaje entre una y otra etapa. La superficie del metal se mantiene algunas veces húmeda con brisa de agua.

Figura -12.- Esquema de una sección de una línea de cromatizado por aspersion



En estos sistemas de aspersion se utilizan boquillas de alto impacto en las etapas de lavado y enjuague para tener una mejor remoción. La principal ventaja del sistema por aspersion es una mejor limpieza por el efecto de impacto. Este tipo de líneas es aplicable cuando las partes a tratar pueden ser suspendidas en ganchos u otro tipo de estructura, o también cuando el metal se alimenta en cinta de manera continúa.

El proceso por inmersión es más común y también es preferido por la simplicidad del equipo requerido, fácil acceso de la solución de cromatizado en áreas difíciles, y fácil mantenimiento. Las piezas son transportadas de un paso a otro mediante un monoriel o polipasto transportador, que pueden ser de operación manual o totalmente automatizada. Las piezas que son muy pequeñas, pueden ser transportadas en barriles que giran o canastas.

En el caso de la rotación, esta es muy importante para el desarrollo de un buen y completo recubrimiento, se recomienda una velocidad de rotación de 0.2 a 1.0 que provea un buen mezclado sin dañar el recubrimiento.

Las tuberías de proceso, tanques de los baños y reserva, utilizados para la solución de cromatizado deben ser construidos de acero inoxidable AISI 316 o de acero de bajo carbono recubierto con PVC tipo I para impacto normal. El intercambiador de calor, bombas y boquillas debe usarse acero inoxidable 316. Para las bombas dosificadoras se recomienda utilizar recubiertas con PVC. También se puede utilizar teflón o tuberías de polietileno.

Para tanques de limpieza alcalina y enjuagues, se puede utilizar acero al carbono y recubrimientos con fibra de vidrio, teflón, polietileno o PVC. El uso y selección de recubrimientos depende también de la temperatura de los baños.

A lo largo del proceso deben eliminarse vapores tóxicos y corrosivos mediante sistemas de extracción construidos de materiales resistentes a la corrosión e instalados en el proceso de manera que no obstruyan el flujo de las partes a través del tren de tratamiento. Las emisiones recolectadas deberán ser dirigidas hacia una cortina de agua o sistema de tratamiento para atrapar los contaminantes y llevarlos hacia el sistema de tratamiento químico del agua. (Langard,1975; Marqués,1992)

La planta de tratamiento de las soluciones residuales ya agotadas deberá contar con una etapa de estabilización y neutralización, floculación y sedimentación de los metales pesados y sistema de recuperación de los lodos. En las figuras 13 y 14, se muestran detalles de el arreglo de baños e instalaciones para el proceso de conversión química por cromatos utilizado en la empresa Honeywell Aerospace.



**Figura 13.- Detalle de un baño de limpieza alcalina previo al proceso de cromatizado.**



**Figura 14.- Detalle de las instalaciones de una línea de cromatizado donde se pueden apreciar tuberías, baños y sistemas de control y extracción de emisiones.**

## **2.17.-Peso del recubrimiento**

El peso del recubrimiento es uno de los más importantes parámetros para monitorear las calidades de cromato deseables. Se describe como el peso del recubrimiento en miligramos por pie cuadrado o metro cuadrado de superficie cubierta o el peso de cromo en el recubrimiento de cromato por unidad de área.

El procedimiento gravimétrico utilizado para determinar el peso del recubrimiento de cromatos en aluminio, utiliza una solución de ácido nítrico o un baño de sal fundida de nitrito de sodio como reactivo separador de la película, el peso del recubrimiento se calcula entonces con la pérdida de peso de la muestra medida. El separador de película de ácido nítrico puede ser utilizado solo cuando la película es fresca o reciente y no ha sido secada en horno.

También puede ser calculado el peso del recubrimiento por el método de espectroscopia de absorción atómica y para tal caso es necesario disolver una parte de la película con una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico.

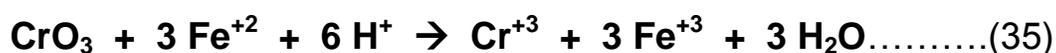
## **2.18.-Control y análisis de soluciones**

A medida que el metal es tratado a través de los baños, estos sufren cambios como resultado de la reacción química del recubrimiento, otra parte de la solución se pierde por acarreo o evaporación. La acumulación de productos de reacción tiende a disminuir la velocidad de recubrimiento y por ello debe ser controlado mediante la descarga continua de un pequeño volumen o por cambios periódicos de la solución del baño.

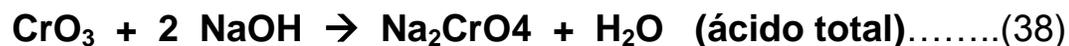
Idealmente, el baño de cromatizado es operado en condiciones de estado estacionario, los productos de reacción son retirados por auto - drenado continuo y los aditivos de relleno son adicionados para reemplazar los químicos consumidos o descargados. Los principales parámetros para monitorear y controlar el baño de cromatizado son la concentración de  $\text{Cr}^{+6}$ , nivel de ácido libre y el nivel total de ácido. Menos frecuentemente pero también monitoreados son el pH, concentración de aceleradores, fluoruro libre y concentración de  $\text{Cr}^{+3}$ .

**Concentración de Cromo Hexavalente.-** El ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) y sus sales están presentes en varias formas iónicas en solución. Alrededor de un pH de 6, se forma el ion cromato ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ); entre 2 y 6  $\text{HCrO}_4^-$  y el ion bicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ , están en equilibrio; debajo de pH 1, la especie principal es el ácido crómico.

Un método común para medir la concentración de  $\text{Cr}^{+6}$ , es utilizando una titulación redox. Por ejemplo, una solución 0.1 N de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), este es un método simple y preciso que provee un medio rápido de medición. Un buen indicador redox es una solución al 0.1% de complejo férrico de 1, 10 – fenantrolina (ferroína). De acuerdo al siguiente esquema de reacción, cada ml o punto de 0.1 N de  $\text{FeSO}_4$  corresponde a 3.33 mg de  $\text{CrO}_3$  o 1.73 mg de  $\text{Cr}^{+6}$ :



**Ácido Libre y Total.**- Estos son los conceptos más comunes en el monitoreo y control del baño. Los valores corresponden al número de mililitros de una solución alcalina estándar que usualmente es hidróxido de sodio 0.1 N, requeridos para titular una muestra de baño (10 ml) a un pH de punto final 4.5 utilizando como indicador verde de bromocresol para el ácido libre, un punto final de pH 9.5 para el ácido total utilizando fenolftaleína como indicador. El ácido crómico expresado en su forma anhidra será titulado de la siguiente manera:



De acuerdo a estas ecuaciones, cada mililitro de hidróxido de sodio 0.1 N corresponde a 10 mg de  $\text{CrO}_3$  o 5.2 mg de  $\text{Cr}^{+6}$  en la titulación del ácido libre y a 5 mg de  $\text{CrO}_3$  o 2.6 mg de  $\text{Cr}^{+6}$  en la titulación del ácido total.

Los puntos de acidez libre son importantes porque representan una medida de la acidez del baño y por ende la capacidad de ataque al metal. Para una operación óptima, el baño debe ser mantenido en el rango recomendado para el ácido libre.

Cuando el baño es operado a un nivel constante de Cr (VI) mediante la adición de soluciones de recarga, los productos de reacción y la acidez total se incrementan. Para mantener la uniformidad del recubrimiento, es deseable mantener el nivel de ácido total por debajo del límite establecido para el proceso mediante la descarga de una parte de la solución.

**Aceleradores.**- El nivel de concentración de aceleradores es monitoreado en algunos procesos por métodos espectrofotométricos. Con soluciones estándar que corresponden a los límites superior e inferior, se comparan los colores de la solución del baño de trabajo. Este método es utilizado en la medición de la concentración de ferricianuro ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ ) en procesos acelerados de cromatizado de aluminio.

**Fluoruro.-** En los procesos para aluminio y sus aleaciones es muchas veces recomendable el monitorear el fluoruro libre en el baño. Esto se puede realizar mediante el uso de un electrodo selectivo de ion fluoruro y un medido de pH adecuado.

**Medición de pH.-** Este parámetro es muy útil para monitorear la alcalinidad o acidez del baño y debe ser medido con un medidor de pH a temperatura constante, problema que puede ser resuelto al utilizar un equipo con compensador de temperatura.

**Cromo Trivalente.-** En algunos procesos el nivel de Cr (III) es importante para la calidad del recubrimiento. Este se puede medir mediante un procedimiento analítico similar al utilizado para los aceleradores.

### **2.19.-Control automático del baño de cromo**

Una práctica bien establecida de control y monitoreo, particularmente en plantas de recubrimientos por conversión pequeñas, consiste en llevar a cabo una o dos titulaciones diarias de cada baño. El control del baño recae entonces el operador o en una bomba dosificadora controlada en función del tiempo que entregará el aditivo de relleno de acuerdo a los ajustes programados.

Conforme ha aumentado la demanda en procesos continuos, se ha demostrado que el control y monitoreo automático, es muy superior al manual. En la actualidad se encuentra disponible en el mercado toda la instrumentación necesaria para la titulación automática y control espectrofotométrico, pero no ha sido aún ampliamente aceptado por la industria. La mayoría de estos controles automáticos cuentan con sensores de pH y conductividad. Para la mayoría de las soluciones la conductividad es relacionada con la concentración del baño, el efecto de la temperatura es compensado mediante un sistema electrónico de compensación que es acoplado al instrumento de monitoreo y control.

Los bajos costos de mantenimiento y el uso de probetas de conductividad sin electrodos confiables, han contribuido a la amplia aceptación de este método de control, mientras que en el monitoreo de pH que también se utiliza en algunos baños es necesario realizar verificaciones frecuentes del estado del electrodo.

Los controles de pH y conductividad se pueden aplicar a otras etapas del proceso donde es necesario el control de químicos y la información recabada de manera individual en cada etapa puede ser enlazada a una unidad central de control de proceso. Esta unidad a su vez, puede ser equipada con una computadora y los programas adecuados para el control de proceso, documentación de reportes y hasta comunicación con otros sistemas de la planta o tratamientos posteriores al cromatizado.

En la secuencia de figuras 15 a la 19 se muestran fotos y detalles de los sistemas de automatización.

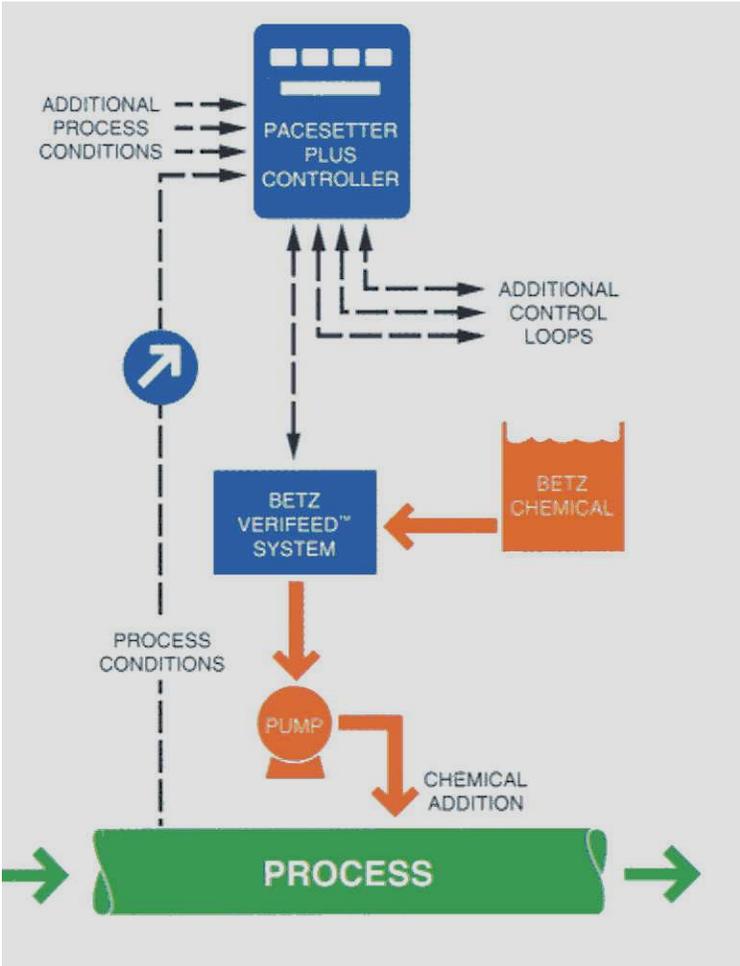


Figura 15.- Esquema típico de un sistema de alimentación de productos químicos automatizado en un proceso industrial.



Figura16.- Cerebro electrónico controlador para alimentación de productos químicos.



Figura 17.- Controlador de pH con probeta para flujo de alimentación.



Figura 18.- Controlador de conductividad con probeta toroidal para flujo de alimentación.

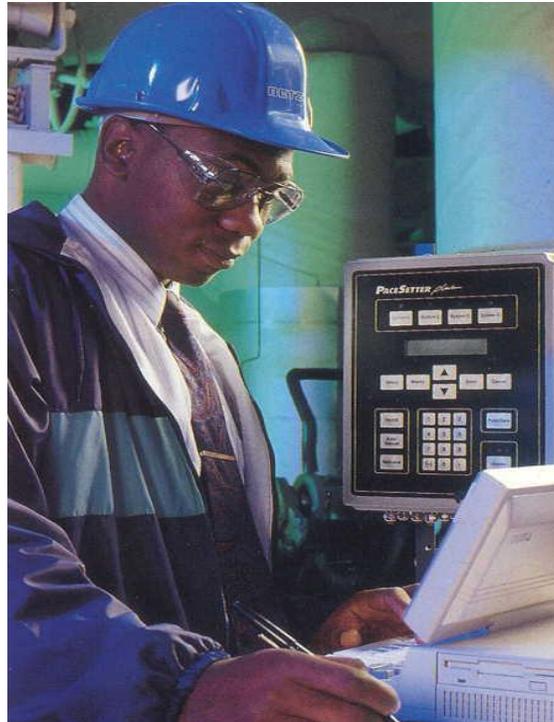


Figura 19.- Centro de adquisición y procesamiento de información con computadora.

## **2.20.-Cromatizado de acero al carbono**

En el acero se pueden depositar películas de cromo por medios químicos o electroquímicos. Mediante método químico requiere de alta temperatura y tiempos de contacto prolongados, aunque en proceso de cinta continua se aplican mediante la técnica de rodillos y sin enjuague, para posterior aplicación de pintura. En este caso se pueden obtener densidad de película de 15 a 35 mg/ft<sup>2</sup>.

## **2.21.-Cromatizado de magnesio**

El magnesio es más susceptible a la corrosión que el aluminio y es frecuente que durante su almacenamiento sea protegido contra la corrosión mediante la aplicación de cromatizado. Antes de cromatizar las superficies de magnesio, los óxidos naturales depositados en estas deben ser removidos mecánicamente o por decapado ácido con ácidos nítrico o fluorhídrico diluidos. Una mezcla de ácido nítrico y bicromato de sodio, utilizados a temperatura ambiente y tiempos de contacto de 30 a 120 segundos, atacarán la superficie del magnesio produciendo un recubrimiento grisáceo de cromato.

También se pueden aplicar cromatizados electroquímicos utilizando una mezcla de ácido fosfórico, bicromato de sodio y fluoruro de amonio. Luego mediante el control de la densidad de corriente y variando el tiempo, se pueden obtener los espesores de película deseados.

## **2.22.-Métodos estándar para el ensayo de recubrimientos**

Se han desarrollado varios métodos para asegurar la calidad de recubrimientos de cromatos, así mismo, el comportamiento de estos cuando reciben un recubrimiento posterior con pinturas o recubrimientos orgánicos.

Los ensayos son realizados para evaluar las características más relevantes respecto al comportamiento del recubrimiento de cromo.

**APARIENCIA.-** Se examina visualmente a los recubrimientos para verificar su uniformidad, color, ralladuras y defectos visibles. La ausencia de uniformidad aparente en los recubrimientos iridiscentes, comúnmente no es significativa.

