

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

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



***“CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CROMATIZADO EN ALEACIÓN  
DE ALUMINIO 6061-T6 DE USO AEROESPACIAL”***

**TESIS**

**Que para obtener el grado de  
Maestro en Ingeniería**

**Presenta**

**JUAN FRANCISCO GARCÍA FÉLIX**

**DIRECTOR: DR. BENJAMÍN VALDEZ SALAS**

**CODIRECTOR: DR. ROUMEN ZLATEV**

**Mexicali, B. C**

**Noviembre de 2008**

# CONTENIDO

<b>Agradecimientos</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	
<b>1.1. Introducción</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Resumen</b>	<b>6</b>
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b>	
<b>2.1. Recubrimientos de Cromatos por Conversión Química</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Características de un Recubrimiento por Conversión de Cromatos</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Procesos y Aplicaciones de Recubrimientos por Conversión de Cromatos</b>	<b>10</b>
<b>2.4. Mecanismo del Cromatizado</b>	<b>12</b>
<b>2.5. Reacciones del Proceso de Conversión Cromo-Cromato. Proceso Oro Pálido o Cromato Amarillo</b>	<b>13</b>
<b>2.6. Efectos de la Microestructura del Sustrato Metálico</b>	<b>16</b>
<b>2.7. Tecnología del Proceso de Cromatizado</b>	<b>17</b>
<b>2.8. Métodos de Aplicación y Equipo</b>	<b>19</b>
<b>2.9. Peso del Recubrimiento</b>	<b>21</b>
<b>2.10. Control y Análisis de Soluciones</b>	<b>22</b>
<b>2.11. Control Automático del Baño de Cromo</b>	<b>24</b>
<b>2.12. Métodos Estándar para el Ensayo de Recubrimientos</b>	<b>25</b>
<b>Capítulo 3. Materiales y Métodos</b>	
<b>3.1. Introducción</b>	<b>28</b>
<b>3.1.1 Preparación de las Muestras</b>	<b>28</b>
<b>3.2. Pruebas de Resistencia a la Corrosión por MIL-C- 5541 y ASTM B 117</b>	<b>29</b>
<b>3.2.1. Material y Equipo</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2. Operación del Equipo y Procedimiento de Prueba</b>	<b>30</b>
<b>3.3. Preparación de la Solución Salina</b>	<b>35</b>
<b>3.3.1. Análisis de la Solución Salina</b>	<b>35</b>
<b>3.3.2. Análisis de pH</b>	<b>36</b>
<b>3.3.3. Análisis de la Gravedad Específica</b>	<b>36</b>

## **Capítulo 4. Resultados**

<b>4.1. Aplicación de Métodos Estándar</b>	<b>38</b>
<b>4.1.1. Pruebas de Resistencia a la Corrosión (por MIL-C-5541 y ASTM B117)</b>	<b>38</b>
<b>4.1.2. Evaluación de Paneles de Prueba Después de Prueba de Corrosión</b>	<b>38</b>
<b>4.1.3. Interpretación de Resultados</b>	<b>39</b>
<b>4.2. Aplicación de Métodos Nuevos</b>	<b>41</b>
<b>4.2.1. Pruebas por SEM/EDX</b>	<b>41</b>
<b>4.2.2. Resultados de Análisis de Cantidad de Cromo por Espectrografía de Rayos X</b>	<b>42</b>
<b>4.2.2.1. Funcionamiento General del Equipo Portaspec X-ray Spectrograph 2501</b>	<b>43</b>
<b>4.2.3. Análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</b>	<b>45</b>

## **Capítulo 5. Conclusiones**

## **Referencias**

## **Producción Académica**

## **Anexos**

**Anexo I. “Método galvanostático para determinar la capacidad de protección contra la corrosión de aluminio anodizado”.**

**Anexo II. “Caracterización de recubrimientos de cromatizado de aleación de aluminio 6061-T6 de uso aeroespacial”.**

## **Agradecimientos**

**Quiero agradecer a todos quienes han contribuido en el desarrollo de este proyecto de investigación. Gracias a mi esposa, mi hija y familia por su apoyo durante éstos últimos dos años. Gracias a los maestros y doctores del Instituto de Ingeniería de la UABC por sus enseñanzas en el aula y laboratorio, gracias a Honeywell Aerospace por el apoyo que me fue brindado con el material y equipo para las pruebas.**

# Capítulo 1. Antecedentes

## 1.1. Introducción

El aluminio es un metal ampliamente usado como material estructural debido a su bajo costo, excelente relación de fuerza/peso, y buena resistencia a la corrosión [1]. No obstante, para incrementar la resistencia mecánica del aluminio, éste requiere ser aleado; lo cual, disminuye su resistencia a la corrosión natural proveída por su tenaz capa de óxido formada de manera natural [2]. La microestructura heterogénea de estas aleaciones las hace particularmente susceptibles a la corrosión localizada, por ejemplo, al ataque por picaduras (pitting), las cuáles pueden afectar grandemente el desempeño de estos materiales en los diversos ambientes de servicio [2].

La formación de picaduras es causada por la ruptura de la película pasiva en presencia de iones cloruro, resultando en la formación de productos de corrosión más solubles, los cuales, eventualmente inducen a la rápida disolución localizada del metal y promueven la formación de picaduras [3].

En aplicaciones aeroespaciales, específicamente para estructuras o partes de aviones, la corrosión puede ser promovida por el ataque externo de brisas marinas o nieblas que contienen sales con aniones agresivos como los cloruros, o por el ataque interno debido a la humedad natural del aire dentro de las cavidades estructurales [2].

El mejoramiento de la resistencia a la corrosión por picaduras y el incremento en la adherencia de pintura de los componentes de aleaciones de aluminio, en partes o componentes aeroespaciales militares y comerciales, es proveída por un sistema de recubrimiento que consiste de un recubrimiento por conversión de cromato, una base de recubrimiento primario cromatizado y una capa de pintura externa que proporciona además de la protección, el acabado final. Cada capa tiene un rol específico en el mecanismo de protección en general [1, 4].

La evaluación de las propiedades de protección contra la corrosión de aluminio cromatizado, requiere de varios días, 7 en el caso del proceso estudiado en este trabajo, conforme al método generalmente aceptado [5]. Esta duración es inadmisiblemente larga en casos cuando se están produciendo paquetes completos de producto de manera continua y masiva. Por lo tanto, el interés por desarrollar métodos

alternativos de prueba más rápidos, que brinden resultados aceptables en la determinación de las propiedades de protección contra la corrosión de películas de cromato en zinc, aleaciones de zinc y recubrimientos electrodepositados de cadmio, nos muestra una tendencia cada vez mayor [6]. Debido que las propiedades protectivas contra la corrosión de los recubrimientos son determinadas por su actividad electroquímica y espesor, una posibilidad para tales determinaciones es ofrecida por la aplicación de métodos electroquímicos. Esta es la razón por la cuál métodos para la evaluación y pronóstico de las propiedades protectivas contra la corrosión de películas de cromato, basado sobre la polarización estacionaria [7] o mediciones de la impedancia faradaica [8], la interrupción del voltaje a través de estas películas [9], así como mapeo de contorno de isopotenciales [10] han sido propuestos.

Por ejemplo, la curva de potencial vs. tiempo trazada durante la polarización anódica local de muestras bajo régimen galvanostático puede ser usado para la determinación de los espesores de los recubrimientos de zinc [11]. Esta propuesta fue usada en previas investigaciones para la evaluación de las propiedades protectivas de películas de cromato sobre recubrimientos basados en zinc. Las investigaciones arrojaron la evidencia de que durante el corto periodo después de iniciar la polarización anódica, el potencial de los recubrimientos electrodepositados y cromatizados de zinc, pasan a través de un máximo. También, se ha establecido una fuerte correlación entre los valores del máximo de los potenciales anódicos y los resultados de las pruebas de corrosión de los respectivos recubrimientos en cámaras de niebla salina neutra [12, 13]. Es decir, mayores potenciales anódicos corresponden a mejores propiedades protectoras.

Se ha demostrado también, que la alteración del potencial anódico con el tiempo puede ser directamente medida después del secado de la película cromatizada, sin esperar las 24 horas conforme a el requerimiento para envejecimiento establecido en los métodos estándar recomendados y aceptados por el sector de la industria aeroespacial.[12, 13].

