



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO  
TECNOLOGICO  
EN  
ELECTROQUIMICA.



---

**“SELLADO DE RECUBRIMIENTOS  
ANTICORROSIVOS CON SALES DE SAMARIO”**

PRESENTADO  
POR:

**ALBERTO BARRIOS VALENCIA**

PARA OBTENER EL GRADO  
DE:

**MAESTRÍA EN  
ELECTROQUIMICA**

## **Índice general.**

---

---

---

# Índice general.

---

	Página
<b>Índice general.....</b>	<b>i</b>
Índice de figuras.....	vii
Índice de tablas.....	xii
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I.- Generalidades.....</b>	<b>5</b>
<b>I. Generalidades.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1. Definición de corrosión.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2. Clasificación de la corrosión.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1. Clasificación de la corrosión según el mecanismo.....</b>	<b>6</b>
I.2.1.1. Corrosión electroquímica.....	6
I.2.1.2. Corrosión directa.....	7
<b>I.2.2. Clasificación de la corrosión según la morfología.....</b>	<b>8</b>
I.2.2.1. Corrosión uniforme.....	8
I.2.2.2. Corrosión en placas.....	9
I.2.2.3. Corrosión por picaduras.....	9
I.2.2.4. Corrosión intergranular.....	10
I.2.2.5. Corrosión galvánica.....	10
I.2.2.6. Corrosión en resquicio.....	11
I.2.2.7. Corrosión filiforme.....	12
<b>I.2.3. Clasificación de la corrosión asistida.....</b>	<b>12</b>
I.2.3.1. Corrosión-fricción.....	12
I.2.3.2. Corrosión bajo tensión.....	13
I.2.3.3. Fragilización por hidrógeno.....	13
I.2.3.4. Corrosión por fatiga.....	14

I.2.3.5.	Corrosión-erosión.....	14
I.2.3.6.	Corrosión-cavitación.....	15
I.2.4.	Clasificación de la corrosión según tipo de medio.....	16
I.2.4.1.	Corrosión atmosférica.....	16
I.2.4.2.	Corrosión marina.....	17
I.2.4.3.	Corrosión de materiales metálicos enterrados.....	17
I.2.4.4.	Corrosión microbiológica.....	18
I.2.4.5.	Corrosión por sales fundidas.....	19
I.3.	Termodinámica y cinética de la corrosión electroquímica.....	19
I.3.1.	Pilas de corrosión.....	19
I.3.2.	Aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica.....	20
I.3.3.	Cinética de la corrosión electroquímica.....	21
I.3.3.1.	Ley de Faraday.....	21
I.3.3.2.	Teoría del potencial mixto.....	22
I.4.	Métodos de protección y prevención de la corrosión.....	24
I.4.1.	Medidas que afectan al material: selección de materiales.....	24
I.4.2.	Medidas que afectan al medio: modificación del mismo.....	25
I.4.3.	Medidas que modifican la interfase.....	25
I.4.3.1.	Protección catódica.....	25
I.4.3.2.	Protección anódica.....	26
I.4.3.3.	Inhibidores de corrosión.....	27
I.4.4.	Formación de nuevas interfases.....	28
	 <b>Capítulo II.- Acabados superficiales.....</b>	 <b>29</b>
II.	<b>Acabados superficiales.....</b>	<b>30</b>
II.1.	Electrodepósitos.....	30
II.1.1.	Electrodepósitos de zinc.....	30
II.2.	Recubrimiento de conversión.....	33
II.2.1.	Fosfatizado.....	33
II.2.2.	cromatado.....	35

II.2.3. Anodizado de aluminio.....	37
II.3. Recubrimientos de sales de tierras raras.....	42
<b>Capítulo III.- Hipótesis y objetivos.....</b>	<b>49</b>
III. Hipótesis y objetivos.....	50
III.1. Hipótesis.....	50
III.2. Objetivo general.....	50
III.2.1. Objetivos particulares.....	50
<b>Capítulo IV.-Desarrollo experimental.....</b>	<b>51</b>
IV. Desarrollo Experimental.....	52
IV.1. Tratamiento superficial.....	53
IV.1.1. Limpieza .....	53
IV.1.2. Tratamiento mecánico.....	53
IV.2. Acabado superficial.....	54
IV.2.1. Fosfatizado de acero.....	54
IV.2.2. cromatado.....	54
IV.2.3. Anodizado.....	55
IV.2.4. Recubrimiento de samario.....	56
IV.2.5. Combinación de los acabados superficiales.....	56
IV.3. Caracterización.....	57
IV.3.1. Medición de espesor.....	57
IV.3.2. Caracterización morfológica.....	60
IV.3.3. Caracterización química.....	61
IV.3.4. Corrosión.....	61
IV.3.4.1. Corrosión acelerada.....	61
IV.3.4.2. Grado de picadura.....	63
IV.3.4.3. Velocidad de corrosión.....	64

<b>Capítulo V.-Resultados .....</b>	<b>67</b>
<b>v. Resultados.....</b>	<b>68</b>
V.1. Medición de espesor.....	68
V.2. Recubrimiento de fosfato de zinc.....	69
V.2.1. Caracterización morfológica.....	69
V.2.2. Caracterización química.....	74
V.2.3. Corrosión.....	79
V.2.3.1. Corrosión acelerada.....	79
V.2.3.2. Velocidad de corrosión.....	82
V.3. Recubrimiento de cromato iridiscente.....	84
V.3.1. Caracterización morfológica.....	84
V.3.2. Caracterización química.....	89
V.3.3. Corrosión.....	91
V.3.3.1. Corrosión acelerada.....	91
V.3.3.2. Velocidad de corrosión.....	94
V.4. Recubrimiento de anodizado de aluminio.....	96
V.4.1. Caracterización morfológica.....	96
V.4.2. Caracterización química.....	98
V.4.3. Corrosión.....	100
V.4.3.1. Corrosión acelerada.....	100
V.4.3.2. Evaluación del grado de picado.....	104
V.4.3.3. Velocidad de corrosión.....	106
 <b>Conclusiones.....</b>	 <b>109</b>
 <b>Bibliografía.....</b>	 <b>113</b>

<b>Anexos.....</b>	<b>I</b>
<b>Anexo I.- Estudio de las condiciones para la formación de un recubrimiento por inmersión en una solución acuosa de sales de samario III.....</b>	<b>II</b>
<b>Anexo IA.- Estudio de la inmersión del acero al carbón AISI-1018 en una solución de cloruro de samario.....</b>	<b>II</b>
<b>Anexo IB.- Estudio de la inmersión del acero al carbón AISI-1018 en una solución de sulfato de samario.....</b>	<b>II</b>
<b>Anexo IC.- Estudio de la inmersión de acero al carbón 1018 en una solución de sulfato de sodio.....</b>	<b>X</b>
<b>Anexo ID.-. Estudio de la inmersión del zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón AISI-1018 en una solución de sulfato de samario.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Anexo IE.-. Estudio de la inmersión del zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón AISI-1018 en una solución de sulfato de sodio.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>Anexo IF.-. Estudio de la inmersión aluminio en una solución de sulfato de samario.....</b>	<b>XIX</b>
<b>Anexo II.- Control analítico de las soluciones utilizadas.....</b>	<b>XXI</b>
<b>Anexo IIA.- Solución de fosfato de zinc.....</b>	<b>XXI</b>
<b>Anexo IIB.- Solución de zinc ácido.....</b>	<b>XXII</b>
<b>Anexo IIC.- Solución de anodizado.....</b>	<b>XXIII</b>

## Índice de Figuras.

	Página
<b>Figura 1</b> Mecanismo de la corrosión Electroquímica.....	7
<b>Figura 2</b> Mecanismo de la corrosión directa.....	8
<b>Figura 3</b> Tanque almacenador de aceite crudo mostrando penetración uniforme del exterior e interior después de 2 años de servicio.....	8
<b>Figura 4</b> Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido mostrando el ataque selectivo sobre la ferrita en un acero.....	9
<b>Figura 5</b> Corrosión por picadura de un acero inoxidable 18-8 por una solución ácida de cloruro.....	10
<b>Figura 6</b> Ataque intergranular profundo tras el ensayo Huey en un material sensibilizado.....	10
<b>Figura 7</b> Corrosión galvánica de una unión de acero al carbón soldada a una tubería de acero inoxidable.....	11
<b>Figura 8</b> Corrosión en resquicio en una unión de un tubo largo de acero inoxidable.....	12
<b>Figura 9</b> Corrosión filiforme de aluminio con un recubrimiento de policloruro de vinilo.....	12
<b>Figura 10</b> Picadura originada en una aleación Al-Cu 4%, como consecuencia de un proceso de corrosión por fricción.....	13
<b>Figura 11</b> Agrietamiento por corrosión bajo tensión en acero al carbono con rotura intergranular.....	13
<b>Figura 12</b> Grieta originada por fragilización de hidrógeno de tipo transgranular.....	14
<b>Figura 13</b> Morfología tipo arena de playa característica de roturas por fatiga.....	14
<b>Figura 14</b> Corrosión-erosión en un codo de una línea de vapor condensado, y en un impulsor de una bomba.....	15
<b>Figura 15</b> Ataque por corrosión-cavitación observado en una bomba de acero inoxidable austenítico.....	15
<b>Figura 16</b> Estación de monitoreo de la corrosión atmosférica de paneles metálicos en una atmósfera rural.....	17
<b>Figura 17</b> Corrosión marina en una plataforma petrolera situada en el golfo de México.....	17
<b>Figura 18</b> Corrosión localizada de cupro-níquel debajo de una colonia de pseudomonas.....	18
<b>Figura 19</b> Esquema representando el ataque por corrosión en sales fundidas de una superaleación base níquel.....	19
<b>Figura 20</b> Esquema de la tendencia termodinámica a la disolución de un metal en función del valor del potencial.....	21
<b>Figura 21</b> Diagrama de Evans esquemático para un metal activo corroyéndose en un medio ácido.....	23
<b>Figura 22</b> Curvas de polarización de los procesos individuales de la pila de corrosión. 1) Concentración normal de oxígeno. 2) Medio parcialmente desaireado.....	25
<b>Figura 23</b> Protección de una tubería enterrada con un ánodo de magnesio.....	26
<b>Figura 24</b> Protección catódica de una estructura enterrada por medio de una corriente impresa.....	26

<b>Figura 25</b>	Curva esquemática de polarización de un material pasivable con las zonas características de la protección anódica.....	27
<b>Figura 26</b>	Efecto de los inhibidores sobre la velocidad de corrosión. Inhibición de: a) reacción catódica, b) reacción anódica, ambas reacciones, d) por formación de una capa protectora.....	27
<b>Figura 27</b>	Ejemplos de recubrimientos protectores contra la corrosión: a) recubrimiento orgánico aplicado sobre un barco, b) recubrimiento metálicos aplicados sobre piezas metálicas y de plástico con fines decorativos, c) aplicación de recubrimientos inorgánicos sobre tuberías. ....	28
<b>Figura 28</b>	Mecanismo de reacción del fosfatizado de acero.....	34
<b>Figura 29</b>	Mecanismo de formación de la película de cromatado sobre una superficie metálica.....	36
<b>Figura 30</b>	Esquema del mecanismo de reacción del aluminio anodizado.....	38
<b>Figura 31</b>	Modelos representativos de la estructura del óxido de aluminio: a) Modelo de columna hexagonal, b) Modelo coloidal.....	41
<b>Figura 32</b>	Mecanismo de sellado del aluminio anodizado.....	42
<b>Figura 33</b>	Mecanismo de formación del óxido de cerio hidratado de una solución acuosa que contiene una sal de cerio.....	43
<b>Figura 34</b>	Gráfica de polarización anódica de magnesio a diferentes tiempos de tratamiento en una solución de cerio.....	44
<b>Figura 35</b>	Gráfica de polarización anódica de magnesio con tratamientos en diferentes soluciones de lantánidos.....	44
<b>Figura 36</b>	Gráfica de polarización anódica de magnesio con tratamientos en diferentes soluciones de lantánidos.....	44
<b>Figura 37</b>	Potencial a circuito abierto como función del tiempo del magnesio tratado en diferentes soluciones de lantánidos.....	44
<b>Figura 38</b>	Curvas de polarización de un electrodo de zinc sin ningún tratamiento y zinc con tratamiento por inmersión en nitrato de cerio, a diferentes concentraciones.....	45
<b>Figura 39</b>	Curvas de polarización de un electrodo de zinc sin tratamiento y zinc tratado por inmersión en una solución de nitrato de cerio 1 mM. A diferentes tiempos de inmersión en una solución de cloruro de sodio 0.5 M.....	45
<b>Figura 40</b>	Curvas de polarización de un acero inoxidable AISI 430 SS, a diferentes concentraciones de nitrato de samario como inhibidor a) 250 ppm b) 500 ppm c) 1000 ppm; y d) a una concentración de 1000 ppm de nitrato de lantano aireado y desaireado.....	47
<b>Figura 41</b>	Curvas de polarización de acero inoxidable AISI 430 SS con inhibidor de cloruro de samario, a) 500 ppm b) 1000 ppm.....	47
<b>Figura 42</b>	Gráficas de porcentaje de protección contra concentración de sales de lantánidos.....	47

<b>Figura 43</b>	Aspecto superficial de muestras de acero al carbón 1018 con un acabado superficial de esmalte alcídico: a) sin ningún tratamiento; b) con un tratamiento de fosfato de zinc; c) con un tratamiento de sulfato de samario; d) con un tratamiento de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario.....	48
<b>Figura 44</b>	Diagrama experimental del estudio del sellado de los recubrimientos anticorrosivos con sulfato de samario.....	52
<b>Figura 45</b>	Método de fluorescencia de rayos X para la medición de espesor.....	58
<b>Figura 46</b>	Equipo de corriente de Eddy para la medición de espesor.....	59
<b>Figura 47</b>	Microscopio electrónico e barrido JEOL modelo JSM-5400 LB.....	60
<b>Figura 48</b>	Equipo de cámara salina para llevar a cabo pruebas de corrosión acelerada. Disposición de las piezas en los racks, sometidas a cámara de niebla salina.....	63
<b>Figura 49</b>	Evaluación de picaduras de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM G-46.....	64
<b>Figura 50</b>	Celda PAR EG&G K0235, utilizada en mediciones de polarización.....	65
<b>Figura 51</b>	Método gráfico de la extrapolación de Tafel.....	65
<b>Figura 52</b>	Aspecto de acero sin ningún acabado superficial. a) Sin aumentos, b) Ampliación a 1000 aumentos.....	70
<b>Figura 53</b>	Aspecto de acero con acabado superficial por inmersión en solución de sulfato de samario. a) Sin aumentos, b) Ampliación a 350 aumentos.....	70
<b>Figura 54</b>	Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en solución de fosfato de zinc. a) Sin aumentos, b) Ampliación a 350 aumentos.....	71
<b>Figura 55</b>	Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en una solución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	72
<b>Figura 56</b>	Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de fosfato de zinc; 2) solución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	73
<b>Figura 57</b>	Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de sulfato de samario; 2) solución de fosfato de zinc. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	74
<b>Figura 58</b>	Microanálisis de la superficie de acero sin ningún acabado superficial.....	74
<b>Figura 59</b>	Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en sulfato de samario.....	75
<b>Figura 60</b>	Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en fosfato de zinc.....	76
<b>Figura 61</b>	Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario.....	76
<b>Figura 62</b>	Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de fosfato de zinc; 2) solución de sulfato de samario.....	77
<b>Figura 63</b>	Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de sulfato de samario; 2) solución de fosfato de zinc.....	78

<b>Figura 64</b>	Familia de curvas de Tafel, rama catódica de las diferentes combinaciones de acabados superficiales de fosfato de zinc y sulfato de samario sobre acero.....	83
<b>Figura 65</b>	Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	84
<b>Figura 66</b>	Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una solución de cromato iridiscente. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	85
<b>Figura 67</b>	Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una solución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	86
<b>Figura 68</b>	Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de cromato iridiscente; 2) solución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	86
<b>Figura 69</b>	Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de sulfato de samario; 2) solución de cromato iridiscente. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	87
<b>Figura70</b>	Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una solución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.....	88
<b>Figura 71</b>	Microanálisis de la superficie de acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en una solución de cromato iridiscente.....	89
<b>Figura 72</b>	Microanálisis de la superficie de acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en una solución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario.....	90
<b>Figura 73</b>	Microanálisis de la superficie de acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) solución de cromato iridiscente; 2) solución de sulfato de samario.....	90
<b>Figura 74</b>	Familia de curvas de Tafel, rama catódica de las diferentes combinaciones de acabados superficiales de cromato iridiscente y sulfato de samario sobre acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente.....	95
<b>Figura 75</b>	Aspecto de la superficie de aluminio sin ningún acabado superficial. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.....	96
<b>Figura 76</b>	Aspecto de la superficie de aluminio anodizado. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.....	97
<b>Figura 77</b>	Aspecto de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.....	97

<b>Figura 78</b>	Aspecto de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en una solución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.....	98
<b>Figura 79</b>	Microanálisis de la superficie de aluminio anodizado.....	99
<b>Figura 80</b>	Microanálisis de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada.....	99
<b>Figura 81</b>	Microanálisis de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en una solución de sulfato de samario.....	100
<b>Figura 82</b>	Familia de curvas de Tafel, rama catódica de las diferentes combinaciones de acabados superficiales de aluminio.....	106
<b>Figura I</b>	Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en una solución de sulfato de samario.....	IX
<b>Figura II</b>	Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en solución de sulfato de sodio.....	XIII
<b>Figura III</b>	Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en solución de sulfato de samario.....	XVII
<b>Figura IV</b>	Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en solución de sulfato de sodio.....	XVIII
<b>Figura V</b>	Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de aluminio con tratamiento por inmersión en solución de sulfato de samario.....	XX

## Índice de Tablas.

	Página
<b>Tabla 1</b> Clasificación de los procesos de corrosión.....	6
<b>Tabla 2</b> Clasificación de la corrosividad de las atmósferas.....	16
<b>Tabla 3</b> Clasificación de la corrosividad de los suelos.....	18
<b>Tabla 4</b> Algunas causas responsables de la formación de pilas de corrosión.....	20
<b>Tabla 5</b> Combinación de material-medio agresivo que obtienen los mejores resultados de protección contra la corrosión.....	24
<b>Tabla 6</b> Recubrimientos más utilizados para proteger en contra de la corrosión.....	28
<b>Tabla 7</b> Parámetros de operación de una solución de zinc ácido de cloruro de potasio.....	31
<b>Tabla 8</b> Parámetros de operación de una solución de fosfato de zinc.....	35
<b>Tabla 9</b> Parámetros de operación del proceso de anodizado en ácido sulfúrico del aluminio.....	40
<b>Tabla 10</b> Composición química del acero al carbón SAE-AISI 1018.....	53
<b>Tabla 11</b> Parámetros experimentales de la limpieza de la superficie de acero al carbón 1018.....	53
<b>Tabla 12</b> Parámetros experimentales de la limpieza de la superficie de aluminio.....	53
<b>Tabla 13</b> Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento superficial del fosfatizado de acero al carbón 1018.....	54
<b>Tabla 14</b> Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento del cromatado de acero al carbón 1018, recubierto con zinc.....	55
<b>Tabla 15</b> Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento superficial del aluminio anodizado.....	55
<b>Tabla 16</b> Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento superficial del recubrimiento de samario.....	56
<b>Tabla 17</b> Métodos y normas utilizadas para la medición de espesor de los recubrimientos empleados.....	58
<b>Tabla 18</b> Métodos y normas utilizadas para la medición de peso por unidad de área de los recubrimientos empleados.....	59
<b>Tabla 19</b> Área superficial requerida, de acuerdo al peso por unidad de área del recubrimiento esperado.....	60
<b>Tabla 20</b> Energías de rayos X en keV, para las series K, L, M de los elementos utilizados en los recubrimientos y acabados superficiales.....	61
<b>Tabla 21</b> Tipos de pruebas de corrosión acelerada.....	62
<b>Tabla 22</b> Tipo de prueba de corrosión acelerada empleada de acuerdo al sustrato y recubrimiento.....	62
<b>Tabla 23</b> Condiciones de operación de las pruebas de corrosión acelerada.....	62
<b>Tabla 24</b> .....	63
<b>Tabla 25</b> Constantes a utilizar en la obtención de la velocidad de corrosión mediante la ley de Faraday.....	64
<b>Tabla 26</b> Espesor promedio ( $\varphi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de los diferentes recubrimientos utilizados.....	68

<b>Tabla 27</b>	Peso por unidad de área promedio ( $\phi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de los diferentes recubrimientos utilizados.....	69
<b>Tabla 28</b>	Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión de recubrimiento en diferentes combinaciones de fosfato de zinc y sulfato de samario durante la exposición a un período de 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina neutra.....	80
<b>Tabla 29</b>	Aspecto superficial final durante la exposición a 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina de las diferentes combinaciones de fosfato de zinc y sulfato de samario.....	81
<b>Tabla 30</b>	Parámetros obtenidos del método de extrapolación de Tafel de las combinaciones del recubrimiento de fosfato de zinc y samario.....	84
<b>Tabla 31</b>	Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión de las diferentes combinaciones de cromato iridiscente y sulfato de samario durante la exposición a un período de 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina neutra.....	92
<b>Tabla 32</b>	Aspecto superficial final durante la exposición a 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina de las diferentes combinaciones del recubrimiento de cromato iridiscente y sulfato de samario.....	93
<b>Tabla 33</b>	Parámetros obtenidos del método de extrapolación de Tafel de las combinaciones del recubrimiento de cromato iridiscente.....	96
<b>Tabla 34</b>	Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión en diferentes combinaciones de aluminio durante la exposición a un período de 816 horas al ciclo de cámara de niebla salina neutra.....	101
<b>Tabla 35</b>	Aspecto superficial final durante la exposición a 816 horas, al ciclo de cámara de niebla salina neutra de las diferentes combinaciones de aluminio.....	102
<b>Tabla 36</b>	Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión en diferentes combinaciones de aluminio durante la exposición a un período de 96 horas al ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético.....	103
<b>Tabla 37</b>	Aspecto superficial final durante la exposición a 96 horas, al ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético de las diferentes combinaciones de aluminio.....	104
<b>Tabla 38</b>	Evaluación del grado de picado de las combinaciones de aluminio, al salir del ciclo de cámara de niebla salina neutra.....	105
<b>Tabla 39</b>	Evaluación del grado de picado de las combinaciones de aluminio, al salir del ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético.....	105
<b>Tabla 40</b>	Parámetros obtenidos del método de extrapolación de Tafel de las combinaciones del recubrimiento de aluminio anodizado.....	107
<b>Tabla I</b>	Aspecto de la superficie de acero al carbón 1018, debida a la inmersión en una solución de cloruro de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	III
<b>Tabla II</b>	Aspecto de la superficie de acero al carbón 1018, debida a la inmersión en una solución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	IV

<b>Tabla III</b>	Caracterización morfológica del acero al carbón AISI 1018, inmerso en una solución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	VI
<b>Tabla IV</b>	Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en acero al carbón 1018 inmerso en una solución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	X
<b>Tabla V</b>	Aspecto de la superficie de acero al carbón 1018, debida a la inmersión en una solución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	XI
<b>Tabla VI</b>	Caracterización morfológica del acero al carbón AISI 1018, inmerso en una solución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión .....	XII
<b>Tabla VII</b>	Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en acero al carbón 1018 inmerso en una solución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	XIV
<b>Tabla VIII</b>	Aspecto de la superficie de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018, debido a la inmersión en una solución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	XV
<b>Tabla IX</b>	Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 inmerso en una solución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	XVI
<b>Tabla X</b>	Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en zinc depositado electrolíticamente sobre acero, inmerso en una solución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	XIX
<b>Tabla XI</b>	Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en aluminio inmerso en una solución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.....	XXI
<b>Tabla XII</b>	Parámetros a evaluar para el control de la solución de fosfato de zinc.....	XXI
<b>Tabla XIII</b>	Parámetros a evaluar para el control de la solución de zinc ácido.....	XXII
<b>Tabla XIV</b>	Parámetros a evaluar para el control de las soluciones de anodizado.....	XXIII

## **Introducción.**

---

---

---

## Introducción.

---

Desde hace mucho tiempo, la humanidad se dio cuenta del problema generado por la degradación de los materiales expuestos al medio ambiente. Hoy en día, al haber una mayor industrialización y uso de materiales, esta problemática va en aumento. Además al haber condiciones más severas que provocan diferentes tipos de fallas, surge la necesidad de proteger contra la corrosión, o por lo menos disminuir la velocidad con la que se lleva a cabo, a los diferentes materiales metálicos. Sin embargo, la tarea no es sencilla, ya que se debe de tener conocimiento de los mecanismos, formas y características de los distintos aspectos de la corrosión.

Como ejemplo de la magnitud de esta problemática, se tienen datos que indican que entre el 10 y 20% de la producción mundial de metal, se pierde completamente a causa de la corrosión<sup>[1]</sup>. Países industrializados han realizado estudios, los cuales demuestran que las pérdidas originadas por la corrosión en su industria son de alrededor del 3.5% del producto interno bruto por año. Además, los estudios revelan que si se aprovecharan los conocimientos que se tienen en la actualidad acerca del fenómeno de la corrosión, se podría ahorrar entre un 20-25% de estos costos<sup>[1, 2, 3, 4]</sup>. Cabe señalar que en estos estudios no están incluidos los costos indirectos generados por la corrosión como pueden ser pérdidas: por interrupción de la producción; de rendimiento; por sobredimensionado de las estructuras y por accidentes derivados de la corrosión que son difíciles de evaluar<sup>[2]</sup>.

La tecnología para la protección contra la corrosión cuenta con varios métodos, entre los cuales podemos mencionar a los recubrimientos de conversión, que son importantes ya que proveen una mayor resistencia a la corrosión y una gran adherencia al sustrato de recubrimientos orgánicos, ampliamente difundidos en la industria. Sin embargo estos recubrimientos de conversión son porosos por lo que es necesario sellar estas porosidades, con el objetivo de incrementar su resistencia a la corrosión.

Durante varios años se ha estudiado el empleo de sales de tierras raras (Ce, Pr, Nd, Y, La, Sm) como inhibidores de la corrosión de diferentes sustratos como Cu, Al, Zn, Mg y acero inoxidable<sup>[5, 6, 7, 8, 9]</sup>. Además se ha estudiado ampliamente el sellado de aluminio anodizado principalmente con sales de cerio<sup>[10, 11]</sup>.

El Cideteq S. C. , no se ha quedado atrás en estos estudios, por lo que comenzó una línea de investigación de sales de samario III como inhibidores de la corrosión, la cual ha dado frutos ya que se han encontrado resultados satisfactorios con respecto a la

inhibición de la corrosión en acero inoxidable<sup>[12, 13, 14, 15]</sup>; en acero al carbón y cobre protegidos con recubrimientos orgánicos<sup>[16]</sup>. En dicho estudio, se mostró que además del efecto inhibidor de la corrosión, se verifica también un aumento en la adherencia de los recubrimientos orgánicos al sustrato.

Teniendo los antecedentes antes mencionados, en el presente trabajo se pretende estudiar el sellado de los recubrimientos de conversión de fosfato de zinc, cromatado, y anodizado con sales de samario III.

En el presente trabajo se describirá primeramente la teoría fundamental de los procesos de corrosión que incluye: la definición de la corrosión, la clasificación de los diferentes tipos de corrosión, los aspectos termodinámicos y cinéticos de la corrosión electroquímica y finalmente, algunos aspectos de los métodos existentes y más difundidos de protección y prevención de la corrosión.

Después de la teoría fundamental, se presentará una descripción detallada de los recubrimientos de conversión con el objeto de adquirir las bases necesarias para la explicación de los resultados experimentales. En este apartado, se ampliará un poco más en el recubrimiento obtenido con base en sales de samario como sellador de los recubrimientos de conversión que, como se mencionará más adelante, es el objetivo principal de este trabajo.

Una vez presentados la hipótesis y los objetivos, se continuará con la descripción del desarrollo experimental que se eligió para el cumplimiento de los objetivos.

Finalmente, se caracterizarán los recubrimientos de conversión sellados así como una serie de combinaciones que servirán como muestras control. La caracterización consistirá en un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), seguido de un análisis químico mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), y finalmente estudios de resistencia a la corrosión mediante pruebas de corrosión acelerada, y voltametrías lineales con la consiguiente extrapolación de Tafel para obtener la velocidad de corrosión de las diferentes combinaciones, y observar si efectivamente el recubrimiento de conversión se sella por el sulfato de samario y realmente aumenta su resistencia a la corrosión.

El presente trabajo contendrá también una serie de anexos en los cuales se plasmarán la metodología seguida para la obtención de las condiciones más favorables de concentración de sulfato de samario, así como el tiempo de inmersión para la obtención del recubrimiento de samario en los diferentes sustratos bajo estudio. Dicha metodología incluye la caracterización morfológica, mediante microscopía electrónica

de barrido (SEM), caracterización química mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), y finalmente la realización de voltametrías lineales para la obtención de la velocidad de corrosión mediante el método de extrapolación de Tafel.

Otro punto que tratarán los anexos será el análisis químico realizado para mantener dentro de un intervalo óptimo los baños de las disoluciones empleadas para la elaboración de los recubrimientos de conversión, así como el electrodepósito de zinc, para mantener recubrimientos más homogéneos y reproducibles.