**PESO DEL RECUBRIMIENTO.-** Es el parámetro cuantitativo más importante que puede ser determinado para este tipo de recubrimientos. La protección contra la corrosión y la adhesión de la pintura varían dependiendo del peso del recubrimiento. En este caso siempre se recomienda mantener el rango recomendado.

**RESISTENCIA A LA ABRASIÓN.-** La estabilidad del recubrimiento puede ser evaluada frotando la superficie con un dedo envuelto en una tela blanca suave. La remoción de una cantidad considerable de recubrimiento de cromo puede ser muy significativa para la adhesión del recubrimiento o pintura.

**CORROSIÓN.-** Se utilizan varios ensayos acelerados de corrosión. Para superficies con cromatizado desnudo los más comunes son la de cámara de niebla salina, los diferentes ensayos de inmersión en agua y el ensayo de humedad. Para superficies pintadas, también se utiliza la cámara de niebla salina neutra y el ensayo de humedad, pero la niebla salina con ácido acético es preferida cuando se trata de aluminio.

**ADHESIÓN.-** Los ensayos estándar de adhesión para recubrimientos de cromatos pintados incluyen la prueba de doblez T, adhesión sobre un rayado cruzado, varios ensayos de formado y ensayos de adhesión después de la exposición en niebla salina o agua en ebullición.

**EXPOSICIÓN AL MEDIO AMBIENTE.-** Es el último ensayo para superficies cromatizadas pintadas o desnudas. Estos ensayos se llevan a cabo en sitios seleccionados representativos de ambientes rurales, costeros, urbanos o industriales.

Muchos de los ensayos son establecidos como estándares nacionales o internacionales y algunos con carácter de especificación militar, mientras que otros son parte de un sistema de control de calidad bien establecido desarrollado por los productores, acabadores y usuarios finales de los metales. En la tabla 8, se muestran algunos de los estándares y especificaciones para ensayos sobre recubrimientos químicos por conversión de cromatos sobre aluminio.

SUSTRATO	DESIGNACIÓN	TITULO
Aluminio	ASTM B 449	Tratamientos de cromatos en aluminio
	ASTM D 1730	Preparación de aluminio y sus aleaciones para pintado.
	MIL – C – 5541	Películas químicas y material para películas químicas sobre aluminio y sus aleaciones
	MIL - C – 6858	Resistencia a la soldadura...
	MIL – C – 81706	Materiales de conversión química para recubrir aluminio y sus aleaciones

**Tabla 8.- Prácticas y recomendaciones estándar recomendadas para recubrimientos de cromatos por conversión química sobre aluminio.**

### ***2.23.-Pruebas de Corrosión***

Para seleccionar los metales con propiedades físicas y de resistencia a la corrosión requerida para la producción de piezas, equipos, instalaciones, etc. así como para diseñar el método de protección adecuado, se realizan pruebas de corrosión que brindan información clara respecto del mecanismo de deterioro por corrosión, se considera que el ensayo de corrosión tiene como objeto determinar la resistencia a la corrosión del metal, le eficiencia de protección contra la corrosión, la agresividad corrosiva de un ambiente o la contaminación de la atmosfera, debido a los productos de corrosión formados, las pruebas de corrosión pueden ser divididas en tres grupos principales dependiendo del tipo de ambiente que rodea el metal: (a) en condiciones naturales con ensayos en campo; (b) en atmosferas creadas artificialmente en cámaras de simulación realizadas a nivel de

laboratorio, por lo que también son considerados como ensayos acelerados y, (c) en condiciones de operación en ambientes específicos.

Los ensayos en campo se realizan en condiciones naturales (atmósfera, suelo, agua de mar, agua dulce, electrolitos orgánicos, etcétera), exponiendo ante ellos muestras de metal, normalizadas por su tipo, tamaño, forma, modo de exposición, dependiendo del tipo de corrosión que se va a estudiar. Una característica de estas pruebas de corrosión es que son de larga duración ya que pueden durar años según sea la agresividad del ambiente corrosivo. Sin embargo, son muy confiables, ya que el metal está expuesto al ambiente natural, bajo la influencia de todo el complejo de parámetros que caracterizan el medio agresivo. Los ensayos en campo siguen procedimientos o prácticas estandarizados por las normas ISO, ASTM y NACE, entre otras.

Los ensayos en atmósferas artificiales, se realizan a nivel de laboratorio y son acelerados, ya que las muestras están sometidas a condiciones más severas, con el objeto de obtener resultados en un tiempo menor que al exponer el metal en condiciones de servicio reales. Por esta razón, uno o más factores como la temperatura y concentración de agente corrosivo, etcétera, que influyen sobre el proceso de corrosión, son de magnitud mayor, lo que posibilita, en un tiempo más corto, obtener información sobre la resistencia a la corrosión del metal de interés. Sin embargo, es necesario hacer notar que la aceleración de la corrosión debe llevarse de tal manera que el mecanismo y el carácter del proceso no cambie.

En el caso contrario, los resultados pueden ser erróneos. Por ejemplo, muy conocida por su ensayo es la cámara de niebla salina normalizada por varias instituciones (ISO, ASTM, NACE, DIN), la cual debe ser adecuadamente utilizada por la razón antes mencionada. En general, las pruebas aceleradas son solamente comparativas al respecto de un patrón o patrones de materiales, conocidos por su buena resistencia a la corrosión y no son muy confiables, ya que el ambiente modelado puede no representar la complejidad de las condiciones reales de operación.

Los ensayos en condiciones de operación, se realizan para piezas reales, equipos, máquinas completas, en las condiciones reales de servicio. Habitualmente, este grupo de prueba es precedida por los ensayos acelerados o los llevados en condiciones naturales. En este caso, los datos obtenidos son muy confiables, pero requieren de largo tiempo. Últimamente han surgido ensayos de corrosión simulada, que realizan en condiciones que tratan de reproducir con la mayor fidelidad posible, las de operación real. Estos son tipos de pruebas a nivel de laboratorio, pero más cercanos, por sus parámetros, a las condiciones del ambiente real.

Con el objetivo de aumentar la confiabilidad de los ensayos acelerados y disminuir la duración de las pruebas en condiciones naturales, en los últimos años se ha desarrollado un nuevo grupo de pruebas llamado ensayos acelerados en condiciones naturales. Para ello, se utilizan distintos dispositivos que posibilitan la intensificación de los valores de algunos parámetros como: temperatura, humedad o contaminación.

Aquí, las muestras de metales expuestas en condiciones naturales sufren un proceso de corrosión relativamente acelerado, pero bajo la influencia de la complejidad del ambiente natural. Un ejemplo de este tipo de ensayo es la Caja Negra (Black Box), normalizada por ASTM, donde el factor intensificado es la temperatura que recibe la muestra o el esquema de panel rotatorio con sistema de seguimiento solar.

#### ***2.24.-Pruebas Normalizadas para conocer la resistencia a la corrosión de materiales***

Las pruebas de corrosión de laboratorio son procedimientos primordiales para entender el comportamiento de los metales y aleaciones en diferentes ambientes corrosivos. Varias de las teorías de corrosión que existen actualmente se han desarrollado a partir de este tipo de pruebas.

La American Society for Testing and Materials (ASTM) es la encargada de definir estándares de diferentes ensayos específicos de la industria, orientadas en evaluar el comportamiento corrosivo de materiales en diferentes ambientes controlados; dentro de las más importantes se mencionan:

**ASTM B117** (*Standar Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*).

Norma práctica para la Operación de aspersion de sal por niebla (aparato).

**ASTM B368** (*Standard Method for Copper - Accelerated Acetic Acid - Salt Spray (For) Testing (CASS Test)*).

Prueba estándar de niebla salina acelerada mediante ácido acético.

**ASTM C609** (*Practice for Preparation of Cold-Rolled Steel Panels for Testing Paint, Varnish, Conversion Coatings, and Related coating Products*).

Preparación de paneles de acero CR para probar la resistencia de recubrimientos, pinturas y otros productos.

**ASTM D1654** (*Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*).

Método de Prueba para evaluar especímenes pintados o recubiertos sometidos a ambientes corrosivos.

**ASTM G1** (*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and evaluating corrosion Test Specimens*).

Práctica estándar para preparación, limpieza y evaluación de probetas ensayadas por corrosión.

**ASTM G85** (*Practice for Modification Salt Spray (For) Testin*)

Práctica estándar para prueba de niebla salina modificada.

## **2.25.-Norma ASTM B117**

La cámara de Niebla Salina fue creada en 1914 por el Ingeniero J.A. Capo en aquel tiempo Director de la "National Bureau of Standards" , quien buscando una prueba que reprodujera los efectos de las condiciones del mundo real pero de forma acelerada y con variables controladas, se fijo que el agua del mar pulverizada corroía más rápido de lo normal. Por lo que en 1939 se crea la norma ASTM B117.

El uso de la cámara salina está basada y diseñada con base en la Norma Práctica para la Operación de Aparatos de Niebla Salina (ASTM B117) en la cual se mencionan el equipo a utilizar, los parámetros para exponer las muestras de estudio a un ambiente de niebla salina, mediante el uso de aspersores de solución salina NaCl al 5% con temperatura a 35°C , con humedad y pH controlado.

Esta norma es ampliamente utilizada para pruebas de control de calidad de diversos revestimientos en metales, incluyendo sistemas de pintura. (Calvo,2007)

## 2.26.- Cámara de Niebla Salina

La cámara de Niebla salina es un sistema capaz de reproducir las condiciones existentes de corrosión en ambientes climáticos químicamente activos, tales como la niebla salina, la contaminación urbana o la contaminación industrial.

Una cámara salina facilita el control de las variables que proporcionan un ambiente corrosivo como la humedad, la temperatura y la concentración de la sal; lo cual permite la repetitividad y en control del ambiente salino y de la prueba, favoreciendo así las labores de estudio e investigación en corrosión.

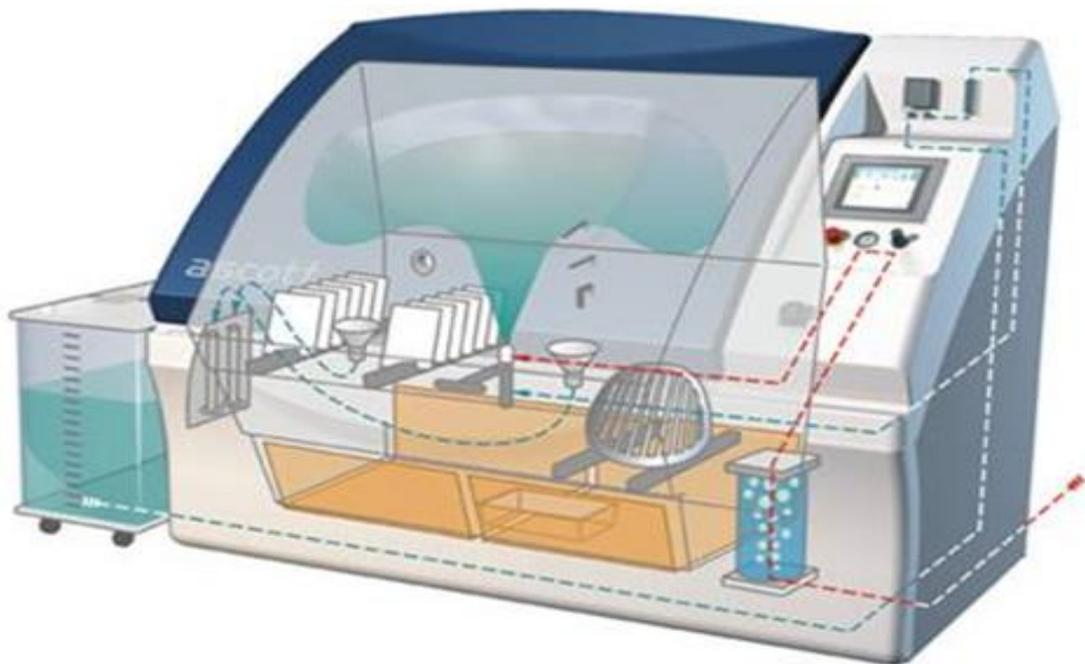


Figura 20.- Esquema de cámara de niebla salina

### **2.26.1.- Propósito de una cámara de Niebla salina.**

El fin del uso de la cámara de Niebla Salina es reproducir en el laboratorio el comportamiento frente a la corrosión de un material, siendo ampliamente utilizado por los investigadores en la evaluación de nuevos recubrimientos metálicos, nuevos recubrimientos de pinturas y como ensayo de varios tratamientos químicos y tratamientos de pre pintado para usar con los productos de plancha de acero recubiertas.

### **2.26.2.-Resultados que se pueden obtener de una cámara de niebla salina.**

En la siguiente tabla 9 se exponen los resultados que se pueden obtener en una cámara de niebla salina:

<b>Superficie del metal</b>	Es el más frecuentemente utilizado para calificar sobre la corrosión, ya que en la observación se presta atención a los daños producidos tales como grietas o fisuras. Cuando la corrosión es localizada se puede evaluar el grado, por la magnitud y la distribución de los lugares corroídos.
<b>Investigaciones microscópicas de la superficie</b>	Este método se emplea para ver el grado de corrosión del material.

**Continuación de tabla 9.**

<b>Reconocimiento de defectos superficiales, grietas.</b>	Con frecuencia se ocasionan defectos superficiales cuyo reconocimiento es importante para juzgar el proceso del ataque. En esta parte técnica se utilizan ensayos no destructivos entre los cuales se usan: <ul style="list-style-type: none"><li>- Materiales fluorescentes</li><li>- Polvos magnéticos</li><li>- Indicadores radioactivos</li><li>- Indicadores ultrasónicos</li></ul>
<b>Determinaciones de las variaciones de peso.</b>	En la mayoría de corrosión se mide la magnitud por variaciones de peso.
<b>Determinaciones de las variaciones de espesor.</b>	La característica más sencilla de determinar es la disminución del espesor.

### **2.27.- Cámara de niebla salina**

El modelo de la cámara de niebla salina para este proyecto es Auto Technology modelo 22, como se muestra en la siguiente figura:



**Figura.- 21 Cámara de niebla salina Auto Technology modelo 22**

Operación básica. Durante el ciclo de la niebla salina, la solución salina es atomizada en una niebla. Aire caliente y húmedo es creado por un burbujeador conectado a una línea de aire comprimido a través de un tubo llamado torre de humidificación, la cual contiene 3/4 de su capacidad de agua desmineralizada caliente (usualmente 48°C). La solución salina es movida de un reservorio con capacidad para 55 galones hacia la boquilla del atomizador por acción de la gravedad,

para controlar la cantidad de solución en el depósito interno de la cámara se encuentra un switch flotante y un selenoide plástico. Cuando el agua caliente de la torre de humidificación y la solución salina se mezclan en el atomizador, estos forman una niebla corrosiva. La temperatura dentro del gabinete es mantenida a 35°C utilizando calentadores de agua en la camisa del gabinete previamente llenado y sistemas de control basados en PLC o PC.

## 2.28.-Funcionamiento de la cámara de niebla salina

El funcionamiento en general de la cámara salina implica tres fases, que comprenden:

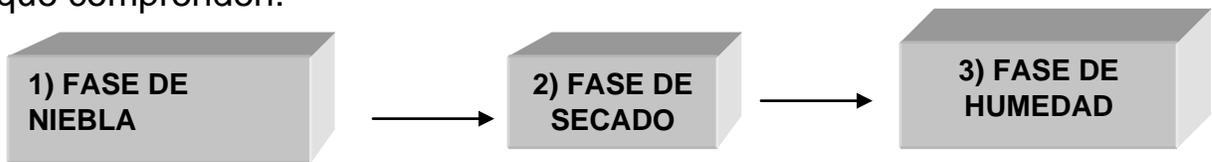


Figura 22. Fases de la cámara de niebla salina

### 1) Fase de niebla

Durante la función de Niebla, el probador de la corrosión por lo general funciona como una niebla convencional.

- 1) La solución salina (corrosiva) del depósito interno se bombea a la boquilla.
- 2) El aire comprimido se humidifica pasando a través de la torre de burbuja de paso a la boquilla.
- 3) La boquilla de aire atomiza la solución en una niebla salina (corrosiva).
- 4) Los calentadores de la cámara mantienen la temperatura de la cámara programada.