## **1.2. Resumen**

En el presente trabajo de investigación se muestran diversos estudios para caracterizar recubrimientos de cromatizado en la aleación de aluminio 6061-T6, la cual tiene uso aeroespacial, siguiendo la especificación militar MIL-C-5541. El objetivo principal fue encontrar un método alternativo para medir la resistencia a la corrosión en una forma mucho más rápida que en el método convencional y

determinar el tiempo óptimo de inmersión en la solución de cromatizado. De esta manera, se presentan los resultados de la caracterización de películas de cromatizado obtenidas en el procedimiento experimental sobre placas de aleación de aluminio 6061-T6 por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de rayos X (EDX), antes y después de ser expuestas en la cámara salina. Así como también, se mostrarán los estudios y correlaciones entre los resultados que arrojaron los ensayos de cámara de niebla salina y los resultados que obtenidos con las técnicas de análisis químico con la microsonda EDX. De manera similar se presentan los comparativos de resultados obtenidos mediante los ensayos electroquímicos efectuados con las técnicas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. También se trabajó en el desarrollo y validación de un nuevo equipo para medición electroquímica por método galvanostático que permitirá tener resultados comparables al ASTM B117 en cuestión de minutos. Dicho desarrollo constituirá una importante aportación para el mejoramiento del proceso de cromatizado de aleaciones de aluminio de uso aeroespacial. Esto permitirá dar continuidad a mi actividad investigativa a través de la presentación de un protocolo para el desarrollo de mi programa doctoral.

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2.1. 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. El ataque químico facilita la disolución de la superficie metálica y la formación de una película protectora de compuestos de complejo cromo.

Una gran variedad de metales y recubrimientos metálicos electrodepositados incluyendo zinc, cadmio, magnesio y aluminio, pueden ser protegidos 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 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 tienen una buena adhesión molecular. En la tabla 2.1, se muestra un resumen de los usos generales de este tipo de recubrimientos.

La gran mayoría de las fórmulas de cromatizado son ahora de dominio público, sin embargo, los detalles acerca del control de la solución son difíciles de encontrar aún en la literatura especializada. Esto representa un verdadero vacío 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.

**Tabla 2.1. Usos más comunes de los recubrimientos de conversión de cromatos.**

<b>Metal</b>	<b>Anti-Corrosivo</b>	<b>Base Pintura</b>	<b>Pulido Químico</b>	<b>Coloreado de Metales</b>
Aluminio	X	X		X
Cadmio	X	X	X	X
Cobre	X	X	X	X
Magnesio	X	X		
Plata	X			
Zinc	X	X	X	X

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.

## **2.2. Características de un Recubrimiento por Conversión Química 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 ésta 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 se forma en la superficie involucra la oxidación del sustrato seguida por la precipitación de los iones de metal disueltos. 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 disueltos.

Un recubrimiento por conversión es simplemente una película que contiene una mezcla de las especies resistentes a la corrosión y los principales elementos encontrados en el sustrato. La mezcla entonces promueve una fuerte adhesión del recubrimiento por conversión al sustrato, a diferencia de un

recubrimiento por 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.

### **2.3. Procesos y Aplicaciones de Recubrimientos por Conversión Química 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), Alcrom (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 (ión 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> (53.8 a 107.6 mg/m<sup>2</sup>, incoloros) hasta 200 a 500 mg/ft<sup>2</sup> (2152.8 a 5382.1 mg/m<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 (NaK<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). 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> (53.8 a 861.1 mg/m<sup>2</sup>) y la coloración varía de una iridiscencia ligera a oro bronceado.

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 acomplejado y por ello se han utilizado una amplia variedad de fuentes para este ion. Además de mejorar la resistencia a la corrosión, estos tratamientos sirven como sustrato deseable para promover una buena adherencia de pintura y para prevenir corrosión debajo de la capa de pintura. 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 aeroespacial.
2. Lámina prepintada en rollo para uso en construcción.
3. Piezas extraídas 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.

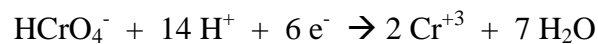
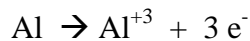
El tipo de especificaciones para el cromatizado dependerá del uso final de la parte fabricada, con lo cual se dictaminarán las propiedades que el recubrimiento debe cumplir. Por ejemplo, en componentes de aviación para uso militar contruidos de aleaciones de aluminio conteniendo cobre, el producto debe cumplir con especificaciones gubernamentales (EUA) MIL-C-5541 y MIL-C-81706, lo cual implica que la superficie cromatada resista 168 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 de aluminio menos activas comparados con las utilizadas para fabricar componentes aeroespaciales, no están sujetas a especificaciones tan severas como los estándares militares.

## 2.4. Mecanismo 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 hidroxilo 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. 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.

## 2.5. Reacciones del Proceso de Conversión Cromo-Cromato. Proceso Oro Pálido o Cromato Amarillo

Los componentes principales de un baño cromo / cromato son: trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) 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 ferrocianuro, 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.

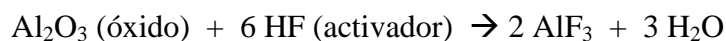
En la tabla 2.2, se muestran una composición típica de un recubrimiento cromo / cromato sobre sustrato de aluminio.

**Tabla 2.2. Composición aproximada de un recubrimiento por conversión de cromo / cromato.**

Composición del recubrimiento	% en peso
$\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 1.2 $\text{H}_2\text{O}$	48 – 80
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{AlOF}$ , $\text{AlOOH}$	15 – 30
Acelerador	5 – 18

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

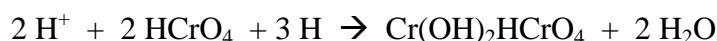
1. Activación de la superficie mediante la remoción del óxido natural



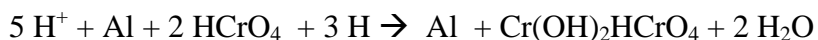
2. La oxidación del metal base con la correspondiente formación de hidrógeno sucede acorde a las siguientes reacciones:



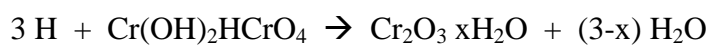
3. El hidrógeno resultante reduce el cromato para producir una mezcla de valencias cromo / cromato:



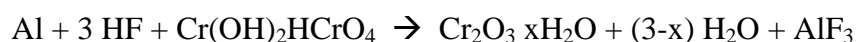
4. La reacción global para la formación del cromo / cromato es la siguiente:



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:



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 2.1., se muestra un corte transversal de la composición química de la película 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 ferrocianuros, se ha detectado que el ferrocianuro 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 ferrocianuro 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.



Figura 2.1. Corte de sección transversal de la película por conversión química de cromo - cromato sobre una superficie de aluminio.

## 2.6. 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 impartir una corrosión acelerada al metal. Por ejemplo, al exponer a una solución de cloruro de sodio un componente de aluminio de alta pureza (99.999 %) este se corroerá muy lentamente, mientras que la misma solución en un aluminio aleado con cobre (serie 2000) se corroerá extremadamente rápido. Otros elementos como magnesio o zinc aumentarán también la velocidad de corrosión pero en menor escala.

Podemos 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 éstas. 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.

## **2.7. 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 tanto a partes o componentes metálicos en sistemas por carga, como a cintas metálicas que pueden ser tratadas en procesos continuos que pueden correr a velocidades de 5 m/s.

La secuencia básica de un proceso típico de cromatizado consiste en las siete etapas siguientes:

1. **LIMPIEZA.** Se utilizan soluciones alcalinas para remover la suciedad orgánica e impurezas 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 óxido 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, ésta 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, que 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 éstos, 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 aspersión el enjuague se puede dar en la última etapa de aspersión 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, sólo 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.

## **2.8. Métodos de Aplicación y Equipo.**

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, ésta 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 contruidos 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.

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 2.2 y 2.3, se muestran detalles del arreglo de baños e instalaciones para el proceso de conversión química por cromatos utilizado en la empresa Honeywell Aerospace.



**Figura 2.2. Detalle de un baño de limpieza alcalina previo al proceso de cromatizado.**



**Figura 2.3. Detalle de las instalaciones de una línea de cromatizado donde se pueden apreciar tuberías, baños y sistemas de control y extracción de emisiones.**

## **2.9. 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 sólo 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.

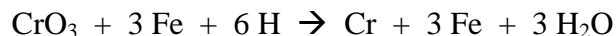
## 2.10. Control y Análisis de Soluciones

A medida que el metal es tratado a través de los baños, éstos 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  $\text{Cr}^{+3}$ .