## **Capítulo II.- Acabados superficiales.**

---

---

---

### II. Acabados superficiales.

#### II.1. Electrodepósitos.

Son depósitos metálicos sobre un cátodo, que es el material que se requiere proteger, obtenidos mediante el paso de una corriente eléctrica en una celda electrolítica. Hay infinidad de electrodepósitos entre los cuales podemos mencionar: zinc, cobre, cadmio, cromo, etc<sup>[31]</sup>.

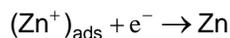
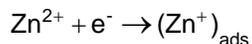
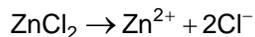
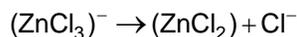
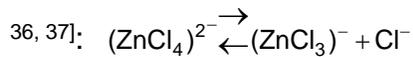
##### II.1.1. Electrodepósito de zinc.

El zinc ofrece protección contra la corrosión por ser anódico con respecto al hierro y acero. El zinc es depositado comercialmente por diferentes sistemas entre los cuales podemos mencionar: baños con cianuros, alcalinos no cianurados, ácido con cloruros.

El desarrollo de los baños de depósito de zinc ácido basado en cloruro de zinc ha alterado la tecnología desde los 70's, constituyendo en la actualidad casi el 50% de todos los baños de zinc en la mayoría de las naciones, y creciendo rápidamente este porcentaje. En la tecnología de depósito de zinc ácido existen tres tipos de baños basados en cloruro de amonio, cloruro de potasio y mezcla de ambos<sup>[19, 31, 32, 33, 34, 35]</sup>.

##### Mecanismo de reacción.

La química de los baños de zinc ácido de cloruro es a partir de la formación del complejo  $(ZnCl_4)^{2-}$ , por lo que el proceso de electrodeposición se resume como sigue<sup>[35]</sup>,



##### Ventajas.

Los baños de cloruro ácido tienen un número de ventajas sobre los otros sistemas<sup>[31, 32, 38, 39]</sup>:

- Tienen la habilidad de ser niveladores, combinados con la adición de abrillantadores, producen los depósitos de zinc más brillantes disponibles.
- Pueden depositarse fácilmente en hierro fundido, hierro maleable y partes carbonitrificadas, las cuales son difíciles de recubrir en baños alcalinos.
- Produce ahorros de energía al tener una alta conductividad.

- Las eficiencias de la corriente son del 95 al 98%, especialmente a densidades de corriente alta.
- Fragilización por hidrógeno mínima.
- Procedimientos de tratamiento mínimo, consistente únicamente en la neutralización a pH 8.5-9.0 y precipitación de zinc metálico.

### Desventajas.

Las desventajas de los baños de cloruro ácido son<sup>[31, 32, 38, 39]</sup>:

- El electrolito del cloruro ácido es corrosivo
- La preparación de la superficie de las partes a depositar pueden causar problemas, por la inadecuada limpieza o decapado.
- Necesidad de filtración continua para remover hierro de la disolución.
- Pérdida de ductibilidad de los depósitos gruesos.

### Parámetros de operación de los baños de zinc de cloruro ácido.

De los tres tipos de sistemas de depósito de cloruro de zinc ácido, se emplea el baño de cloruro de potasio debido a que no se utiliza amonio, ya que está regulada la descarga en aguas residuales. En la tabla 7 se muestran los valores de los diferentes parámetros de operación utilizados en la formación del recubrimiento de zinc

Tabla 7.- Parámetros de operación de una disolución de zinc ácido de cloruro de potasio <sup>[19, 31, 32]</sup> .			
Parámetro	Óptimo		Rango
Zn	39.5	g/L	30-49 g/L
ZnCl <sub>2</sub>	82.5	g/L	60-105 g/L
KCl	215	g/L	185-245 g/L
Cl <sup>-</sup>	145	g/L	85-105 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	26	g/L	22.5-30 g/L
pH	5		4.8-5.3
T °C	24	°C	21-35 °C
j <sub>ánódica</sub>	1.2	A/dm <sup>2</sup>	0.1-2.5 A/dm <sup>2</sup>
j <sub>catódica</sub>	3	A/dm <sup>2</sup>	0.1-4 A/dm <sup>2</sup>
E	4	V	1-9 V

- *Zinc metálico.*

El contenido de zinc en el baño es proporcionado por la disolución del ánodo, como el área del ánodo decrece, el voltaje puede incrementar para mantener la corriente requerida para el espesor del depósito deseado. Si el voltaje aumenta, se forma oxígeno el cuál causa la oxidación de los componentes orgánicos del baño, lo que

genera subproductos. Por el contrario si la cantidad de zinc es alta, se puede operar a densidades de corriente altas sin quemar la pieza, pero causa un incremento en los costos de operación por el incremento de la cantidad de zinc en los tratamientos de aguas residuales.

- *Cloruro.*

El mantenimiento de la concentración de cloruro es muy importante, ya que contribuye principalmente en la conductividad del baño. Si el contenido de cloruro es bajo, la conductividad del baño disminuye, causando depósitos sin brillo a densidades de corriente bajas. Además, se reduce el recubrimiento a densidades de corriente bajas, se reduce la disolución del ánodo y se reduce la velocidad del depósito. Si el contenido de cloruro aumenta, se incrementa la velocidad de disolución de zinc y causa que algunos sistemas de abrillantadores se descompongan.

- *Ácido bórico.*

Auxilia al control del quemado a densidades de corriente alta y amortigua la disolución contra cambios bruscos de pH.

- *pH.*

El pH es controlado por la adición de ácido clorhídrico para disminuirlo y potasa diluida para aumentarlo. El pH tiene una tendencia natural a aumentar durante la operación. Si el pH es alto, causa la precipitación de los abrillantadores; causa rugosidad de los depósitos, causa una caída en el contenido del zinc metálico. Por el contrario si el pH es bajo, causa depósitos blancos irregulares, picaduras y baja velocidad de depósito.

- *Temperatura.*

Temperaturas altas causan bajo brillo, además de que pueden causar el punto de ebullición de los abrillantadores, en cambio temperaturas bajas pueden causar la cristalización de los baños y causar que los aditivos orgánicos se separen de la disolución, produciendo rugosidad.

- *Hierro.*

Es el principal contaminante de estos baños y aparece como una mancha oscura a alta densidad de corriente, y puede ser removido por la oxidación de hierro ferroso soluble a hidróxido férrico insoluble.

- *Otros.*

Los ánodos deben de ser de zinc de alta pureza 99.99%. Se debe de mantener una continua filtración con un tamaño de poro del filtro de 20µm. La relación ánodo cátodo

es 1:1. Se recomienda agitación para auxiliar el movimiento de la disolución y la oxidación de hierro ferroso soluble a hierro férrico<sup>[32, 38, 39]</sup>.

## **II.2. Recubrimientos de conversión.**

Son recubrimientos que se forman por tratamiento químico o electroquímico, en los cuales el sustrato se convierte en un compuesto estable a la corrosión. Entre los recubrimientos de conversión podemos mencionar cromatado, óxidos, fosfatizado, anodizado<sup>[19]</sup>.

### **II.2.1. Fosfatizado.**

El fosfatizado de hierro, acero, acero galvanizado, zinc y algunos tipos de aluminio, representa un tratamiento esencial en algunas áreas de acabados superficiales. Utilizado para promover la adherencia de recubrimientos orgánicos a los sustratos metálicos y para retardar la velocidad de la corrosión, también permite la adición de lubricante para asistir el formado en frío y mejorar las propiedades de antifricción<sup>[19, 31, 40, 41, 42, 43]</sup>.

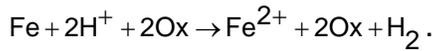
Hay tres tipos de recubrimientos de fosfato utilizados generalmente: zinc, hierro, y manganeso; y un cuarto de plomo recientemente introducido<sup>[19, 31]</sup>.

El fosfato de zinc es un recubrimiento de conversión cristalino que es utilizado en un sustrato metálico mediante la reacción química entre los iones metálicos que han sido disueltos en ácidos minerales y diluidos con agua para formar el proceso de disolución. Contrario a las operaciones tradicionales de electrodeposición donde la corriente eléctrica fuerza la formación de recubrimientos, el proceso de fosfato de zinc, se basa en la reacción de decapado que ocurre en el sustrato metálico, cuando la disolución del proceso entra en contacto con el metal<sup>[40, 41]</sup>. A continuación se muestra el mecanismo de reacción del recubrimiento de fosfato de zinc sobre acero.

#### **Mecanismo de reacción.**

##### *Reacción de decapado.*

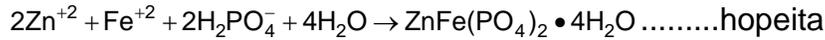
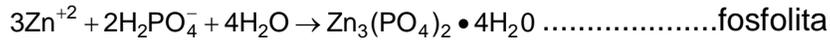
La primera reacción que ocurre cuando la disolución de fosfato de zinc entra en contacto con la superficie metálica es la reacción de decapado, la cual puede disolver algo del metal de la superficie. Los ácidos minerales utilizados normalmente para disolver el metal son ácido nítrico y fosfórico. La reacción de decapado es esencial para la formación del recubrimiento, ya que esta auxilia en la limpieza química de la superficie y también afecta la adherencia del recubrimiento a la base metálica. Durante la reacción el ácido libre de la disolución cubre a la superficie metálica y se consume debido a la disolución del metal.



Ox=Acelerador.

*Reacción de recubrimiento.*

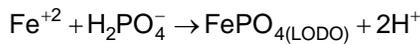
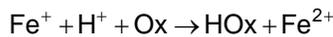
Debido al consumo de ácido libre en la interfase metal disolución, el pH aumenta y los cationes metálicos no pueden solubilizarse, entonces reaccionan con el fosfato y se depositan en la superficie metálica como fosfato de zinc cristalino (ver Figura 28).



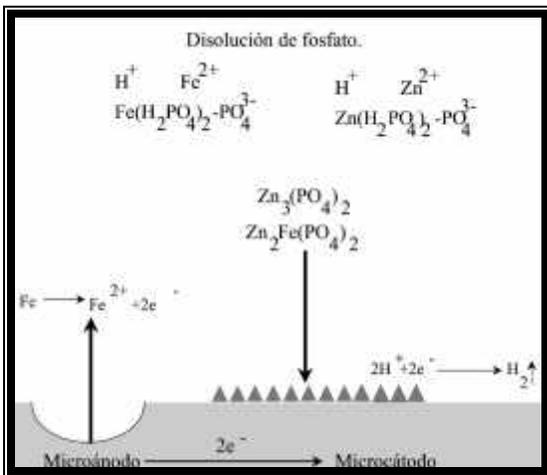
Hay varios aceleradores que son adicionados con el propósito de aumentar la velocidad de recubrimiento, oxidar a hierro ferroso, para reducir el tamaño del cristal, eliminación de hidrógeno y control de la formación de lodos. Entre los materiales utilizados se puede mencionar nitrito/nitrato, clorato, bromato, peróxido y compuestos orgánicos.

*Reacción de lodos.*

El metal disuelto en la reacción de decapado es oxidado usando los aceleradores y precipitan como lodos.



Es importante mantener libre de lodos a la disolución de fosfato<sup>[44, 45]</sup>.



**Figura 28.-** Mecanismo de reacción del fosfatado de acero<sup>[40]</sup>.

**Parámetros de operación del recubrimiento de fosfato.**

De los parámetros de operación a controlar, los siguientes son los más importantes:

- *Tiempo de proceso.*

Para obtener la masa por unidad de área requerida por el metal a recubrir.

- *Temperatura.*

Se debe de mantener una temperatura óptima para controlar la formación y tamaño de los cristales.

- *Concentración.*

Es importante evaluar las siguientes concentraciones en el baño para evitar la pérdida de eficiencia: acidez libre, acidez total, hierro y acelerador.

En la tabla 8 se muestran los valores de los diferentes parámetros utilizados para la formación del recubrimiento de fosfato de zinc.

<b>Tabla 8.-</b> Parámetros de operación de una disolución de fosfato de zinc <sup>[19, 31]</sup> .			
<b>Parámetro</b>	<b>Óptimo</b>		<b>Rango</b>
Bonderite 181XMU.	120	g/L	90-180 g/L
Hierro	0.003	g/L	0.002-0.0045 g/L
Acidez total	60	Puntos	60-70 Puntos
Acidez libre	10	Puntos	8-11.5 Puntos
Acelerador	3	Puntos	2.5-4 Puntos
Temperatura	80	°C	77-82 °C

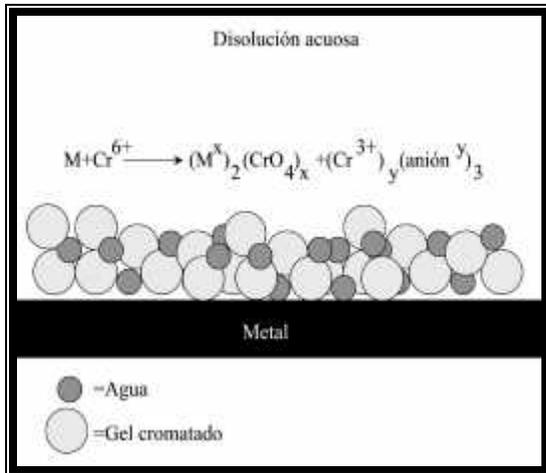
### **II.2.2. Cromatado.**

Los recubrimientos de conversión de cromatado pueden ser producidos en zinc, cadmio, aluminio, magnesio, cobre y bronce, por reacción química o electroquímica en una apropiada disolución acuosa. Los recubrimientos de cromatado, proveen un excelente enlace no poroso para todo tipo de pinturas que tienen buena adherencia, aumentan la resistencia a la corrosión del metal al cual se aplica sobretodo en atmósferas marinas y en ambientes de alta humedad; además son utilizados con fines decorativos y aplicaciones funcionales en una gran variedad de colores, desde recubrimientos muy brillantes obtenidos en zinc y cadmio con apariencia similar a cromo y níquel brillante, amarillo-bronce iridiscente, café, negro, azul y verde olivo <sup>[19, 31, 34, 35, 39]</sup>.

#### **Mecanismo de formación del recubrimiento de cromatado.**

El recubrimiento es formado por la reacción química de cromo hexavalente con una superficie metálica en la presencia de activadores en una disolución ácida (ver Figura 29). El cromo hexavalente es parcialmente reducido a cromo trivalente durante la reacción, con un aumento de pH, formando una mezcla compleja consistente principalmente de cromo, cromato hidratado, óxidos hidratados de cromo y el metal base. La composición de la película es difícil de determinar debido a que puede contener óxidos e hidróxidos del sustrato  $[M_xO_y, M_x(OH)_y]$ , Cromatos del sustrato  $[M_xCrO_4, M_xCr_2O_7]$ , óxidos e hidróxidos de cromo  $[Cr_2O_3, Cr_xO_y, CrOOH, Cr(OH)_3]$ ,

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ], cromatos de cromo  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4, \text{Cr}_x(\text{CrO}_4)_y]$ , cromo metálico, cromo con otros aniones  $[\text{Cr}_x\text{X}_y, \text{CrPO}_4]$ , sustratos con otros aniones  $[\text{M}_x\text{X}_y, \text{AlPO}_4]$  [19].



**Figura 29.-** Mecanismo de formación de la película de cromatado sobre una superficie metálica<sup>[46]</sup>.

### Parámetros de operación del recubrimiento de cromatado.

- *pH.*

Uno de los factores más importantes en controlar para la formación del cromatado es el pH, el cromatado para superficies de zinc, cadmio y cobre son operados a pH bajo para tomar ventaja del incremento en la velocidad de la remoción de metal, produciéndose el cromatado que es de un espesor muy delgado. Si se baja más el pH, con respecto al óptimo, el recubrimiento de cromatado no se forma, únicamente servirá para disolver el metal. En cambio si se aumenta el pH bajará la velocidad de disolución del metal y la formación del recubrimiento hasta un punto en el cual la reacción cesará para cualquier propósito.

- *Cromo hexavalente.*

Otro factor a controlar es la concentración de cromo hexavalente la cual es más flexible en comparación con el pH ya que esta puede variar un poco más, si se cuenta con el sistema de activadores en concentración óptima, y el pH es constante. El cromatado no puede funcionar sino cuenta con la presencia de ciertos activadores en cantidades reguladas, estos activadores incluyen aniones, acetato, formiato, sulfato, cloruro, fluoruro, nitrato, fosfato y sulfamato. Algunas formulaciones han sido desarrolladas para propósitos específicos y son objeto de numerosas patentes, las cuales contienen las concentraciones apropiadas del activador y otros componentes.

- *Tiempo de tratamiento.*

En adición a estos factores podemos mencionar el tiempo de tratamiento que puede variar desde 1 segundo hasta 1 hora dependiendo de la disolución que esta siendo utilizada así como el metal utilizado.

- *Temperatura.*

La temperatura de la disolución varía desde temperatura ambiente hasta temperatura de ebullición. Un aumento de la temperatura para un proceso específico puede acelerar ambos procesos, la formación del cromatado y el ataque del metal, que puede resultar en un cambio de la característica final del recubrimiento.

- *Agitación.*

La agitación de la disolución o la pieza dentro de la disolución aumenta la velocidad de la reacción y provee la formación de un recubrimiento más uniforme.

El recubrimiento de cromato iridiscente que se va a utilizar, contiene activadores tales como nitrato, cloruro o sulfato. Estos recubrimientos contienen más cromo hexavalente que las películas de cromo claras<sup>[39]</sup>.

### **II.2.3. Anodizado de aluminio.**

El anodizado es un proceso para producir películas decorativas y protectoras en artículos hechos de aluminio y sus aleaciones. Es esencialmente el proceso de producir la película de óxido de aluminio el cual se forma cuando una corriente directa a suficiente voltaje es pasada a través de un electrolito ácido en el cual el aluminio es el ánodo y un material apropiado es el cátodo. Contrario a un electrodeposición en el cual el material a ser recubierto es dispuesto como cátodo. Además del aluminio, se pueden anodizar magnesio, titanio y zinc<sup>[47, 48]</sup>.

Algunas características por las cuales se anodiza un material son para: incrementar la resistencia a la corrosión, la abrasión, la adherencia de pinturas; proveer una buena apariencia decorativa, lubricidad, colores decorativos, aislamiento eléctrico; permitir el subsecuente electrodeposición; incrementar la emisividad, permitir la aplicación de emulsiones litográficas y fotográficas<sup>[19, 31, 48]</sup>.

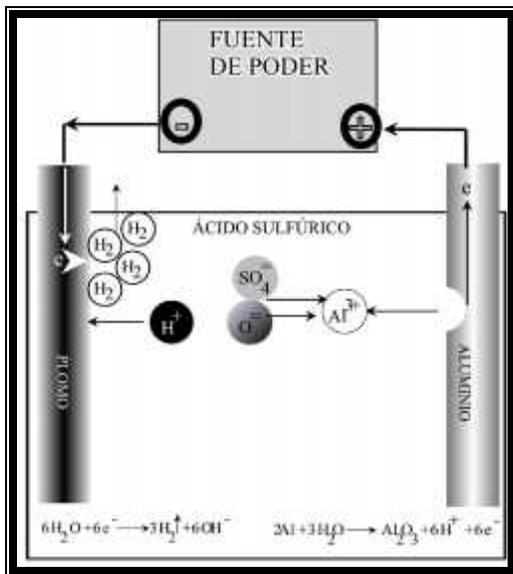
Los tres tipos principales de anodizado son el proceso de ácido crómico, el proceso de ácido sulfúrico, y proceso de anodizado duro. Hay otros procesos, los cuales son menos utilizados debido a sus aplicaciones específicas los cuales utilizan ácido sulfúrico con ácido oxálico, fosfórico, bórico, sulfosalicílico, tartárico y sulfoftálico<sup>[48]</sup>.

#### **Proceso de ácido sulfúrico.**

##### **Mecanismo de formación de la película de óxido**

Cuando una corriente directa es aplicada al aluminio en disolución de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, el anodizado se lleva a cabo (ver Figura 30). El aluminio debe de ser el ánodo y otro material disponible tal como el plomo o el mismo aluminio funciona como cátodo. Cuando la corriente comienza a pasar a través del circuito, el

ácido sulfúrico comienza a descomponerse debido al paso de corriente, produciéndose hidrógeno en el cátodo y el oxígeno y sulfato son atraídos al ánodo. La carga eléctrica en el circuito causa que los iones positivamente cargados de aluminio tiendan a moverse hacia el cátodo. En la superficie del ánodo los iones de aluminio se combinan con los de oxígeno para formar las películas de óxido de aluminio. Los iones de sulfato también toman parte de la película, (cerca del 12-15% de la película); ellos facilitan el proceso por influir el movimiento de los protones a través de la película y reducir el voltaje necesario para el proceso. Los recubrimientos anódicos obtenidos en ácido sulfúrico son porosos, y su porosidad es un elemento ideal si una película de buen espesor es obtenido. Los poros producidos en el recubrimiento anódico se encuentran en la región de cerca de 100-200Å, la longitud del poro es de 5000-25000 veces más grande que el diámetro del poro. Es conocido que hay una tendencia general para que el voltaje requerido para mantener una densidad de corriente dada decrece conforme la concentración del ácido sulfúrico aumenta<sup>[2, 48, 49, 50]</sup>.



**Figura 30.-** Esquema del mecanismo de reacción del aluminio anodizado<sup>[47]</sup>.

### Parámetros de operación del proceso de anodizado.

- *Densidad de corriente.*

La calidad de la película de óxido es óptima cuando la densidad de corriente se encuentra entre 0.014-0.018 A/cm<sup>2</sup>. Si la densidad de corriente es baja, el tiempo de anodizado es grande permitiendo un ataque excesivo del electrolito en la capa de óxido, lo que da una pobre calidad de la película de óxido. Una alta densidad de corriente por otro lado, incrementa la posibilidad de calentamiento local de la superficie de aluminio lo cual reduce la dureza del óxido, la resistencia a la humedad y la resistencia a la corrosión<sup>[2, 48, 51]</sup>.

- *Voltaje.*

El voltaje puede variar debido a cambios en la temperatura y al incremento en el espesor del óxido. El voltaje óptimo se encuentra entre 14-18 Volts<sup>[48]</sup>.

- *Concentración del electrolito*

La máxima conductividad ocurre cuando la concentración de ácido sulfúrico es de 350 g/L. Usando este valor, el potencial utilizado para producir una cierta densidad de corriente puede ser el mínimo y el costo de todas las formas de energía utilizadas en el anodizado puede ser también el más bajo. Sin embargo el electrolito reacciona químicamente con el electrodo durante el proceso electrolítico, produciendo una disolución del metal que aumenta con la concentración del electrolito. La concentración óptima para alcanzar una buena conductividad del baño y un mínimo ataque de la película de óxido se encuentra entre 160-200 g/L<sup>[2, 48]</sup>.

Los casos extremos indican que a concentraciones arriba de 350 g/L el baño electrolítico tiene gran poder de disolución y la velocidad de crecimiento de la película es pobre, además el recubrimiento es suave ya que la conductividad del electrolito disminuye y la viscosidad del baño aumenta. También el número de poros es grande. A bajas concentraciones de cerca de 20 g/L el voltaje del baño es excesivamente alta, la película no es formada y manchas blancas aparecen en la superficie, debido a que los iones sulfato rompen la capa barrera protectora o superficial<sup>[51]</sup>.

- *Concentración de aluminio.*

Si es utilizado un electrolito que no contiene aluminio, la película de óxido de aluminio no puede ser formada, ya que el baño de ácido sulfúrico tiene un alto poder de disolución, por lo que al preparar la disolución se debe de agregar aproximadamente 12-13 g/L de sulfato de aluminio. Cuando se incrementa la cantidad de aluminio disuelto en el baño, se convierte en hidróxido de aluminio coloidal, estas partículas coloidales de hidróxido de aluminio forman un electrodeposición, como consecuencia el voltaje del baño aumenta, la resistencia a la abrasión y la transparencia del recubrimiento se deteriora y ocurre el manchado de la pieza. La concentración de aluminio debe encontrarse entre 10-20 g/L<sup>[51]</sup>.

- *Temperatura.*

Al aumentar la temperatura, la resistencia a la abrasión y dureza disminuye.

Al disminuir la temperatura, el brillo de la película disminuye y el color se torna entre gris y gris oscuro debido a la pobre disolución ocasionada por el electrolito con respecto a la capa superficial. En estos casos, la luz es reflejada irregularmente debido

al desequilibrio ocurrido, ya que las impurezas metálicas no se disuelven fácilmente y son incluidas en la capa protectora; decrece la habilidad para absorber tinturas de telas, debido a que el número de poros es pequeño, el área superficial para la absorción de los tintes es pequeña. Sin embargo la resistencia a la abrasión y dureza aumenta notablemente debido a un aumento del voltaje, por lo que el espesor de la película de aluminio y de las paredes de los poros aumenta, y el número de poros disminuye. La temperatura óptima esta entre 18-22 °C<sup>[50, 51]</sup>.

- Agitación.

Se debe de mantener una agitación adecuada para prevenir el calentamiento local de la superficie<sup>[51]</sup>.

- Duración del tratamiento.

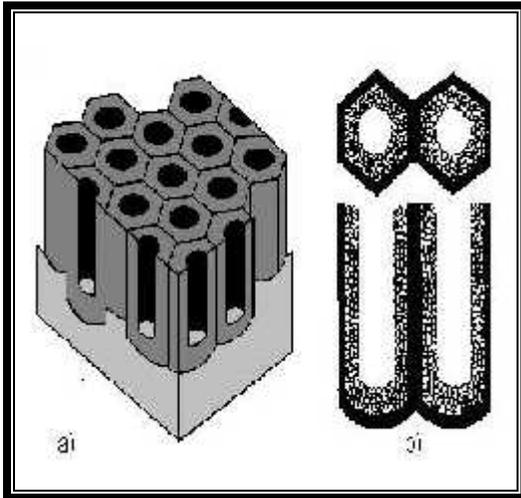
Realizando la oxidación dentro de los límites establecidos para los parámetros mencionados anteriormente, el espesor del recubrimiento aumenta con la duración del tratamiento<sup>[2]</sup>.

En la tabla 9 se muestran los diferentes valores de los parámetros utilizados para realizar el anodizado del aluminio.

<b>Tabla 9.-</b> Parámetros de operación del proceso de anodizado en ácido sulfúrico del aluminio <sup>[19, 31, 48, 49, 50]</sup> .				
<b>Parámetro</b>	<b>Óptimo</b>		<b>Rango</b>	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	g/L	160-200	g/L
Al	12	g/L	10-20	g/L
j	0.017	A/dm <sup>2</sup>	0.014-0.018	A/dm <sup>2</sup>
E	15	V	14-18	V
T, °C	20	°C	18-22	°C

### **Sellado del aluminio anodizado.**

El recubrimiento anódico de aluminio consiste de un gran número de celdas hexagonales diminutas, cada una con un poro central. Existen modelos propuestos para representar la estructura, del óxido de aluminio. El modelo de Keller, llamado de columna hexagonal, es el más aceptado, sin embargo no explica ciertos fenómenos por lo cual Wood sugirió el modelo llamado coloidal. En el modelo de Wood (ver Figura 31) la línea oscura es una capa fina de óxido de aluminio que no contiene aniones electrolíticos, y los agregados circulares son una capa de óxido de aluminio coloidal que contiene un número grande de aniones electrolíticos<sup>[51]</sup>.



**Figura 31.-** Modelos representativos de la estructura del óxido de aluminio: a) Modelo de columna hexagonal, b) modelo coloidal<sup>[2, 51]</sup>.

Una vez observados los modelos que tratan de explicar la estructura del óxido de aluminio se procede a describir un poco más a fondo en el sellado del aluminio anodizado. El sellado es uno de los pasos más importantes en el proceso de anodizado debido a que aumenta la resistencia química, a la corrosión y humedad. La operación de sellado es llevada a cabo en agua caliente cerca del punto de ebullición. Las condiciones óptimas son: una temperatura de 96° a 100° y un pH entre 4.5-8

Se han llevado a cabo estudios experimentales del óxido de aluminio con agua, los cuales sugieren que a bajas temperaturas una película hidratada de hidragilita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es normalmente formada. Cuando el recubrimiento de óxido de aluminio entra en contacto con el agua a temperaturas arriba de 80° C la böhemita  $\text{AlO}(\text{OH})$  es formada produciendo un pequeño incremento en el volumen el cual cierra la estructura de poro. La bohëmita es mas estable químicamente y menos soluble que la hidragilita<sup>[48]</sup>.

Existen además una gran cantidad de sustancias que han sido sugeridas para el sellado del aluminio anodizado, como disoluciones de varios metales que se absorben en el recubrimiento anódico, las cuales son hidrolizadas y precipitadas dentro de los poros como hidróxidos. Literatura de patentes incluyen el uso de acetatos, sulfatos fluoruros, cloruros, nitratos, oxalatos, citratos, tartratos y sulfonatos de níquel, cobalto, cadmio, cromo, zinc, cobre, aluminio y plomo principalmente. Además de las recientemente introducidas sales de tierras raras<sup>[48, 52, 53, 54, 55, 56]</sup>. El mecanismo del sellado con agua del recubrimiento de óxido anódico es representado en la Figura 32.