### 2) Fase de secado

En la función de secado, se ingresa aire caliente a la cámara mientras se purga la niebla, esto crea una condición de baja humedad dentro de la cámara. La temperatura de la cámara se controla por los calentadores de cámara y el calentador de aire.

### 3) Fase de Humedad

En la función de humedad, la cámara se mantiene a una humedad relativa del 100% al forzar el vapor de agua caliente en la cámara. El calentador del generador de vapor mantiene la temperatura de la cámara programada ( $35 \pm 1$  °C).

# **CAPÍTULO 3**

# **METODOLOGÍA**

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

#### **3.1.-Selección de las muestras**

El origen de las muestras son aceros al carbono galvanizado y cromatizado con recubrimiento y sin recubrimiento proporcionadas por particulares, las cuales se describen a continuación en la siguiente tabla:

**Tabla 10.- Descripción de muestras**

Muestra	Descripción de muestras
<b>1</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2.
<b>2</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) y ambas con igual aplicación cromato hyprotech.
<b>3</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) y ambas con igual aplicación cromato hyprotech.
<b>4</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) (M1 y M2) ambas con aplicación cromato hyprotech.
<b>5</b>	Cuatro muestras de acero cold rolled galvanizado, clasificadas como 1,2,3 y 4; todas con aplicación cromato hyprotech.
<b>6</b>	<p>Dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 4, con aplicación cromato, las cuales tienen las siguientes características:</p> <p>Muestra # 1 con un espesor de zinc 0.20” y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p> <p>Muestra #4 con un espesor de zinc 0.10”-0.15” y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p>

Continuación de la tabla 10 descripción de muestras:

Muestra	Descripción de muestras
7	<p>Dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 2 y 5, con aplicación cromato, las cuales tienen las siguientes características:</p> <p>Muestra # 2 con un espesor de zinc 0.20” y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p> <p>Muestra #5 con un espesor de zinc 0.10”-0.15” y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p>
8	<p>Dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 3 y 6, con aplicación cromato, las cuales tienen las siguientes características:</p> <p>Muestra # 3 con un espesor de zinc 0.20” y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p> <p>Muestra #6 con un espesor de zinc 0.10”-0.15” y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p>
9	<p>Tres muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1,2 y 3, con aplicación cromato True Blue 2000 y sellador HYPRO COAT 320</p>
10	<p>Cinco muestras de acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como <b>M1,M2,M3,M4 y M5</b></p>
11	<p>Muestra de corredera sin níquel clasificada como C-Zn-Sin y tres tornillos con tuerca y rondanas plana y de presión (T1,T2 Y T3)</p>
12	<p>Dos muestras de canal acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2 , con sello azul</p>

Continuación de la tabla 10 descripción de muestras

<b>Muestra</b>	<b>Descripción de muestras</b>
<b>13</b>	Dos muestras de canal acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2 Yellow
<b>14</b>	Dos muestras por duplicado de canal acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como SyA (1 y 2) y Neutron (1 y 2)
<b>15</b>	Tres muestras de canal acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como <b>M1, M2 y M3</b> .
<b>16</b>	Dos muestras de canal acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como M1 y M2.

### **3.2.- Equipo**

El equipo usado es Autotechnology Modelo No.22 para la exposición de ambiente salino en la cámara salina, el cual consiste en un depósito con una solución de sal, un suministro de aire comprimido acondicionado, boquillas de pulverización, soportes para las muestras, dispositivo para el calentamiento de la cámara y los medios de control necesarios.

### **3.3.- Condiciones de las muestras**

#### **MUESTRA 1**

Solución de zinc tanque # 3 colgado "A": 30 minutos de inmersión.

CROMATO 10%: 80 segundos de tiempo de inmersión, después del cromato se enjuagaron las piezas y antes de meterlas al sello se secaron como marca el boletín técnico, se les dio solamente un sello, el cual fue el sello #2, dando 60 segundos de tiempo de inmersión, no se le dio enjuague, terminando el tiempo de inmersión en el sello se secó la pieza.

#### **MUESTRA 2**

Solución de zinc tanque # 1 colgado "A": 30 minutos de inmersión.

CROMATO 10%: 80 segundos de tiempo de inmersión, después del cromato se enjuagaron las piezas y antes de meterlas al sello se secaron como marca el boletín técnico, se les dio los dos sellos

(sello #1=60 segundos y sello # 2= 60 segundos), después se enjuagaron y se seco la pieza.

#### **MUESTRA 3**

Solución de zinc tanque # 2 colgado "A": 30 minutos de inmersión.

CROMATO 10%: 45 segundos de tiempo de inmersión, después del cromato se enjuagaron las piezas y se metió sin secarse la pieza a los selladores #1 y # 2 dándoles un tiempo de 2 minutos a cada uno y se secó la pieza.

### 3.4.- Ensayo en la cámara salina

Las muestras se introducen en una cámara salina Auto Technology 22, cuya temperatura es de  $38 \pm 1$  °C , donde se pulveriza una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 5% en peso. La disposición de las muestras fueron instaladas en un soporte de polietileno que las mantuvo en inclinación vertical a 30 grados, y con las siguientes condiciones de operación de la cámara salina:

**Estándar: ASTM B117**

Condensación	Concentración Solución NaCl	pH (Solución salina)	pH (Agua destilada)	Gravedad Específica	Presión	Temperatura (camara salina)	Temperatura (Torre de satuacion)
15.5 ml/ 24 h	5% en peso (5 partes de NaCl por 95 de agua)	6.9 – 7.2	6.1 - 6.4	1.016 (35 $\pm 1$ ° C)	14.5 Psi	$38 \pm 1$ ° C	$38.5 \pm 1$ ° C

#### **Pasos a seguir para el uso de la cámara de niebla salina**

- a) Preparar la solución salina y llenar el tanque.
- b) Checar que los calentadores están limpios ya que estos permiten calentar la solución salina.
- c) Colocar las torres de control, las mismas irán ubicadas en las esquinas de la cámara, para poder llevar un control de una dispersión homogénea de niebla salina dentro de la cámara.
- d) Ubicar las muestras apoyadas a una inclinación de 30 grados y paralelas al flujo de la niebla salina.
- e) Verificar que el sensor de temperatura se encuentre en correcto funcionamiento y marque la temperatura en el panel de programación.
- f) Verificar que la presión este de acuerdo 14.5 psi.
- g).- Lavar las piezas con agua destilada y secar las muestras con aire.
- h).-Llevar un cronograma de inspección durante el tiempo que dure el ensayo de las muestras y evidenciar fotográficamente.
- i).-Clasificación y resultado de acuerdo al ASTM B117.

# **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS**

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

#### ***4.1.-Parámetros de exposición a la cámara salina.***

Para este proyecto se establecieron las siguientes especificaciones:

**Estándar: ASTM B117**

**Condiciones de operación de la cámara salina:**

**Condensación:** 15.5 ml/ 24 h

**Concentración (solución NaCl):** 5% en peso (5 partes de NaCl por 95 de agua)

**pH (solución salina):** 6.9 – 7.2

**pH (agua destilada):** 6.2 - 6.4

**Gravedad específica (g/cc):** 1.016 (35 ± 1 ° C)

**Presión:** 14.8 Psi

**Temperatura (cámara salina):** 38 ± 1 ° C

**Temperatura (torre de saturación):** 38.5 ± 1 ° C

Para la realización de este trabajo, las muestras estuvieron expuestas a diversos tiempos, en una atmósfera salina como se muestra a continuación:

**Tabla 11.-Tiempo de exposición de las muestras:**

<b>Muestra</b>	<b>Descripción de muestras</b>	<b>Tiempo de exposición (Horas)</b>
<b>1</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2.	12
<b>2</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) y ambas con igual aplicación cromato hyprotech.	12
<b>3</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) y ambas con igual aplicación cromato hyprotech.	120
<b>4</b>	Dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) (M1 y M2) ambas con aplicación cromato hyprotech.	12
<b>5</b>	Cuatro muestras de acero cold rolled galvanizado, clasificadas como 1,2,3 y 4;todas con aplicación cromato hyprotech.	M1 (12) M2(72) M3 (96) M4(120)

Continuación de la tabla 11.- Tiempo de exposición de las muestras:

<b>Muestra</b>	<b>Descripción de muestras</b>	<b>Tiempo de exposición (Horas)</b>
<b>6</b>	<p>Dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 4, con aplicación cromato, las cuales tienen las siguientes características:</p> <p>Muestra # 1 con un espesor de zinc 0.20" y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p> <p>Muestra #4 con un espesor de zinc 0.10"-0.15" y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p>	12
<b>7</b>	<p>Dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 2 y 5, con aplicación cromato, las cuales tienen las siguientes características:</p> <p>Muestra # 2 con un espesor de zinc 0.20" y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p> <p>Muestra #5 con un espesor de zinc 0.10"-0.15" y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p>	96
<b>8</b>	<p>Dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 3 y 6, con aplicación cromato, las cuales tienen las siguientes características:</p> <p>Muestra # 3 con un espesor de zinc 0.20" y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p> <p>Muestra #6 con un espesor de zinc 0.10"-0.15" y sello crómico True Blue 200-sello Gal-2000</p>	120

Continuación de la tabla 11.-Tiempo de exposición de las muestras:

<b>9</b>	Tres muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1,2 y 3, con aplicación cromato True Blue 2000 y sellador HYPRO COAT 320	M1(12) M2 (72) M3 (96)
<b>10</b>	Cinco muestras de acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como <b>M1,M2,M3,M4 y M5</b>	100
<b>11</b>	Muestra de corredera sin níquel clasificada como C-Zn-Sin y tres tornillos con tuerca y rondanas plana y de presión (T1,T2 Y T3)	96
<b>12</b>	Dos muestras de canal acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2 , con sello azul	12
<b>13</b>	Dos muestras de canal acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2 Yellow	96
<b>14</b>	Dos muestras por duplicado de canal acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como SyA (1 y 2) y Neutron (1 y 2)	12
<b>15</b>	Tres muestras de canal acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como <b>M1,M2 y M3.</b>	12
<b>16</b>	Dos muestras de canal acero cold rolled galvanizado y cromatizado clasificadas como M1 y M2.	(M1) 96 (M2) 120

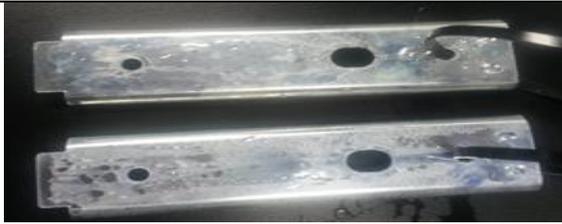
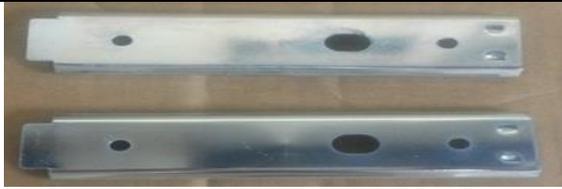
Una vez retiradas de la cámara salina se procedió a tomar fotos donde se muestra el estado de los distintos materiales al cabo del tiempo de exposición.

#### **4.2.- Discusión de resultados**

A continuación se describen los resultados obtenidos de las muestras sometidas en la cámara salina:

1.- De las dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2, se observó que ambas muestras, mostraron resistencia a la corrosión y el sustrato de acero no se vio afectado por la exposición al ambiente salino, después de 12 horas de ensayo.

**Muestras de canal de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2**

<p>Detalle de las muestras de canal 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina</p>	 <p>Figura 23</p>
<p>Detalle de las muestras de canal 1 y 2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</p>	 <p>Figura 24</p>
<p>Detalle de las muestras de canal 1 y 2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada</p>	 <p>Figura 25</p>

**Fecha de inicio:** 14 de mayo de 2014.

**Fecha de retiro:** 15 de mayo de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Canal	1	Pasa
Canal	2	Pasa

Tabla 12 .- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117

2.- De las dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) e iguales con aplicación cromato hyprotech, se observó que ambas muestras, mostraron resistencia a la corrosión y el sustrato de acero no se vio afectado por la exposición al ambiente salino, después de 12 horas de ensayo.

**Muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC)**

<p>Detalle de las muestras de canal antes de ser instalados en la cámara salina</p>	 <p style="text-align: center;">Figura 26</p>
<p>Detalle de las muestras de canal después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</p>	 <p style="text-align: center;">Figura 27</p>
<p>Detalle de las muestras de canal después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada</p>	 <p style="text-align: center;">Figura 28</p>

Fecha de inicio: 19 de mayo de 2014.

Fecha de retiro: 20 de mayo de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Canal	NC	Pasa
Canal	NC	Pasa

Tabla 13 .- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

3.- De las dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) e iguales con aplicación cromato hyprotech, se observó que ambas muestras, mostraron resistencia a la corrosión y el sustrato de acero si se vio afectado por la exposición al ambiente salino, después de 120 horas de ensayo. Aun cuando la cantidad de corrosión no permite alcanzar valores de buen desempeño, un 85% de la superficie mostró buen comportamiento a la corrosión.

**Muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC)**

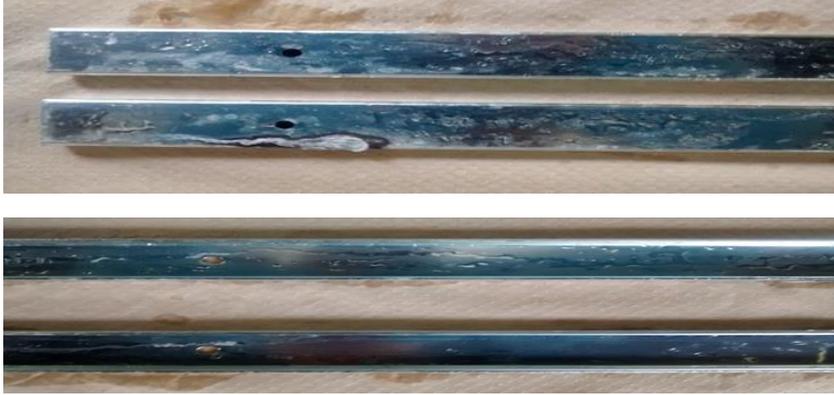
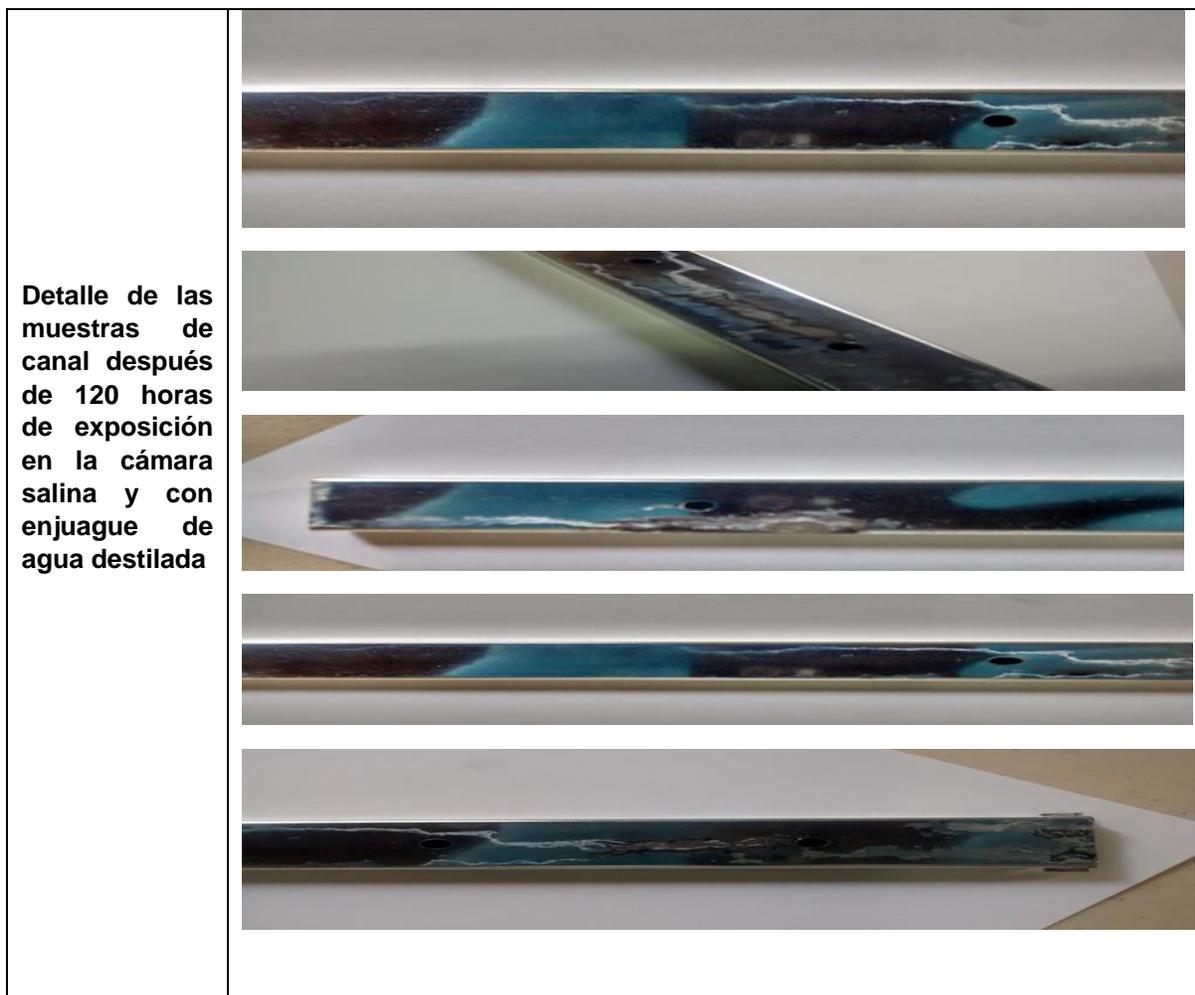
<p><b>Detalle de las muestras de canal antes de ser instalados en la cámara salina</b></p>	
<p><b>Detalle de las muestras de canal después de 120 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</b></p>	