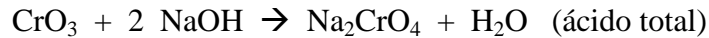
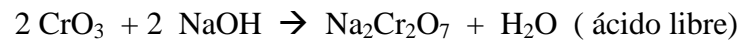
**Concentración de Cromo Hexavalente.**- El ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) y sus sales están presentes en varias formas iónicas en solución. Alrededor de pH de 6, se forma el ion cromato ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ); entre 2 y 6  $\text{HCrO}_4^-$  y el ion bicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$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

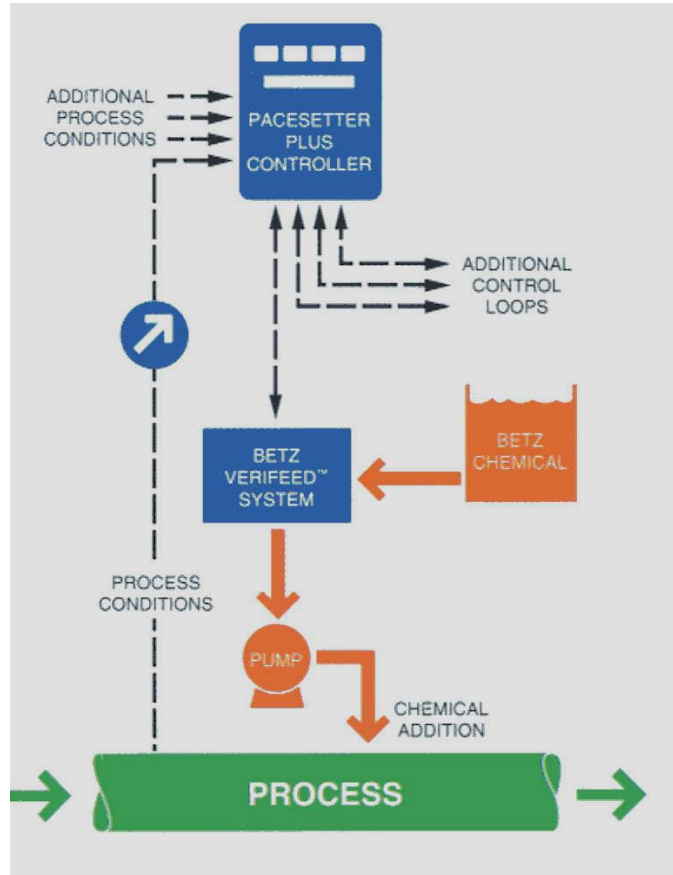
## **2.11. Control Automático del Baño de Cromo**

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 en 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 acoplado al instrumento de monitoreo y control (Figura 2.4).

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.



**Figura 2.4. Esquema típico de un sistema de alimentación de productos químicos automatizado en un proceso industrial.**

## 2.12. 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 éstos 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 2.3, se muestran algunos de los estándares y especificaciones para ensayos sobre recubrimientos químicos por conversión de cromatos sobre aluminio.

**Tabla 2.3. Prácticas y recomendaciones estándar para recubrimientos de cromatos por conversión química sobre aluminio.**

<b>SUSTRATO</b>	<b>DESIGNACIÓN</b>	<b>TITULO</b>
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

## Capítulo 3. Materiales y Métodos

### 3.1. Introducción

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.

El ataque químico facilita la disolución de la superficie metálica y la formación de una película protectora de compuestos de complejo cromo. Pero para lograr ésta protección se necesita de la preparación de la superficie a ser recubierta.

#### 3.1.1. Preparación de las Muestras

Las muestras que se prepararon fueron placas de aluminio aleación 6061-T6 de 3" x 10" x 0.040", material conforme AMS-QQ-A-250/11. Para este proyecto se utilizó el método y materiales definidos en las especificaciones militares MIL-C-5541 y MIL-C-81706. Las placas fueron desengrasadas en solución alcalina (que contiene hidróxido de potasio y carbonato de potasio) al 7% por 5 minutos, se enjuagaron en agua desionizada y después fueron sometidas a proceso de decapado (o remoción de óxidos) durante 15 minutos en una solución al 13% compuesta por una mezcla de ácidos (ácido sulfúrico, ácido nítrico y sulfato férrico). En la tabla 3.1 se muestran los pasos del proceso que se siguieron en cada una de las muestras con tiempo de inmersión en tina de cromatizado de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 y 180 segundos.

La solución que se utilizó para el cromatizado fue Alodine 1200S (15 gr/lit) y se prepararon 12 lotes de placas a diferentes tiempos de inmersión (de 15 a 180 segundos) para ser expuestos a la prueba de resistencia a la corrosión en la cámara salina según ASTM B117. Cada lote consistió de 7 placas, 5 para probarse en la cámara salina y 2 muestras de referencia para analizarse por métodos alternos, como por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrografía de rayos X e impedancia electroquímica (EIS).

## 3.2. Pruebas de Resistencia a la Corrosión por MIL-C-5541 y ASTM B 117.

### 3.2.1. Material y Equipo

Para llevar a cabo los ensayos de corrosión es necesario contar y habilitar una cámara salina conforme al estándar ASTM B 117. Los paneles de prueba se construyeron de aluminio 6061-T6 con una geometría rectangular de 3 x 10 pulgadas conforme a la especificación QQ-A-250/11. El espesor mínimo fue de 0.020 pulgadas como lo requiere el estándar MIL-C-5541. La aleación a ensayar fue seleccionada de acuerdo a los materiales utilizados en las líneas de ensamble del proceso de manufactura de Honeywell Aerospace.

<b>Aleación 6061</b>					
	<b>Pasos</b>	<b>Información y parámetros de proceso</b>	<b>Número de tina</b>	<b>Concentración</b>	<b>pH</b>
1	Acomodar placas en la canasta	ok	NA		
2	Solución de desengrasado	Isoprep 44L ND	12	7.00%	10.95
3	Temperatura y tiempo de inmersión en tina de desengrasado	67.2° C / 5 minutos	NA		
4	Tipo de agua del primer enjuague	Industrial	13		
5	Tiempo de inmersión del primer enjuague	20 segundos	NA		
6	Tipo de agua del segundo enjuague	Industrial	14		
7	Tiempo de inmersión del segundo enjuague	20 segundos	NA		
	Enjuague a presión ("Power flush")	Agua DI			
8	Prueba de "water break free" aceptable o rechazado	ok	NA		
9	Repetir pasos del 3 al 8 si la prueba es rechazada	NA			
10	Solución de decapadora	Chemcid 2218	15	13.00%	1.5
11	Temperatura y tiempo de inmersión en tina de desoxidante	12.2° C / 15 minutos	NA		
12	Tipo de agua del primer enjuague	Agua DI	17		
13	Temperatura y tiempo de inmersión en el primer enjuague	11.7° C / 20 segundos	NA		
14	Tipo de agua del segundo enjuague	Agua DI	18		
15	Temperatura y tiempo de inmersión en el segundo enjuague	12.8° C / 20 segundos	NA		
16	Enjuague a presión ("Power flush")	NA			
17	Prueba de "water break free" aceptable o rechazado	ok	NA		
18	Solución de cromatizado	Alodine 1200S	19	15 gr/lt	1.5
19	Temperatura y tiempos de inmersión en solución de cromatizado	28.3° C / 15, 30, 45...180 segundos	NA		
20	Tipo de agua del primer enjuague	Agua DI	20		
21	Temperatura y tiempo de inmersión en el primer enjuague	10.6° C / 20 segundos	NA		
22	Tipo de agua del segundo enjuague	Agua DI	21		
23	Temperatura y tiempo de inmersión en el segundo enjuague	12.8° C / 20segundos	NA		
24	Tipo de agua del tercer enjuague	Agua DI	23		
25	Temperatura y tiempo de inmersión en el tercer enjuague	13.3°F / 20 segundos	NA		
26	Tipo de agua del cuarto enjuague	Agua DI	24		
27	Temperatura y tiempo de inmersión en el cuarto enjuague	41.1° C / 20 segundos	NA		
28	Temperatura y tiempo de secado	Temperatura ambiente / 24 horas	NA		
29	Observaciones / Comentarios	ok	NA		

Tabla 3.1. Pasos en el proceso de cromatizado de aluminio 6061-T6 usado en las 12 muestras sometidas a prueba de resistencia a la corrosión en cámara salina, pruebas por SEM/EDX, espectrografía de rayos X y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). NA = No Aplica.