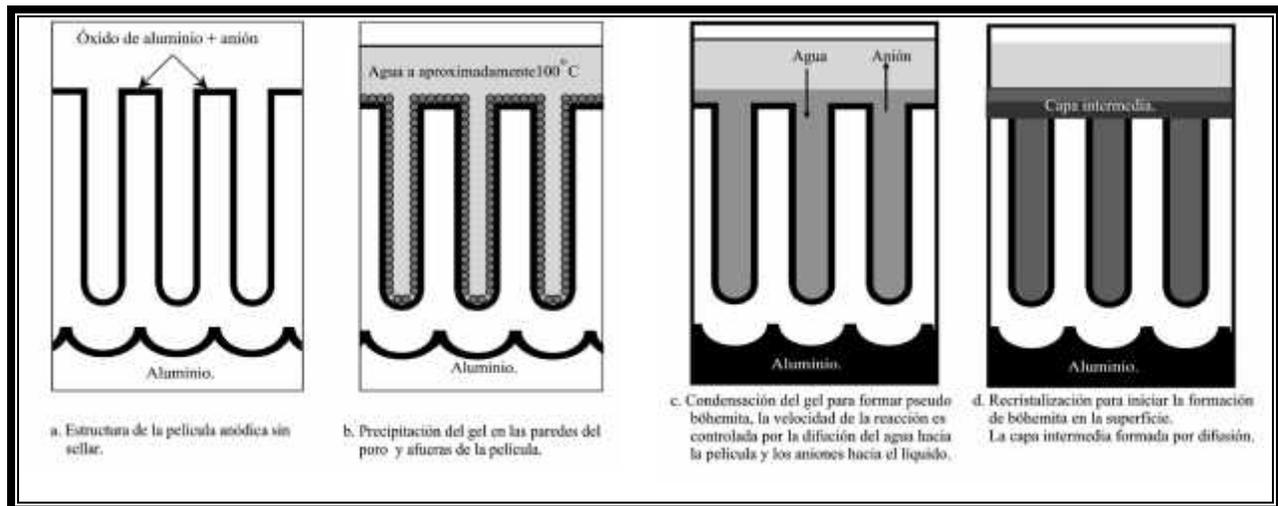


Figura 32.- Mecanismo de sellado del aluminio anodizado<sup>[48]</sup>.

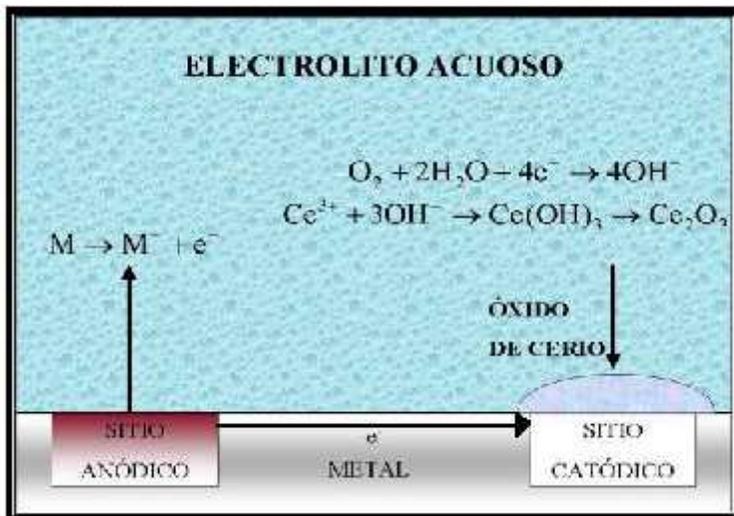
### II.3. Recubrimientos de sales de tierras raras.

Las sales de tierras raras han demostrado ser excelentes inhibidores de la corrosión en metales tales como acero templado<sup>[9, 16, 57, 58]</sup>, aluminio y sus aleaciones<sup>[5, 6, 9, 10, 11, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]</sup>, magnesio<sup>[7, 9, 57, 58]</sup>, zinc<sup>[8, 9, 57, 58]</sup>, acero inoxidable<sup>[9, 12, 13, 14, 15, 57, 58, 67, 68, 69]</sup> y cobre<sup>[9, 16, 57]</sup>.

La inhibición de la corrosión de los metales arriba expuestos se debe a la formación de una película protectora de óxido hidratado de tierra rara, cuando los metales se exponen a disoluciones acuosas que contienen suficiente cantidad de sales de tierras raras<sup>[9, 57, 58, 70, 71]</sup>. En la figura 33 se observa el mecanismo de la inhibición de la corrosión de una superficie metálica obtenida por la inmersión en una disolución acuosa de una sal de cerio.

#### Mecanismo de reacción.

Se ha propuesto que un mecanismo catódico es el responsable de la formación del óxido de tierra rara en la superficie metálica (ver Figura 33). El mecanismo requiere la activación a través de la superficie de celdas electroquímicas asociadas con heterogeneidades microscópicas y macroscópicas. En los sitios anódicos, se verifica la disolución del metal y en los sitios catódicos, la reacción de reducción de oxígeno, la cual genera condiciones alcalinas. Bajo estas condiciones, la precipitación de óxidos hidratados de sales de tierras raras ocurre y la película insoluble que resulta de este proceso, conforma una barrera al suministro de oxígeno o de electrones que disminuye la reacción de reducción de oxígeno y consecuentemente la corrosión del material metálico<sup>[9, 57, 58, 70]</sup>.



**Figura 33.-** Mecanismo de formación del óxido de cerio hidratado de una disolución acuosa que contiene una sal de cerio<sup>[57]</sup>.

### Usos prácticos de las sales de tierras raras como inhibidores de la corrosión.

La película formada por las sales de tierras raras ha demostrado inhibir varios tipos de corrosión entre las cuales podemos mencionar, corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial, corrosión por picadura, corrosión en resquicio, corrosión por esfuerzo, corrosión fatiga.

A continuación veremos algunos estudios en los que se ha visto la efectividad de las sales de tierras raras.

### Protección del magnesio<sup>[7]</sup>

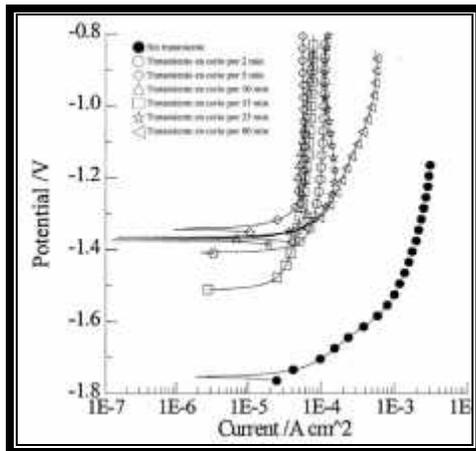
El tratamiento de magnesio y aleaciones de magnesio consistió en la inmersión en disoluciones de nitrato de cerio, nitrato de praseodimio y nitrato de lantano 50 mM a temperatura ambiente a varios tiempos de inmersión. Los resultados de la inhibición de la corrosión del magnesio se pueden observar en las Figuras 34-37.

La disolución para realizar las polarizaciones es un buffer de borato a un pH de 8.4.

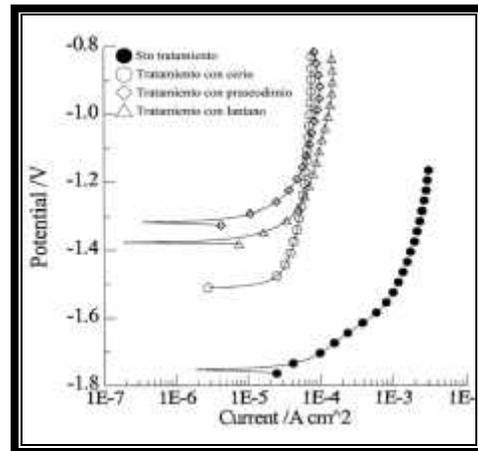
En la Figura 34 se observa las curvas de polarización anódica del magnesio sin ningún tratamiento y con diferentes tiempos de tratamiento con nitrato de cerio. El tratamiento con nitrato de cerio disminuyó la densidad de corriente, siendo la más baja registrada a un tiempo de tratamiento de 5 minutos. Tiempos más largos de exposición en la disolución de cerio, producen películas menos protectoras, como se evidencia a un tiempo de tratamiento de 80 minutos, con el incremento de la densidad de corriente anódica. Además se observa un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores positivos.

En la Figura 35 se muestran las curvas de polarización anódica del magnesio sin ningún tratamiento y con tratamientos en nitrato de cerio, nitrato de lantano y nitrato de praseodimio. Se observa un desplazamiento de potencial hacia valores positivos,

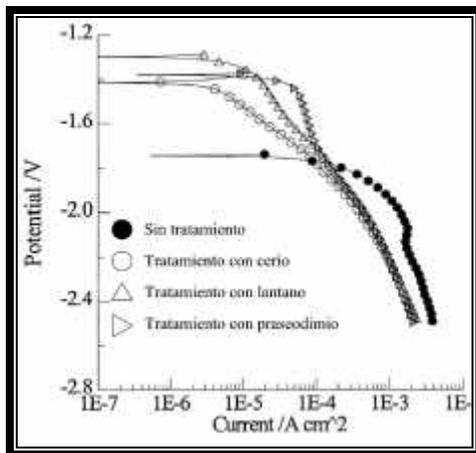
además los diferentes tratamientos mostraron una disminución en la densidad de corriente anódica, no habiendo una gran diferencia entre los distintos tratamientos con sales de lantánidos.



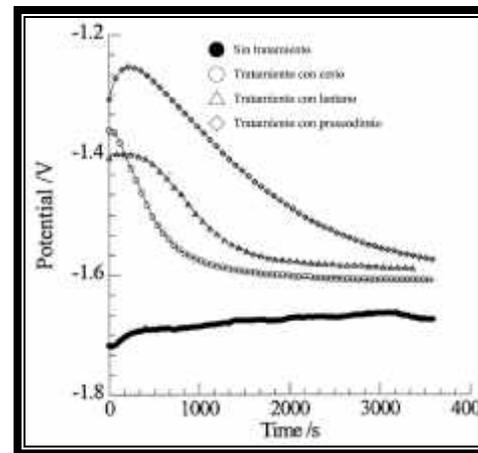
**Figura 34.-** Gráfica de polarización anódica de magnesio a diferentes tiempos de tratamiento en una disolución de cerio.



**Figura 35.-** Gráfica de polarización anódica de magnesio con tratamientos en diferentes disoluciones de lantánidos.



**Figura 36.-** Gráfica de polarización catódica de magnesio con tratamientos en diferentes disoluciones de lantánidos.



**Figura 37.-** Potencial a circuito abierto como función del tiempo del magnesio tratado en diferentes disoluciones de lantánidos.

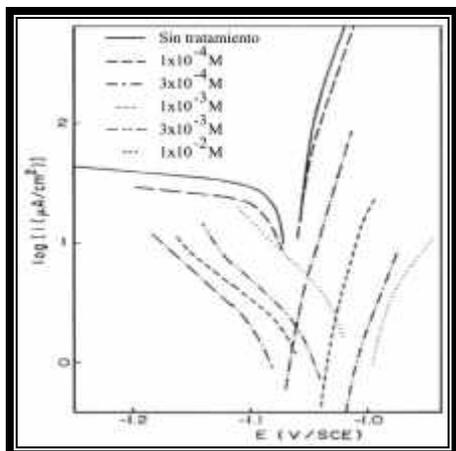
En la Figura 36 se muestran las curvas de polarización catódicas del magnesio sin ningún tratamiento y con tratamiento en: nitrato de cerio, nitrato de lantano y nitrato de praseodimio. Al igual que las curvas de polarización anódica, las curvas catódicas con los distintos tratamientos muestran un desplazamiento de potencial hacia valores positivos y una disminución de la densidad de corriente.

En la Figura 37 se muestra el comportamiento del potencial a circuito abierto (OCP) conforme el tiempo transcurre, para los diferentes tratamientos utilizados. Se observa que el OCP del magnesio sin ningún tratamiento sufre un desplazamiento del potencial

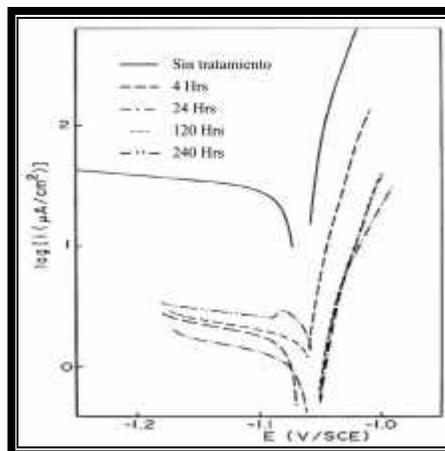
hacia valores anódicos conforme el tiempo transcurre, a diferencia del magnesio con los diferentes tratamientos empleados en los cuales se observa un efecto contrario, con el desplazamiento del potencial hacia valores catódicos, hasta llegar a un tiempo en el cual el potencial parece permanecer constante.

### Protección del zinc<sup>[8]</sup>.

El tratamiento del zinc consistió en la inmersión en una disolución de nitrato de cerio 1 mM, a 30°C, durante 30 minutos. El electrodo fue enjuagado con agua destilada e inmerso en una disolución de cloruro de sodio para realizar las pruebas de polarización.



**Figura 38.**-Curvas de polarización de un electrodo de zinc sin ningún tratamiento y zinc con tratamiento por inmersión en nitrato de cerio, a diferentes concentraciones.

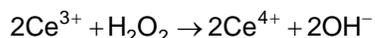


**Figura 39.**-Curvas de polarización de un electrodo de zinc sin tratamiento y zinc tratado por inmersión en una disolución de nitrato de cerio 1 mM. A diferentes tiempos de inmersión en una disolución de cloruro de sodio 0.5 M.

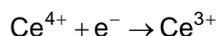
En la Figura 38 se muestran las curvas de polarización obtenidas del zinc sin ningún tratamiento y con tratamiento por inmersión en nitrato de cerio a diferentes concentraciones. Las curvas revelan que el nitrato de cerio disminuye marcadamente la densidad de corriente en un intervalo de concentraciones de entre  $3 \times 10^{-4}$  a  $3 \times 10^{-3}$  M, habiendo un aumento en la densidad de corriente cuando se aumenta la concentración a  $1 \times 10^{-2}$  M.

En la Figura 39 se observa el estudio de las curvas obtenidas para el zinc con tratamiento de nitrato de cerio 1 mM, a diferentes tiempos de inmersión en la disolución de cloruro de sodio. La película formada con el tratamiento de nitrato de cerio suprime el proceso catódico, la película actúa como una barrera a la difusión de oxígeno disuelto. Un pequeño pico de corriente aparece cerca del potencial de corrosión en la curva a  $t = 240$  horas. Se consideró que el  $\text{Ce}^{3+}$  fue oxidado durante la inmersión por

240 horas por una reacción con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorecida por la reducción de oxígeno para formar Ce<sup>4+</sup> mediante la ecuación:



La presencia de Ce<sup>4+</sup> dentro de la película fue confirmada mediante estudios de XPS. Este Ce<sup>4+</sup> puede haber sido reducido a Ce<sup>3+</sup> por el proceso catódico.



resultando en un incremento en la corriente.

### **Protección del acero inoxidable<sup>[6]</sup>.**

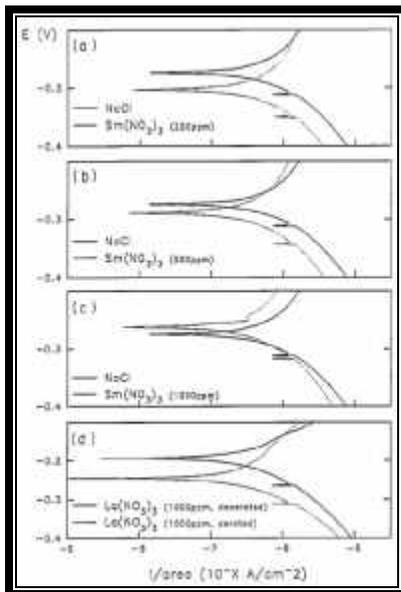
Ya se ha visto la utilización principalmente del cerio como inhibidor de la corrosión en varios sustratos, por lo que ahora se mencionará el empleo de sales de samario.

El sustrato de estudio es acero inoxidable AISI 430 SS. Para los ensayos se utilizó una disolución de cloruro de sodio al 3.5%, a la cual se le adicionaron diferentes concentraciones de cloruro y nitrato de samario como inhibidores de corrosión.

Los diagramas de polarización pueden auxiliar en el establecimiento de como funcionan los inhibidores. Como ya vimos anteriormente los inhibidores pueden modificar los procesos anódicos, catódicos, o ambos. Los inhibidores catódicos disminuyen la corriente, desplazando negativamente el potencial de corrosión, caso contrario los inhibidores anódicos desplazan el potencial a valores positivos.

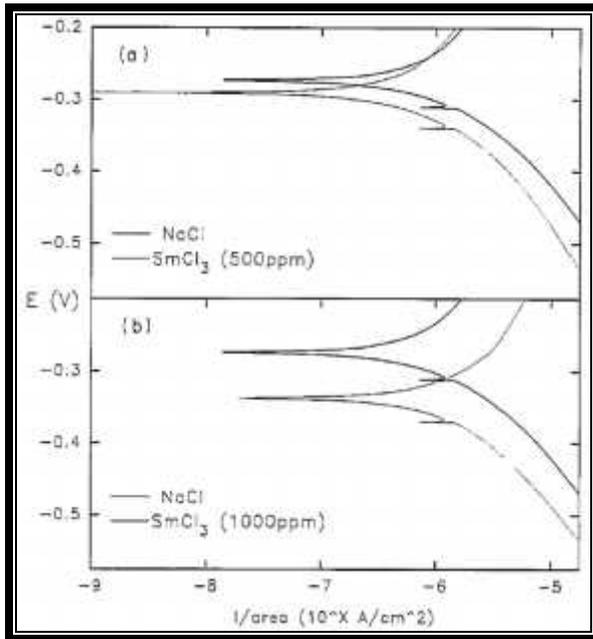
De la Figura 40 a), b), c) se puede observar que el nitrato de samario actúa como inhibidor mixto. El desplazamiento del potencial depende de la concentración de la sal. El ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es considerado como un inhibidor anódico, la contribución catódica debe de ser atribuida a la presencia del ion Sm<sup>3+</sup>. Se observa el mayor desplazamiento del potencial hacia valores negativos cuando se le adicionan 250 ppm. Al contrario cuando se le adicionan 1000 ppm el desplazamiento del potencial es hacia valores positivos, como se mencionó al principio, tiene más peso en la inhibición el ion nitrato. El comportamiento de los lantánidos como inhibidores catódicos se puede apreciar en la Figura 40 d) en donde se adicionan 1000 ppm de nitrato de lantano con y sin aire, el potencial de corrosión es desplazado hacia valores negativos conforme la concentración de oxígeno incrementa. El comportamiento fuertemente catódico de los lantánidos en condiciones aireadas puede explicarse de acuerdo al mecanismo propuesto para el recubrimiento formado para sales de cerio (Figura 33).

En las Figuras 41 a), b) se puede observar el comportamiento inhibidor del cloruro de samario en donde la protección de la corrosión es solamente debida al mecanismo de inhibición catódica favorecida por la presencia de los iones Sm<sup>3+</sup>.

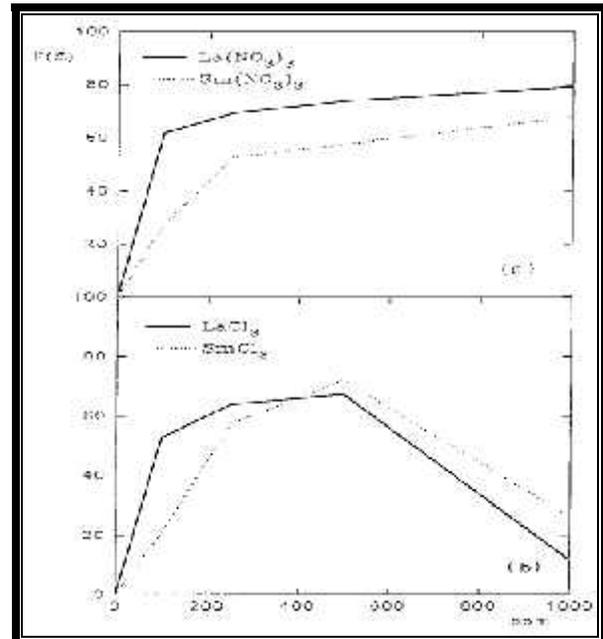


**Figura 40.-** Curvas de polarización de un acero inoxidable AISI 430 SS, a diferentes concentraciones de nitrato de samario como inhibidor a) 250 ppm b) 500 ppm c) 1000 ppm; y d) a una concentración de 1000 ppm de nitrato de lantano aireado y desaereado.

El porcentaje de protección a la concentración de 1000 ppm tiene un desplazamiento mayor de la densidad de corriente, este efecto puede ser explicado debido al incremento en la concentración del ion cloruro el cual incrementa la velocidad de la corrosión. El valor de protección del cloruro de samario es un poco más bajo que el de nitrato, con ello se muestra el papel que juega el ion samario en ambos casos.



**Figura 41.-** Curvas de polarización de acero inoxidable AISI 430 SS con inhibidor de cloruro de samario, a) 500 ppm b) 1000 ppm.



**Figuras 42.-** Gráficas de porcentaje de protección contra concentración de sales de lantánidos.

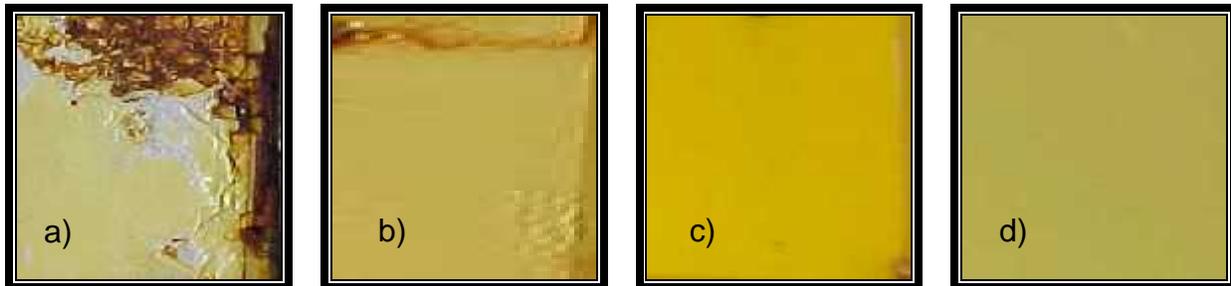
Cuando son utilizadas disoluciones de nitratos de samario y lantano (Figura 42), el efecto combinado de ambos iones  $\text{NO}_3^-$  y Lantánido $^{3+}$  ofrecen una mayor protección. El valor más alto de porcentaje de protección se da a la mayor concentración de nitrato de

lantano, siendo aproximadamente 70%. Además se observa el efecto del ión cloruro en la disminución de la protección de las disoluciones de cloruro de samario y lantano, a concentraciones mayores a 500 ppm.

### **Utilización del samario en acero al carbón protegido con recubrimientos orgánicos<sup>[16]</sup>.**

En CIDETEQ se utilizó el sulfato de samario para mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos de acero al carbón recubiertos con pinturas y esmaltes. Se aplicó un tratamiento con recubrimiento de conversión antes del orgánico, para mejorar la adherencia y resistencia a la corrosión de las pinturas.

Algunos de los resultados se muestran en la Figura 43, en la cual se observa el mejoramiento de las propiedades anti-corrosivas del acabado superficial de esmalte alcídico cuando se utilizan los tratamientos c) sulfato de samario, y d) fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario. Las probetas fueron sometidas a una prueba de corrosión acelerada, durante la exposición a 850 horas en el ciclo de cámara de niebla salina neutra ASTM B-117.



**Figura 43.-** Aspecto superficial de muestras de acero al carbón 1018 con un acabado superficial de esmalte alcídico: a) sin ningún tratamiento; b) con un tratamiento de fosfato de zinc; c) con un tratamiento de sulfato de samario; d) con un tratamiento de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario.

## **Capítulo IV.- Desarrollo experimental.**

---

---

---

## Capítulo IV.- Desarrollo experimental.

### IV. Desarrollo experimental.

El trabajo experimental se desarrollará en dos partes. La primera que consiste en el tratamiento superficial para obtener los recubrimientos de conversión y la segunda parte que consiste en la caracterización química, morfológica y pruebas de corrosión relativos a la evaluación del sellado de los recubrimientos de conversión con sulfato de samario en solución acuosa (ver Figura 44).



Figura 44.- Diagrama experimental del estudio del sellado de los recubrimientos anticorrosivos con sulfato de samario.

## IV.1. Tratamiento superficial

Se utilizaron dos tipos de sustratos:

Acero al carbón 1018 cuya composición química es la siguiente<sup>[72]</sup>:

Tabla 10.- Composición química del acero al carbón SAE-AISI 1018.				
Fe %	C %	Mn %	P %	S %
98 - 99	0.14 – 0.20	0.60 – 0.90	0.040	0.050

Aluminio comercial con una pureza del 99%.

### IV.1.1. Limpieza

La limpieza de la superficie de acero al carbón 1018 se realizó por medios químicos de la forma siguiente<sup>[73]</sup>:

Tabla 11.- Parámetros experimentales de la limpieza de la superficie de acero al carbón 1018.					
	Disolución	[ ], g/L	T, °C	t, min	Sustancias eliminadas
1) Decapado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	45	10	Óxidos rojos
2) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	5	Arrastre de ácido
3) Decapado	HNO <sub>3</sub>	100	30	5	Óxidos negros
4) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	5	Arrastre de ácido
5) Desengrase	NaOH Zn	200 20	80	30	Desengrase alcalino
6) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	5	Arrastre de ácido

En cuanto a la limpieza de la superficie de aluminio se realizó de la siguiente manera<sup>[73]</sup>:

Tabla 12.-Parámetros experimentales de la limpieza de la superficie de aluminio.					
	Disolución	[ ], g/L	T, °C	t, min	Sustancias eliminadas
1) Decapado	HNO <sub>3</sub>	Concentrado	25	5	Óxido
2) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	5	Arrastre de ácido

### IV.1.2. Tratamiento mecánico.

Posterior a la limpieza se realizó un tratamiento mecánico secuencial con papel abrasivo de número de grano 80, 120, 240, 320, 400, 600, para producir superficies lo más homogéneas posibles.

## IV.2. Acabado superficial

El acabado superficial consistió en la combinación de los diferentes recubrimientos de conversión utilizados y el sellado con sulfato de samario. En las tablas posteriores se dan las condiciones y los pasos secuenciales de operación de los diferentes recubrimientos utilizados.

### IV.2.1. Fosfatizado de acero.

En la tabla 13 se muestra el pretratamiento y tratamiento superficial para realizar el fosfatizado de acero 1018. El pretratamiento consistió de un desengrase, enjuague, decapado ácido, y un doble enjuague. El tratamiento consistió de la inmersión en una disolución de fosfato de zinc durante 10 minutos a una temperatura de 82°C, y por último un enjuague.

	Disolución	[ ], g/L	T, °C	t, min	pH
1) Desengrase	NaOH Zn	200 20	80	6	
2) Enjuague	Agua destilada		80	1	7-9
3) Decapado ácido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	45	5	
4) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	2	
5) Enjuague	Agua destilada		82	2	6-7
6) Fosfatizado	Bonderite 181-XMU	120	82	10	
7) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	1	6-7

### IV.2.2. Cromatado.

En la tabla 14 se muéstrale pretratamiento y tratamiento superficial para realizar el cromatado del acero galvanizado. El pretratamiento consiste en un desengrase, enjuague, decapado ácido, enjuague, electrodeposición de zinc, enjuague. El tratamiento consiste en la inmersión del acero galvanizado en una disolución de cromato durante 30 segundos y por último un enjuague.

**Tabla 14.-** Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento del cromatado de acero al carbón 1018, recubierto con zinc<sup>[19, 31, 33, 36, 74]</sup>.

	Disolución	[ ], g/L	T, °C	t, min	j, A/cm <sup>2</sup>	pH
1) Desengrase	NaOH Zn	200 20	80	6		
2) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	1		
3) Decapado ácido	HCl NaF	50%V 50	35	5		
4) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	1		
5) Electrodeposición de zinc	KCl ZnCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	215 82.5 26	24	30	0.03	5
6) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	1		
7) Cromatado	Cromato iridiscente	Concentrado	Ambiente	0.5		
8) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	1		

#### IV.2.3. Anodizado de aluminio

En la tabla 15 se muestra el pretratamiento y tratamiento para realizar el aluminio anodizado. El pretratamiento consistió en un desengrase, enjuague, decapado alcalino, enjuague, decapado ácido y enjuague. El tratamiento consistió en el anodizado del aluminio en una disolución de ácido sulfúrico al 10% durante 40 minutos a una temperatura de 20°C y a una densidad de corriente de 0.016 A/cm<sup>2</sup> y por último un enjuague.

**Tabla 15.-** Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento superficial del aluminio anodizado<sup>[47, 48]</sup>.