Figura 29

Figura 30

**Figura 31, 32, 33 , 34 y 35.- Muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC)**



Detalle de las muestras de canal después de 120 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada

**Fecha de inicio:** 22 de mayo de 2014.

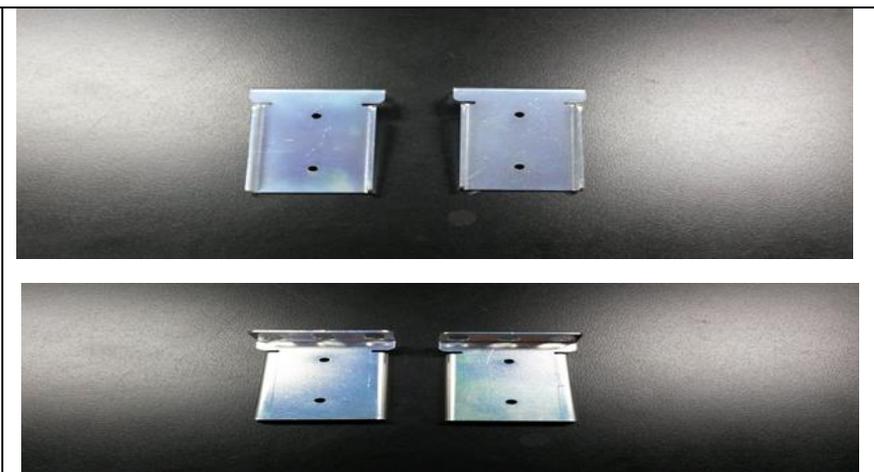
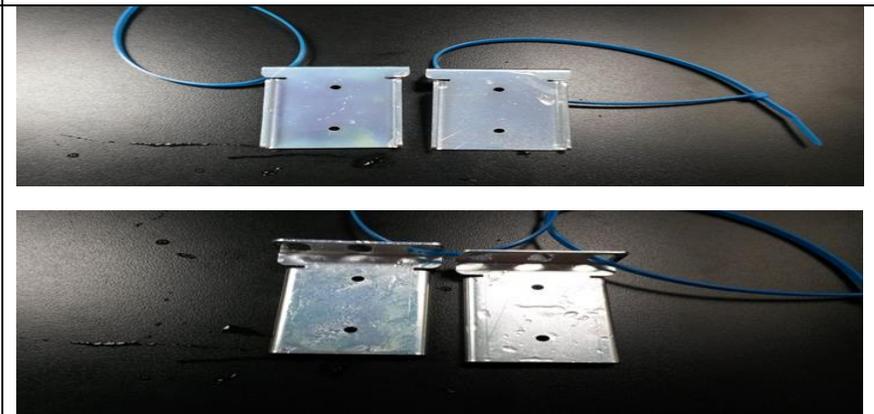
**Fecha de retiro:** 27 de mayo de 2014.

<b>Muestra</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Resultado</b>
		<b>ASTM B117</b>
Canal	NC	Regular
Canal	NC	Regular

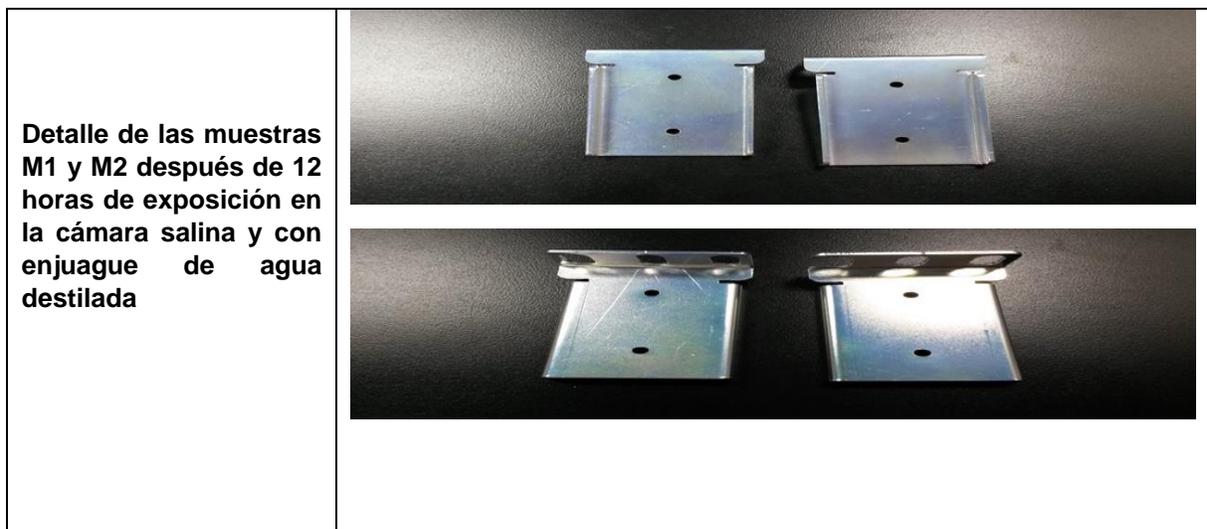
**Tabla 14. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

4.- De las dos muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC), (M1 y M2) y ambas con igual aplicación cromato hyprotech se observó que ambas muestras de canal, mostraron resistencia a la corrosión y el sustrato de acero no se vio afectado por la exposición al ambiente salino, después de 12 horas de ensayo.

Figura 36 ,37,38 y 39 .- Muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) (M1 y M2)

<p>Detalle de las muestras M1 y M2 antes de ser instalados en la cámara salina.</p>	 <p>Figura 36 y 37</p>
<p>Detalle de las muestras M1 y M2 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</p>	 <p>Figura 38 y 39</p>

**Figura 40 y 41.-Muestras de canal de acero cold rolled galvanizado sin clasificar (NC) (M1 y M2)**



**Fecha de inicio:** 17 de julio de 2014.

**Fecha de retiro:** 18 de julio de 2014.

<b>Muestra</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Resultado ASTM B117</b>
M1	NC	Pasa
M2	NC	Pasa

**Tabla 15. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

5.- De las cuatro muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1, 2, 3 y 4, con aplicación cromato hyprotech y sellador se pudo observar que las muestras 1, 2 y 4, mostraron excelente resistencia a la corrosión y los sustratos de acero galvanizado con recubrimiento de cromato y sellador no se vieron afectados por la exposición al ambiente salino, después de 12, 72 y 120 horas de ensayo.

Sin embargo, llama la atención la muestra 3, ya que presenta dos puntos con corrosión; uno en la parte superior por ataque del medio salino al filo de la placa que carecía de recubrimiento uniforme y otro en la parte central debido a porosidades en el sello aplicado, de nuevo la mancha se ve magnificada por el efecto de corrimiento debido a la gravedad ya que la muestra tiene una posición vertical durante el ensayo.

**Figura 42.- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1,2 ,3 y 4.**



Figura 43 y 44 .- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 1.

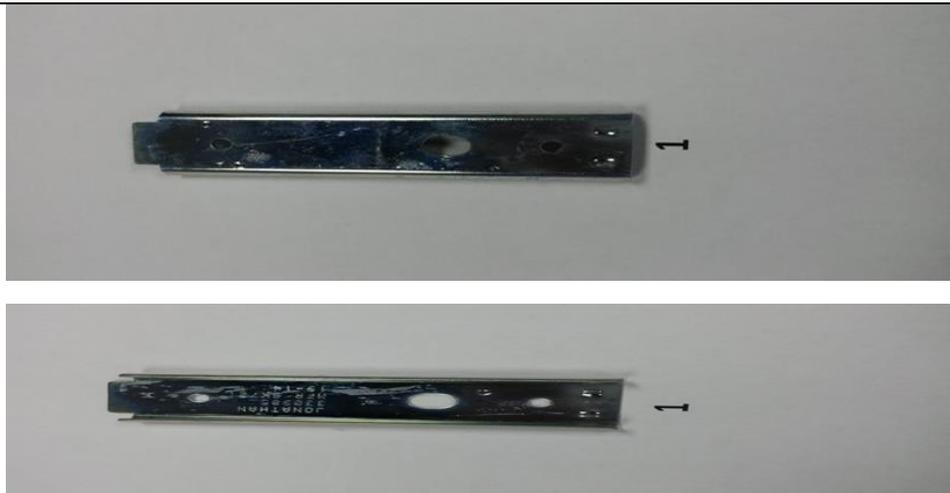
<p>Detalle de la muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</p>	 <p>Figura 43</p>
<p>Detalle de muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada</p>	 <p>Figura 44</p>

Figura 45 y 46.- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 2.

<p>Detalle de la muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</p>	 <p>Figura 45</p>
<p>Detalle de muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada</p>	 <p>Figura 46</p>

**Figura 47 y 48.-Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 3.**

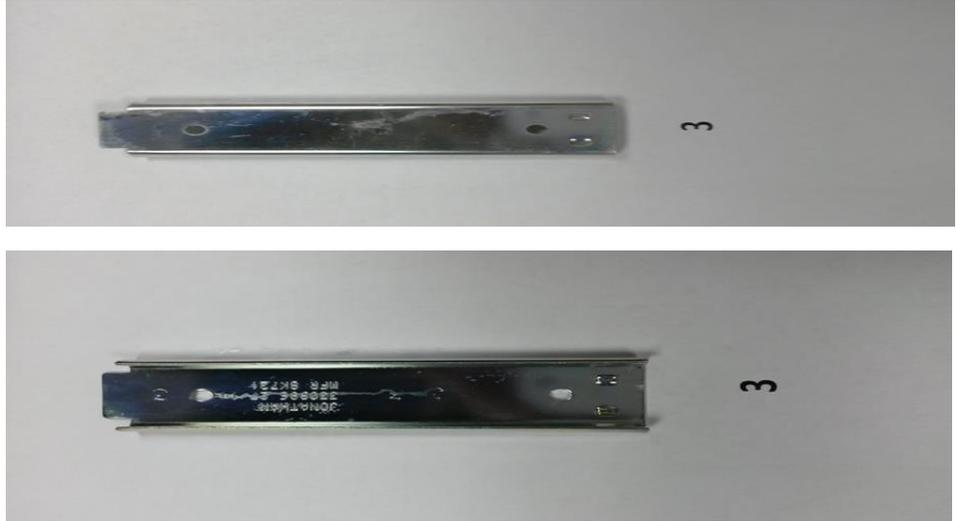
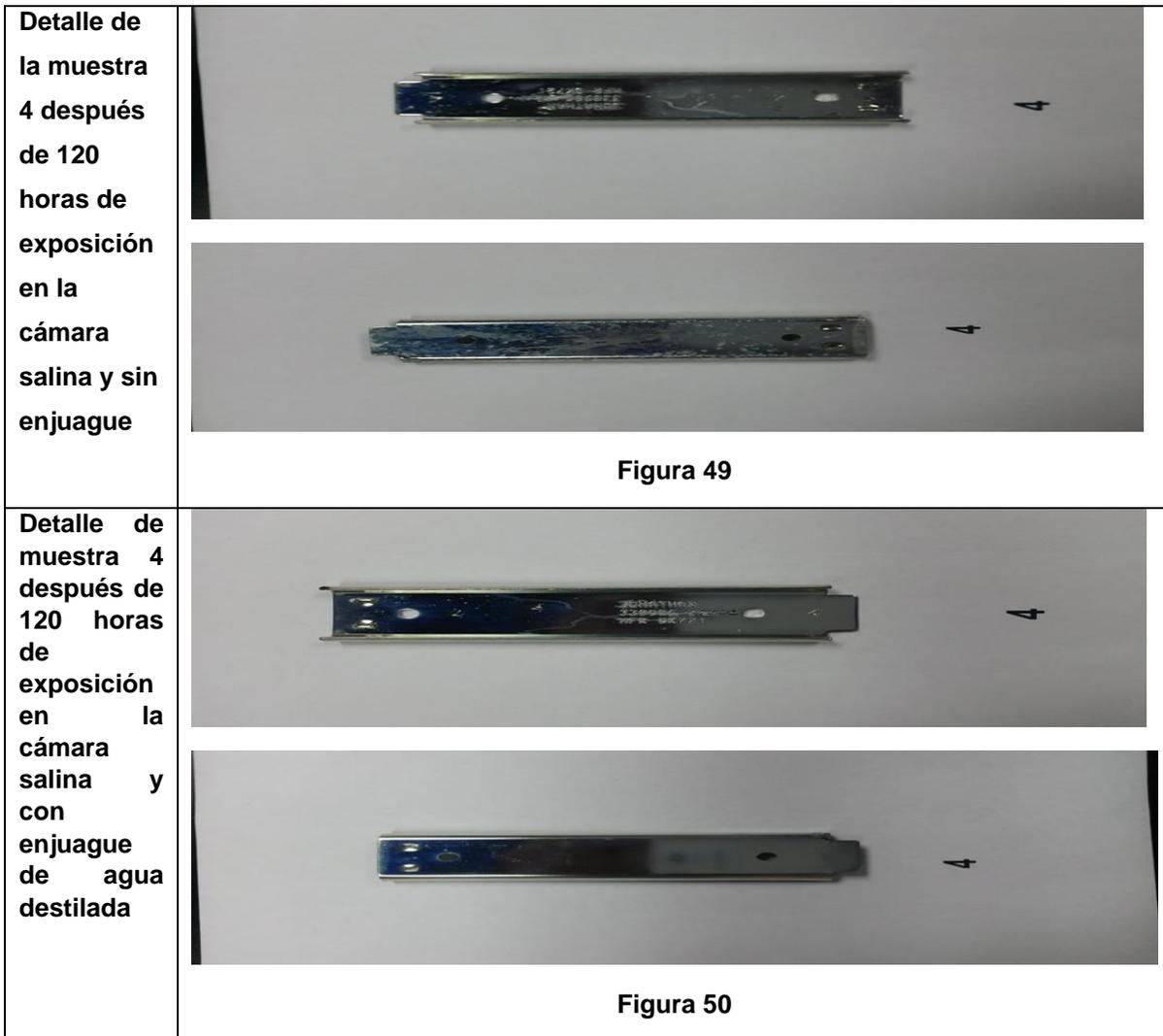
<p><b>Detalle de la muestra 3 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</b></p>	 <p><b>Figura 47</b></p>
<p><b>Detalle de muestra 3 después de 96 horas de exposición en la cámara salina y con enjuague de agua destilada</b></p>	 <p><b>Figura 48</b></p>

Figura 49 y 50.-Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 4.