Para lograr una buena operación del sistema de prueba de niebla salina se requirió también de suministro de aire comprimido limpio, libre de grasa, aceite y otros residuos. La calidad del agua desionizada tipo IV se logró con un sistema de filtros como el que se muestra en la Figura 3.1 de acuerdo con los requerimientos del estándar ASTM D1193. Los materiales, equipos de medición menores y soluciones se enlistan a continuación.

1. 2 Probetas graduadas de 100 ML.
2. 2 Embudos para colocar sobre las probetas.
3. Cloruro de sodio conforme ASTM B117.
4. Solución Salina al 5% conforme ASTM B117.
5. Agua conforme ASTM D1193 tipo IV.
6. Agua destilada.
7. Cromato de potasio 1% (ACS)
8. Nitrato de plata 0.1 N (ACS)
9. Hidrómetro salino certificado y/o Densímetro certificado.
10. pHmetro y vernier certificado.



Figura 3.1. Filtro para agua desionizada tipo IV ASTM D 1193. Suministra agua DI a la cámara salina.

### 3.2.2. Operación del Equipo y Procedimiento de Prueba

Se colocaron 5 paneles de aluminio en la barra de polipropileno dentro de la cámara salina (cada espacio en la barra tiene un número, donde se debe colocar el panel de ensayo correspondiente a dicho

número) con una inclinación de 6 grados con respecto a la vertical como lo establece el MIL-C-5541. Los orificios para colocar los paneles de prueba en la barra, tienen también una inclinación de 6 grados con respecto a la vertical. En este paso es importante evitar el contacto entre los paneles de aluminio o con superficies que puedan promover corrosión, así como también evitar que la solución de un panel derrame sobre otro panel. En la Figura 3.2, se muestra la manera correcta de instalar los paneles de aluminio para ensayo de corrosión en cámara salina.



Figura 3.2. Los paneles de ensayo se colocaron en la ranura de la barra de polipropileno, con una pendiente de 6 grados con respecto a la vertical.

Un parámetro importante para el control del ensayo de cámara salina es la velocidad de condensación de la niebla salina. Para ello, fue necesario colocar 2 probetas graduadas de 100 ml con embudos de polipropileno sobre la boca de las mismas, en el interior de la cámara, para recolectar el condensado. Una de las probetas deberá ser colocada mínimo a 20 cm. del aspersor (requerimiento de ASTM B117). El detalle de la instalación de las probetas se puede observar en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Posición sugerida para colocar los colectores de condensado, conforme ASTM B 117.

La posición del aspersor debe verificarse para asegurarnos que sea la correcta. El cono interno del aspersor debe estar al mismo nivel que la orilla del cilindro de generación de la niebla. La posición (abierto o cerrado) de los orificios en la parte baja del aspersor depende del volumen de condensado que se obtiene, la abertura se puede regular para controlar el volumen de condensado que se desea obtener (Figuras 3.4 y 3.5).



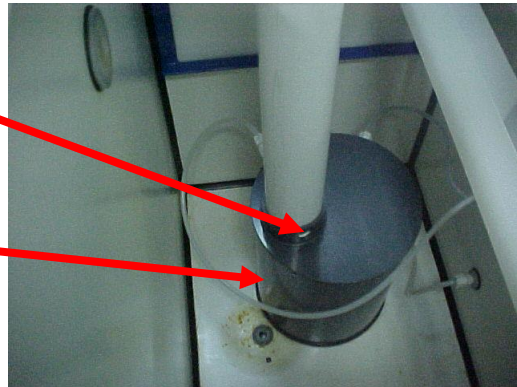
Figura 3.4. Aspersor. La parte de abajo del cono, debe estar al nivel de la orilla del cilindro.

Cono del aspersor

Cilindro del aspersor

Orificios en la parte baja del aspersor.

Figura 3.5. Reservorio interno de solución Salina para el aspersor



El contenedor externo de la solución salina como el que se muestra en la Figura 3.6, debe mantener en su interior un volumen suficiente de solución durante todo el tiempo de la prueba. Una prueba de 168 horas de duración consume en promedio 75 litros como mínimo de solución salina.



Figura 3.6. Reservorio externo de solución salina. Alimenta el contenedor del aspersor, dentro de la cámara salina

Una vez que se tienen verificadas las condiciones antes mencionadas, se puede proceder a abrir las válvulas de suministro de aire comprimido y agua DI que alimentan la cámara. Posteriormente se regulan la temperatura de la cámara y torre de humedad y el contenido de humedad en el interior de la cámara, para iniciar el ensayo de corrosión.

En la secuencia fotográfica de la Figura 3.7, se muestran los detalles del control de operación de la cámara salina.



Indicador de temperatura de la torre de Humedad

Indicador de temperatura del interior de la cámara.

Interruptores de encendido y apagado de las resistencias de la torre de humedad y la cámara. El interruptor negro, siempre debe estar en bulbo seco.

Cámara salina temperatura de 35°C +/- 2 ° C (95 +/- 3 ° F).

Torre de humedad temperatura 46° C- 49° C (114 -121 ° F).

Figura 3.7

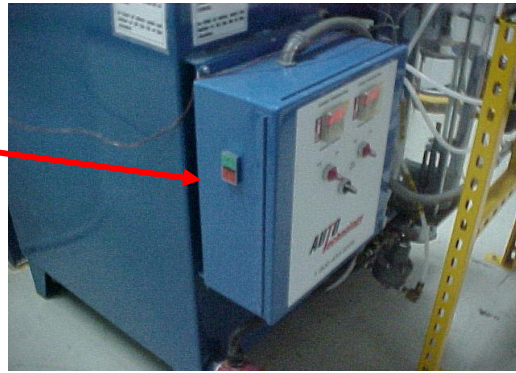
Torre de Humedad

Cámara Salina



Para encender la cámara con el botón verde localizado a un costado del panel de control como se indica en la Figura 3.8, colocar en encendido los botones de los controladores de temperatura de la cámara salina y el de la torre de humedad. Cada vez que la cubierta de la cámara se levante por necesidad de monitoreo, la cámara se apagará, por lo que es necesario volver a presionar el botón verde para encender el sistema de nuevo.

Figura 3.8. Botones de encendido (verde) y apagado (rojo) de la cámara.



Verificar la presión en el manómetro de la parte de arriba de la torre de humedad que se indica en la Figura 3.9, presión de 83–124 kPa (12 – 18 PSI) para obtener un condensado de 1- 2 ml en un promedio de 16 hrs. mínimo.



Figura 3.9. Manómetro de la Torre de humedad 83 – 124 kPa (12 – 18 PSI). Esta presión se puede modificar dependiendo del condensado que se este obteniendo (de 1 a 2 ml en un promedio de 16 hrs. de prueba, de acuerdo a ASTM B117).

Para el registro de datos de temperatura y humedad se debe encender la graficadora y anotar la fecha y hora de inicio y finalización de la prueba en la gráfica. Es importante graficar la temperatura todo el tiempo que se este realizando la prueba, esto puede interrumpirse por periodos cortos, por ejemplo cuando se tome la muestra del condensado o para inspeccionar los paneles de prueba (ASTM B117).

En caso de no contar con graficadora continua, se recomienda tomar la lectura del indicador (de temperatura interna de la cámara que se encuentra en el panel de control de la cámara) antes de interrumpir la prueba y anotar el dato en uno de los renglones en la bitácora de registro de la prueba junto con la fecha. Esto se debe de hacer mínimo una vez por día.

Llenar la bitácora de registro de prueba para llevar el control de la prueba diariamente, (ASTM B117). La prueba tiene una duración de 168 horas.

### **3.3. Preparación de la Solución Salina**

Para preparar la solución salina que será utilizada como medio corrosivo en los ensayos debe calcularse la cantidad de cloruro de sodio requerido en porcentaje en peso para obtener una solución salina 5% en agua. El cálculo se ejecuta de la manera siguiente:

$0.053 \times \text{la masa de AGUA} = \text{Masa de NaCl requerida. (Referencia ASTM B117)}$

Por ejemplo:

Para preparar 200 lt de solución salina 5% se necesitarán 10.6 kg.