	Disolución	[ ], g/L	T, °C	t, min	j, A/cm <sup>2</sup>
1) Desengrase	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaF	100 40	Ambiente	5	
2) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	2	
3) Decapado alcalino	NaOH NaF	100 20	70	3	
4) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	2	
5) Decapado ácido	HNO <sub>3</sub>	50%v	35	10	
6) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	2	
7) Anodizado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	20	40	0.016
8) Enjuague	Agua destilada		Ambiente	2	

#### IV.2.4. Recubrimiento de samario.

En la tabla 16 se muestra el pretratamiento y tratamiento superficial del recubrimiento de samario. El pretratamiento consiste en un desengrase, enjuague, decapado ácido, enjuague para el acero al carbón 1018; para el acero galvanizado consiste en un desengrase, enjuague, decapado ácido, enjuague, electrodeposición de zinc, enjuague; para el aluminio anodizado consiste en todos los pasos enlistados en la tabla 15. El tratamiento consiste en la inmersión en una disolución de sulfato de samario.

<b>Tabla 16.-</b> Parámetros experimentales del pretratamiento y tratamiento superficial del recubrimiento de samario.				
	<b>Disolución</b>	<b>[ ], mM</b>	<b>T, °C</b>	<b>t, hr</b>
Recubrimiento de samario sobre acero al carbón 1018 1) a 4) de la tabla 13				
Recubrimiento de samario	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	10mM	Ambiente	16
Recubrimiento de samario sobre zinc depositado electrolíticamente en acero al carbón 1018. 1) a 6) de la tabla 14				
Recubrimiento de samario	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	7mM	Ambiente	16
Recubrimiento de samario sobre aluminio anodizado 1) a 8) de la tabla 15				
Recubrimiento de samario	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	10mM	90	2

#### IV.2.5. Combinaciones de los acabados superficiales.

Con el fin de observar el sellado de los diferentes recubrimientos anticorrosivos empleados se procede a emplear diversas combinaciones para posteriormente observar cual de estas combinaciones resulta más favorable para disminuir la corrosión. Las combinaciones exploradas son las siguientes:

##### Recubrimiento de fosfato de zinc

- Acero sin ningún acabado superficial (AC).
- Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AS).
- Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc (AF).
- Acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) inmersión en una disolución de fosfato de zinc 2) inmersión en una disolución de sulfato de samario (AFS).

- Acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas:1) inmersión en una disolución de sulfato de samario 2) inmersión en una disolución de fosfato de zinc (ASF).
- Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS).

#### **Recubrimiento de cromato iridiscente.**

- Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente (AZ).
- Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente (AZC).
- Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AZS).
- Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente con acabado superficial por inmersión en dos etapas 1) inmersión en una disolución de cromato iridiscente 2) inmersión en una disolución de sulfato de samario (AZCS).
- Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente con acabado superficial por inmersión en dos etapas 1) inmersión en una disolución de sulfato de samario 2) inmersión en una disolución de cromato iridiscente (AZSC).
- Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario (AZMCS).

#### **Recubrimiento de aluminio anodizado.**

- Aluminio sin ningún acabado superficial (AL).
- Aluminio anodizado en una disolución de ácido sulfúrico (ALA).
- Aluminio anodizado en agua destilada(ALSA).
- Aluminio anodizado sellado por inmersión en una disolución de sulfato de samario (ALS).

### **IV.3. Caracterización.**

A continuación se muestra la metodología que se desarrolló para llevar a cabo la caracterización de las diferentes combinaciones de los acabados superficiales.

#### **IV.3.1. Medición de espesor.**

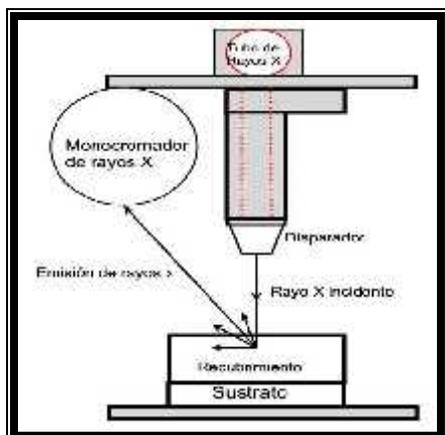
Se realizó la medición de espesor de los recubrimientos listados en la Tabla 17 por el método y norma en ella descrita.

**Tabla 17.-** Métodos y normas utilizadas para la medición de espesor de los recubrimientos empleados<sup>[75, 76, 77]</sup>.

Recubrimiento	Sustrato	Método	Norma
Electrodepósito de zinc	Acero	Fluorescencia de rayos X	ASTM A-754
Fosfato de zinc	Acero	Corriente de Eddy	ASTM E-376
Anodizado	Aluminio	Corriente de Eddy	ASTM B-244

### Fluorescencia de rayos X.

El método es basado en irradiar un área definida de una muestra con un rayo primario de un tubo de rayos X (ver Figura 45). El rayo primario estimula al recubrimiento y al sustrato, al emitir una serie de longitudes de onda secundaria, característicos de los elementos individuales que componen el recubrimiento. Estas longitudes de onda son separadas y filtradas, por lo regular la más intensa, por un monocromador de rayos X<sup>[35, 39, 78]</sup>. El equipo de fluorescencia utilizado es de la marca Fisher XUVM.



**Figura 45.-** Método de fluorescencia de rayos X para la medición de espesor<sup>[35]</sup>.

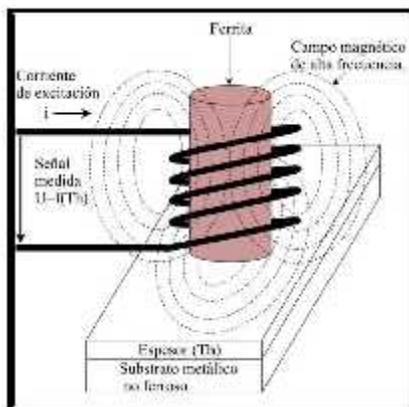
Las características de este método son las siguientes<sup>[39]</sup>:

- Solo áreas extremadamente pequeñas pueden ser medidas
- No hay contacto físico con la superficie medida, por lo que la superficie no se daña.
- Las emisiones son específicas para cada metal y composiciones de aleaciones pueden ser realizadas.
- Con una apropiada calibración, recubrimientos intermedios pueden ser medidos en un sistema multicapa.

### Equipo de corriente de Eddy.

El equipo de corriente de Eddy genera un campo eléctrico de alta frecuencia en una bobina montada en un núcleo hueco de ferrita (ver Figura 46). La magnitud de la corriente de Eddy depende de la distancia entre la superficie del metal y el instrumento, la distancia es equivalente al espesor del recubrimiento aislante o si se trata de un

metal del espesor del depósito. La fuerza de la corriente inducida es indirectamente medida a través de la interacción del campo magnético con la bobina del equipo. Los cambios en la bobina son medidos con un microamperímetro y son relacionados al espesor del recubrimiento a través del uso de referencias calibradas de estándares de espesor de recubrimientos<sup>[35, 39, 78]</sup>. El equipo utilizado es el modelo Defelsko, Postector 6000-FN2.



**Figura 46.-** Equipo de corriente de Eddy para la medición de espesor<sup>[78]</sup>.

### Medición de peso por unidad de área.

La determinación se realizó por medio de disolución química del recubrimiento. Es una prueba destructiva consistente en la inmersión de la pieza en una disolución química que disuelve el recubrimiento y no ataca al sustrato, de esta forma conociendo el área superficial, y pesando la muestra antes y después de la disolución del recubrimiento podemos encontrar el peso por unidad de área<sup>[39, 79]</sup>. En la Tabla 18 se muestra los métodos utilizados para la determinación de la masa por unidad de área.

<b>Tabla 18.-</b> Métodos y normas utilizadas para la medición de peso por unidad de área de los recubrimientos empleados <sup>[80, 81]</sup> .			
<b>Recubrimiento</b>	<b>Sustrato.</b>	<b>Método</b>	<b>Norma</b>
Anodizado	Aluminio	Disolución química con 20 g/L de CrO <sub>3</sub> + 35mL/L de ácido ortofosfórico al 85%, de densidad 1.69, a 100°C, durante 5 minutos	ASTM B-137
Fosfato de zinc	Acero	Disolución química con 50g/L de CrO <sub>3</sub> , a 75°C, durante 15 minutos	ASTM B-767

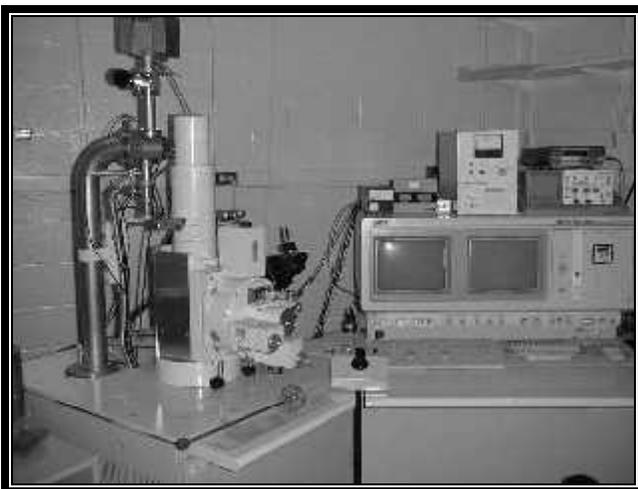
El área necesaria para determinar el peso por unidad de área debe de estar de acuerdo a la Tabla 19 para ser mediciones confiables.

Tabla 19.- Área superficial requerida, de acuerdo al peso por unidad de área del recubrimiento esperado <sup>[41]</sup>	
Recubrimiento esperado, g/m <sup>2</sup>	Área superficial mínima para probar la pieza, cm <sup>2</sup>
Debajo de 1	400
1-10	200
10-25	100
25-50	50
50-100	25

#### IV.3.2. Caracterización morfológica.

El microscopio de barrido electrónico (SEM) es el más versátil de los instrumentos disponibles para la observación y análisis de las características micro-estructurales de objetos sólidos. La razón principal para el empleo del SEM es la alta resolución de las imágenes que pueden ser obtenidas (valores de observación del orden de 2 a 5 nm son normalmente reportados para los equipos comerciales). Otra razón es la apariencia en tres dimensiones de la imagen como resultado directo de la gran profundidad del campo de imagen. El funcionamiento del SEM se basa en la producción de electrones dispersos y secundarios mediante la irradiación con un rayo de electrones de alta energía finamente enfocado. Los electrones producidos varían de acuerdo a diferencias en la topografía de la superficie, conforme el rayo de electrones atraviesa la muestra. La emisión secundaria de electrones es confinada cerca del área de impacto del rayo, permitiendo la obtención de imágenes de relativa alta resolución<sup>[82]</sup>.

En la Figura 47 se muestra el microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM – 5400 LB que se utilizó para la obtención de las imágenes.



**Figura 47.-** Microscopio electrónico e barrido JEOL modelo JSM-5400 LB.

### IV.3.3. Caracterización Química.

Se realizó utilizando la técnica de Espectroscopía por Dispersión de rayos X empleando el equipo KEVEX modelo DELTA PLUS.

Como se mencionó en el funcionamiento del SEM, la superficie a analizar es irradiada por una fuente de electrones de alta energía que como consecuencia emite diferentes tipos de señales entre las cuales se encuentran los rayos X. Si se acopla un detector de esta señal, se tiene un equipo capaz de realizar un microanálisis cualitativo. Dicho microanálisis se basa en la distribución de electrones en un átomo. Para cada elemento se tiene una energía de enlace característico de los electrones en los niveles de energía disponibles, en la Tabla 20 se muestran las energías de enlace de los diferentes elementos que se prevé se encuentren presentes en los diferentes tratamientos superficiales realizados en este trabajo<sup>[82, 83]</sup>.

<b>Tabla 20.-</b> Energías de rayos X en keV, para las series K, L, M de los elementos utilizados en los recubrimientos y acabados superficiales.						
<b>Elemento</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>Elemento</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
Oxígeno	0.525		Aluminio	1.487		
Fósforo	2.014		Hierro	6.404	0.705	
Azúfre	2.308		Zinc	8.639	1.012	
Cromo	5.415	0.573	Samario	40.12	5.636	1.081

### IV.3.4. Pruebas de corrosión.

#### IV.3.4.1. Corrosión acelerada.

Un metal o recubrimiento deben funcionar por un periodo de tiempo largo. El aspecto y funcionamiento inicial del metal o un recubrimiento no indican el desempeño a futuro, por lo cual surge la necesidad de conocer por anticipado el futuro comportamiento. Con esta finalidad se han estandarizado varias pruebas que simulan los efectos del tiempo de exposición, envejecimiento y ambientes a que están expuestos, sin embargo es importante recalcar que únicamente son aproximaciones ya que ninguna prueba puede duplicar todas las variables que intervienen en los ambientes reales. En la actualidad se han propuesto dos clases generales de ensayos de corrosión: los ensayos de laboratorio (corrosión acelerada, ensayos por exposición a reactivos gaseosos, y ensayos del sudor sintético) y los ensayos de exposición a la intemperie o ensayos de campo. De entre los ensayos de laboratorio los más conocidos y utilizados para efecto de control de proceso han sido los ensayos de corrosión acelerada. En la Tabla 21 se resumen los ensayos de corrosión acelerada más comúnmente utilizados<sup>[79]</sup>.

**Tabla 21.-** Tipos de pruebas de corrosión acelerada.

Prueba	Finalidad
Ensayo de niebla salina neutra	Este método se utiliza frecuentemente para determinaciones en exposiciones marinas.
Ensayo de niebla salino-acética	Ensayo más severo que el de niebla salina neutra, y reproduce mejor el modelo del ataque corrosivo que se da cuando las muestras son expuestas a la intemperie.
Ensayo de niebla salina cupro-acética	Desarrollada por GMC con el fin de conseguir una evaluación más rápida de la resistencia a la corrosión de partes componentes de automóviles y al propio tiempo obtener una correlación válida con respecto al comportamiento de las mismas en condiciones de servicio.

Además de los ensayos enumerados en la Tabla 21 hay una amplia variedad de ensayos específicos para algunos metales y recubrimientos, en diferentes condiciones y ambientes. Las pruebas de corrosión acelerada contempladas en el presente trabajo de acuerdo al sustrato y recubrimiento utilizado, son las que se muestran en la Tabla 22 [84, 85, 86].

**Tabla 22.-** Tipo de prueba de corrosión acelerada empleada de acuerdo al sustrato y recubrimiento.

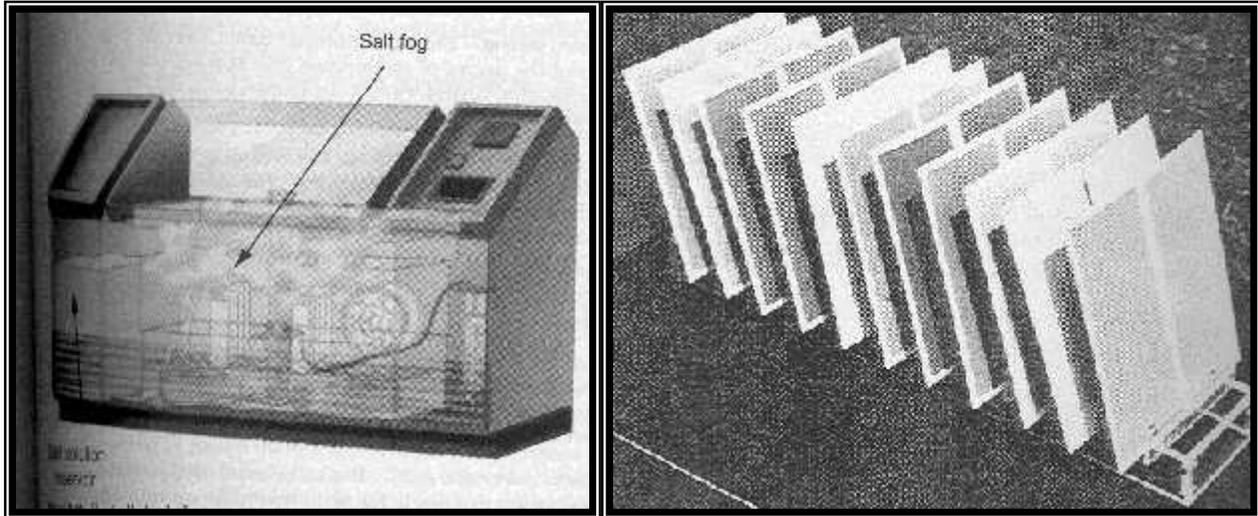
Sustrato	Recubrimiento	Cámara de niebla salina neutra ASTM B117	Cámara de niebla salino-acética ASTM G-85
Acero	Fosfato	Manchas de herrumbre roja(Fe)	-----
Acero	Zinc cromatado	Corrosión blanca (Zn) y manchas de herrumbre roja(Fe)	
Acero	Zinc	Corrosión blanca (Zn) y manchas de herrumbre roja(Fe)	
Aluminio	Anodizado	Corrosión blanca	Picaduras negras finas.

Las condiciones de operación de las pruebas de corrosión acelerada empleadas se muestran en la Tabla 23.

**Tabla 23.-** Condiciones de operación de las pruebas de corrosión acelerada.

Condiciones de operación	Cámara de niebla salina neutra ASTM B117	Cámara de niebla salino-acética ASTM G-85
Concentración de la disolución	NaCl 5±1% peso	NaCl 5±1% peso
pH de la disolución	6.9	3.03
Volumen de la disolución recolectada	1.7mL/80cm <sup>2</sup> /h±0.2mL	1.7mL/80cm <sup>2</sup> /h±0.2mL
Presión del spray	0.098±0.01Mpa	0.098±0.01Mpa
Temperatura de prueba en la cámara	35 °C	35°C
Método de limpieza de las piezas antes y después de la prueba	Se realizó con agua destilada	Se realizó con agua destilada

Las muestras tienen dimensiones rectangulares de 8cm x 12cm, colocadas en unos racks especiales hechos de material plástico, con una inclinación por lo regular de 15-30° de la vertical y de preferencia paralelos a la dirección principal del flujo de niebla salina (ver Figura 48). Se debe de evitar que las piezas entren en contacto y que el escurrimiento del spray condensado afecte a piezas contiguas<sup>[3]</sup>.

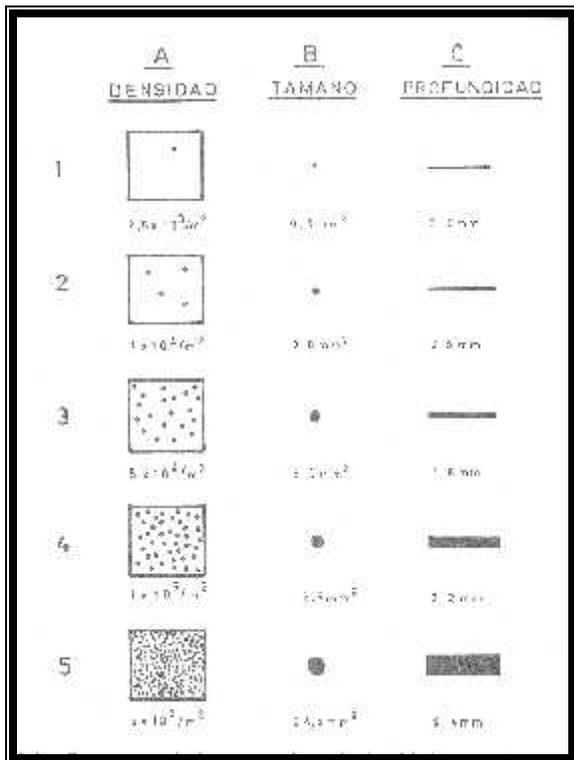


**Figura 48.-** Equipo de cámara salina para llevar a cabo pruebas de corrosión acelerada. Disposición de las piezas en los racks, sometidas a cámara de niebla salina.

#### IV.3.4.2. Grado de picadura.

Para las combinaciones de aluminio se evaluarán las picaduras en cuanto a su densidad y tamaño mediante la norma ASTM G-46<sup>[87]</sup>. La Figura 49 nos muestra la carta patrón para la evaluación del grado de picadura. La densidad de picado se realizará como se establece en la norma ISO 1462:1975, por otro lado el tamaño de la picadura se obtendrá con la ayuda de un microscopio óptico, para aumentar la visión a 50X. En la tabla se muestra la clasificación del grado de picadura de acuerdo a la norma ASTM G 46.

<b>Tabla 24.-</b> Clasificación de densidad y tamaño de picadura de acuerdo a la norma ASTM G46.		
Clasificación.	Densidad A/m <sup>2</sup>	Tamaño B/mm <sup>2</sup>
1	2500	0.5
2	10000	2.0
3	50000	8.0
4	100000	12.5
5	5000000	24.5



**Figura 49.-** Evaluación de picaduras de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM G-46<sup>[87]</sup>

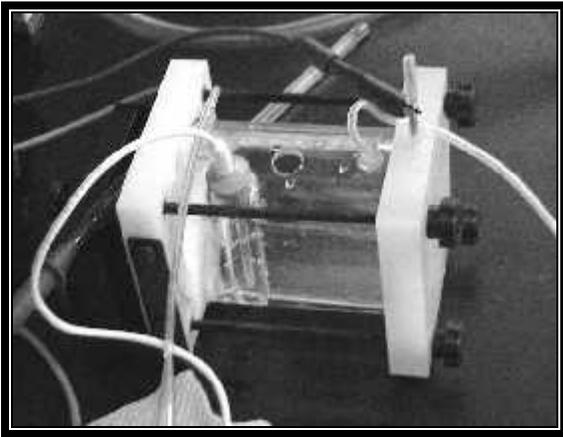
#### IV.3.4.3. Velocidad de corrosión.

Para evaluar la velocidad de corrosión se realizó la técnica de voltametría lineal E vs j en un intervalo de potencial de  $\pm 300 \text{ mV}$  alrededor del potencial de equilibrio. Posteriormente se expresó como curvas de Tafel, ( $\eta$  vs  $\log j$ ) para obtener la corriente de corrosión, y mediante la ley de Faraday calcular la velocidad de corrosión de acuerdo a la ecuación 7. Los valores de los parámetros de la ecuación utilizados para calcular la velocidad de corrosión se muestran en la Tabla 24.

**Tabla 25.-** Constantes a utilizar en la obtención de la velocidad de corrosión mediante la ley de Faraday.

Constantes	Acero	Zinc	Aluminio
M, g/mol	55.85	65.37	26.98
n	2	2	3
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	7.8	6.86	2.6

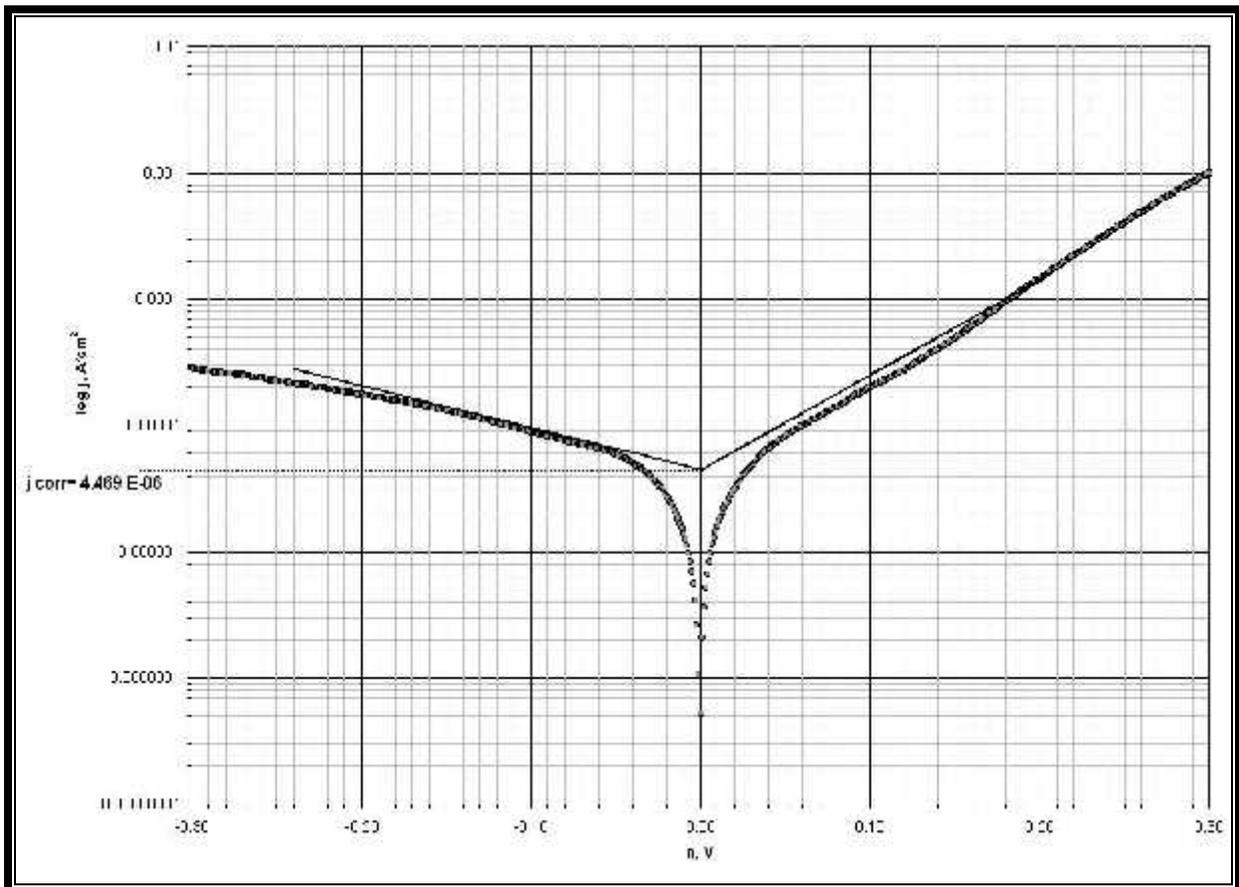
Las voltametrías lineales se realizaron utilizando un potenciostato-galvanostato PAR EG&G modelo 273 acoplado a una PC. Estas medidas se llevaron a cabo en una celda de vidrio de tres electrodos PAR EG&G K0235 en la cual se utilizó un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, una malla de platino como contra electrodo. El diseño de la celda deja un área expuesta del electrodo de trabajo de  $1 \text{ cm}^2$  (Figura 50).



**Figura 50.-** Celda PAR EG&G K0235, utilizada en mediciones de polarización.

Como electrolito soporte para las muestras de acero se utilizaron 250 mL de NaCl 0.6 M, saturado con oxígeno. En las muestras de aluminio se utilizaron 250 mL de una disolución preparada de la siguiente manera: 0.2 g de  $H_3BO_3$ , y 16 g NaCl en 1 L de NaOH 1N, con un pH ajustado a 10.5 con HCl, saturado con oxígeno<sup>[88, 89]</sup>. Las mediciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s.

En la Figura 51 se muestra un gráfico que ejemplifica la obtención de la corriente de corrosión.

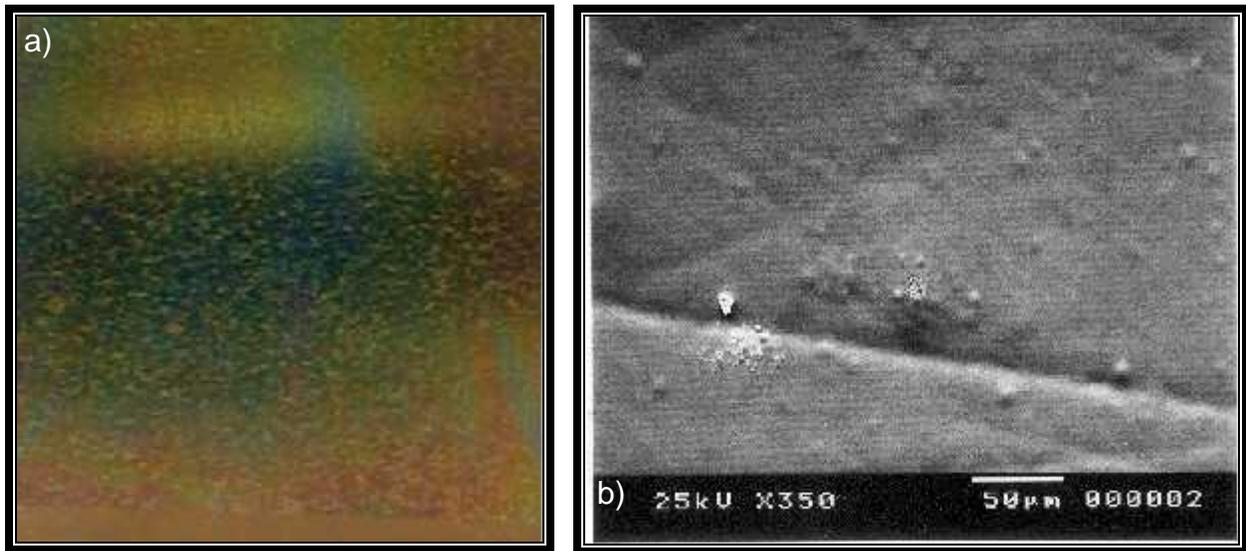


**Figura 51.-** Método gráfico de la extrapolación de Tafel.



**Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente (AZC).**

En la Figura 66a) se observa el recubrimiento de cromato iridiscente sobre el zinc depositado electrolíticamente en acero, el cual es de color amarillo con cierta iridiscencia en tonos verdes y rojos principalmente, de aspecto brillante, y muy delgado, además de ser uniforme en toda la superficie. Al ampliar a 350 aumentos, Figura 66b) se observa una capa que cubre al recubrimiento de zinc, si comparamos con la Figura 65b), en la cual se observan los cristales esféricos, los cuales con el tratamiento por inmersión en una disolución de cromato son cubiertos por una nueva capa.