Fecha de inicio: 25 de julio de 2014.

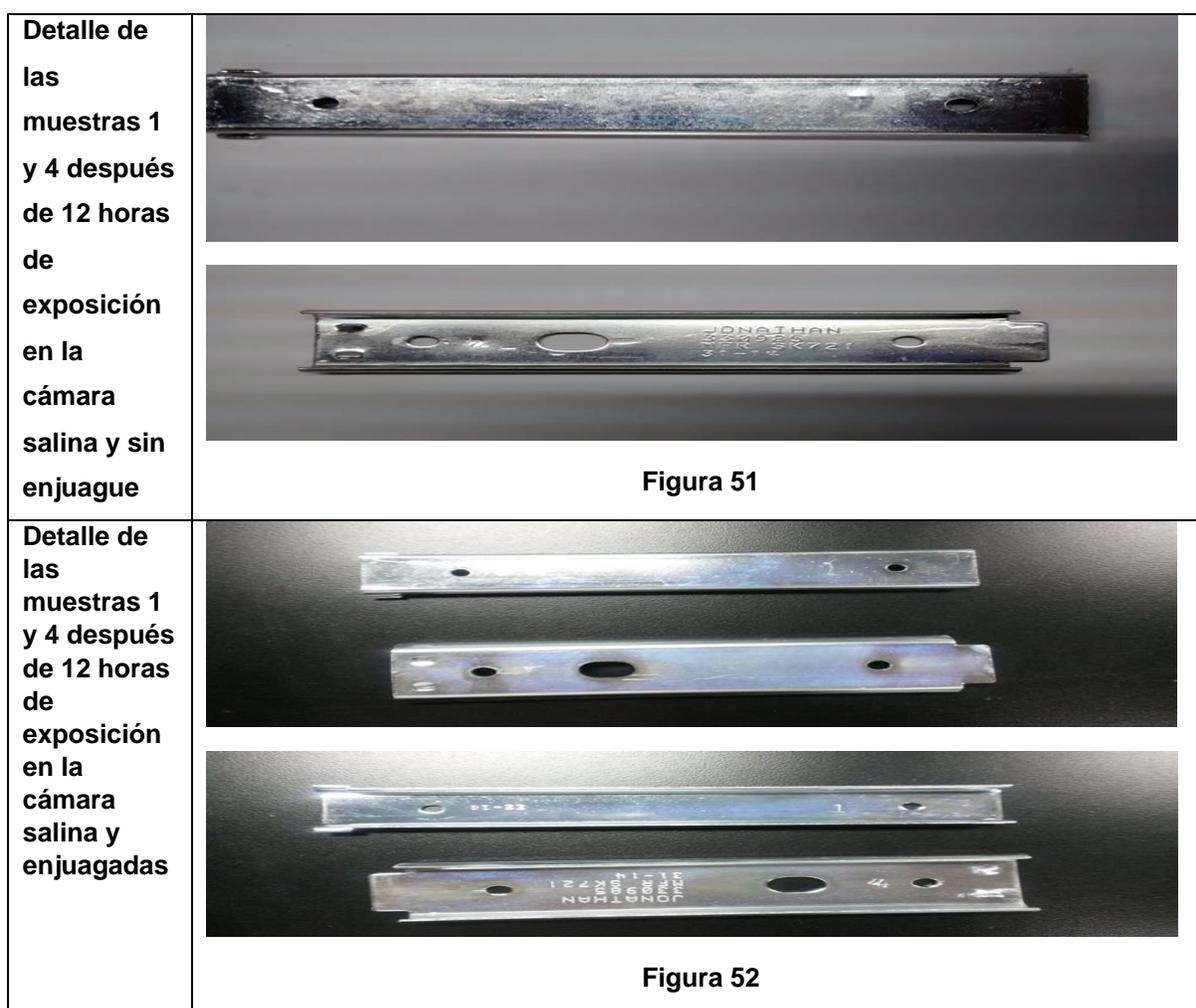
Fecha de retiro: 26, 28, 29 y 30 de julio de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Placa	1	Pasa
Placa	2	Pasa
Placa	3	No pasa
Placa	4	Pasa

Tabla 16 . Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

6.- De las dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 4, mostraron excelente resistencia a la corrosión y los sustratos de acero galvanizado con recubrimiento de cromato y sellador no se vieron afectados por la exposición al ambiente salino, después de 12 horas de ensayo.

Figura 51 y 52.- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 1 y 4



Fecha de inicio: 5 de septiembre de 2014.

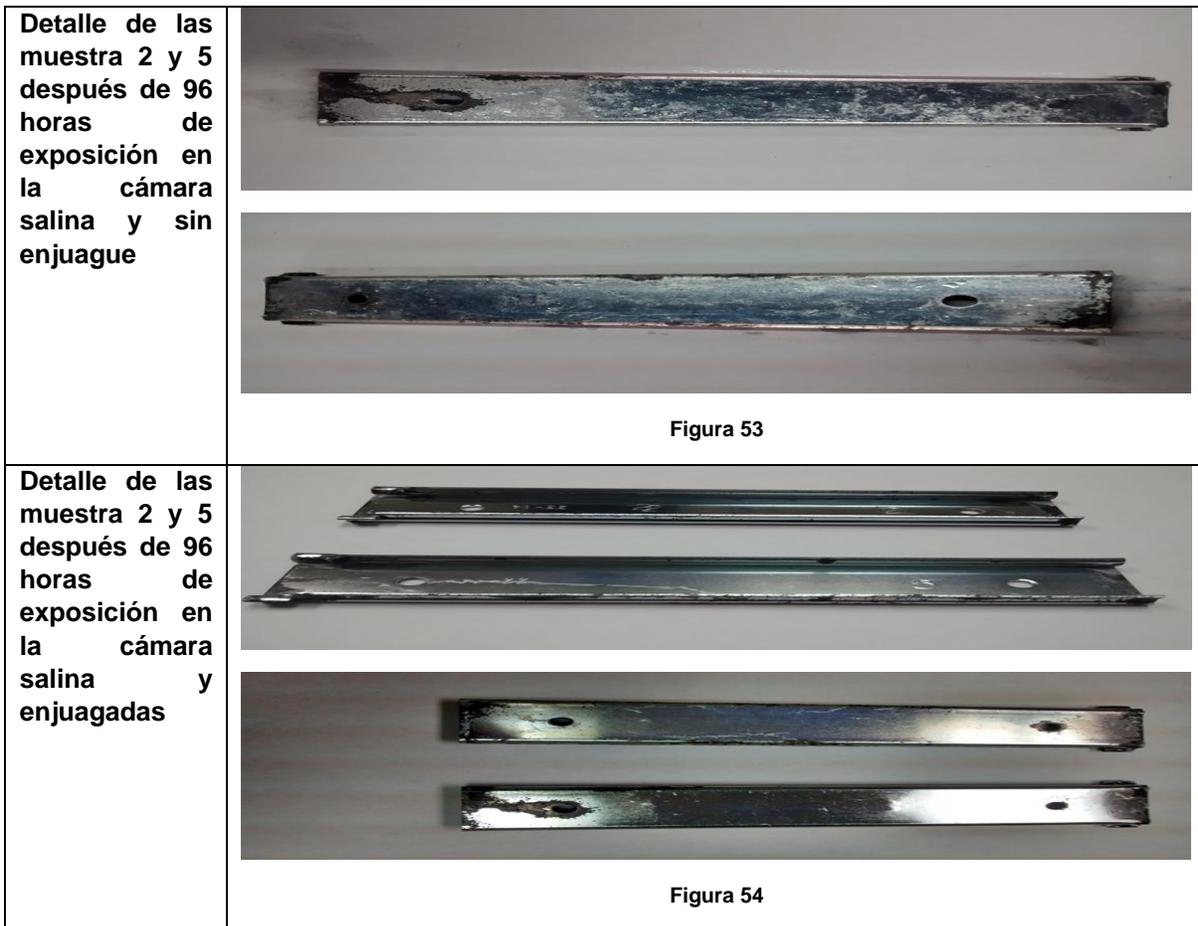
Fecha de retiro: 6 de septiembre de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Placa	1	Pasa
Placa	4	Pasa

Tabla 17 . Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

7.- De las dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 2 y 5 se observó que las muestras mostraron baja resistencia a la corrosión y los sustratos de acero galvanizado con recubrimiento de cromato y sellador se vieron afectados por la exposición al ambiente salino, después de 96 horas de ensayo.

**Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 2 y 5**



**Fecha de inicio:** 5 de septiembre de 2014.

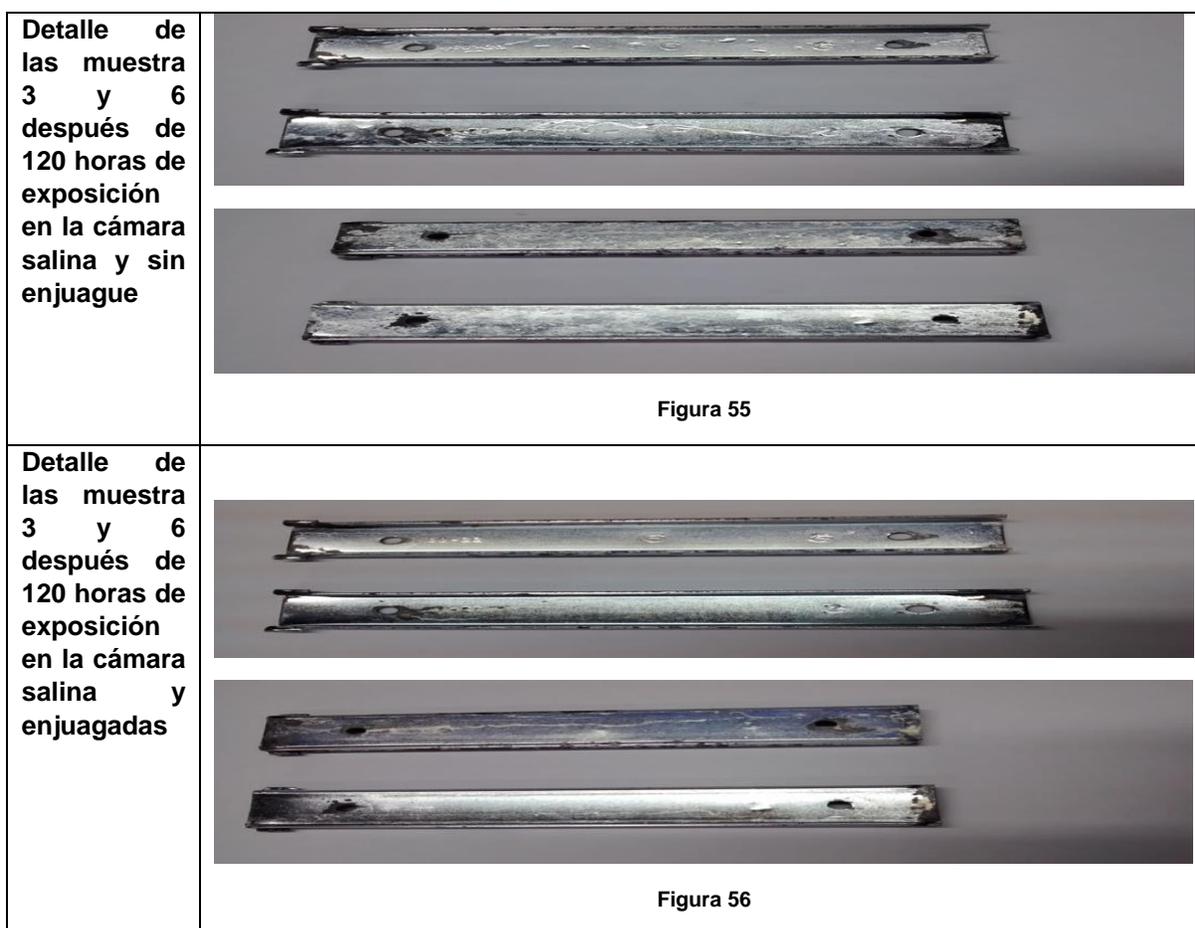
**Fecha de retiro:** 9 de septiembre de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Placa	2	No Pasa
Placa	5	No Pasa

**Tabla 18. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

8.- De las dos muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 3 y 6, se observó que mostraron baja resistencia a la corrosión y los sustratos de acero galvanizado con recubrimiento de cromato y sellador se vieron afectados por la exposición al ambiente salino, después de 120 horas de ensayo.

Figura 55 y 56.- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 3 y 6



Fecha de inicio: 5 de septiembre de 2014.

Fecha de retiro: 10 de septiembre de 2014.

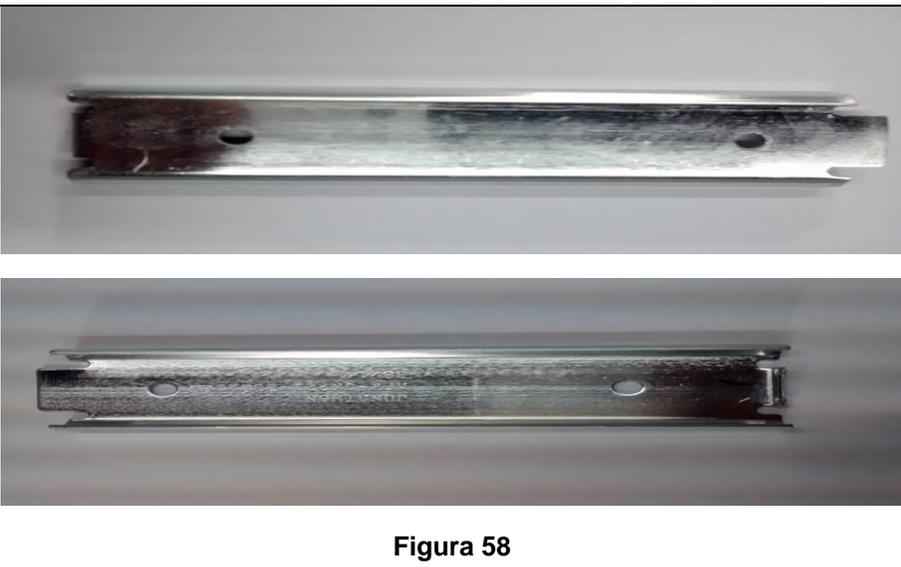
Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Placa	3	No Pasa
Placa	6	No Pasa

Tabla 19. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

9.- De las tres muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1, 2 y 3, se observó que la muestra 1 (12 horas) si paso el ensayo, mientras que las muestras 2 y 3, presentan moderada resistencia a la corrosión y los sustratos galvanizados con cromato TrueBlue 2000 y Sellador HYPRO COAT 320 se vieron afectados por la exposición al ambiente salino, después de 72 y 96 horas de ensayo, aunque no aparecen óxidos rojos lo cual indica que el sustrato de acero está siendo protegido.

Llama la atención que en la parte interna de las piezas la corrosión es mucho menor mostrando una resistencia superior a un 85%.

Figura 57 y 58.- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 1 a 12 horas de exposición.