200 ml de agua = 200, 000 gr de agua, por lo tanto sustituyendo en la formula quedará:

$0.053 \times 200, 000 \text{ gr de agua} = 10,600 \text{ gr de sal} = 10.6 \text{ kg. de NaCl.}$

Con el objetivo de asegurar la concentración adecuada de sal al momento de mezclar o preparar la solución salina, se recomienda verificar la solución con un hidrómetro salino o un densímetro para gravedad específica certificado. Este dato también se debe tomar diariamente al mismo tiempo que se analiza el condensado y se documenta en la bitácora de registro de prueba. Con el hidrómetro salino, la lectura deberá ser entre 4 – 6% a 25°C (77°F). Cuando se utilice el densímetro para gravedad específica, la lectura deberá ser entre 1.0255 – 1.0400 a 25°C (77°F).

#### **3.3.1. Análisis de la Solución Salina**

Para mantener el control del medio corrosivo, el pH y la gravedad específica de cada colector se deben analizar diariamente de preferencia, con un lapso mínimo de 16 horas de diferencia entre cada análisis (ASTM B 117). Para el muestreo del condensado, encienda el extractor arriba de la cámara (Figura 3.10), apague la cámara presionando el botón rojo del costado de la cámara o abriendo la tapadera y tome la muestra de cada probeta.

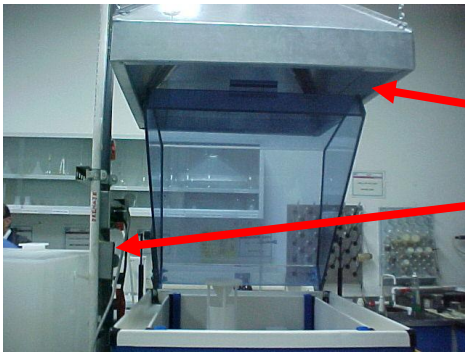


Figura 3.10. Campana de extracción e interruptor.

La solución salina atomizada debe estar a temperatura ambiente para medir el pH y la gravedad específica. Los datos obtenidos de las mediciones deberán ser registrados en la bitácora de registro de prueba con el detalle requerido.

### 3.3.2. Análisis de pH

Se recomienda utilizar un potenciómetro certificado para la medición del pH, por lo que es importante verificar la vigencia de certificación del equipo. Estos requerimientos atienden al control de calidad y seguridad en procesos de la industria aeroespacial.

El equipo debe ser calibrado utilizando soluciones buffer de pH 7 y pH 4 enjuagando entre una y otra medición con agua DI. Una vez que se obtuvo la calibración, se introduce el electrodo en la solución a analizar, y se registra la lectura cuando el valor en pantalla permanezca estable, el rango de aceptación para el pH es de 6.5 a 7.2 (ASTM B117).

### 3.3.3. Análisis de la Gravedad Específica

a) Usando densímetro: Se coloca un volumen de 250 ml como mínimo en una probeta, se introduce un densímetro, se deja estabilizar y se toma la lectura. El rango de aceptación para la densidad utilizando este método es de 1.0255 a 1.0400 (ASTM B117).

b) Titulación (ASTM B117):

1. A 100 ml de agua destilada se agregan 5 ml de la solución a analizar (condensado o solución original del contenedor externo).

2. Se toma una alícuota de 10 ml de la solución y se transfieren a un matraz, agregue 40 ml de agua destilada y 1 ml de cromato de potasio 1% (libre de cloruros).
3. Titular con nitrato de plata 0.1N, hasta la presencia de color rojo.
4. El rango permitido es de 3.4 a 5.1 ml de Nitrato de plata 0.1N gastados en la titulación.

## Capítulo 4. Resultados

### 4.1. Aplicación de Métodos Estándar

#### 4.1.1. Pruebas de Resistencia a la Corrosión (por MIL-C-5541 y ASTM B117)

Se han realizado ensayos de resistencia a la corrosión (ver Capítulo 3) con el uso de la cámara salina (según el estándar ASTM B117) a 12 lotes de muestras (ver tabla 3.1). Cada lote, sometido a diferente tiempo de inmersión en la solución de cromatizado.

#### 4.1.2. Evaluación de Paneles de Prueba Después de Prueba de Corrosión

Se delineó en el espécimen de prueba el área que no será evaluada en el lado expuesto. Se trazó una línea en los especímenes de prueba a 0.25 pulgadas adyacentes a la orilla, orificios o marcas de identificación del espécimen de prueba por el lado a evaluar. (Figura 4.1). Se trazaron líneas con 1 pulgada de separación a lo largo de los especímenes de prueba por el lado expuesto, para facilitar la inspección, identificación y conteo de picaduras o focos de corrosión localizada. (Figura 4.2).

Las picaduras en los especímenes de prueba se deben inspeccionar sin ayuda visual al inicio, para ello se colocó el espécimen de prueba en un ángulo de manera que el reflejo de la luz ayude a detectar las picaduras fácilmente (las picaduras comúnmente se pueden localizar por las decoloraciones en la superficie). No se deben considerar las picaduras encontradas dentro del perímetro de la línea marcada a 0.25 pulgada de la orilla ó 0.25 pulgadas alrededor de los orificios del espécimen de prueba.

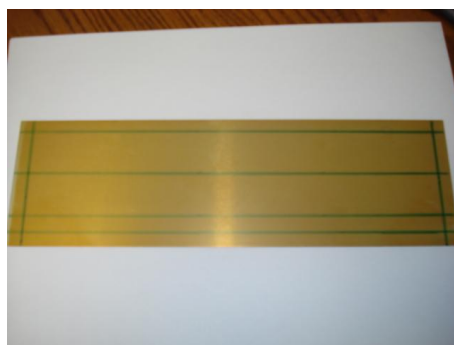


Figura 4.1. Marcas de identificación del espécimen de prueba por el lado a evaluar.

En caso de encontrar algún punto dudoso, que no se esté seguro si es o no a simple vista, se recomienda ayudarse para la observación con un aumento de 10X para verificar con más detalle y evaluar la picadura en cuestión.

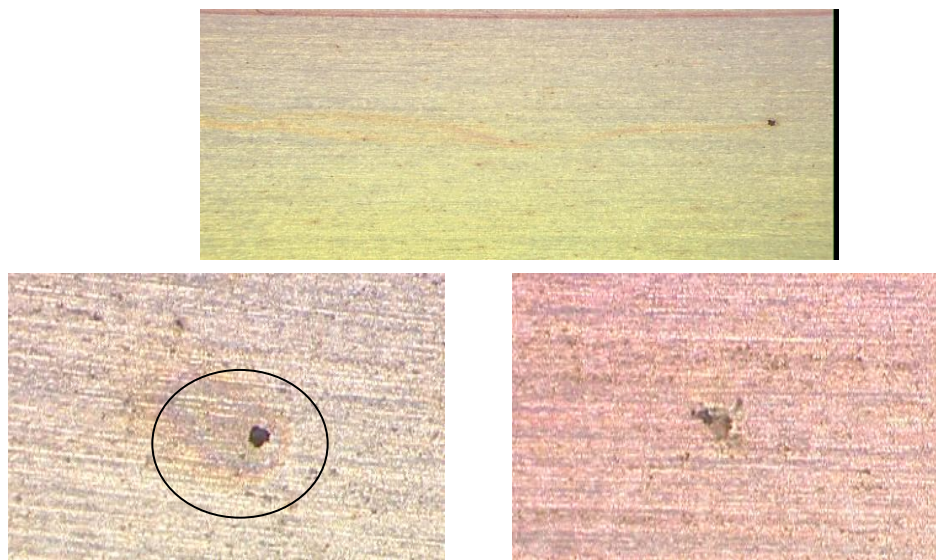
Se contaron las picaduras en el espécimen de prueba, se midió con un vernier cualquier picadura que aparente ser mayor de 0.031 pulgadas y bajo el criterio de aceptación y rechazo de la prueba según MIL-C-5541 (ver 4.1.2.), se muestran en la tabla 4.1 los resultados de los 12 lotes de especímenes cromatizados a distintos tiempos de inmersión.

Es posible que se encuentren marcas que aparenten picaduras en la superficie del panel de ensayo que no hayan reaccionado con la sal y sean picaduras que ya están en la superficie del panel desde antes del recubrimiento.

Estos puntos deben ser ignorados como se indica en la Figura 4.2. Una mancha corrida sobre el recubrimiento del panel de prueba puede generarse de una picadura, por lo que es común que en donde comienza la mancha pueda ser localizada la picadura.