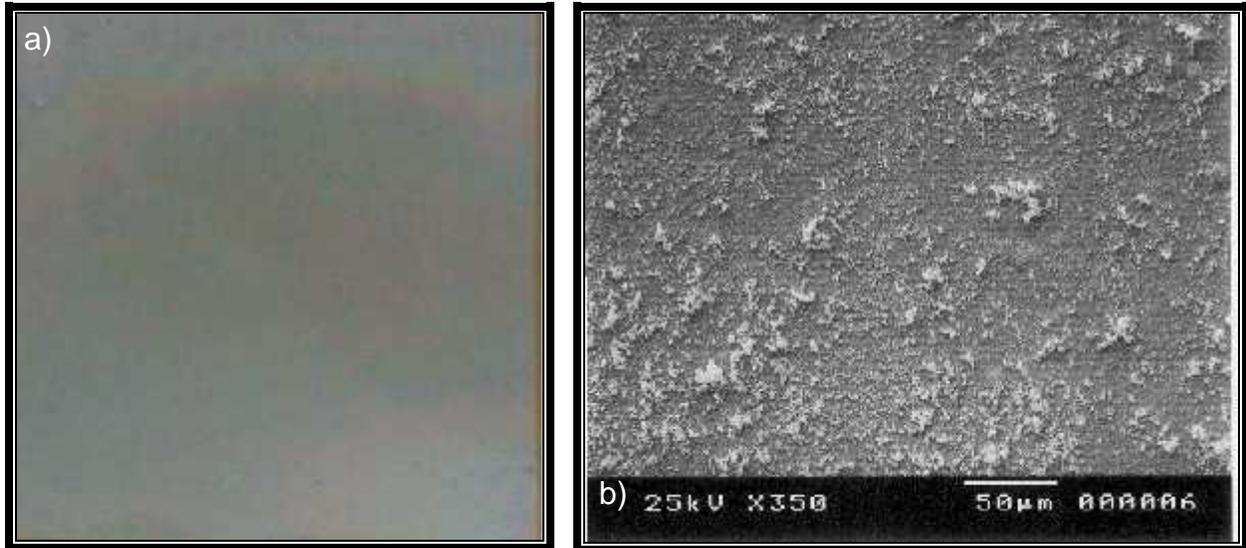


**Figura 66.-** Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

**Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AZS).**

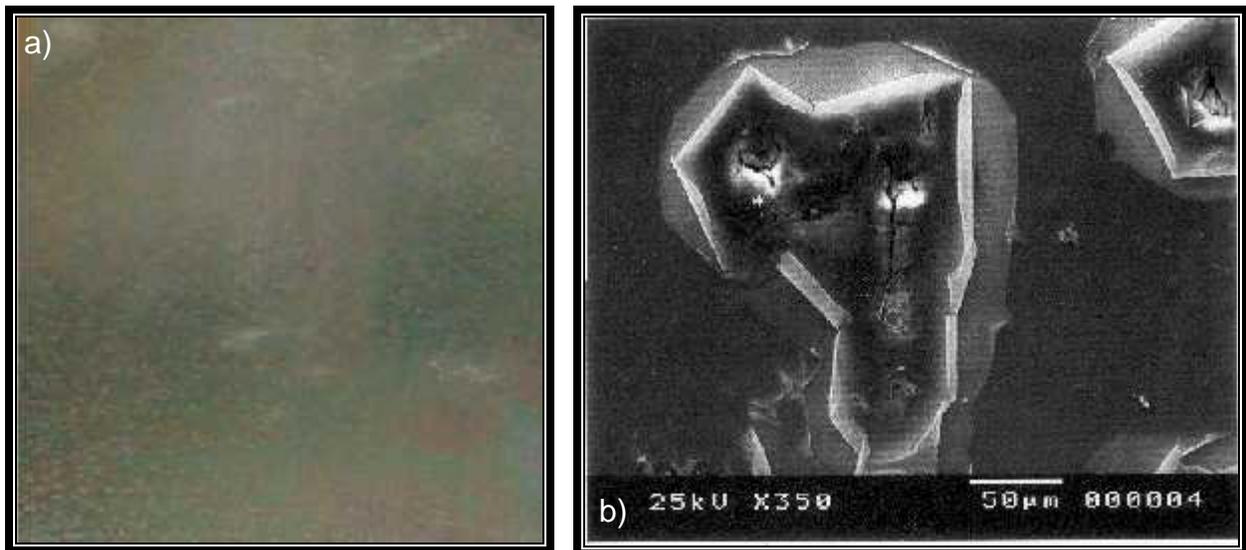
En la Figura 67 a) se observa el zinc depositado electrolíticamente sobre acero con un tratamiento de inmersión en sulfato de samario. El recubrimiento es de color gris claro con cierta iridiscencia de colores azules, rosas y verdes en tonos pastel perdiendo el brillo característico del zinc, además de zonas de color blanco, distribuidas de manera uniforme sobre la superficie. A diferencia del recubrimiento en acero, por inmersión en sulfato de samario, Figura 53 a) la superficie no muestra brillo. Al amplificar 350 aumentos, Figura 67 b) se observan las partículas esféricas agrupadas en conglomerados, características del sulfato de samario, distribuidas de manera homogénea en toda la superficie, pero en menor cantidad que en el tratamiento en

acero, Figura 53 b). Hay que resaltar que no se observa la presencia de las partículas esféricas de gran tamaño que aparecen en las Figuras 65 b) y 66 b).



**Figura 67.-** Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario. a) Vista a tamaño real. b) Ampliación a 350 aumentos.

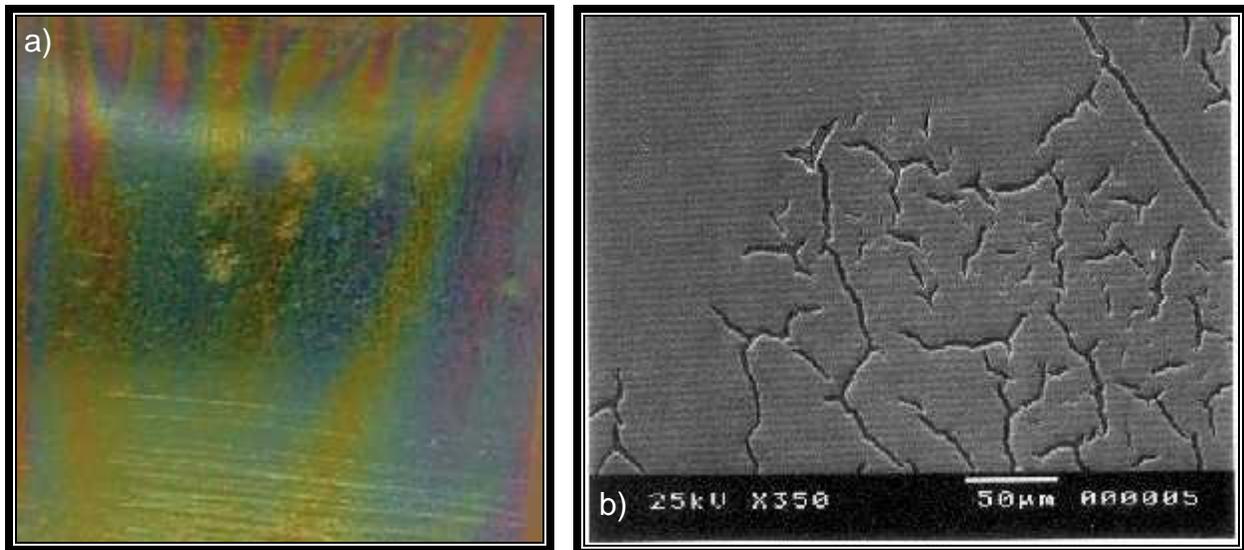
**Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario (AZCS).**



**Figura 68.-** Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

En la Figura 68 a) se observa el zinc depositado electrolíticamente sobre acero con un tratamiento de inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario. El recubrimiento tiene la coloración característica del acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente (Figura 66 a), sin embargo observa pérdida de brillo, debido a la aparición de una capa de color gris con iridiscencias rojo azul y rosa característica del tratamiento por inmersión en sulfato de samario, Figura 67 a), la cual no se localiza sobre toda la superficie, sino solo en sitios preferenciales. Al ampliar a 350 aumentos, Figura 68 b) se observa un recubrimiento delgado, el cual se encuentra descascarado sobre toda la superficie. Tal vez un recubrimiento de samario el cual no llega a formarse del todo sobre la superficie, debido a la anterior modificación de la película de cromato iridiscente.

**Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de cromato iridiscente (AZSC).**



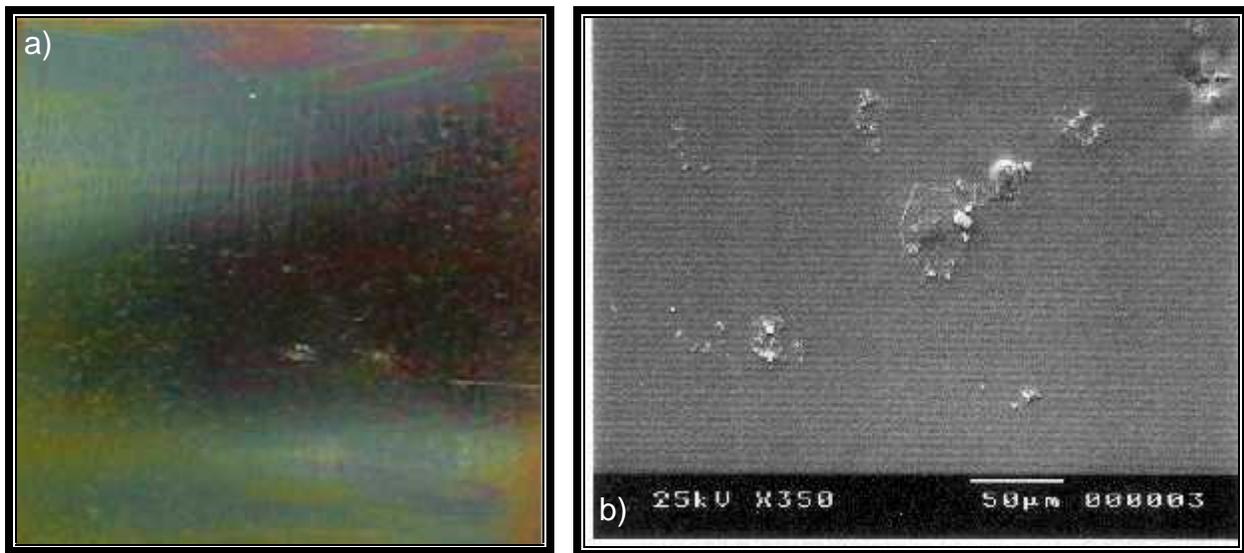
**Figura 69.-** Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de cromato iridiscente. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

A simple vista la placa de acero recubierta electrolíticamente con zinc, tratada con inmersión en dos etapas, primero, sulfato de samario y posteriormente disolución de cromato, Figura 69 a) no observa diferencia con la placa con tratamiento de inmersión en una disolución de cromato Figura 66 a), ya que mantiene las características de este coloración amarilla con iridiscencia en colores verdes y rojos, además del brillo. Sin

embargo, cuando se realiza la ampliación a 350 aumentos se observa un recubrimiento que es parecido al obtenido con el tratamiento en una disolución de cromato, sin embargo está fracturado en toda la superficie, esto pudiera ser debido a que primero se forma el recubrimiento de sulfato de samario, y al tener condiciones ácidas pudiera disolverse en cierto grado, por lo cual el depósito de cromato no se pudiera adherir de manera uniforme sobre la superficie, formando estas fracturas.

**Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario mezclado con cromato iridiscente (AZMCS).**

Al igual que las Figuras 66 a) y 69 a) la superficie de zinc depositado electrolíticamente sobre acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario, Figura 70a) muestra una superficie de color amarillo con iridiscencias en color rojo y verde, de aspecto brillante. Al ampliar la imagen a 350 aumentos, Figura 70b) se puede observar una superficie mucho más homogénea que la observada en la Figura 66 b). El recubrimiento es totalmente liso con algunas partículas distribuidas de manera aleatoria, posiblemente algunas partículas esféricas de samario.

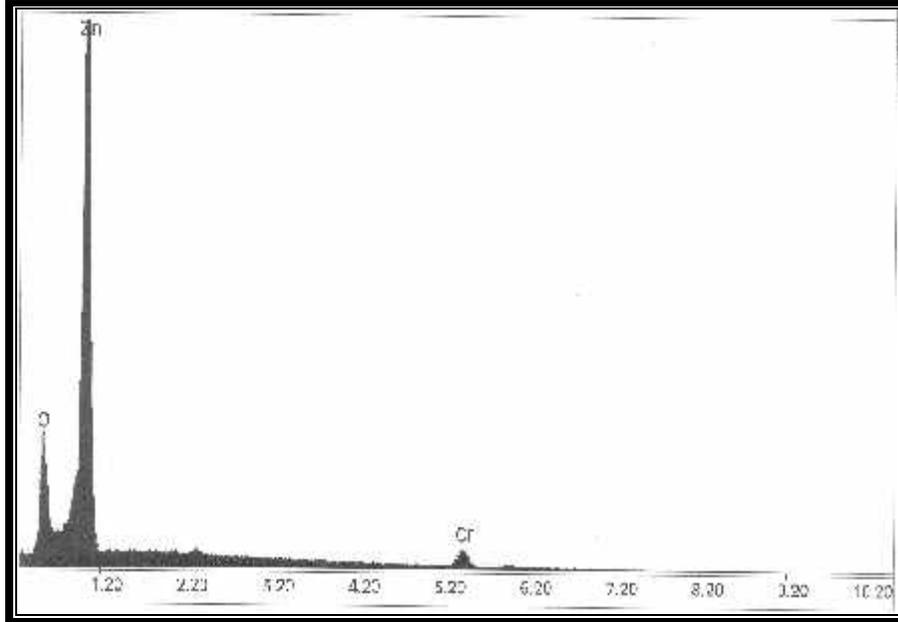


**Figura 70.-** Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

Las micrografías de los acabados superficiales por inmersión en una disolución de cromato iridiscente (AZC), y por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclada con sulfato de samario (AZMCS) muestran la menor porosidad y la mayor homogeneidad de todas las combinaciones realizadas con cromato iridiscente.

### V.3.2. Caracterización química.

**Acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente. (AZC)**



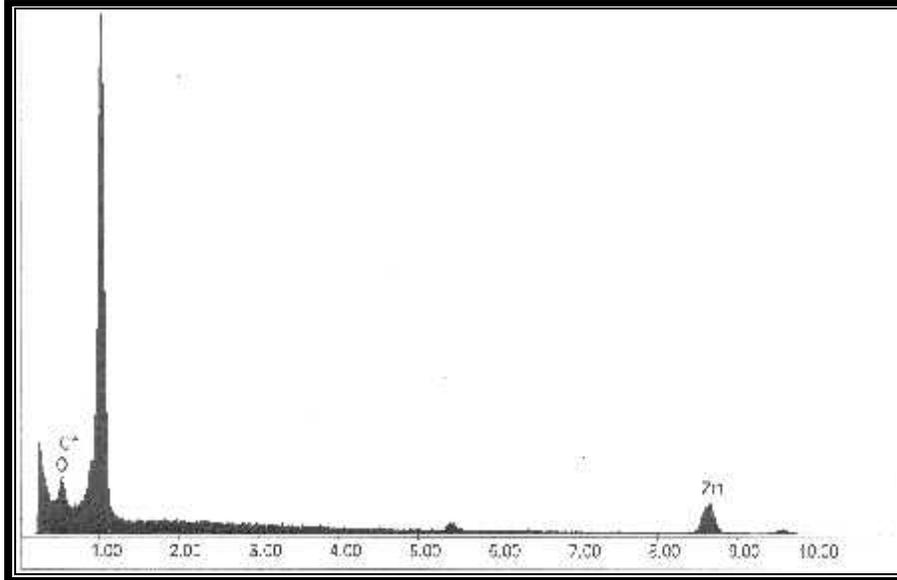
**Figura 71.-** Microanálisis de la superficie de acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente.

En la Figura 71 se muestra el microanálisis de la superficie de acero recubierto con zinc con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente, en el cual se observa la presencia de picos de zinc, oxígeno y cromo en 1, 0.5 y 5.2 keV respectivamente. El microanálisis revela que el espesor del zinc depositado sobre el acero, es de un espesor suficiente para que no aparezca la presencia de hierro en el microanálisis. Hay que notar la presencia muy baja de cromo, lo cual sugiere un espesor muy delgado.

**Acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario(AZMCS).**

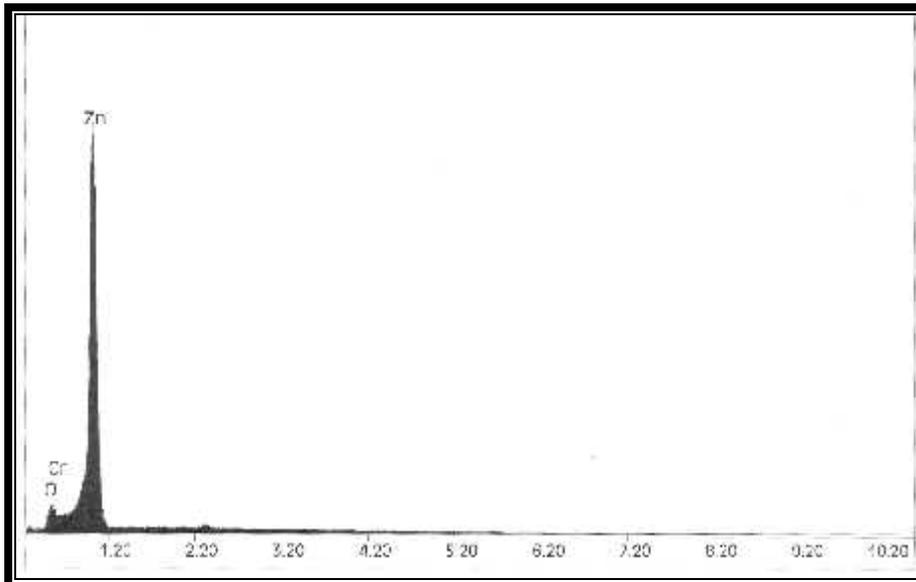
La Figura 72 muestra el microanálisis realizado para el zinc depositado electrolíticamente sobre acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario. En la cual aparecen picos de oxígeno y cromo en 0.5 keV, además de zinc en dos diferentes niveles de energía 1 y 8.7 keV. En este microanálisis hay que resaltar la ausencia de samario, debido

posiblemente al pH ácido de la disolución de cromato iridiscente que no permite la formación del recubrimiento de samario. Como se mencionó anteriormente su formación es promovida por condiciones alcalinas interfaciales .



**Figura 72** .-Microanálisis de la superficie de acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario.

**Acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario(AZCS).**



**Figura 73.-** Microanálisis de la superficie de acero recubierto electrolíticamente con zinc, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario.

En la Figura 73 se muestra el microanálisis de la superficie de zinc depositado electrolíticamente sobre acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario. La figura muestra picos de oxígeno y cromo en 0.5 keV, zinc en 1.0 keV. En este microanálisis hay que resaltar también la ausencia de samario, lo cual probablemente se debe a las condiciones antes mencionadas para el acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario (AZMCS), o tal vez a que el recubrimiento de cromato sea tan bueno y poco poroso que no permite el mecanismo de formación del recubrimiento de samario.

### **V.3.3. Corrosión.**

#### **V.3.3.1. Corrosión acelerada.**

El ciclo de corrosión acelerada se realizó mediante la exposición a la cámara de niebla salina neutra, mediante la norma ASTM B-117, durante 695 horas. Se evaluó la aparición cronológica de corrosión roja característica del óxido de hierro y corrosión blanca característica de la oxidación de zinc, así como el porcentaje de oxidación de las diferentes combinaciones al concluir el ciclo de corrosión acelerada. Estos resultados se resumen en la Tabla 31. Es importante destacar la aparición de corrosión negra la cual se debe a un óxido de zinc, denominado zincita<sup>[90]</sup>.

Todas las combinaciones mostraron corrosión blanca a las 24 horas de cumplirse el ciclo de corrosión acelerada.

Las piezas de acero recubiertas con zinc depositado electrolíticamente (AZ), a las 240 horas mostraba productos de corrosión blanca, negra y roja, y al término del ciclo mostró los más altos porcentajes de corrosión blanca y roja, 60 y 30 % respectivamente, y productos de corrosión negra en un 10 %.

Las piezas de acero recubiertas con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente (AZC), a las 48 horas mostró signos de corrosión negra, los porcentajes de corrosión blanca y negra son 30 y 5 % respectivamente al término de las 695 horas.

Las piezas de acero recubiertas con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AZS), mostró una leve mejoría con respecto a la combinación AZ, ya que disminuyeron los porcentajes de corrosión blanca y roja al término de las 695 horas de exposición a un 30 y 15 % respectivamente. Sin embargo, se obtuvo un aumento de la corrosión negra a un 40%.

La aparición de la corrosión negra y roja se presentó hasta las 240 horas de exposición.

Las piezas de acero recubiertas con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente; 2) disolución de sulfato de samario (AZCS), mostró la aparición de corrosión negra hasta las 240 horas de exposición, no presentando corrosión roja. Los porcentajes de corrosión blanca y negra son 25 y 5 % respectivamente. El tratamiento con samario muestra una pequeña mejoría en los resultados obtenidos con respecto al tratamiento (AZC).

Las piezas de acero recubiertas con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de cromato iridiscente (AZSC), muestran signos de corrosión negra a las 240 horas. Los porcentajes de corrosión blanca y negra son 20 y 40% respectivamente lo cual indica que este tratamiento sufre mayor porcentaje de corrosión negra con respecto a las combinaciones (AZC y AZCS).

Por último las piezas de acero recubiertas con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario (AZMCS) muestra la mejor resistencia a la exposición durante las 695 horas, al ciclo de corrosión acelerada, ya mostró porcentajes muy bajos de corrosión blanca y negra de 10 y 4 % respectivamente. La corrosión negra se presentó a las 240 horas.

**Tabla 31.-** Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión de las diferentes combinaciones de cromato iridiscente y sulfato de samario durante la exposición a un período de 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina neutra.

	24 Horas	48 Horas	72 Horas	96 Horas	240 Horas	695 Horas
AZ	CB	CB	CB	CB	CB, CN, CR	60% CB, 10% CN, 30% CR
AZC	CB	CB, CN	CB, CN	CB, CN	CB, CN	30% CB, 5% CN
AZS	CB	CB	CB	CB	CB, CN, CR	30% CB, 40% CN, 15% CR
AZCS	CB	CB	CB	CB	CB, CN	25% CB, 5% CN
AZSC	CB	CB	CB	CB	CB, CN	20 % CB, 40 % CN
AZMCS	CB	CB	CB	CB	CB, CN	10 % CB, 4 % CN

CB = Productos de corrosión blanca.

CN = Productos de corrosión negra.

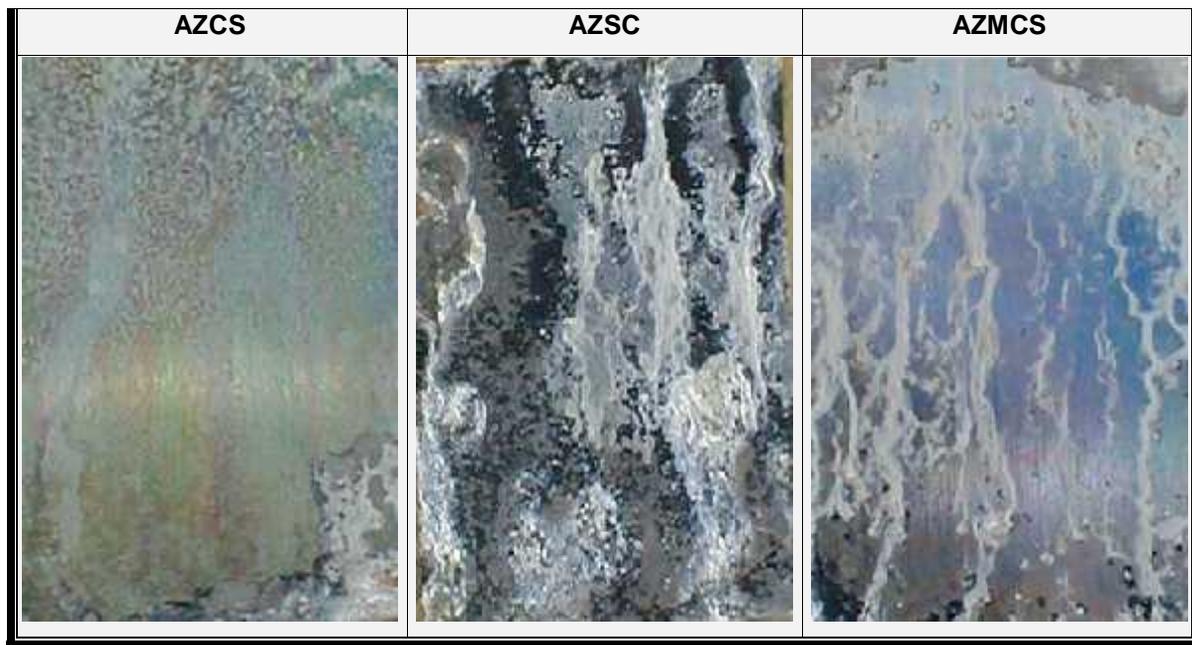
CR = Productos de corrosión roja.

El aspecto superficial de las combinaciones se muestra en la Tabla 32 en la cual se observa que las combinaciones que tuvieron acabado superficial por inmersión en cromato iridiscente no presentaron signos de corrosión roja, únicamente corrosión negra y blanca característica del zinc, a diferencia del zinc depositado sobre acero (AZ) y acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente, con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AZS) que si presentaron corrosión roja en su superficie. El acabado superficial AZCS mostró una mejoría con respecto a AZC debido al tratamiento con sulfato de samario, manifestada por conservarse la pieza en muy buenas condiciones.

Hay que destacar que el tratamiento AZMCS mantiene el brillo característico del recubrimiento casi en su totalidad, y el menor deterioro de la pieza de todas las combinaciones realizadas.

El acabado superficial por inmersión en cromato iridiscente promueve en mayor medida la resistencia a la corrosión, que el acabado superficial por inmersión en sulfato de samario, sin embargo como se observó en las micrografías y las pruebas de corrosión acelerada cuando se combinan ambos acabados superficiales, en uno solo acabado superficial, existe un efecto conjunto que hace que el recubrimiento obtenido, muestre la menor porosidad y mayor resistencia a condiciones de corrosión acelerada, que los tratamientos por si solos, mostrando la importancia de la utilización de samario.