<p>Detalle de la muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</p>	
<p>Detalle de la muestra 1 después de 12 horas de exposición en la cámara salina y enjuagada</p>	

**Figura 59 y 60.- Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 2 a 72 horas de exposición.**

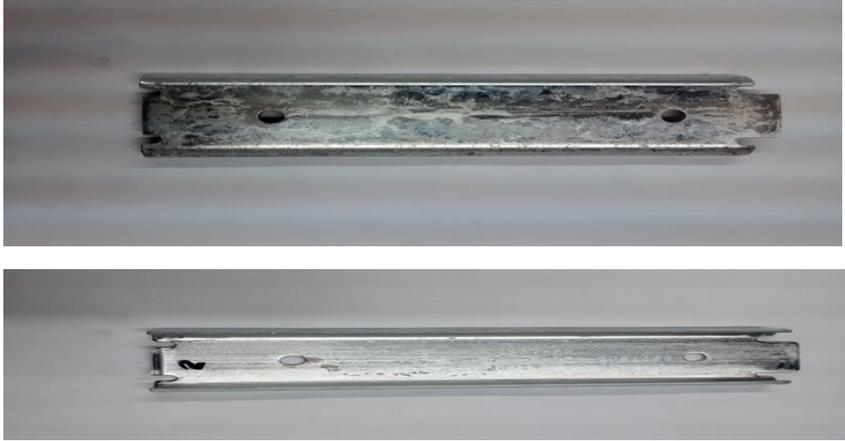
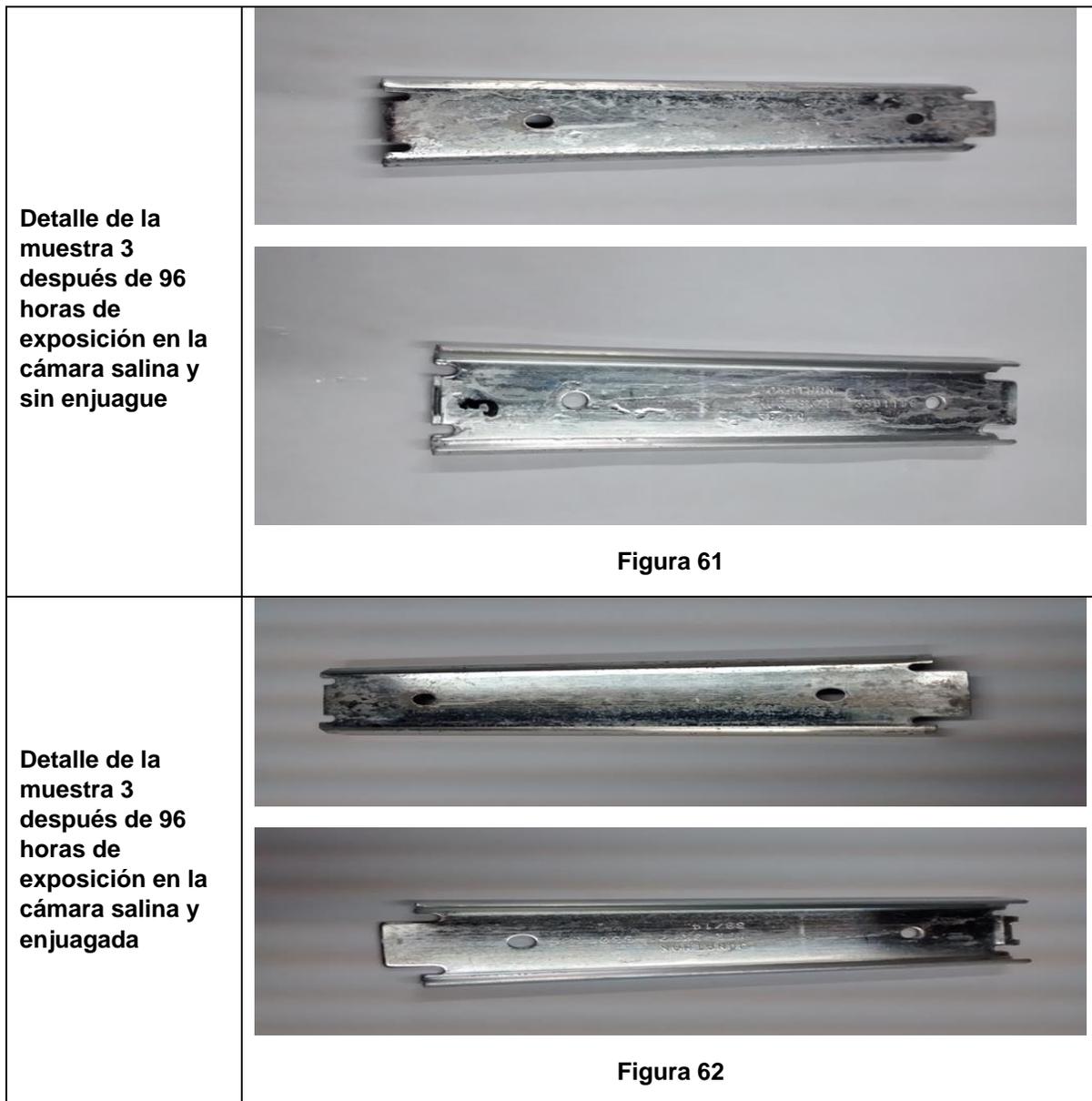
<p><b>Detalle de la muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y sin enjuague</b></p>	 <p><b>Figura 59</b></p>
<p><b>Detalle de la muestra 2 después de 72 horas de exposición en la cámara salina y enjuagada</b></p>	 <p><b>Figura 60</b></p>

Figura 61 y 62.-Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificada como 3 a 96 horas de exposición.



Fecha de inicio: 25 de septiembre de 2014.

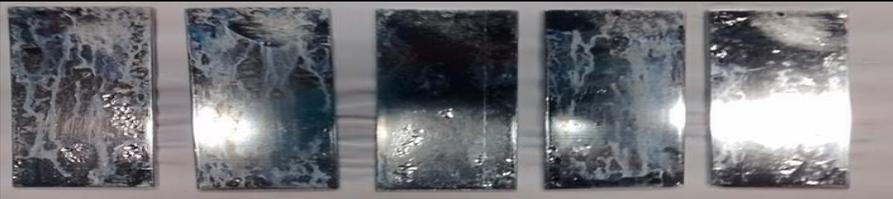
Fecha de retiro: 29 de septiembre de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Placa	1	Pasa
Placa	2	No Pasa
Placa	3	No Pasa

Tabla 20.- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

10.- De las muestras de acero cold rolled galvanizado y cromatizado, clasificadas como M1, M2, M3, M4 y M5, se observó que mostraron una buena resistencia a la corrosión y pasan el ensayo por exposición a ambiente salino, después de 100 horas con presencia de muy pocas picaduras que no ponen en riesgo la integridad del sustrato de acero. El mejor comportamiento se observa a las 72 h.

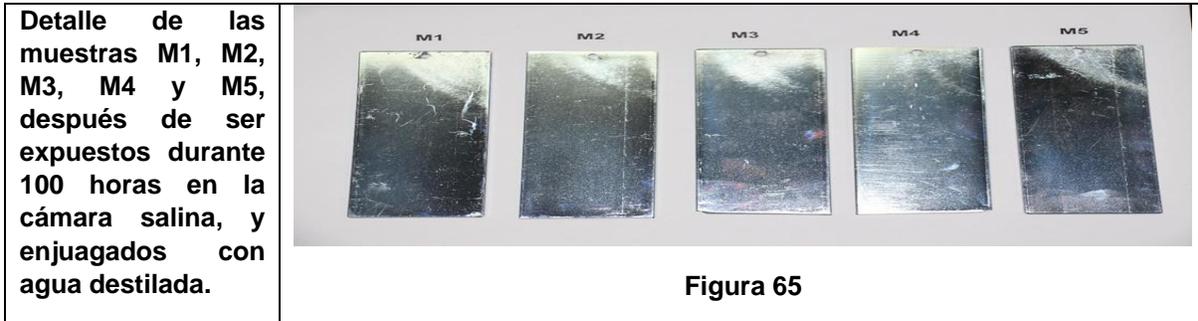
**Figura 63 y 64.-Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como M1, M2, M3, M4 y M5**

<p><b>Detalle de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5, antes de ser expuestas durante 100 horas en la cámara salina</b></p>	
<p><b>Detalle de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5, después de ser expuestas durante 100 horas en la cámara salina (sin enjuague)</b></p>	

**Figura 63**

**Figura 64**

**Figura 65.-Muestras de acero cold rolled galvanizado clasificadas como M1,M2,M3,M4 y M5**



**Fecha de inicio:** 5 de agosto de 2015.

**Fecha de retiro:** 9 de agosto de 2015.

<b>Muestra</b>	<b>Resultado</b> <b>ASTM B117</b>
M1	Pasa
M2	Pasa
M3	Pasa
M4	Pasa
M5	Pasa

**Tabla 21. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

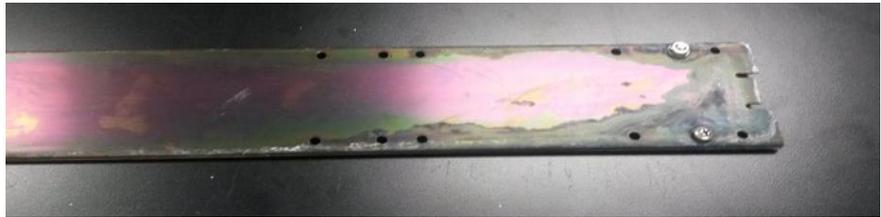
11.- De las muestras C-Zn-SNi y los tornillos T1, T2 y T3, se observó que mostraron resistencia a la corrosión y los tornillos colocados en la placa y expuesto de manera individual no se vieron afectados por la exposición al ambiente salino, después de 96 horas de ensayo. Se observó que la muestra C-Zn-SNi contenía depósitos húmedos de color blanco sobre la cara externa, mientras que la cara interna (inferior) no mostro depósito alguno.

Figura 66 y 67.- Muestras C-Zn-SNi y los tornillos T1, T2 y T3

<p>Detalle de la pieza con los tornillos colocados en dos diferentes posiciones después de ser retirados de la cámara salina tras 96 horas de exposición.</p>	 <p style="text-align: center;">Figura 66</p>
<p>Detalle del tornillo colocado de manera individual después de ser retirados de la cámara salina tras 96 horas de exposición.</p>	 <p style="text-align: center;">Figura 67</p>

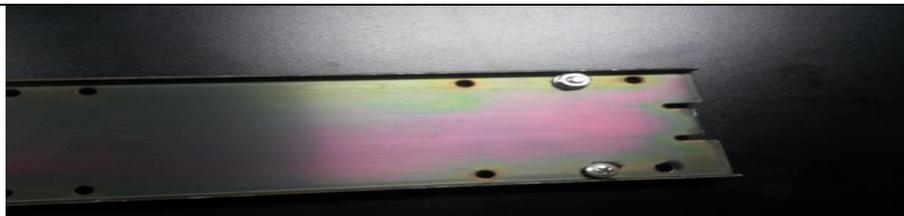
**Figura 68 y 69.- Muestras C-Zn-SNi y los tornillos T1, T2 y T3**

Detalle de la parte superior de la pieza con los tornillos colocados en dos diferentes posiciones después de ser retirados de la cámara salina y ser lavados con agua tras 96 horas de exposición.



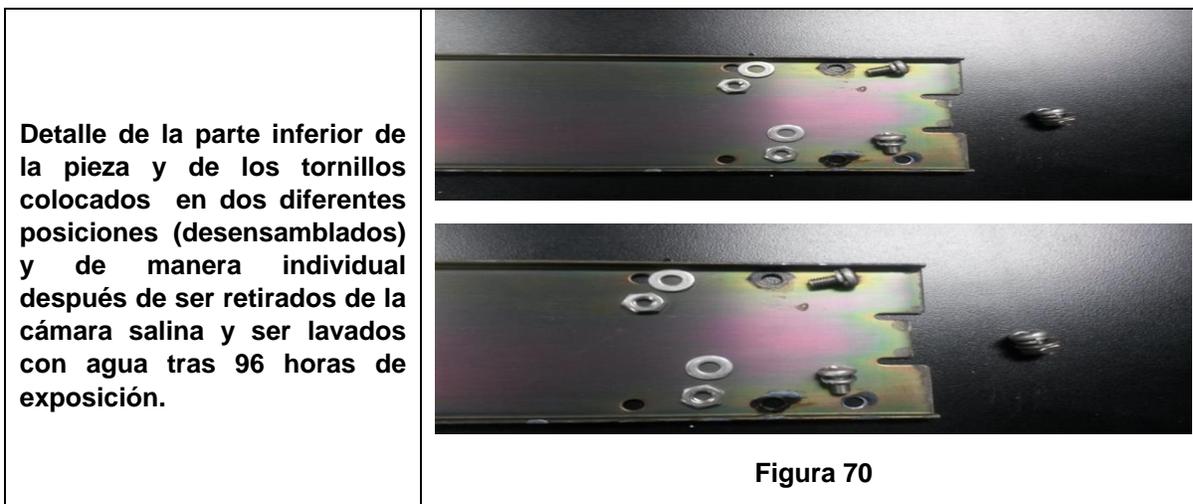
**Figura 68**

Detalle de la parte inferior de la pieza con los tornillos colocados en dos diferentes posiciones después de ser retirados de la cámara salina y ser lavados con agua tras 96 horas de exposición.



**Figura 69**

**Figura 70.-Muestras C-Zn-SNi y los tornillos T1, T2 y T3**



**Fecha de inicio:** 17 de junio de 2014.

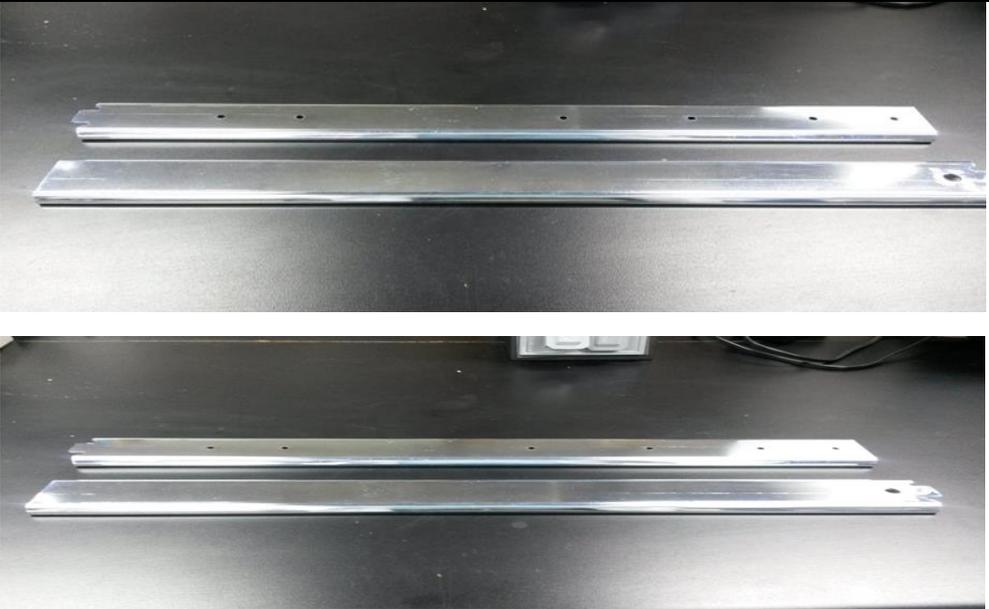
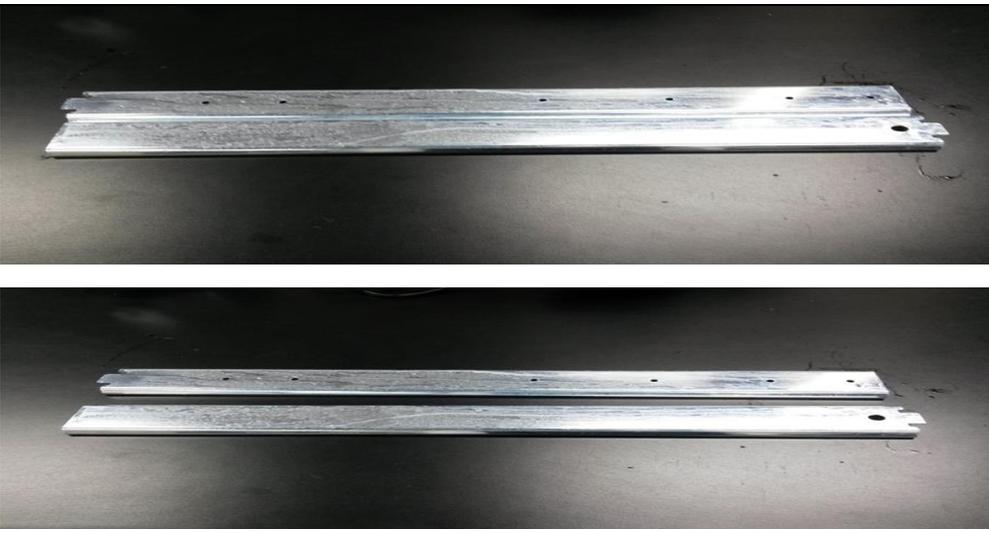
**Fecha de retiro:** 21 de junio de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Placa	C-Zn-SNi	Pasa
Tornillos colocados en placa	T1 y T2	Pasa
Tornillo expuesto individual	T3	Pasa