#### **4.1.3. Interpretación de Resultados**

La prueba de corrosión es aceptada si se cumplen todas las siguientes condiciones conforme al MIL-C-5541: No más de 5 picaduras en un solo panel de prueba y ninguna picadura mayor de 0.031 pulgadas de diámetro o por otro lado no más de 15 picaduras en el área total expuesta de los 5 paneles de prueba expuestos en la cámara salina.



Picadura con halo

Picadura sin reacción de sal, se deben ignorar al evaluar.

Figura 4.2. Picaduras o focos de corrosión localizada.

<b>TIEMPO DE INMERSION EN SOLUCION DE CROMATOS (segundos)</b>	<b>METODO DE PRUEBA POR REQUERIMIENTO DE MIL-C-5541 (168 hrs. ASTM B117)</b>	<b>TIEMPO TRANSCURRIDO DE EXPOSICION EN CAMARA SALINA HASTA NO CUMPLIR CON MIL-C-5541 (horas)</b>
15	<b>Falló</b>	<b>&lt;168</b>
30	<b>Pasó</b>	<b>&gt;168</b>
45	<b>Pasó</b>	<b>192</b>
60	<b>Pasó</b>	<b>330</b>
75	<b>Pasó</b>	<b>704</b>
90	<b>Pasó</b>	<b>240</b>
105	<b>Pasó</b>	<b>216</b>
120	<b>Pasó</b>	<b>203</b>
135	<b>Falló</b>	<b>84</b>
150	<b>Falló</b>	<b>140</b>
165	<b>Falló</b>	<b>&lt;168</b>
180	<b>Falló</b>	<b>&lt;168</b>

Tabla 4.1. Resultados de prueba de corrosión según ASTM B117.

## 4.2. Aplicación de Métodos Nuevos

### 4.2.1. Pruebas por SEM/EDX

Se analizaron por SEM y EDX muestras conformes y no conformes a la especificación militar MIL-C-5541 (ver figuras 4.3 y 4.4). Las muestras conformes mostraron una pérdida mínima de cromo antes y después de la exposición a la cámara salina en comparación con las muestras no conformes, las cuáles, mostraron una considerable pérdida de cromo en la superficie del recubrimiento, lo que nos indica la falta de protección. En la tabla 3.1 se muestran los pasos del proceso que se siguieron en cada una de las muestras con tiempo de inmersión en tina de cromatizado de 15 y 30 segundos.

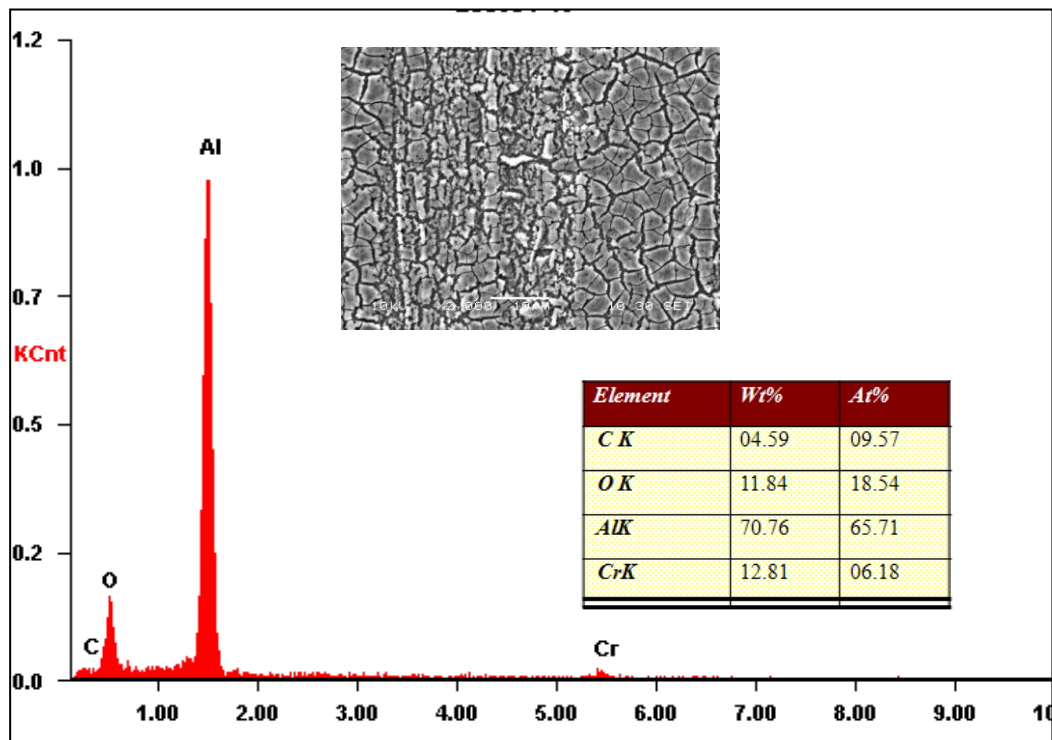
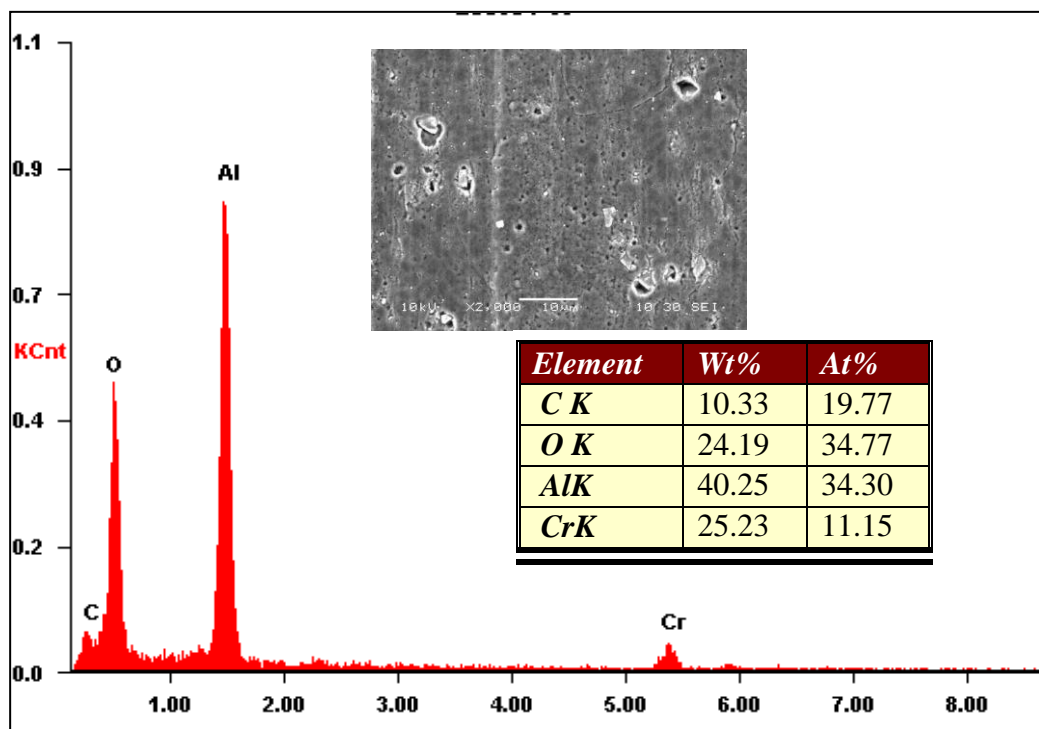


Figura 4.3. Espécimen fallido analizado por SEM/EDX.



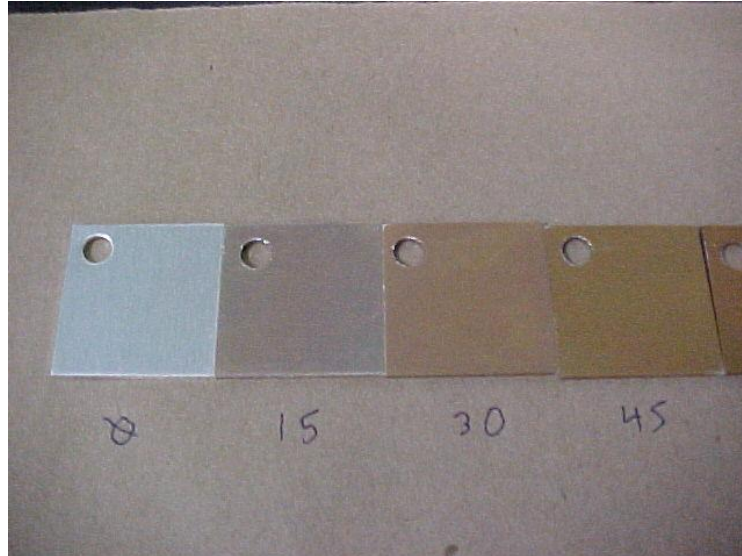
**Figura 4.4.** Espécimen conforme analizado por SEM/EDX.