<b>Tabla 32 .-</b> Aspecto superficial final durante la exposición a 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina de las diferentes combinaciones del recubrimiento de cromato iridiscente y sulfato de samario.		
<b>AZ</b>	<b>AZC</b>	<b>AZS</b>
		



### V.3.3.2. Velocidad de corrosión.

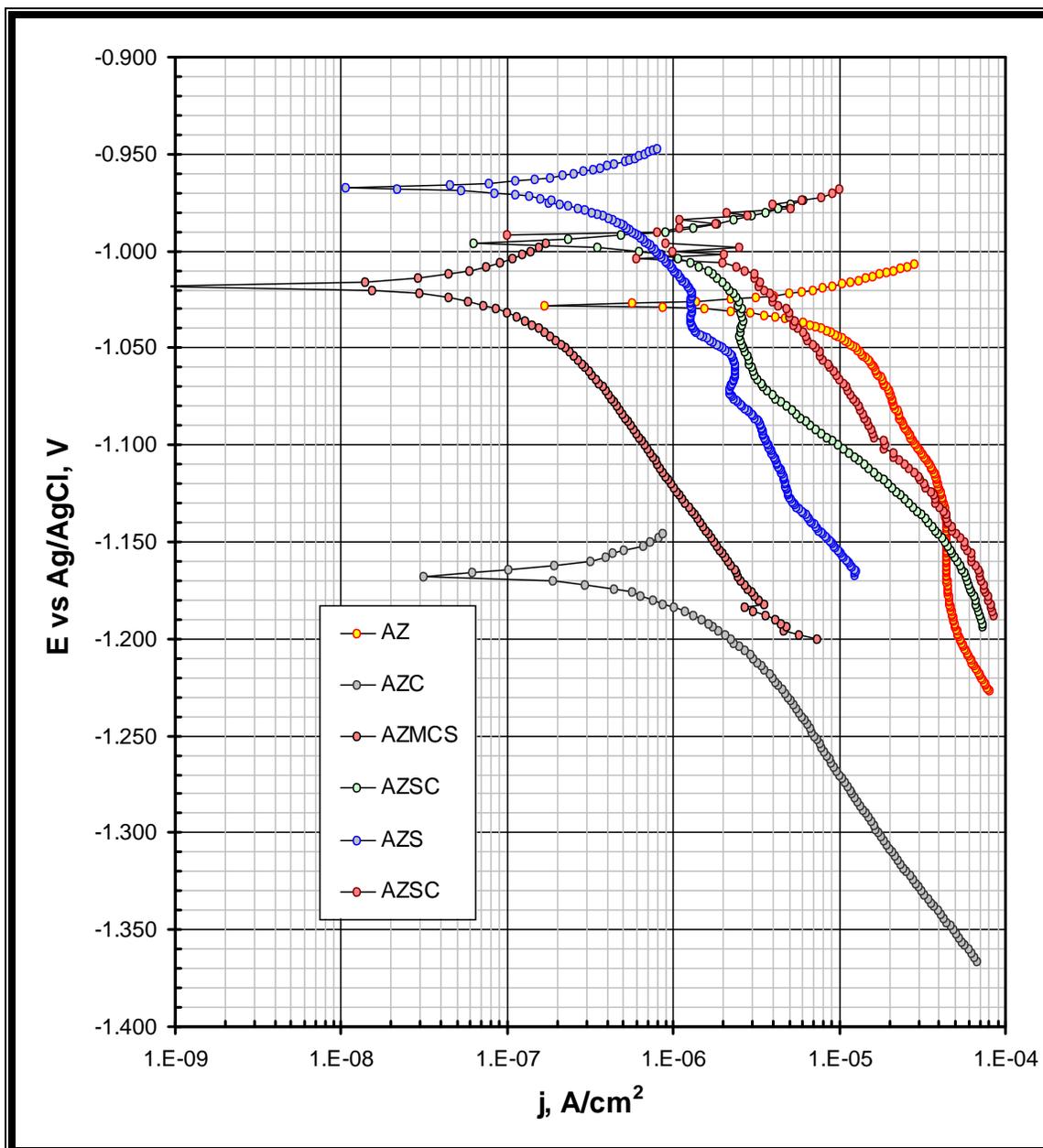
En la Figura 74 se pueden observar las ramas catódicas de las diferentes combinaciones de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente con acabado superficial por inmersión en cromato iridiscente y sulfato de samario.

El zinc depositado electrolíticamente sobre acero (AZ) es la combinación que muestra la menor protección de corrosión de esta serie de acabados superficiales, al tener la mayor corriente de corrosión y un potencial de equilibrio de  $-1.028 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

Por otro lado tres combinaciones que mostraron una leve mejoría fueron los acabados superficiales por inmersión en disolución de cromato iridiscente (AZC); por inmersión en disolución de sulfato de samario (AZS); por inmersión en dos etapas: disolución de sulfato de samario 2) disolución de cromato iridiscente (AZSC), debido a que solamente sufrieron una disminución de un orden de magnitud de la corriente de corrosión.

El acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de cromato iridiscente 2) disolución de sulfato de samario (AZCS), muestra un mejor comportamiento debido a que disminuye en dos ordenes de magnitud de la velocidad de corrosión, además el potencial de corrosión mostró el mayor desplazamiento hacia valores anódicos.

Sin embargo el acabado superficial por inmersión en una disolución de cromato iridiscente mezclado con sulfato de samario (AZMCS), mostró la mayor disminución de la corriente de corrosión, además de un leve desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores anódicos.



**Figura 74.-** Familia de curvas de Tafel, rama catódica de las diferentes combinaciones de acabados superficiales de cromato iridiscente y sulfato de samario sobre acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente.

En la Tabla 33 se puede observar los resultados obtenidos de el potencial, corriente y velocidad de corrosión de las diferentes combinaciones de acabado superficial de cromato y samario. Se puede resaltar que las dos combinaciones que mostraron la mayor disminución de la corrosión de los acabados superficiales fueron (AZCS y AZMCS) debido a la baja porosidad mostrada en las micrografías, además de los resultados ya obtenidos anteriormente en la prueba de corrosión acelerada

**Tabla 33.-** Parámetros obtenidos del método de extrapolación de Tafel de las combinaciones del recubrimiento de cromato iridiscente.

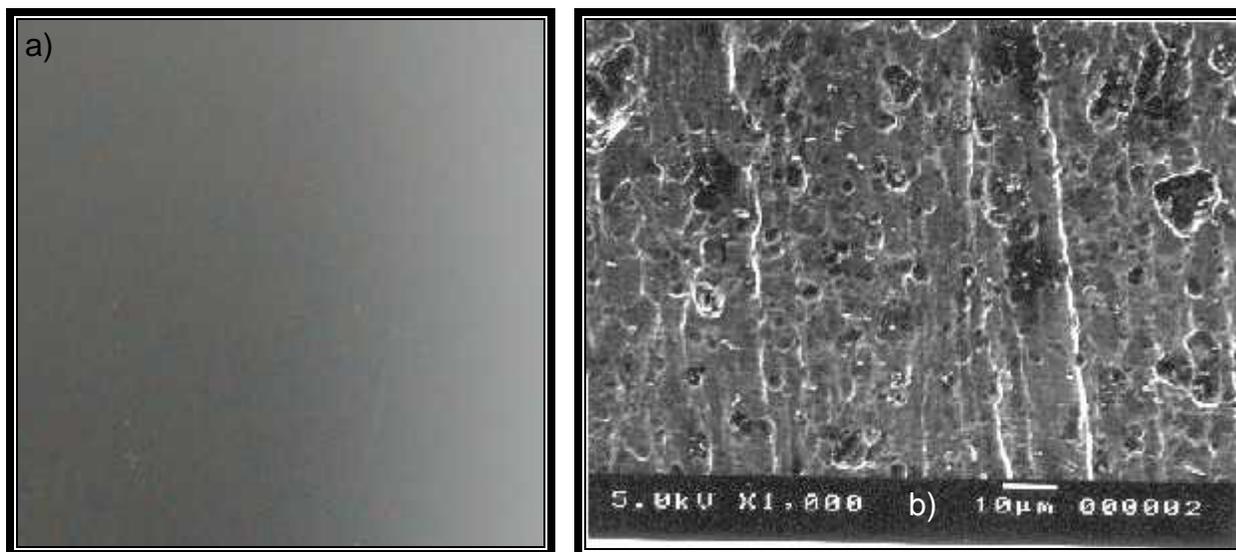
Combinación	$j_{corr}$ , A/cm <sup>2</sup>	$E_{corr}$ vs Ag/AgCl, V	$v_{corr}$ , mm/año
AZ	1.99530E-05	1.028	0.310729
AZS	2.58400E-06	0.992	0.040241
AZC	1.25890E-06	1.168	0.019605
AZSC	7.41310E-07	0.996	0.011544
AZCS	4.89780E-07	0.967	0.007627
AZMCS	1.07150E-07	1.018	0.001669

#### V.4. Recubrimiento de anodizado de aluminio.

##### V.4.1. Caracterización morfológica.

##### Aluminio sin ningún acabado superficial(AL).

En la Figura 75 a) se observa el aspecto superficial del aluminio sin ningún acabado superficial, en la cual se observa una superficie homogénea, semi-brillante, de textura lisa. Sin embargo cuando se amplifica a 1000 aumentos se observa que el pretratamiento que se aplicó a la pieza promueve cierto ataque a la superficie, de naturaleza homogénea.

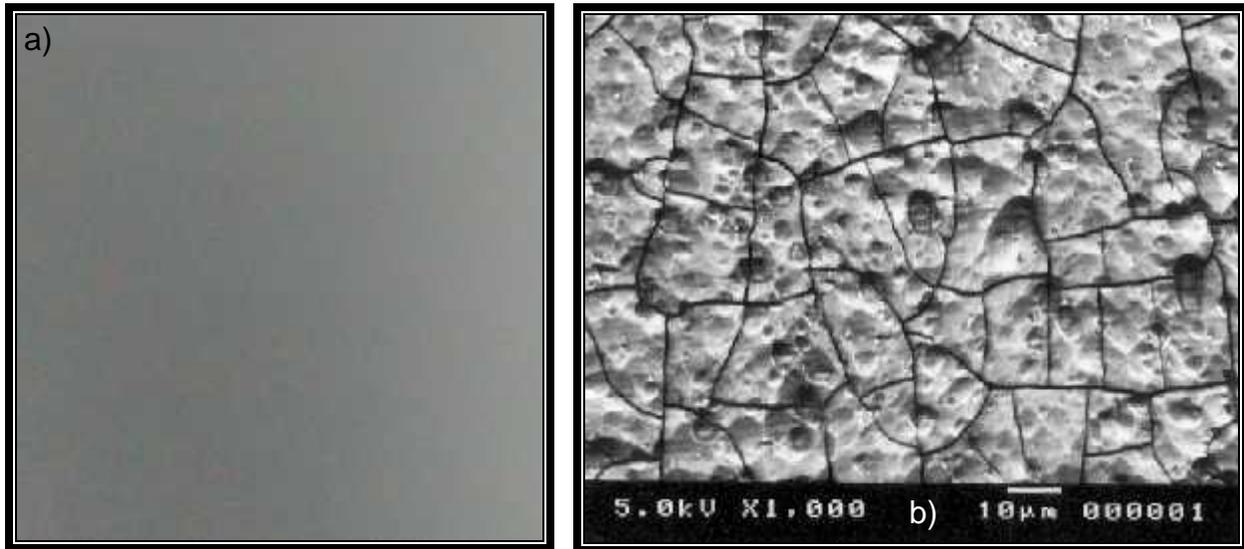


**Figura 75.-** Aspecto de la superficie de aluminio sin ningún acabado superficial. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.

##### Aluminio anodizado (ALA).

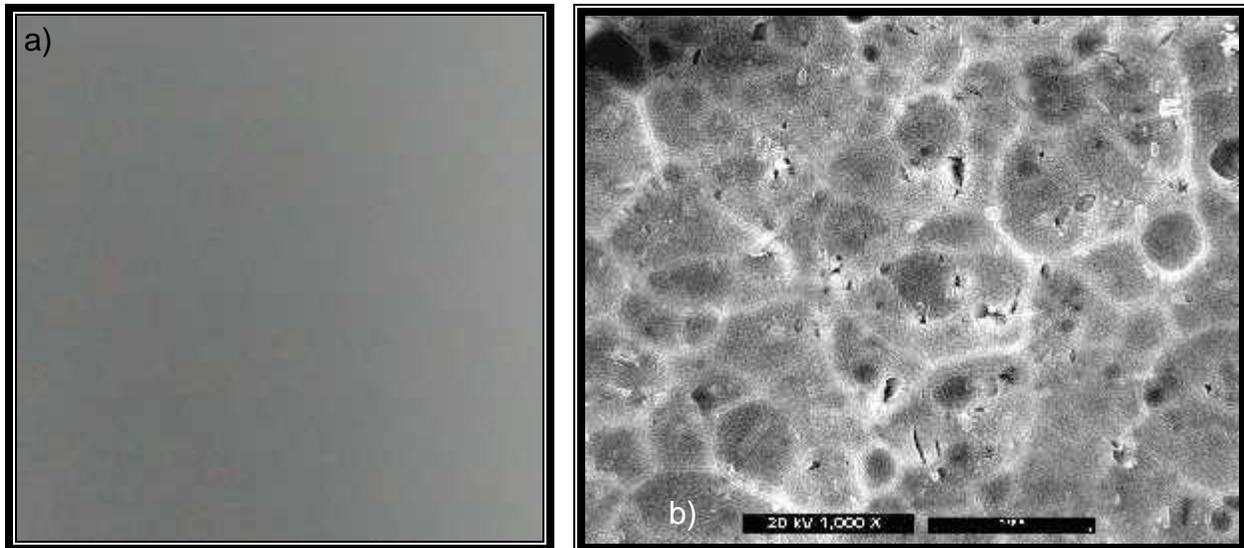
La Figura 76 a) corresponde a la superficie de aluminio anodizado en la cual no se observa una gran diferencia con la Figura 75 a) sin embargo se nota un brillo ligeramente mayor de la superficie. Al ampliar a 1000 aumentos se observa la superficie del aluminio anodizado, la cual es muy porosa, manifestada por la presencia

de un sin número de fracturas sobre toda la superficie. Hay que resaltar que se pretendió realizar ampliaciones mayores, para observar con más detalle la estructura del óxido de aluminio formado, sin embargo el equipo no obtuvo una buena resolución de la imagen.



**Figura 76.-** Aspecto de la superficie de aluminio anodizado. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.

#### **Aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada (ALSA).**



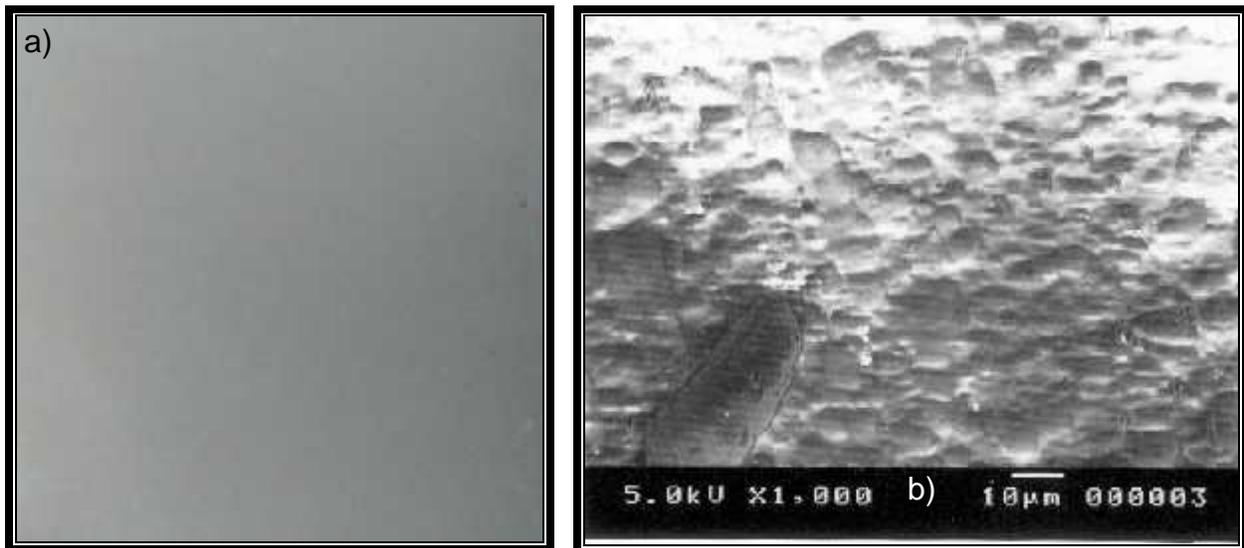
**Figura 77.-** Aspecto de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.

En la figura 77 a) se observa el aspecto superficial del aluminio anodizado sellado en agua destilada. No se observa diferencia con las figuras 75 a) y 76 a). Al realizar la ampliación a 1000 aumentos se observa que la mayoría de los poros ha sido sellado

sin embargo aún se observa la estructura hexagonal del anodizado apenas cubierta por una capa delgada posiblemente de bohemita.

### **Aluminio anodizado sellado por inmersión en una disolución de sulfato de samario (ALS).**

La Figura 78 a) muestra el aspecto superficial del aluminio anodizado sellado por inmersión en una disolución de sulfato de samario. Como se mencionó anteriormente no se observan diferencias notables a simple vista entre las Figuras 75 a), 76 a) 77 a) y 78 a) sin embargo al realizar la ampliación a 1000 aumentos en la Figura 78 b) se observa una superficie totalmente homogénea sin la presencia de poros o fracturas como en el caso de la Figura 76 b). Con la micrografía se verifica que efectivamente la inmersión en la disolución de sulfato de samario sella completamente la superficie porosa del aluminio anodizado.

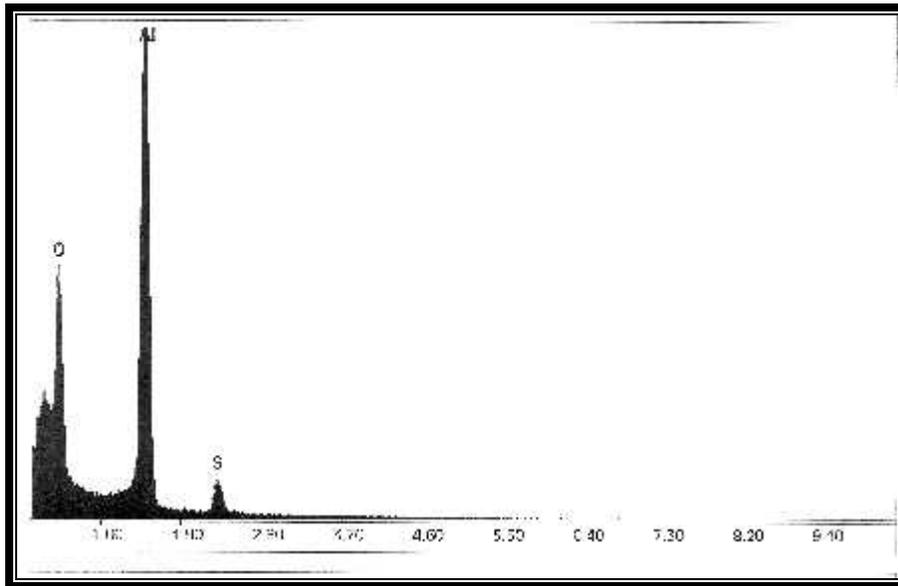


**Figura 78.-** Aspecto de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en una solución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 1000 aumentos.

#### **V.4.2. Caracterización química.**

##### **Aluminio anodizado (ALA).**

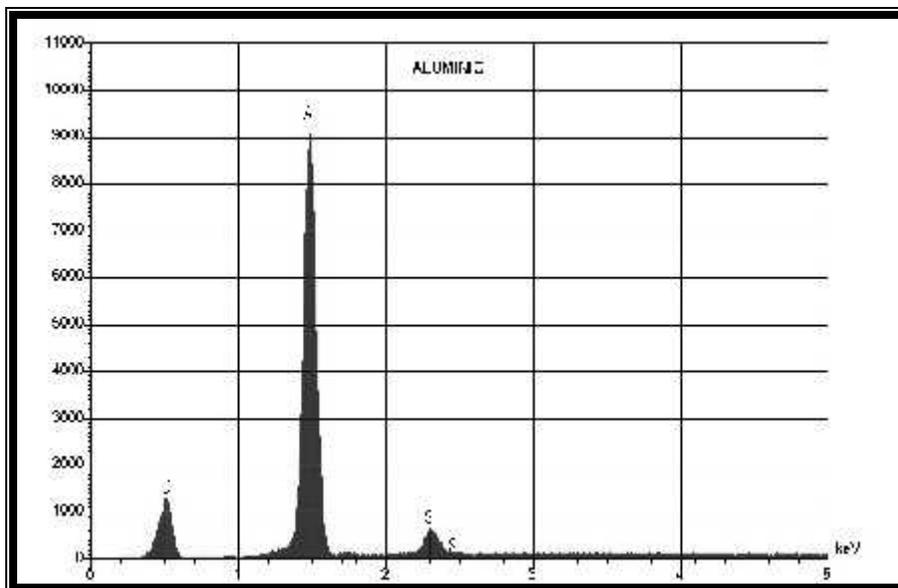
La Figura 79 muestra el microanálisis del aluminio anodizado, en el cual se observa la presencia de oxígeno, aluminio y azufre en los niveles de energía 0.5, 1.5 y 2.3 keV respectivamente. La presencia de estos elementos sugiere la formación sobre la superficie de aluminio de un recubrimiento formado de óxido y sulfato de aluminio, como se reporta en bibliografía<sup>[48]</sup>.



**Figura 79.-** Microanálisis de la superficie de aluminio anodizado.

### **Aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada (ALSA).**

En el microanálisis mostrado en la figura 80, se observa la presencia de aluminio, oxígeno y azufre en los mismos niveles de energía encontrados en el microanálisis de la figura 79. Sin embargo la presencia de oxígeno y azufre se nota que es menor comparado con el mostrado en la figura 79. Dicha disminución en las cantidades de oxígeno y azufre se pueden deber a que en el mecanismo de sellado del aluminio anodizado (ver figura 32) para la formación de la böhemita, los aniones salen de la estructura del aluminio anodizado y entra agua para formarla.

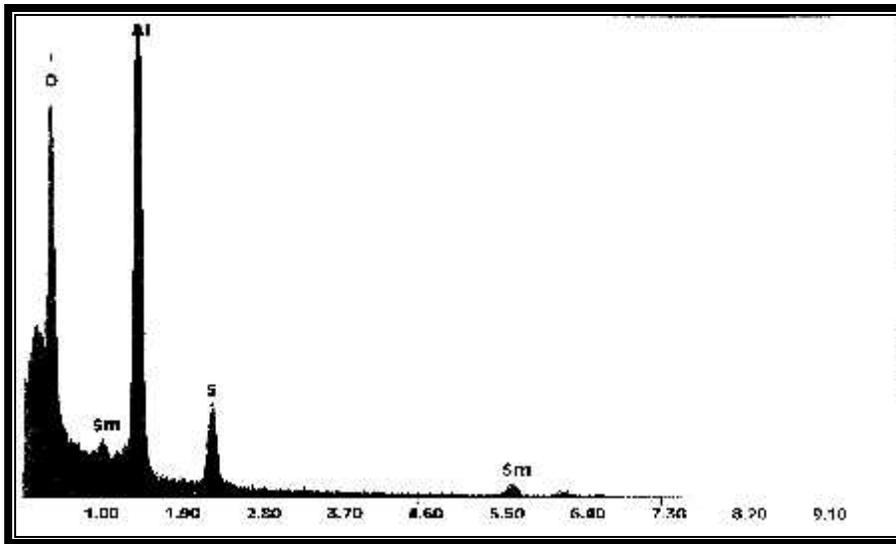


**Figura 80.-** Microanálisis de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada.

## Aluminio anodizado sellado por inmersión en una solución de sulfato de samario (ALS).

En el microanálisis mostrado en la Figura 81 se puede observar la presencia de oxígeno, aluminio, azufre en los niveles de energía encontrados en el microanálisis de la Figura 79. Por otra parte se nota la presencia de samario en dos diferentes niveles de energía localizados a 1.1 y 5.7 keV respectivamente. Estas señales sugieren la formación de sulfato y óxido de aluminio. Además la presencia de samario sugiere la formación probable de un óxido y sulfato de samario sobre la superficie.

Este resultado aunado a la micrografía sugiere que la estructura porosa del aluminio anodizado se encuentra sellada con la presencia de samario, ofreciendo mayor resistencia a la corrosión, que se estudiará a continuación.



**Figura 81.-** Microanálisis de la superficie de aluminio anodizado sellado por inmersión en una solución de sulfato de samario.

### V.4.3. Corrosión.

#### V.4.3.1. Corrosión acelerada.

El ciclo de corrosión acelerada para las combinaciones de aluminio se realizó mediante dos ciclos: 1) cámara de niebla salina neutra mediante la norma ASTM B 117 y 2) cámara de niebla salina acidificada con ácido acético mediante la norma ASTM G85.

La exposición al ciclo de cámara de niebla salina neutra se realizó durante 816 horas, y los resultados se resumen en la Tabla 34.

La superficie de aluminio sin ningún tratamiento (AL) presentó productos de corrosión blanca en un 30 % de su superficie a las 24 horas de exposición. A las 168 horas

presentó picaduras distribuidas sobre toda la superficie. El porcentaje de corrosión blanca al término de las 816 horas de exposición al ciclo fue del 100%.

La superficie de aluminio anodizado (ALA) presentó productos de corrosión blanca en un 90 % de la superficie a las 168 horas de exposición al ciclo. A las 216 horas presentaron picaduras. Ambos comportamientos se mantuvieron hasta el final del ciclo.

La superficie de aluminio anodizado sellado con agua destilada (ALSA) mostró signos de productos de corrosión blanca a las 96 horas de exposición al ciclo, a las 192 horas mostraron la aparición de picaduras en la superficie manteniéndose hasta el final del ciclo.

La superficie de aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS), fue el acabado superficial que mostró el mejor comportamiento, ya que no presentó daño alguno aparente durante la exposición al ciclo, y solamente presentó picaduras a las 816 horas de la prueba.

**Tabla 34.-** Resultados cronológicos de la exposición de la corrosión en diferentes combinaciones de aluminio durante la exposición a un período de 816 horas al ciclo de cámara de niebla salina neutra.

Combinación	24 Horas	96 Horas	168 Horas	192 horas	216 Horas	360 Horas	816 Horas.
AL.	CB	CB	CB; P				
ALA.	0	0	CB	CB	CB; P	CB; P	CB; P
ALSA	0	CB	CB	CB; P	CB; P	CB; P	CB; P
ALS.	0	0	0	0	0	0	P

CB = Productos de corrosión blanca.  
P = Picaduras.  
0 = Sin ataque.

El aspecto superficial del aluminio con los diferentes acabados superficiales después del ciclo de cámara de niebla salina neutra se puede observar en la Tabla 35, en donde se observa que el aluminio sin ningún acabado superficial (AL) muestra productos de corrosión blanca sobre toda la superficie, además de picaduras. Por otro lado el aluminio anodizado (ALA) muestra también productos de corrosión blanca distribuida sobre toda la superficie, además de picaduras en menor proporción que el aluminio sin ningún acabado superficial. El aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada (ALSA) muestra productos de corrosión blanca y picaduras en menor proporción que la combinación ALA.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente el aspecto superficial del aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS) no observa algún daño considerable,

ya que no presenta productos de corrosión blanca además de que las picaduras no son apreciadas en la fotografía.

<b>Tabla 35.-</b> Aspecto superficial final durante la exposición a 816 horas, al ciclo de cámara de niebla salina neutra de las diferentes combinaciones de aluminio	
AL	ALA
	
ALSA	ALS
	

Los resultados de la exposición al ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético durante 96 horas se muestran en la Tabla 36

El ambiente de exposición a este ciclo es muy agresivo para las piezas de aluminio sin embargo se logra observar algunas diferencias entre los diferentes acabados,

superficiales, los cuales se discutirán en cierto detalle en la evaluación del grado de picado.

El aluminio sin ningún acabado superficial (AL) mostró productos de corrosión blanca a las 24 horas de exposición, además de picaduras sobre la superficie. Al final del ciclo de exposición, las picaduras eran notablemente perceptibles y mostraron el mayor tamaño.

El aluminio anodizado (ALA) mostró una mejoría en comparación a la anterior combinación debido a que no presentó productos de corrosión blanca, sin embargo presentó picaduras a las 24 horas de exposición, manteniéndose el mismo comportamiento hasta el final de la prueba.

El aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS) por otro lado, mostró únicamente picaduras en su superficie a las 24 horas de exposición manteniéndose el mismo comportamiento hasta el final de la prueba.

<b>Tabla 36.-</b> Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión en diferentes combinaciones de aluminio durante la exposición a un período de 96 horas al ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético.				
<b>Combinación.</b>	<b>24 Horas</b>	<b>48 Horas</b>	<b>72Horas</b>	<b>96 Horas</b>
AL.	CB; P	CB; P	CB; P	CB; P
ALA.	P	P	P	P
ALS.	P	P	P	P
CB = Productos de corrosión blanca.				
P = Picadura.				

El aspecto superficial de las diferentes combinaciones de aluminio se muestran en la Tabla 37, en las cuales se notan las diferencias que no se pueden resumir detalladamente en la Tabla 36.

La superficie de aluminio sin ningún acabado superficial (AL) muestra el mayor deterioro de las combinaciones, ya que se observan productos de corrosión blanca en la totalidad de la superficie. Las picaduras son notablemente perceptibles a simple vista.

La superficie de aluminio anodizado (ALA) como ya mencionamos anteriormente no presenta productos de corrosión blanca, sin embargo presenta picaduras más perceptibles que el aluminio sin ningún tratamiento.

Por último la superficie de aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS) presenta picaduras en su superficie, las cuales no son perceptibles en la fotografía de

la Tabla 37, por lo que será más evidente como mencionamos anteriormente en la evaluación de tamaño y densidad de las picaduras.

Tabla 37.- Aspecto superficial final durante la exposición a 96 horas, al ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético de las diferentes combinaciones de aluminio		
AL	ALA	ALS
		

#### V.4.3.2. Evaluación del grado de picado

A continuación se procedió a evaluar el grado de picadura de las diferentes piezas de aluminio, al salir del ciclo de corrosión acelerada. Dicha evaluación se realizó mediante la norma ASTM G-46. De los tres parámetros a evaluar en dicha norma únicamente se evaluaron el tamaño y densidad de la picadura, no evaluándose la profundidad de la misma.

El grado de picadura de las combinaciones de aluminio que estuvieron sometidas al ciclo de cámara de niebla salina neutra se muestra en la Tabla 38.

En cuanto al tamaño de las picaduras hay que resaltar que todas las combinaciones se encuentran por debajo de la clasificación 1-B.

El aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS) muestra el mejor comportamiento de todas las combinaciones ya que obtiene la menor densidad de picado y el menor tamaño de picadura. En cuanto al aluminio anodizado (ALA) muestra la mayor densidad de picadura, sin embargo el tamaño es menor que la del aluminio sin ningún tratamiento (AL). El aluminio sin ningún tratamiento (AL) muestra una densidad de picado intermedio de las tres combinaciones sin embargo el tamaño de picadura es el mayor de las tres combinaciones.

El aluminio anodizado sellado con agua destilada (ALSA), tiene una densidad de picado parecido al aluminio anodizado sellado por inmersión en sulfato de samario (ALS) y el tamaño de picadura en el orden de la combinación (ALA).

<b>Tabla 38.-</b> Evaluación del grado de picado de las combinaciones de aluminio, al salir del ciclo de cámara de niebla salina neutra.			
<b>Combinación</b>	<b>Densidad A (picadura/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Tamaño B (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Grado de picadura.</b>
AL	90144	0.1886	3A-1B>
ALA	160144	0.0546	4A-1B>
ALSA	29357	0.0448	2A-1B>
ALS	22003	0.00288	2A-1B>

Los resultados de grado de picadura para las piezas de aluminio sometidas al ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético se muestra en la Tabla 39.

En cuanto al tamaño de las picaduras hay que resaltar que todas las combinaciones se encuentran por debajo de la clasificación 1-B.

La combinación que sufrió menos cantidad de picaduras fue el aluminio sin ningún acabado superficial sin embargo presentó el mayor deterioro en términos generales, ya que es factible que si la prueba hubiera durado por más tiempo, el tipo de corrosión que se presentaría es el generalizado. El tamaño de la picadura fue el más grande de las combinaciones utilizadas.

El aluminio anodizado (ALA) mostró mayor cantidad de picaduras (clasificación 4-A) que el aluminio sin ningún acabado superficial (AL). Sin embargo el tamaño promedio de las picaduras fue de la mitad de esta combinación.

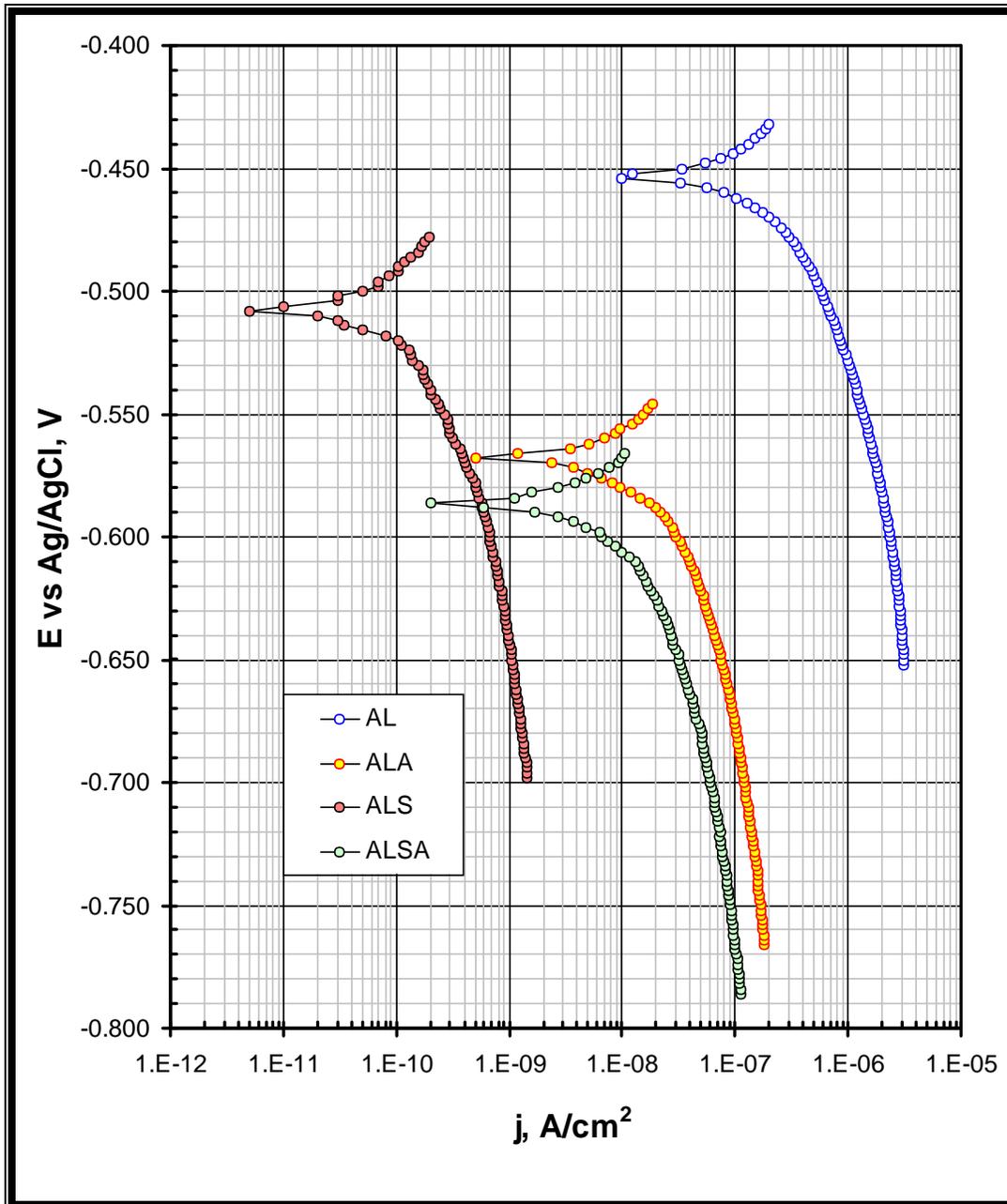
Por último la densidad de picadura del aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS) tiene la misma clasificación que el aluminio anodizado (ALA), sin embargo en cuanto a su tamaño promedio se observa que es el más bajo de todas las combinaciones.

<b>Tabla 39.-</b> Evaluación del grado de picado de las combinaciones de aluminio, al salir del ciclo de cámara de niebla salina acidificada con ácido acético.			
<b>Combinación</b>	<b>Densidad A (picadura/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Tamaño B (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Grado de picadura.</b>
AL	39242	0.4879	2-A; 1-B>
ALA	111126	0.2385	4-A; 1-B>
ALS	172245	0.0817	4-A; 1-B>

Se nota en la evaluación del grado de picado que los resultados que más concuerdan con lo esperado son; cuando las piezas se someten al ciclo de cámara niebla salina neutra ya que se obtiene el menor tamaño de las picaduras y densidad de picado, para el aluminio anodizado sellado con sulfato de samario que es la combinación de la que se esperan los mejores resultados.

#### V.4.3.3. Velocidad de corrosión.

En la Figura 80 se muestran las ramas catódicas de las curvas de polarización realizadas para las combinaciones de aluminio.



**Figura 82.-** Familia de curvas de Tafel, rama catódica de las diferentes combinaciones de acabados superficiales de aluminio.

Se observa un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores catódicos cuando se le da un acabado superficial a la superficie de aluminio, sufriendo además una disminución de la corriente de corrosión. Se destaca la notable disminución de la corriente de corrosión para el aluminio anodizado sellado con sulfato de samario (ALS) de tres órdenes de magnitud, con respecto al aluminio sin ningún acabado superficial (AL).

El aluminio anodizado (AL) y el aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada (ALSA) tiene solo una disminución de un orden de magnitud. Además los potenciales de corrosión son tan cercanos entre si.

Los resultados del potencial, corriente y velocidad de corrosión se encuentran resumidos en la Tabla 40.

<b>Tabla 40.-</b> Parámetros obtenidos del método de extrapolación de Tafel de las combinaciones del recubrimiento de aluminio anodizado.			
<b>Combinación</b>	<b><math>j_{corr}</math>, A/cm<sup>2</sup></b>	<b><math>E_{corr}</math> vs AgCl, V</b>	<b><math>v_{corr}</math>, mm/año</b>
AL	6.0800 E-07	-0.454	0.0068742
ALA	4.7643 E-08	-0.568	0.0005387
ALSA	2.3372 E-08	-0.586	0.0002643
ALS	3.2885 E-10	-0.508	0.0000037

Los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión son claramente consistentes con los resultados encontrados anteriormente en donde se ha mostrado que el aluminio anodizado sellado con sulfato de samario realmente disminuye en gran medida la corrosión.



## **Capítulo V.- Resultados.**

---

---

---

### V. Resultados.

Primeramente se mostrarán los resultados obtenidos de la medición de espesor de los recubrimientos utilizados. Posteriormente se mostrarán los resultados de la caracterización de las diferentes combinaciones de los recubrimientos sellados con sulfato de samario.

#### V.1. Medición de espesor

Con objeto de realizar los diferentes tratamientos superficiales de una manera homogénea, se determinó el espesor del fosfato de zinc sobre acero, zinc depositado electrolíticamente sobre acero y aluminio anodizado. Además se determinó la masa por unidad de área del fosfato de zinc sobre acero y aluminio anodizado. Las cuales posteriormente servirán para predecir el comportamiento de los acabados superficiales frente a la corrosión, así como también el uso final que se le dará a la pieza de acuerdo a normas ya establecidas.

En la Tabla 26 se muestra el espesor promedio ( $\varphi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ), de 10 lecturas realizadas en diferentes zonas de tres piezas evaluadas, por recubrimiento.

<b>Tabla 26.-</b> Espesor promedio ( $\varphi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de los diferentes recubrimientos utilizados.					
<b>Recubrimiento</b>	<b>Electrodepósito de zinc</b>		<b>Fosfatizado</b>	<b>Anodizado de aluminio</b>	
Tiempo de tratamiento, min	33	20	10	40	25
$\varphi$ , $\mu\text{m}$	28.133	18.300	8.512	9.100	6.600
$\sigma$	0.379	0.458	1.931	0.876	0.516

El espesor del electrodepósito de zinc es el esperado de acuerdo, al calculado teóricamente por medio de la ley de Faraday empleando el tiempo y densidad de corriente empleado con una eficiencia de depósito del 95%<sup>[30]</sup>. La desviación estándar encontrada para cada muestra da el valor más bajo de los recubrimientos evaluados en la Tabla 26, lo cual muestra la uniformidad del depósito de zinc.

En contraste en el recubrimiento de fosfato de zinc, las mediciones de espesor tienen una mayor desviación estándar. Esta variabilidad de espesor se debe a la morfología de los cristales de fosfato de zinc, los cuales crecen de forma y tamaño heterogéneo. Como consecuencia de la forma y tamaño se produce una mayor porosidad del recubrimiento.

El recubrimiento de aluminio anodizado da una desviación estándar menor en comparación a la desviación del recubrimiento de fosfato, pero es mayor con respecto a la obtenida para el electrodeposición de zinc.

Debido a la variabilidad de espesor de los recubrimientos de fosfato de zinc y aluminio anodizado se determina la masa por unidad de área que es la forma de reportar más a menudo estos recubrimientos<sup>[41, 48, 79]</sup>.

En la Tabla 27 se muestra la masa por unidad de área promedio ( $\phi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de tres muestras por cada recubrimiento.

<b>Tabla 27.-</b> Peso por unidad de área promedio ( $\phi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de los diferentes recubrimientos utilizados.			
<b>Recubrimiento</b>	<b>Fosfatizado</b>	<b>Anodizado de aluminio</b>	
Tiempo de tratamiento, min	10	40	25
$\phi$ , g/m <sup>2</sup>	20.694	24.010	15.490
Velocidad de depósito, g/m <sup>2</sup> min	2.0624	0.600	0.619
$\sigma$	1.833	0.459	0.562

El recubrimiento de fosfato de zinc obtiene un mayor peso por unidad de área, que el anodizado de aluminio de acuerdo al tiempo utilizado para lograr el recubrimiento, obteniéndose una velocidad de depósito de 2.0694 g/m<sup>2</sup>min en comparación con la del aluminio anodizado la cual es de aproximadamente 0.6 g/m<sup>2</sup>min.

La desviación estándar es mucho mayor en el recubrimiento de fosfato de zinc (como ya se dijo anteriormente), debido a la gran porosidad del recubrimiento ocasionada por la forma y tamaño de los cristales. Lo cual no permite que el recubrimiento se deposite de manera uniforme sobre la superficie.

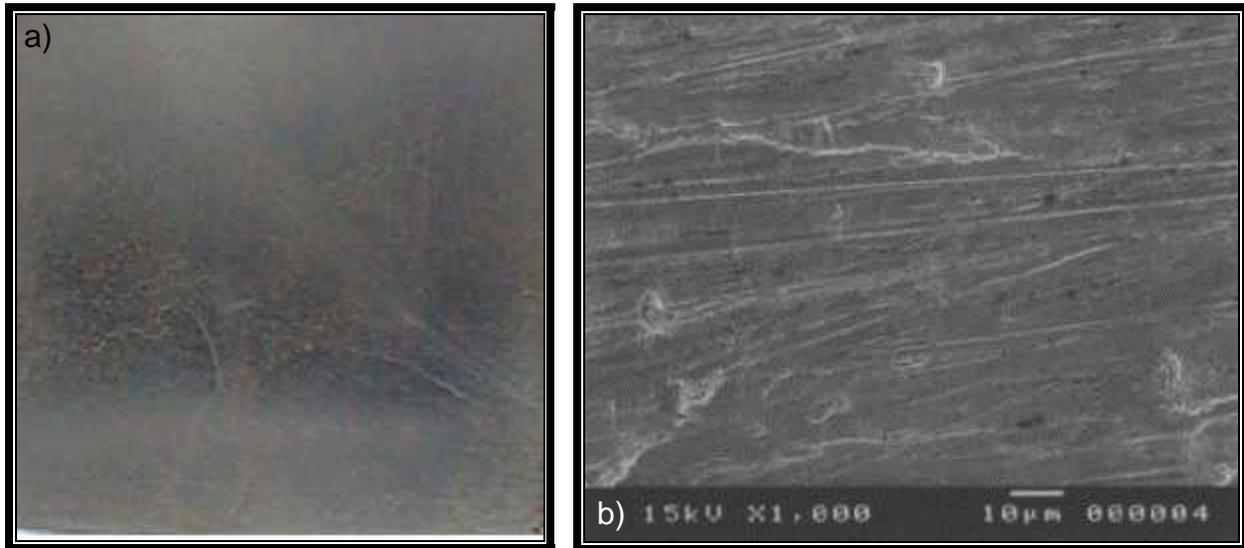
## **V.2. Recubrimientos con fosfato de zinc.**

### **V.2.1. Caracterización morfológica.**

Una vez realizada la medición de espesor, se procedió a caracterizar morfológicamente las combinaciones del acero recubierto con fosfato de zinc. Dicha caracterización consistió en evaluar el aspecto de cada pieza a simple vista, tomando en consideración la coloración, brillo, homogeneidad del recubrimiento, características similares y distintas entre las diversas combinaciones. Se evaluaron además las características no observables a simple vista, como son: la forma de los cristales que forman el recubrimiento, así como la distribución y homogeneidad de los mismos, ampliando la imagen con ayuda del microscopio electrónico de barrido.

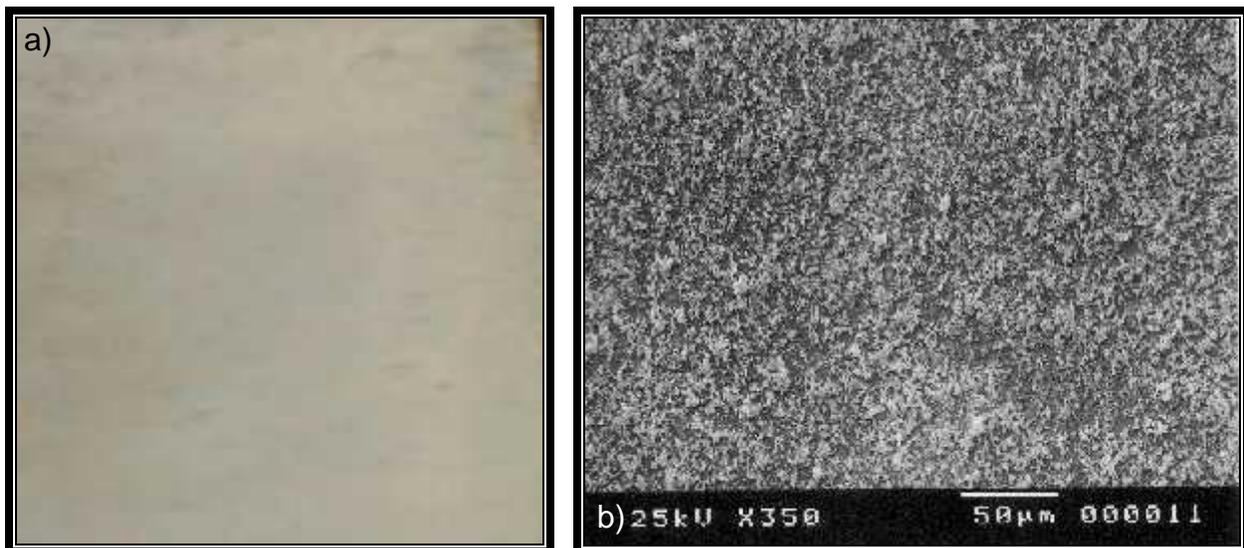
### Acero sin ningún acabado superficial (AC).

En la Figura 52 a) se muestra la superficie de acero sin ningún acabado superficial. La cual tiene aspecto semi-brillante, se observan ciertas imperfecciones en la superficie, debido a la limpieza y tratamiento mecánico que se le aplicó. Al ampliar a 1000 aumentos, Figura 52 b), se observan ralladuras más definidas en la superficie del acero debido al tratamiento mecánico que sufrió la pieza, además de ciertas picaduras de tamaño microscópico.



**Figura 52.-** Aspecto de acero sin ningún acabado superficial. a) Sin aumentos, b) Ampliación a 1000 aumentos.

### Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AS).

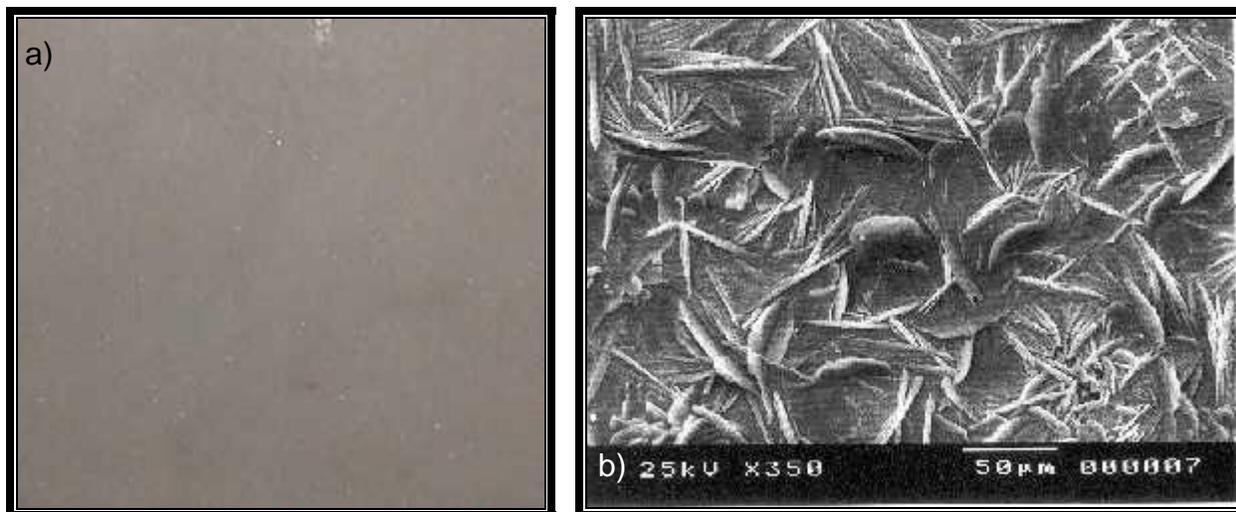


**Figura 53.-** Aspecto de acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario. a) Sin aumentos, b) Ampliación a 350 aumentos.

En la Figura 53 a) se observa el recubrimiento obtenido por inmersión durante 16 horas del acero en sulfato de samario 10 mM, a temperatura ambiente. Este recubrimiento es de color amarillo con cierta iridiscencia de color azul y rojo, de aspecto semi-brillante, muy delgado, homogéneo, compacto y muy adherente a la superficie. Al ampliar la imagen a 350 aumentos, Figura 53 b) se pueden observar los cristales característicos del recubrimiento, los cuales son conglomerados de partículas esféricas, distribuidas uniformemente sobre toda la superficie. Los cristales son parecidos a los obtenidos por medio de tratamiento de inmersión en sales de cerio reportados en la bibliografía<sup>[62]</sup>.

### **Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc (AF).**

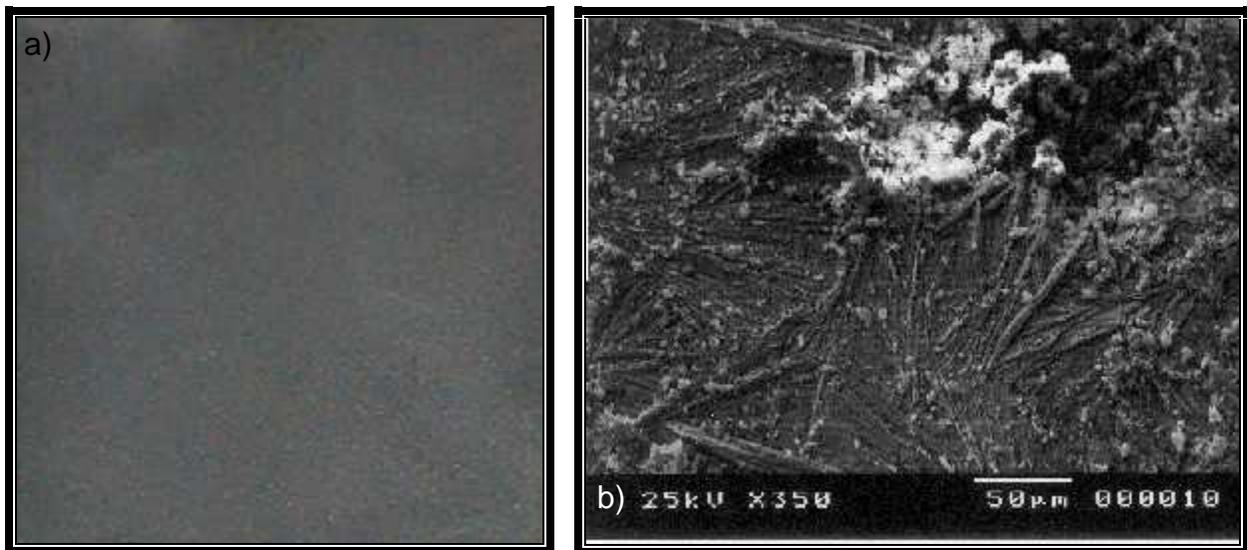
En la Figura 54 a) se observa el recubrimiento obtenido, por inmersión del acero en una disolución de fosfato de zinc. El recubrimiento es de color gris claro, con una gran cantidad de cristales brillantes repartidos de manera heterogénea sobre toda la superficie. Al ampliar la superficie a 350 aumentos, Figura 54 b) se observan los cristales característicos del recubrimiento de fosfato de zinc, los cuales tienen forma de hojuelas, orientadas de manera irregular, el tamaño de los cristales es variable. La forma y tamaño de los cristales del recubrimiento de fosfato de zinc, corresponden a un recubrimiento muy poroso, es debido a esta morfología que la medida de espesor y masa por unidad de área da resultados muy variables como se mencionó anteriormente.



**Figura 54.-** Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc. a) Sin aumentos, b) Ampliación a 350 aumentos.

**Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS).**

En la Figura 55 a) se observa el recubrimiento obtenido por inmersión del acero, en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario. El recubrimiento es de color gris de tono más oscuro, no se observan cristales brillantes y se nota una superficie más homogénea que el recubrimiento obtenido por inmersión en una disolución de fosfato de zinc, Figura 54 a). Al ampliar la imagen a 350 aumentos Figura 55 b) se observa que existe una competencia para la formación de cristales de fosfato de zinc y las partículas esféricas del sulfato de samario. Las hojuelas de fosfato de zinc son formadas en menor proporción que el recubrimiento obtenido por inmersión en fosfato de zinc, sin embargo se observa una menor porosidad debido a la distribución homogénea de los cristales. Por otro lado las partículas esféricas de sulfato de samario se encuentran en menor medida y no están distribuidas sobre toda la superficie, sino solo en sitios preferenciales y sobrepuestas a las hojuelas de fosfato de zinc.

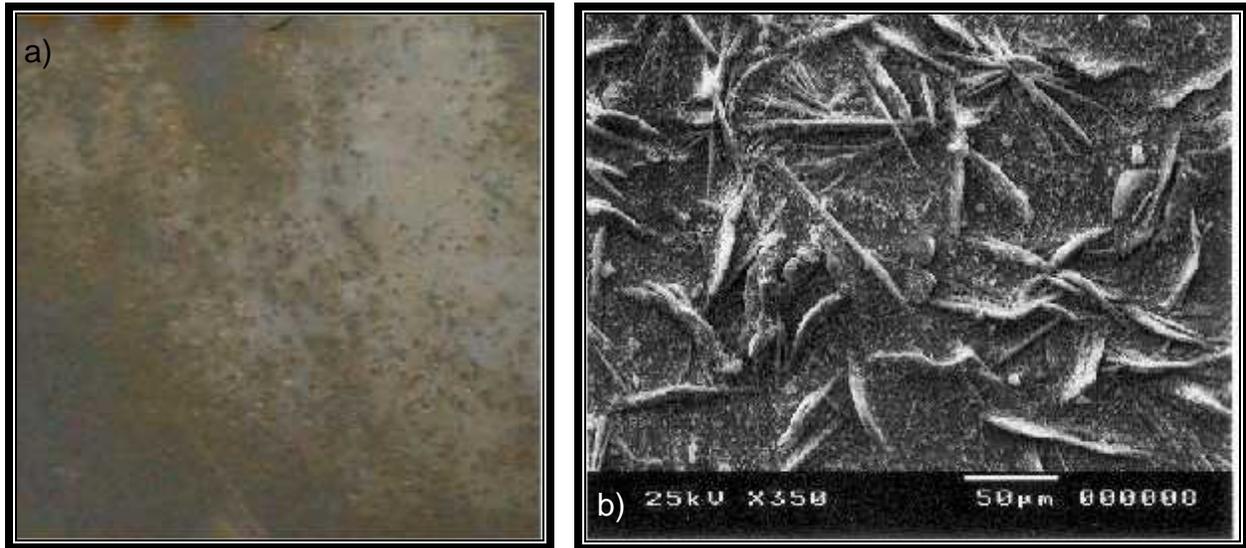


**Figura 55.-** Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

**Acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario (AFS).**

En la Figura 56 a) se observa el recubrimiento obtenido por la inmersión del acero en dos etapas 1) disolución de fosfato de zinc, 2) disolución de sulfato de samario. El recubrimiento obtenido por este tratamiento es de color gris claro, sin la presencia de cristales brillantes como en la Figura 54 a). Se observan algunas zonas de color amarillo, distribuidas de forma heterogénea sobre la superficie. Al ampliar a 350

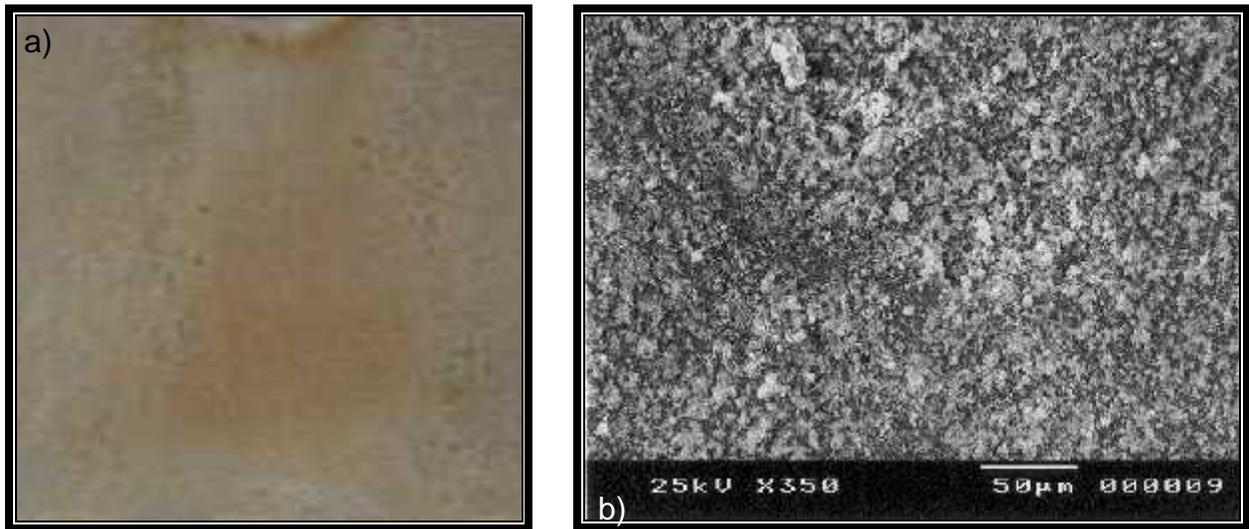
aumentos Figura 56 b) se observan los cristales típicos del fosfato de zinc en formas de hojuelas, además de la presencia de cristales esféricos de samario, distribuidos de forma aleatoria y sobrepuestos a los cristales de fosfato de zinc. A diferencia del acabado superficial por inmersión en una mezcla de fosfato de zinc y sulfato de samario 55 b), se observa una excelente simbiosis de los recubrimientos ya que ambos crecen de manera natural, como cuando se realizan los tratamientos por separado.