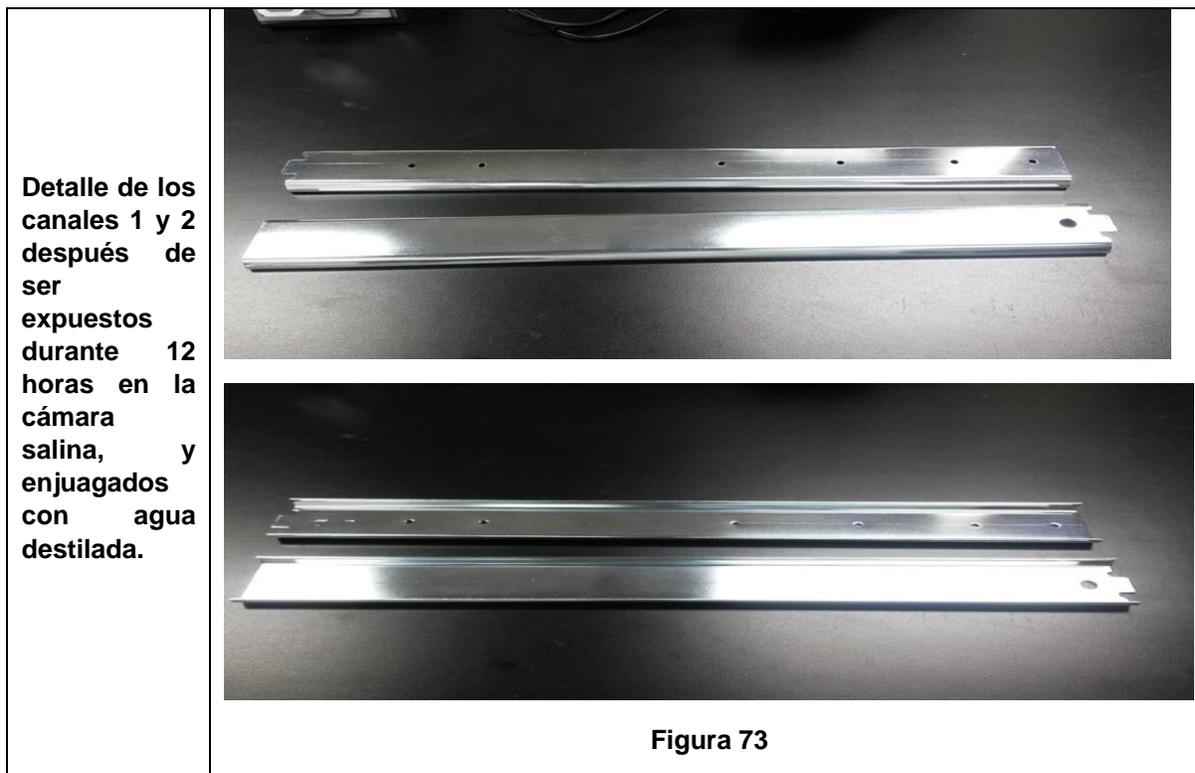
**Tabla 22. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

12.- De las muestras de canal de acero cold rolled galvanizado clasificadas como 1 y 2 con sello azul, se observó que mostraron una excelente resistencia a la corrosión y por ende el sustrato de acero no se vio afectado en lo más mínimo por la exposición al ambiente salino, después de 12 horas de ensayo.

Figura 71 y 72.- Muestras de canal de acero cold rolled , clasificadas como 1 y 2 con sello azul.

<p>Detalle de los canales 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina</p>	 <p>Figura 71</p>
<p>Detalle de los canales 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague)</p>	 <p>Figura 72</p>

**Figura 73.-Muestras de canal de acero cold rolled , clasificadas como 1 y 2 con sello azul.**



**Fecha de inicio:** 07 de julio de 2014.

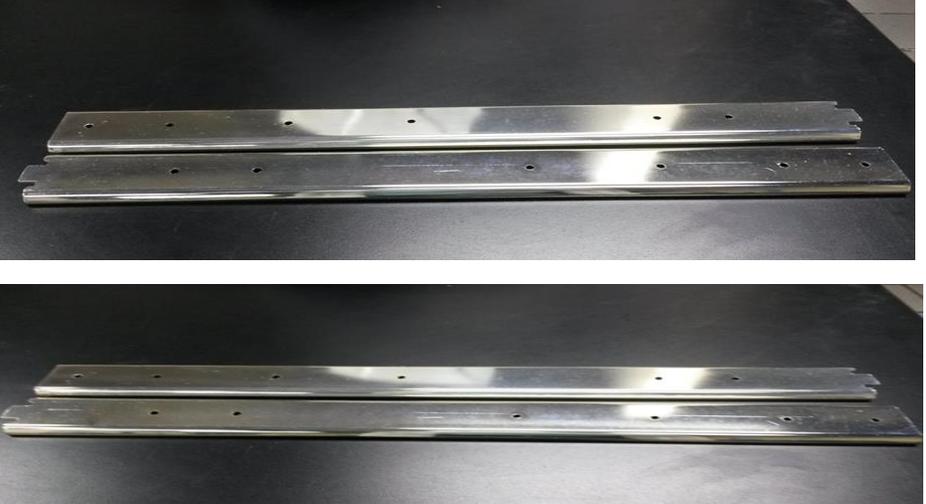
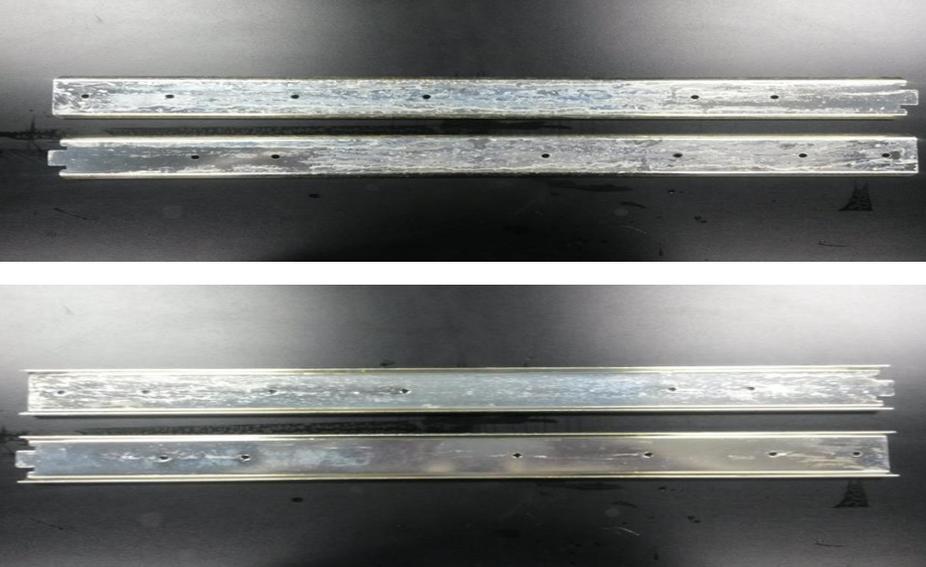
**Fecha de retiro:** 08 de julio de 2014.

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
Canal	1	Pasa
Canal	2	Pasa

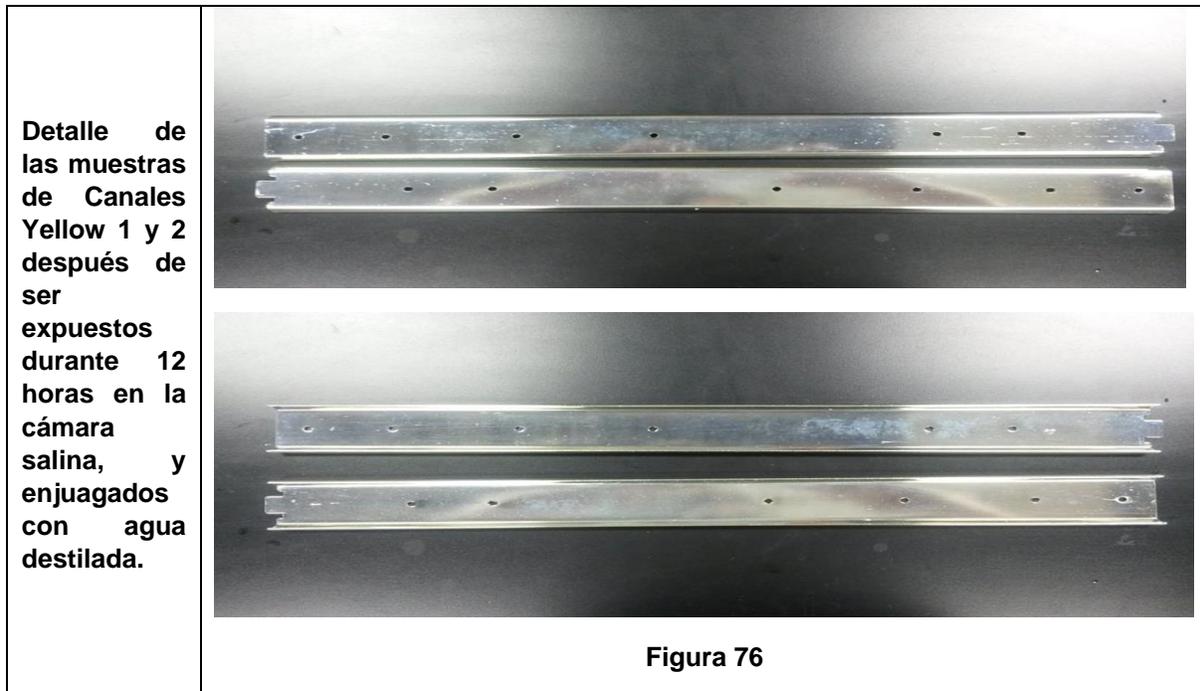
**Tabla 23. Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

13.- De las muestras de canal de acero cold rolled galvanizado clasificadas como **1 y 2 Yellow**, se observó que mostraron una excelente resistencia a la corrosión y por ende el sustrato de acero no se vio afectado en lo más mínimo por la exposición al ambiente salino, después de 96 horas de ensayo.

**Figura 74 y 75.-Muestras de canal de acero cold rolled , clasificadas como 1 y 2 Yellow.**

<p><b>Detalle de las muestras de Canales Yellow 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina</b></p>	 <p><b>Figura 74</b></p>
<p><b>Detalle de las muestras de Canales Yellow 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague)</b></p>	 <p><b>Figura 75</b></p>

**Figura 76.- Muestras de canal de acero cold rolled , clasificadas como 1 y 2 Yellow**



**Fecha de inicio:** 07 de julio de 2014.

**Fecha de retiro:** 11 de julio de 2014.

<b>Muestra</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Resultado ASTM B117</b>
Canal Yellow	1	Pasa
Canal Yellow	2	Pasa

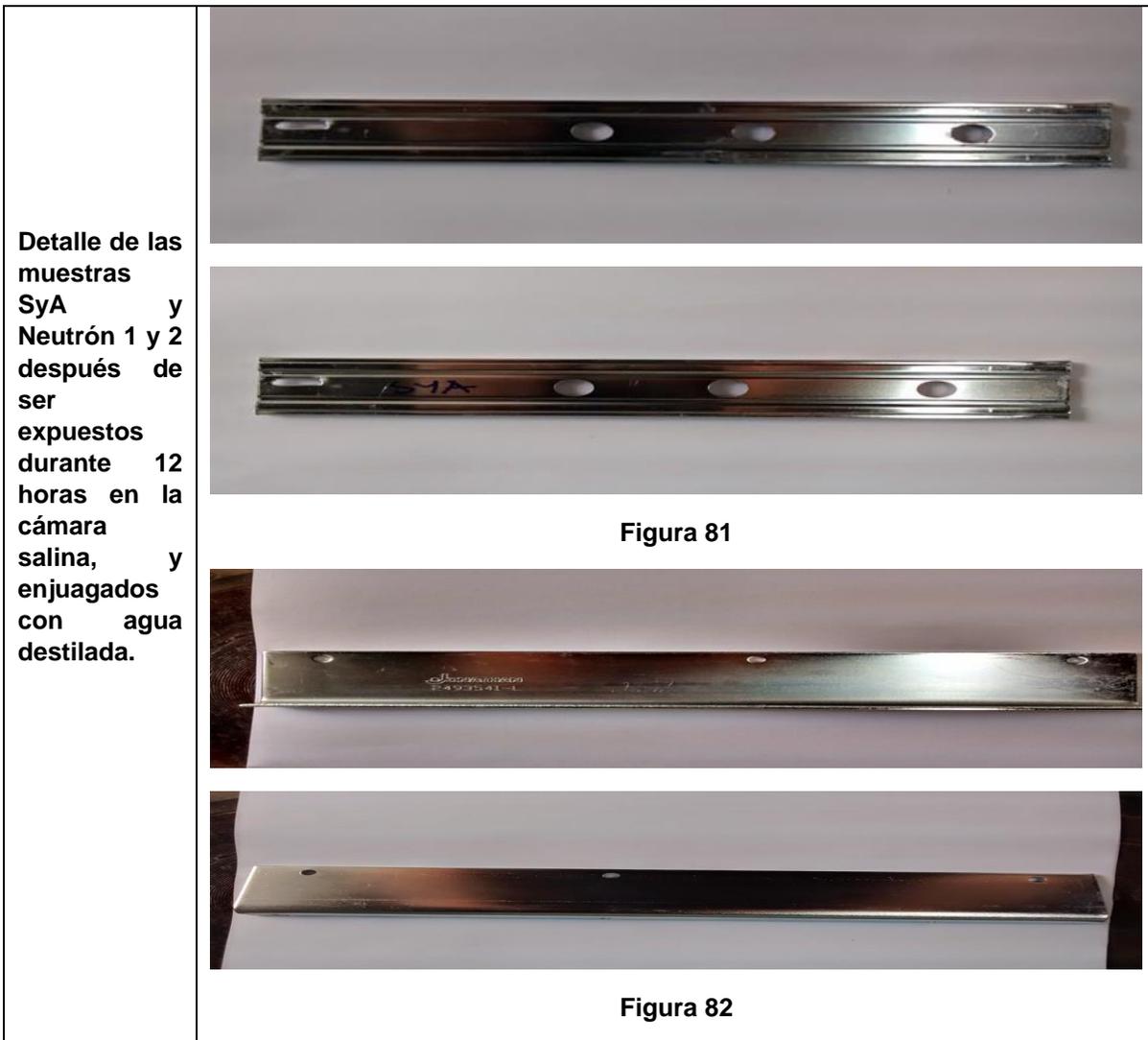
**Tabla 24.- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.**

14.- De las muestras de acero cold rolled galvanizado y cromatizado, clasificadas como **SyA** y **Neutron**, se observó que mostraron una buena resistencia a la corrosión y pasan el ensayo por exposición a ambiente salino, después de 12 horas.

**Figura 77, 78, 79 y 80.- Muestras de canal de acero cold rolled , clasificadas como SyA y Neutron**

<p>Detalle de las muestras SyA y Neutrón 1 y 2 antes de ser instalados en la cámara salina</p>	 <p>Figura 77 y 78</p>
<p>Detalle de las muestras SyA y Neutrón 1 y 2 después de ser expuestos durante 12 horas en la cámara salina (sin enjuague)</p>	 <p>Figura 79 y 80</p>

Figura 81 y 82.-Muestras de canal de acero cold rolled , clasificadas como SyA y Neutron



Fecha de inicio: 06 de mayo de 2015.