#### 4.2.2. Resultados de Análisis de Cantidad de Cromo por Espectrografía de Rayos X

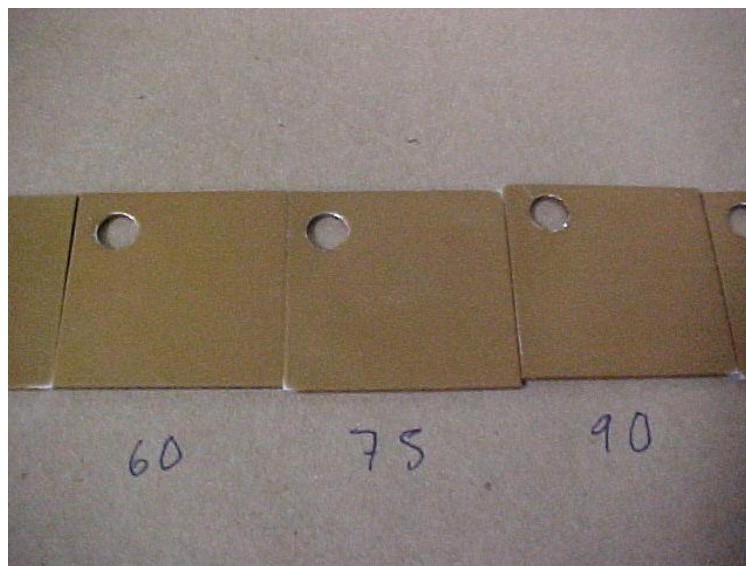
Se realizaron análisis por espectrografía de rayos X usando un equipo Portaspec modelo 2501 para determinar la cantidad de cromo contenida en el recubrimiento de 12 muestras (ver Fig. 4.5). Para ver una descripción general del funcionamiento de este equipo, ver 4.2.2.1. La muestra en que se encontró la mayor cantidad de cromo fue la que se sometió a 120 segundos en la solución de cromatizado (ver Fig. 4.8). En la tabla 3.1 se muestran los pasos del proceso que se siguieron en cada una de las muestras con tiempo de inmersión en tina de cromatizado de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 y 180 segundos en especímenes de aluminio 6061 de 1 pulg.<sup>2</sup> y 0.032 pulg. de espesor (ver figuras 4.6 y 4.7).



**Figura 4.5.** Muestras preparadas para determinar cantidad de cromo en el recubrimiento.



**Figura 4.6. Muestras preparadas para determinar cantidad de cromo en el recubrimiento.**

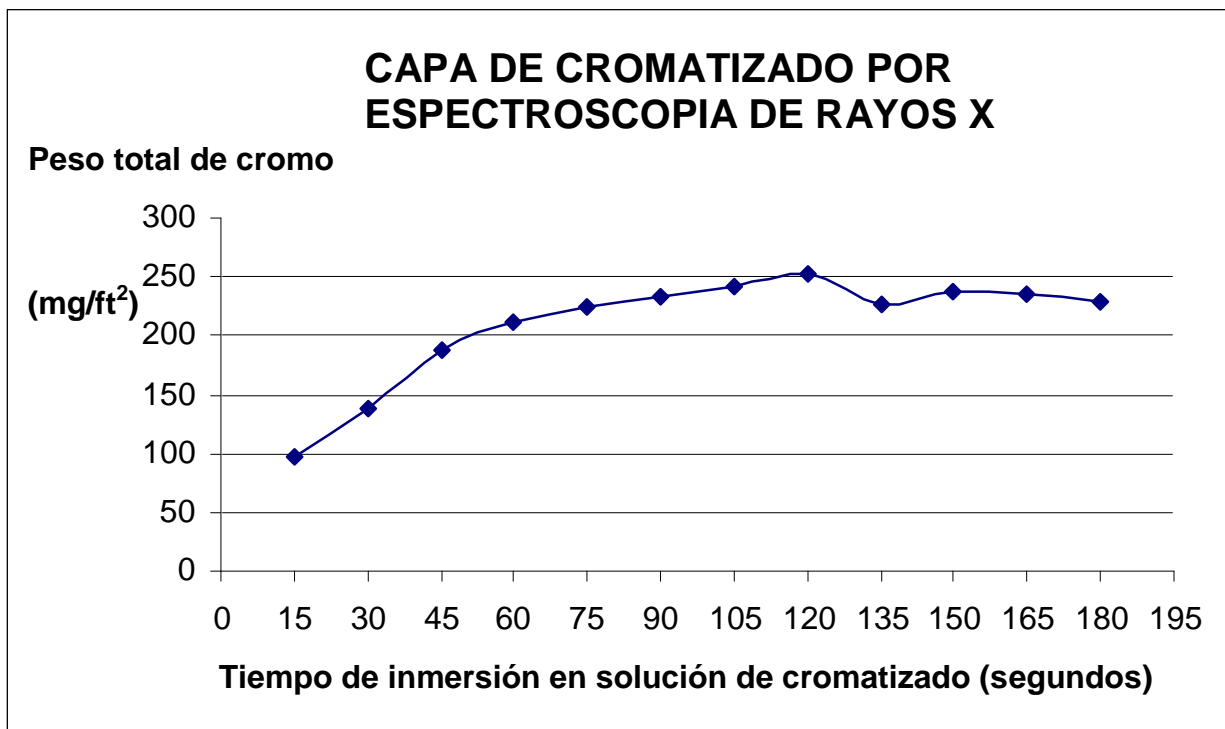


**Figura 4.7. Muestras preparadas para determinar cantidad de cromo en el recubrimiento.**

#### **4.2.2.1. Funcionamiento General del Equipo Portaspec X-ray Spectrograph 2501 [14]**

1. Un tubo de rayos X dirige un haz de radiación primaria sobre el material, el cuál, ha sido posicionado debajo de la ventana de la “cabeza de la sonda” para análisis.
2. La radiación generada por el Portaspec es dirigida en el material, el cuál, provoca que el material emita una radiación secundaria fluorescente.

3. La fluorescencia secundaria contiene una línea característica de cada elemento presente en el material siendo analizado.
4. La línea característica de cada elemento representa una longitud de onda, la cuál, es distinta para cada elemento.
5. Las longitudes de onda características disminuyen en tanto el número atómico del elemento aumenta. Excepto que hay un cambio en el valor numérico en tanto entre K y L se desprenden del átomo.
6. La radiación de fluorescencia característica desde todos los elementos presentes en el material son dirigidos a través de la fuente o “colimador divergente” sobre un largo y sencillo cristal.
7. El cristal actúa como una difracción discordante, la cuál, separa las diferentes longitudes de onda emitidas por el elemento en el material siendo analizado.
8. Explorando a través del entero rango angular con el detector, la presencia de cada elemento en el material puede ser detectada al determinar la presencia de radiación en la posición angular correspondiente para cada elemento.
9. Por lo tanto, en resumen, la intensidad de radiación mostrada en el selector medidor de valores en el “suministro de poder” en cada elemento situado, nos da una indicación de:
  - a) Que aparezca o no el elemento en el material bajo análisis, y:
  - b) Cuánta cantidad del elemento está presente.



**Figura 4.8. Cantidad de cromo en recubrimiento.**

#### **4.2.3. Análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Se prepararon muestras cilíndricas de aluminio 6061 de 0.5 cm de diámetro por 1 pulgada de longitud y se procesaron según MIL-C-5541 (ver pasos en Tabla 3.1 y Figura 4.9).

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de la Figura 4.10, muestran un comportamiento capacitivo debido a la alta conductividad del electrolito en los poros, por ello la capa porosa no es detectada. La zona de alta frecuencia representa la resistencia electrolítica en el interior de los poros, mientras que la zona de baja frecuencia representa las reacciones que ocurren en el fondo de los mismos.