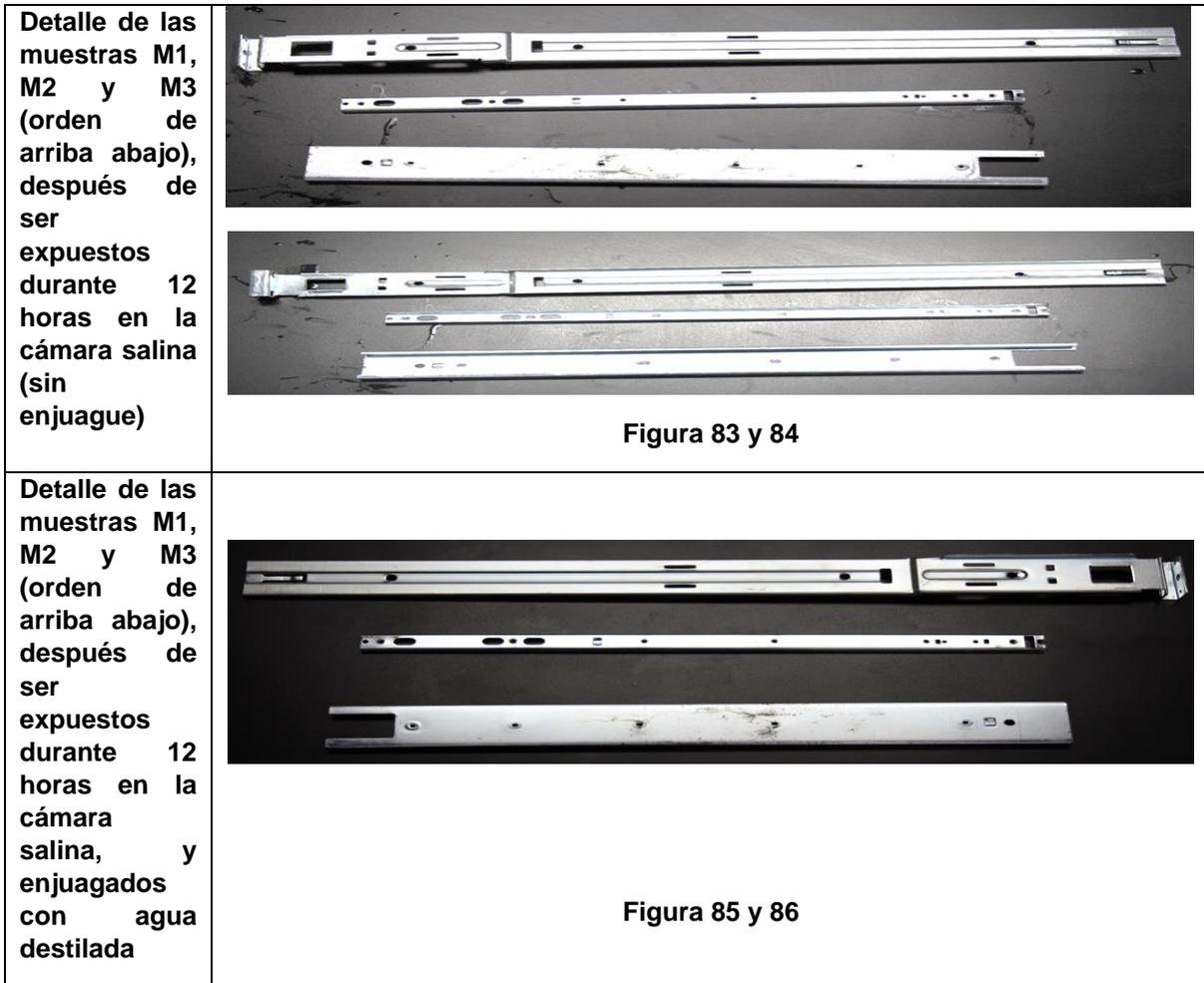
Fecha de retiro: 07 de mayo de 2015

Muestra	Clasificación	Resultado ASTM B117
SyA	1	Pasa
SyA	2	Pasa
NEUTRON	1	Pasa
NEUTRON	2	Pasa

Tabla 25.- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

15.- De las muestras de acero cold rolled galvanizado y cromatizado, clasificadas como **M1** y **M2**, se observó que mostraron una buena resistencia a la corrosión y pasan el ensayo por exposición a ambiente salino, después de 12 horas. Sin embargo, la muestra **M3** no pasa el ensayo debido a que la superficie esta manchada con productos de corrosión generados en la zona de sello fracturado por troquelado.

Figura 81,82, 83 y 84.- Muestras de canal de acero cold rolled, clasificadas como M1 , M2 y M3.



Fecha de inicio: 6 de agosto de 2015.

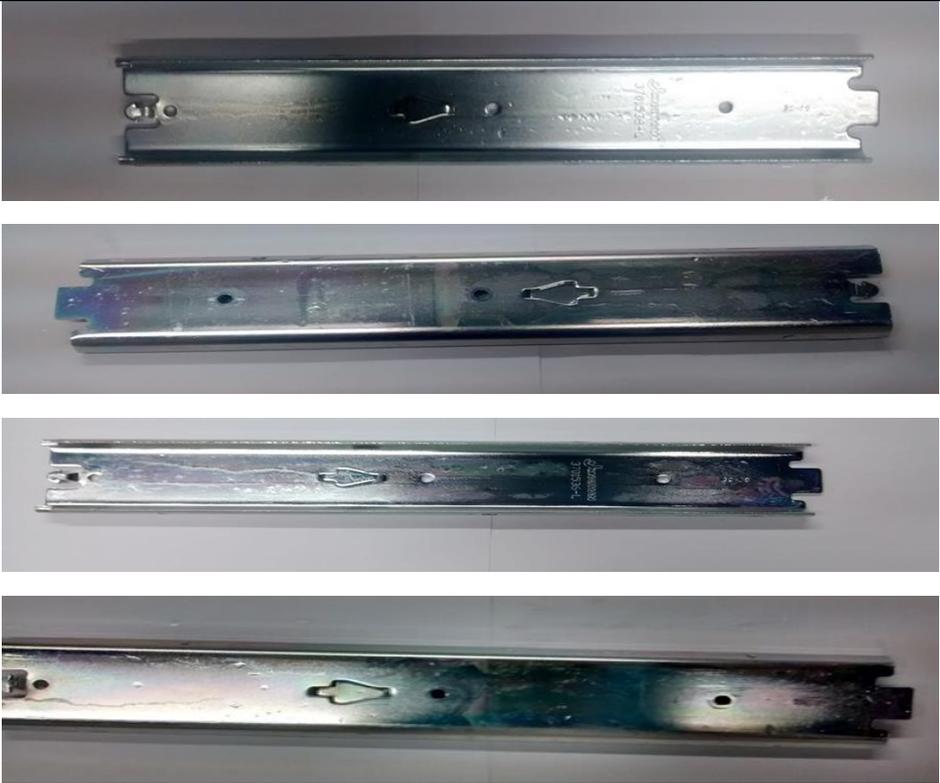
Fecha de retiro: 7 de agosto de 2015.

Muestra	Resultado ASTM B117
M1	Pasa
M2	Pasa
M3	No Pasa

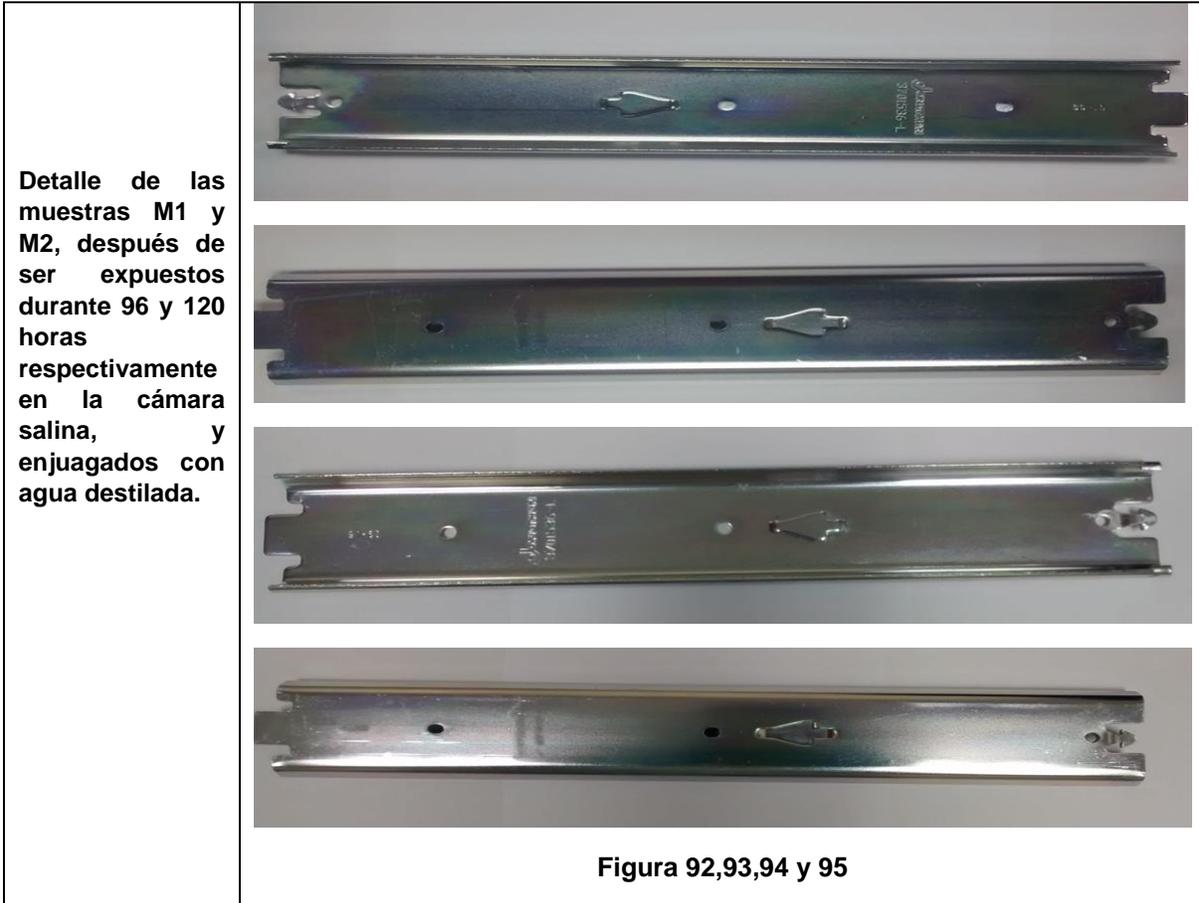
Tabla 26.- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117.

16.- De las muestras de acero cold rolled galvanizado y cromatizado, clasificadas como **M1**, y **M2**, se observó que mostraron una excelente resistencia a la corrosión y pasan el ensayo por exposición a ambiente salino, después de 96 y 120 horas respectivamente y no muestran sitios activos de corrosión localizada.

Figura 86,87,88,89,90 y 91.- Muestras de canal de acero cold rolled, clasificadas como M1 y M2

<p>Detalle de las muestras M1 y M2, antes de ser expuestas durante 96 y 120 horas en la cámara salina.</p>	 <p>Figura 86 y 87</p>
<p>Detalle de las muestras M1 y M2, después de ser expuestas durante 96 y 120 horas respectivamente en la cámara salina (sin enjuague)</p>	 <p>Figura 88,89,90,91</p>

**Figura 92, 93, 94 y 95.- Muestras de canal de acero cold rolled, clasificadas como M1 y M2**



**Fecha de inicio:** 27 de agosto de 2015.

**Fecha de retiro:** 01 de septiembre de 2015.

Muestra	Resultado
	<b>ASTM B117</b>
M1	Pasa
M2	Pasa

**Tabla 27.- Clasificación y resultado de las muestras ensayadas de acuerdo al ASTM B117**

# **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES**

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Una vez realizado los ensayos en cámara de niebla salina a las muestras descritas en la metodología y motivo de este trabajo se concluye que:

- Este tipo de ensayos en cámara de niebla salina permiten evaluar el comportamiento de los sistemas metal/recubrimiento en un ambiente simulado en base a intervalos de tiempo al cual se verán los efectos ocasionados en las muestras, dándonos datos importantes en la degradación del recubrimiento y de esta manera poder establecer en un producto el tiempo de vida de un determinado material, así como su calidad en un medio corrosivo.
- El ensayo de niebla salina puede usarse para demostrar el beneficio de usar un recubrimiento galvanizado tratado con diferentes formulaciones de recubrimiento por conversión con cromatos y selladores.
- En la industria el uso de la cámara de niebla salina es de suma importancia ya que ha permitido hacer especificaciones en datos del producto y generar con los resultados algunos beneficios como nuevos sistemas de recubrimientos sobre sustratos metálicos, así como también los requerimientos de un ensayo de niebla salina para lograr la aceptación del usuario final para un producto.

- En cuanto al recubrimiento de cromatos por conversión química en acero galvanizado este mostró mejor desempeño de resistencia a la corrosión, cuando se generan agentes selladores adecuados, ya que al eliminar el poro, incrementan la resistencia a la corrosión localizada prolongando la durabilidad del mismo garantizando la eficiencia y rentabilidad de la industria metal-mecánica así como de su costo-beneficio del mismo.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.-Askeland D., and Pradeep P., (2004) "*Ciencia e ingeniería de los materiales*", 4th ed. México: Thomson.
- 2.- Bierwagen, G.P.,(1996) "*Reflections on corrosion control by organic coatings*". Progress in Organic Coatings , 28(1):p43-48
- 3.-Bierwagen, G.P., and Tallman D.E.,(2001) "*Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties*". Progress in Organic Coatings. 41 (4):p201-216
- 4.-Bilurbina A. L., Liesa M. Francisco (2003) "*Corrosión y protección*", Edit. Ediciones UPC, p.13,69,30-35,1
- 5.-Burns R., "The corrosion of metals-- I Mechanism of Corrosion Processes", Bell Syst. Tech.J., vol.15,no.1,p.20, Jan.
- 6.-Calvo E., Arias C.A & Ochoa J.I. (2007) "*Diseño y construcción de una cámara de niebla salina para ensayos de corrosión*", *Scientia et Technica* Año XIII, No.36, Septiembre pp. 659-664.
- 7.-Cartledge, G.H., (1966)"*The Passivation of Iron in the Presence of Pertechnate and Chromate Ions.*" Journal of The Electrochemical Society. 113(4): p. 328-333
- 8.-Charng T., and F. Lansing,(1982) "*Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility*", Tda Prog. Rep.,vol.42,no.69,pp.145-156
- 9.-Katz, S.A. and H. Salem,(1993) "*The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation - a review.* Journal of Applied Toxicology. 13(3): p. 217-224
- 10.- Kendig, M.W. and R.G. Buchheit,(2003) "*Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings*". Corrosion. 59(5): p. 379-400.
- 11.- Langard, S. and T. Norseth,(1975) "*Cohort study of bronchial carcinomas in workers producing chromate pigments.* British Journal of Industrial Medicine, 32(1): p. 62-65.

- 12.- Marqués, F. and P.R. Sanz,(1992) "*Cromo: Aspectos clínico - toxicológicos*". Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo).
- 13.-Morcillo, M., (1984) "*Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva*, en *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*", J.A. González Fernández, Editor. CSIC: Madrid .
- 14.- Pallos,G. and G. Wallwork (1982). "*Inhibition of Pitting corrosion of mild-steel in neutral solutions*". *Corrosión* 38(6):p305-313.
- 15.-Raichev R., Veleva L.,Valdez B.(2009) .Corrosión de metales y degradación de materiales. Edit. Laredo impresores.pp19,20-27,31-33,189,253-257,264.
- 16.- Robet G., John R Scully, David W. Shoesmith & Rudolph G. Buchheit,(2003) "*Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*", Ed. Marcel Dekker, p.4.
- 17.- Sehgal, A., (200)"*Pit growth study in Al alloys by the foil penetration technique*" *Journal of The Electrochemical Society*. 147(1): p. 140-148.
- 18.- Stellman, M.J. (2001) "*Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*" versión electrónica.  
<http://www.insht.es/InsthWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/Tomo3/73.pdf>
- 19.- Sinko, J.(2001) "*Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic Coatings*". *Progress in Organic Coatings*, 2001. 42(3-4): p. 267-282.).