El decrecimiento de los ciclos capacitivos es debido a la formación de zonas conductoras que indican la presencia de corrosión. De esta manera, los mejores comportamientos anticorrosivos lo muestran las películas de cromatos formadas en los tiempos de inmersión de 60 y 90 segundos y el blanco representa el caso extremo del comportamiento de no protección anticorrosiva. Es decir, se alcanza el mejor recubrimiento a los 60 segundos y ocurren procesos de lixiviación de cromo sobre las películas de cromatos formados a tiempos mayores de 60 segundos.



Figura 4.9. Muestras preparadas para ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

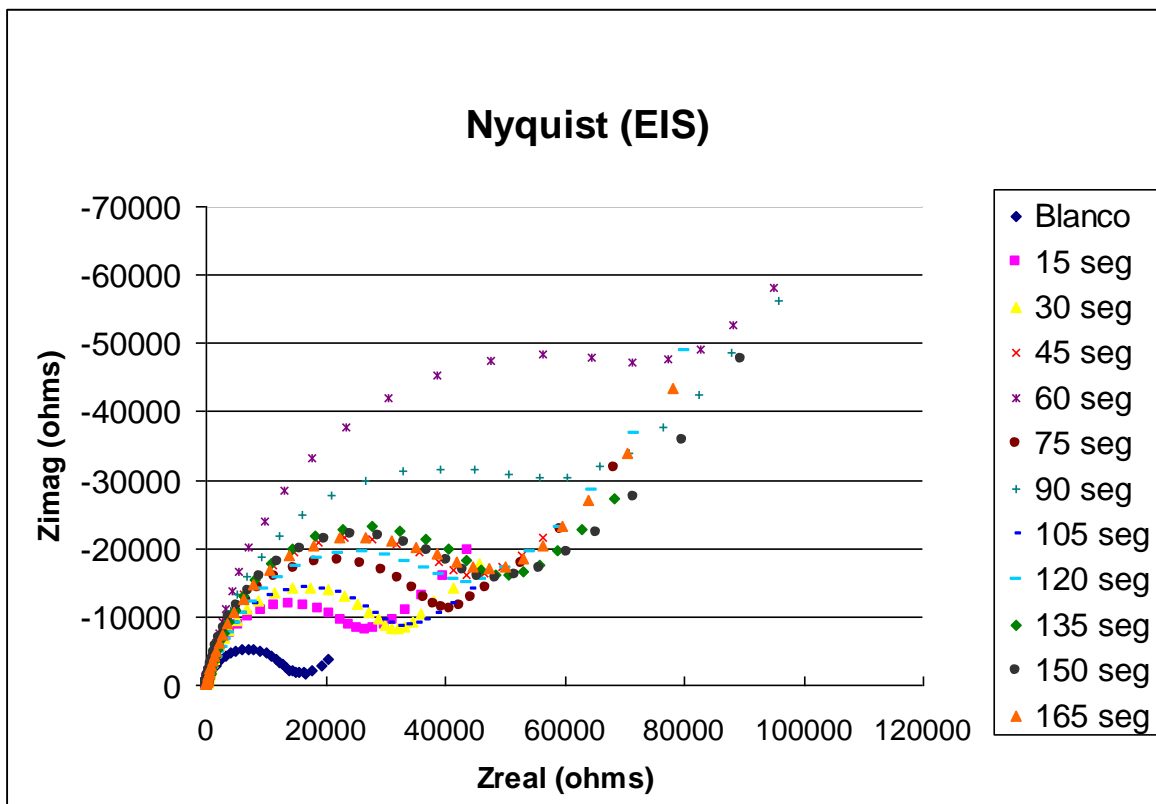


Figura 4.10. Resultados de impedancia electroquímica.

## Capítulo 5. Conclusiones

Fue posible definir el tiempo óptimo de inmersión para lograr la mejor película de cromatizado. De esta manera, se encontró que el lote con mejores características físicas y químicas requirió de un tiempo de inmersión de 75 segundos en la solución de cromatizado. Esto se comprobó sometiendo a las muestras que ya habían pasado la prueba en niebla salina por un mayor tiempo que el definido en la especificación hasta encontrar que las muestras no cumplieran los requerimientos estipulados en la MIL-C-5541.

La comprobación de la correlación entre los resultados de la cámara salina y los resultados del probador de corrosión que está casi terminado, continuará en desarrollo como parte de mi programa doctoral.

El peso del recubrimiento no influye del todo en la protección anticorrosiva, ya que como se observó en los análisis de microscopia electrónica de barrido, la película es porosa.

El tiempo de inmersión es crítico, como lo indica la composición de las películas de cromo donde se mantienen relaciones de 1:2 de contenido de cromo entre la película que falla y la que pasa la prueba. En tiempos muy largos, el proceso deja de ser adecuado para la operación de manufactura y además se originan problemas de redisolución de las películas depositadas en tiempos menores.

Se comprobó que el tiempo de inmersión que generó mayor peso de recubrimiento fue la muestra que se sometió a 120 segundos en la solución de cromatos, y aunque esta pasó la prueba en cámara de niebla salina, generó problemas de redisolución localizada en algunas zonas de la película. Es decir la película en general es menos uniforme y por ende susceptible a corrosión localizada.

Los resultados del análisis por impedancia nos revelan que entre 60 y 90 segundos de inmersión en la solución de cromatizado podemos obtener los recubrimientos de mayor calidad contra la corrosión, encontrando con esto, un método mucho más rápido que el convencional (MIL-C-5541 por ASTM B117) para obtener resultados de resistencia a la corrosión de recubrimientos por cromatizado.

## Referencias

- [1] S. M. Cohen, Corrosion 51 (1) (1995) 71.
  - [2] E. H. Hollingsworth, H. Y. Hunsicker, ASM Handbook, vol. 13, ASM International, Materials Park, OH, 1990, p. 583.
  - [3] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, Corrosion 1989, 45, 12.
  - [4] H. J. Gibb, P. S. J. Lees, P. F. Pinsky, B. C. Rooney, Am. J. Ind. Med. 38 (2) (2000) 115.
  - [5] ASTM B 117
  - [6] T . S. Dobrev, M. Monev, I. Krastev, R. Zlatev and Rashkov, An electrochemical method for determination of the corrosion protection properties of chromate films onto zinc, zinc alloy and cadmium electroplated coatings.
  - [7] Paatsch, W. Galvanotechnik 69, 3, 1978.
  - [8] Robert, L., Zeller, L. and Savinelli R. F., Corr. Sci, 26, 389, 1986.
  - [9] Kudzene, B. I. and Wikulchus, A., Trudi Acad. Sci. Lit. SSR, B, 175, 15, 1989.
  - [10] Kalantary, M. R., Plat. Surf. Finish, June, 80, 1994.
  - [11] DIN 50932.
  - [12] Dobrev, Ts, Monev, M., Krastev, I., Zlatev, R, Rashkov, St., BG Patent 61538, 1995.
  - [13] Dobrev, Ts, Monev, M., Krastev, I., Zlatev, R, Rashkov, St. and W. Richtering, Trans I. M. F., 74, 45, 1996; Galvanotechnik, 87, 3605, 1996.
  - [14] <http://www.hydrotrole.co.uk/news-and-information/x-ray-spectrography-of-metals.htm>.
- 
- American Society of Materials (ASM);Vol. 13, Corrosion.
  - Fontana Mars G.& Greene Norbert D.; Corrosion Engineering;.1978.
  - Roberge P.; Handbook of Corrosion; McGrawHill: 2000.
  - Smith F. Williams; Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 3ra. Edición; McGrawHill; 1998.
  - MIL-C-5541 Chemical Conversion Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys
  - MIL-C-81706 Chemical Conversion Materials For Coating Aluminum and Aluminum Alloys.
  - AMS-QQ-A-250/ 11 Aluminum Alloy 6061, Plate and Sheet.
  - ASTM B117 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

## **Producción Académica**

- Participación en publicación de extenso en el XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo, México. 27 Mayo – 1° Junio 2007: “Método galvanostático para determinar la capacidad de protección contra la corrosión de aluminio anodizado”. Ver Anexo I.
- Publicación de extenso en el I Coloquio de Posgrado del Instituto de Ingeniería de UABC. Mexicali, Baja California, México. Noviembre 2007: “Caracterización de recubrimientos de cromatizado de aleación de aluminio 6061-T6 de uso aeroespacial”. Ver Anexo II.
- Presentación de póster en el XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica en UABC. Ensenada, Baja California, México. 2 – 6 Junio 2008: “Caracterización de recubrimientos de cromatizado de aleación de aluminio 6061-T6 de uso aeroespacial”.

# **ANEXOS**