**Figura 56.-** Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

### **Acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato de zinc (ASF) .**

En la Figura 57 a) se observa el recubrimiento obtenido por la inmersión del acero en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario, 2) disolución de fosfato de zinc. El recubrimiento es de color gris claro, con ciertas zonas de color amarillo iridiscentes, heterogéneo sobre la superficie. Al ampliar la imagen a 350 aumentos, Figura 57 b) se observa que la superficie se encuentra cubierta en su totalidad por partículas esféricas de samario, no observándose los cristales típicos de fosfato de zinc. El tratamiento con sulfato de samario cubre casi toda la superficie de acero, dejando pocos sitios activos para que ocurra la disolución del metal y posterior formación del recubrimiento con fosfato de zinc.



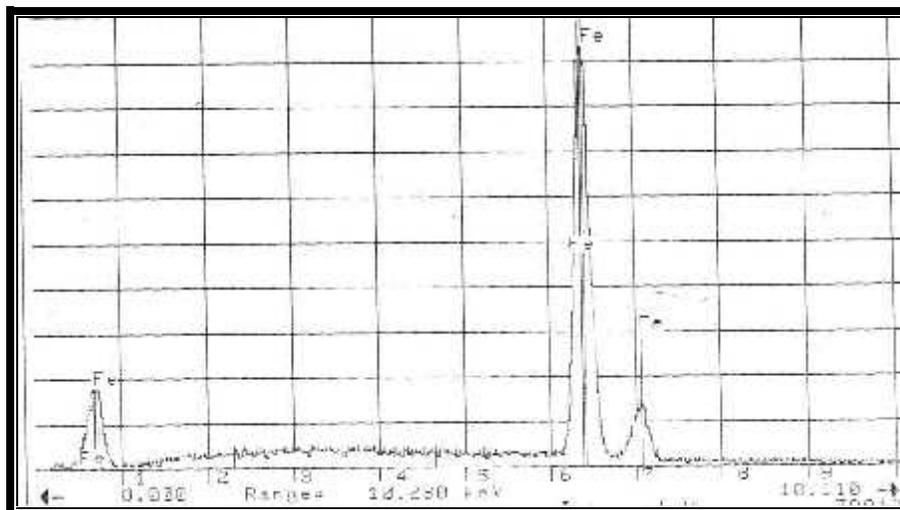
**Figura 57.-** Aspecto de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato de zinc. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

### V.2.2. Caracterización química.

Se procedió a realizar la caracterización química de las diferentes combinaciones de recubrimientos de fosfato de zinc sobre acero. La cual consistió en determinar los elementos presentes en los microanálisis. El conocimiento de los elementos presentes servirá para predecir el comportamiento anti-corrosivo de los recubrimientos formados, así como para saber si el sellado del acero fosfatizado con sulfato de samario se lleva a cabo.

#### Acero sin ningún acabado superficial (AC).

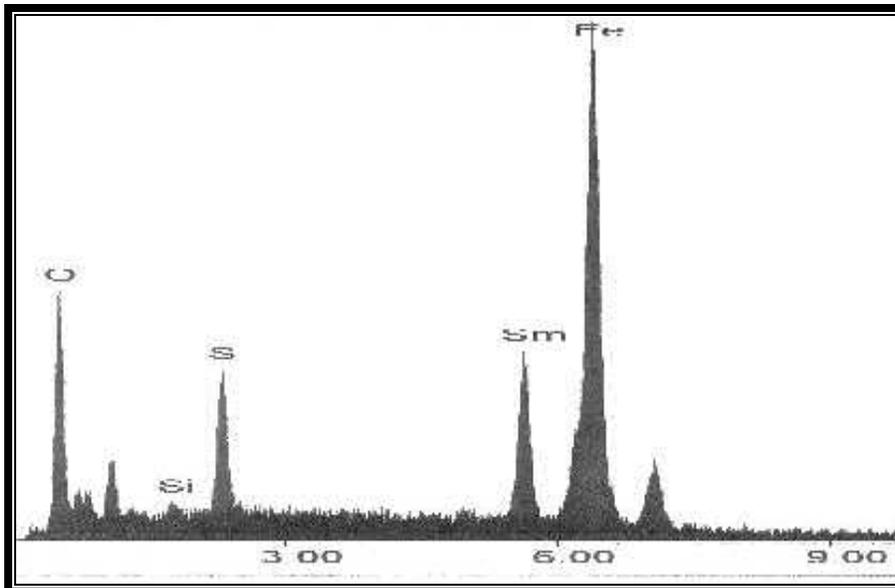
El microanálisis realizado en la superficie de acero sin ningún acabado superficial se muestra en la Figura 58. Se observa únicamente la presencia de hierro, denotada por la presencia de tres picos en 0.7, 6.4 y 7.1 keV.



**Figura 58.-** Microanálisis de la superficie de acero sin ningún acabado superficial.

### Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AS).

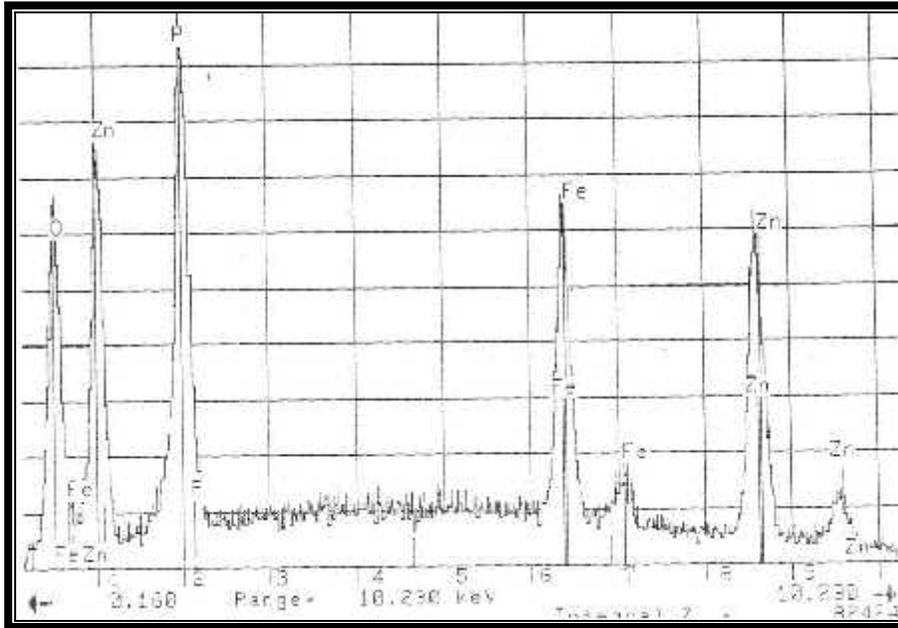
En la Figura 59 se muestra el microanálisis del acero con acabado superficial por inmersión en sulfato de samario. Se observa la presencia de hierro en los mismos niveles de energía que los mostrados en la Figura 58. Además se observa la presencia de samario, azufre y oxígeno con picos en 5.7, 2.3, 0.5 keV respectivamente. Estos picos son relativamente intensos, pero en menor medida que el pico de hierro encontrado en 6.4 keV. El O, Sm y S se relacionan al recubrimiento formado por sulfato y óxido de samario. Por último se observa un pico pequeño de silicio en 1.7 keV, el cual es asociado con el tratamiento mecánico, debido a la utilización de papel abrasivo cuyo componente principal es el silicio.



**Figura 59** .- Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de sulfato de samario.

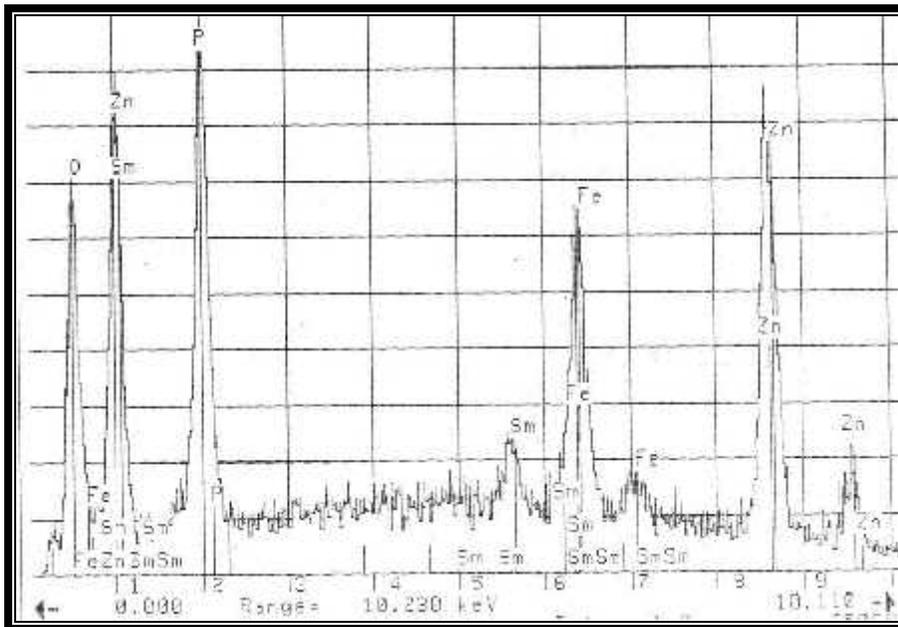
### Acero con acabado superficial por inmersión en disolución de fosfato de zinc (AF).

En la Figura 60 se muestra el microanálisis del acero con acabado superficial por inmersión en fosfato de zinc. Se observa la presencia de los picos de hierro y oxígeno en los mismos niveles de energía encontrados en la Figura 59; un pico de fósforo en 2 keV; tres picos de zinc en 1, 8.7 y 10.5 keV. Los picos de P, Zn y O son más intensos que el de hierro, debido a que el recubrimiento es grueso. La presencia de P, Zn y O se debe a la formación de los cristales de fosfolita,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  y hopeita  $ZnFe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , componentes principales del recubrimiento de fosfato de zinc.



**Figura 60** .- Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc.

**Acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS).**



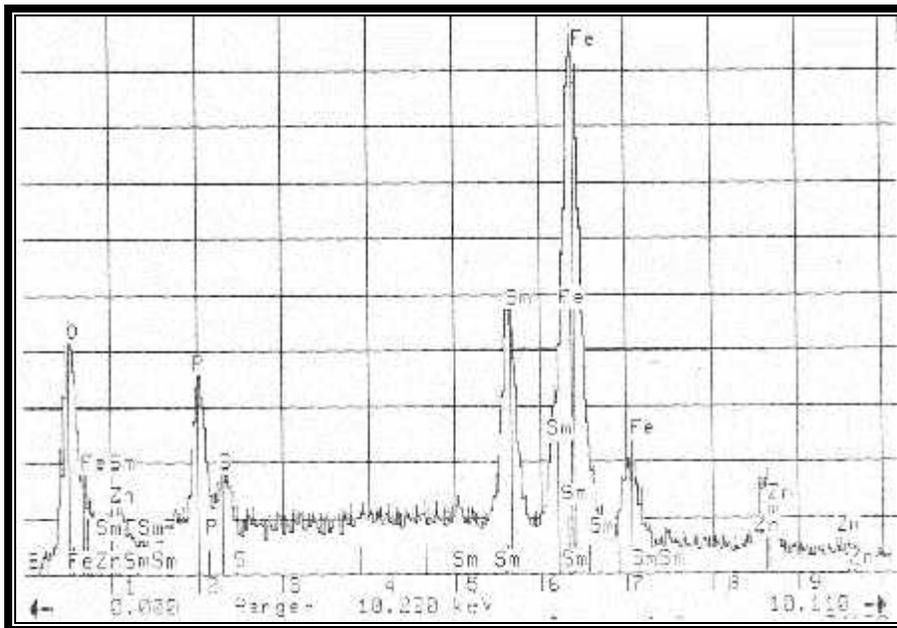
**Figura 61** .- Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario.

En la Figura 61 se muestra el microanálisis del acero con acabado superficial por inmersión en fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario. Se observa la presencia de hierro, samario, fósforo, zinc, y oxígeno en los niveles de energía encontrados anteriormente. Los picos de P, Zn, y O son más intensos que el de hierro, a diferencia

del obtenido mediante el tratamiento por inmersión del acero en una solución de fosfato de zinc, Figura 60. En el microanálisis se nota la ausencia de azufre, a diferencia del recubrimiento obtenido por inmersión en sulfato de samario, por lo cual se puede inferir que únicamente se forme óxido de samario.

**Acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario (AFS).**

En la Figura 62 se muestra el microanálisis del acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario. Se observa la presencia de hierro, samario, fósforo, azufre, zinc, y oxígeno en los niveles de energía antes encontrados. Los picos de fósforo y oxígeno son menos intensos con respecto al hierro. Aunados a estos elementos se observa la presencia de samario en mayor intensidad que los últimos elementos mencionados. Con una intensidad muy pequeña se observa la presencia de azufre y zinc. En este microanálisis cabe resaltar la poca presencia de zinc y fósforo, comparado con el microanálisis de la Figura 61.

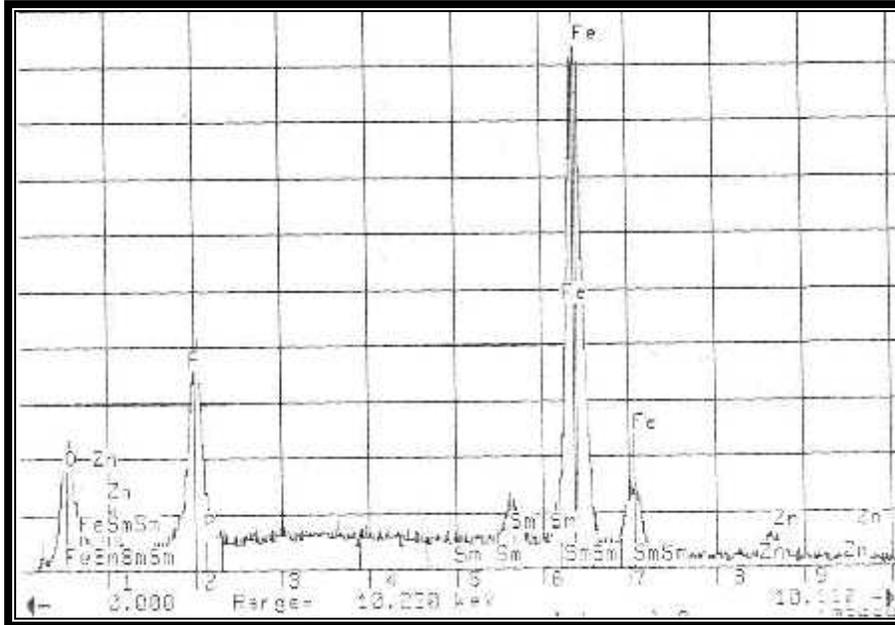


**Figura 62** .- Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario.

**Acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato de zinc (ASF).**

En la Figura 63 se muestra el microanálisis del acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato

de zinc. Se observa la presencia de hierro, fósforo, zinc, oxígeno y samario en los niveles de energía antes encontrados. Los picos de fósforo y oxígeno se encuentran en menor intensidad al pico de hierro. Los picos de samario y zinc apenas aparecen y se encuentran en menor intensidad con respecto al oxígeno y fósforo.



**Figura 63** .- Microanálisis de la superficie de acero con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato de zinc.

De los microanálisis de los dos últimos acabados superficiales AFS y ASF, se puede inferir que estos tendrán una menor protección contra la corrosión debido al bajo contenido de zinc y fósforo componentes básicos del recubrimiento de fosfato, además es posible que esta presencia baja se deba a que no recubren en gran medida al acero, existiendo una alta porosidad. Los acabados superficiales por inmersión en fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario AMFS se prevé que tendrá el mejor comportamiento de resistencia frente a la corrosión por la presencia de zinc, fósforo y samario en cantidades considerables. El acabado superficial por inmersión en fosfato de zinc AF tendrá un mediano comportamiento frente a la corrosión debido a la presencia alta de zinc y fósforo, sin embargo es un poco más baja que el recubrimiento obtenido por la inmersión en la mezcla de fosfato de zinc con sulfato de samario AMFS. Se espera que el acabado superficial por inmersión en sulfato de samario AS, tenga resultados satisfactorios debido a la formación de óxido de samario, denotada por la presencia de samario y oxígeno en el microanálisis realizado.

### **V.2.3. Corrosión.**

Una vez caracterizada, química y morfológicamente, las diferentes combinaciones de fosfato de zinc, se procede a realizar un estudio del comportamiento anticorrosivo. Se realizó primeramente, sometiendo a las diferentes combinaciones de fosfato de zinc a un ciclo de corrosión acelerada y posteriormente se determinó la velocidad de corrosión.

#### **V.2.3.1. Corrosión acelerada.**

El ciclo de corrosión acelerada se realizó mediante la exposición a la cámara de niebla salina neutra mediante la norma ASTM-B-17, durante 695 horas. Se evaluó la aparición cronológica de corrosión roja en las diferentes combinaciones, así como el porcentaje de oxidación de las diferentes combinaciones al concluir el ciclo de corrosión acelerada. Estos resultados se resumen en la Tabla 28.

Todas las combinaciones sometidas a la prueba de cámara de niebla salina mostraron corrosión roja a las 24 horas de exposición. Sin embargo se observan diferencias notables conforme transcurre el tiempo de exposición.

La muestra de acero sin ningún acabado superficial (AC), mostró una pobre resistencia frente a la corrosión ya que a las 72 horas de exposición mostró un 100% de corrosión roja en la superficie.

Otra combinación que exhibió un comportamiento defectuoso fue el acero con un tratamiento por inmersión en una disolución de sulfato de samario(AS), ya que al igual que la combinación anterior mostró un 100 % de corrosión roja en la superficie a las 72 horas de exposición, debido a la porosidad mostrada en la micrografía (Figura 53b).

El acero con un tratamiento por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario (AFS), mostró una mejoría con respecto a las dos primeras combinaciones, ya que hasta las 96 horas fue cuando presentó el 100 % de corrosión roja en su superficie. La mejoría viene de la presencia en mediana cantidad de zinc mostrado en el microanálisis (Figura 62).

El acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS), solamente tuvo un 80 % de corrosión roja al término de las 695 horas de exposición. De igual manera otra combinación que cumplió el ciclo de 695 fue el acero con acabado superficial por inmersión en fosfato de zinc (AF), y mostró un porcentaje de oxidación de un 85%. La resistencia de estas dos combinaciones es la esperada de acuerdo a los microanálisis obtenidos (Figuras 60, 61), que revelan un alto contenido de zinc.

**Tabla 28.-** Resultados cronológicos de la aparición de la corrosión de recubrimiento en diferentes combinaciones de fosfato de zinc y sulfato de samario durante la exposición a un período de 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina neutra.

Combinación	24 Horas	72 Horas	96 horas	695 Horas.
AC	CR	100% CR	-----	-----
AF	CR	CR	CR	85% CR
AS	CR	100% CR.	-----	-----
AFS	CR	CR	100% CR	-----
AMFS	CR	CR	CR	80% CR
ASF	Mostró signos de corrosión roja antes de someterse al ciclo de cámara de niebla salina neutra.			
CR =Productos de corrosión roja.				

Hay que resaltar que las piezas con acabado superficial por inmersión en dos etapas 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato de zinc (ASF) no se sometieron al ciclo de cámara de niebla salina neutra debido a que mostraron signos de corrosión roja antes de someterse al ciclo, como ya se mencionó anteriormente debido a la alta porosidad mostrada (Figura 57b) y la poca presencia de zinc, samario y fósforo en el microanálisis (Figura 63).

En la Tabla 29 se muestra el aspecto superficial de las diferentes combinaciones de acero con acabado superficial de fosfato de zinc, al término de las 695 horas de exposición al ciclo de cámara de niebla salina neutra.

La placa de acero sin ningún acabado superficial (AC) mostró el máximo deterioro, como se puede observar en la imagen correspondiente, la cual muestra una capa muy gruesa de óxido de color rojo intenso, distribuida sobre toda la superficie.

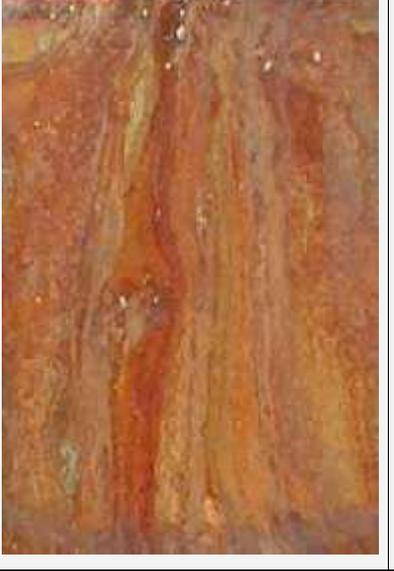
La placa de acero con acabado superficial por inmersión en sulfato de samario (AS) mostró al igual una capa de óxido rojo sobre toda la superficie, a diferencia de la anterior la capa se muestra más delgada con una coloración menos intensa del óxido.

El acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc (AF), mostró un deterioro menor que las dos combinaciones anteriores, el aspecto superficial aún muestra algunas zonas en las cuales se observa el recubrimiento de fosfato de zinc inalterado, el óxido formado sobre la superficie es muy delgado.

Las piezas con acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc, 2) disolución de sulfato de samario (AFS) muestra un deterioro total de la pieza, sin embargo la capa de óxido es muy delgada.

El acero con acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS) muestra algunas zonas de recubrimiento formado, aunque en menor medida que el acabado superficial por inmersión en una disolución de fosfato de zinc.

**Tabla 29.-** Aspecto superficial final durante la exposición a 695 horas al ciclo de cámara de niebla salina de las diferentes combinaciones de fosfato de zinc y sulfato de samario.

AC	AS	AF			
					
	<th data-bbox="456 1043 850 1092">AFS</th> <td data-bbox="855 1043 1234 1675"> <th data-bbox="855 1043 1234 1092">AMFS</th> <td data-bbox="1239 1043 1396 1675"></td> </td>	AFS	<th data-bbox="855 1043 1234 1092">AMFS</th> <td data-bbox="1239 1043 1396 1675"></td>	AMFS	
					

Los resultados del ciclo de corrosión acelerada mediante cámara de niebla salina neutra obtenidos, muestran la notable duración al ciclo de los acabados superficiales por inmersión en fosfato de zinc (AF) y por inmersión en fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS), los cuales en los microanálisis realizados anteriormente, muestran la mayor presencia de fósforo y zinc en comparación con los demás

acabados superficiales realizados. Por el contrario la presencia de samario no aumenta la duración al ciclo, debido principalmente a la porosidad mostrada del recubrimiento de fosfato de zinc en las micrografías realizadas, el cual es factor para que las muestras observen un pobre comportamiento al ciclo de corrosión acelerada. En datos reportados en bibliografía de protección del acero con fosfato de zinc, se tiene protección de apenas unas horas frente a la corrosión roja<sup>[41]</sup>. La máxima protección se tiene con una capa posterior de recubrimientos orgánicos<sup>[40, 41, 42]</sup>.

### **V.2.3.2. Velocidad de corrosión.**

En la Figura 64 se pueden observar las ramas catódicas de las diferentes combinaciones de acero recubierto con fosfato de zinc y sulfato de samario.

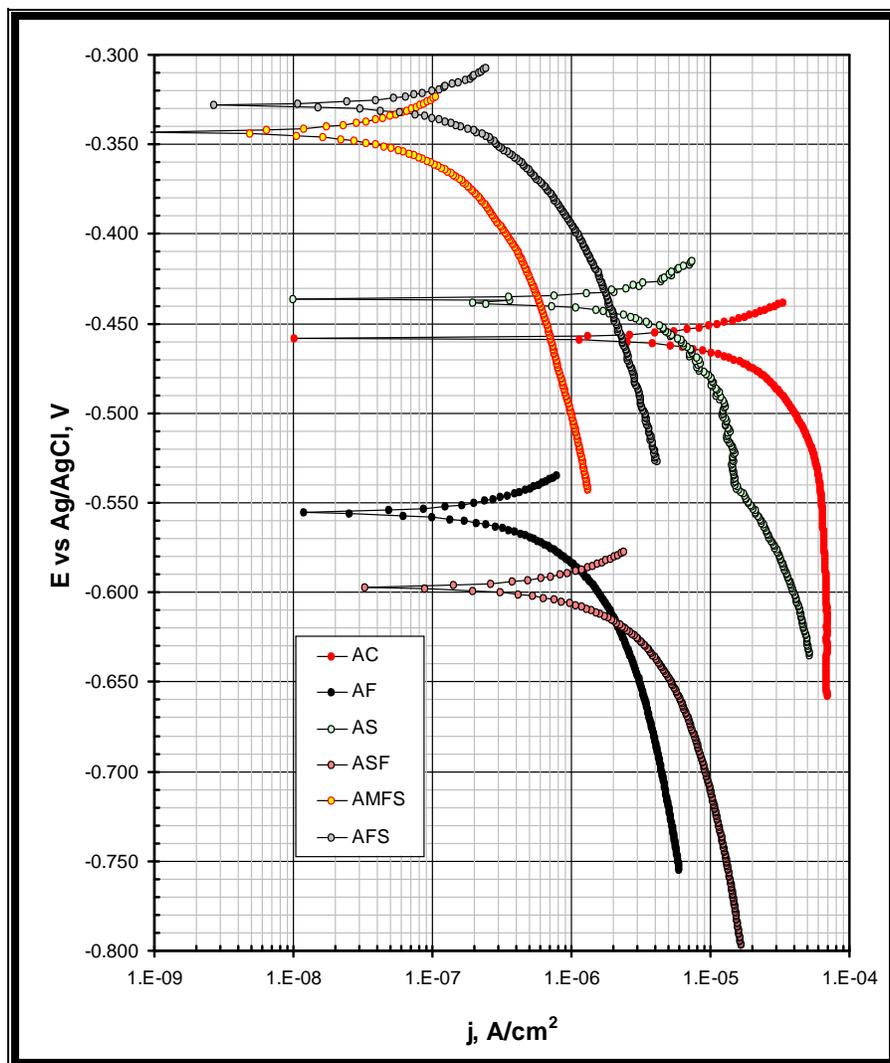
En la gráfica se puede observar que el tratamiento por inmersión en una disolución de sulfato de samario (AS) sufre un desplazamiento del potencial de corrosión de 23 mV, hacia valores anódicos con respecto al acero sin ningún acabado superficial. Además sufre una disminución de aproximadamente 10 veces la corriente de corrosión con respecto al acero sin ningún acabado superficial. Aunque es la menor disminución de potencial de todos los acabados superficiales utilizados, es la mayor disminución de la corriente de corrosión, en el estudio realizado en el anexo IB, a diferentes concentraciones de sulfato de samario y tiempos de inmersión.

El tratamiento por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS) muestra un desplazamiento anódico del potencial de corrosión de 95 mV. Esta combinación sufre la mayor disminución de la corriente de corrosión de aproximadamente 300 veces.

El tratamiento por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario (AFS), también muestra un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores anódicos siendo el mayor desplazamiento e igual a 130 mV. En cuanto a la corriente de corrosión también muestra resultados satisfactorios ya que disminuye aproximadamente 130 veces con respecto al acero sin ningún tratamiento.

Por otra parte los tratamientos de inmersión en dos etapas: 1) disolución de sulfato de samario; 2) disolución de fosfato de zinc (ASF); y tratamiento por inmersión en disolución de fosfato de zinc (AF) sufre un desplazamiento catódico de 139 y 97 mV respectivamente. Estas combinaciones además presentaron una disminución de 38 y 15 veces de la corriente de corrosión.

Los resultados obtenidos de potencial, corriente y velocidad de corrosión de las diferentes combinaciones se resumen en la Tabla 30.



**Figura 64.-** Familia de curvas de Tafel, rama catódica de las diferentes combinaciones de acabados superficiales de fosfato de zinc y sulfato de samario sobre acero.

Estos resultados, concuerdan con obtenidos en el ciclo de corrosión acelerada, ya que se observa la mayor disminución de la corrosión en los acabados superficiales por inmersión en una disolución de fosfato de zinc (AF), y por inmersión en una disolución de fosfato de zinc mezclado con sulfato de samario (AMFS).

El acabado superficial por inmersión en dos etapas: 1) disolución de fosfato de zinc; 2) disolución de sulfato de samario (AFS), muestra también una disminución de la velocidad de la corrosión debido a una menor porosidad (Figura 56) de este acabado superficial comparado con el de inmersión en una disolución de fosfato de zinc (AF).

**Tabla 30.-** Parámetros obtenidos del método de extrapolación de Tafel de las combinaciones del recubrimiento de fosfato de zinc y samario.

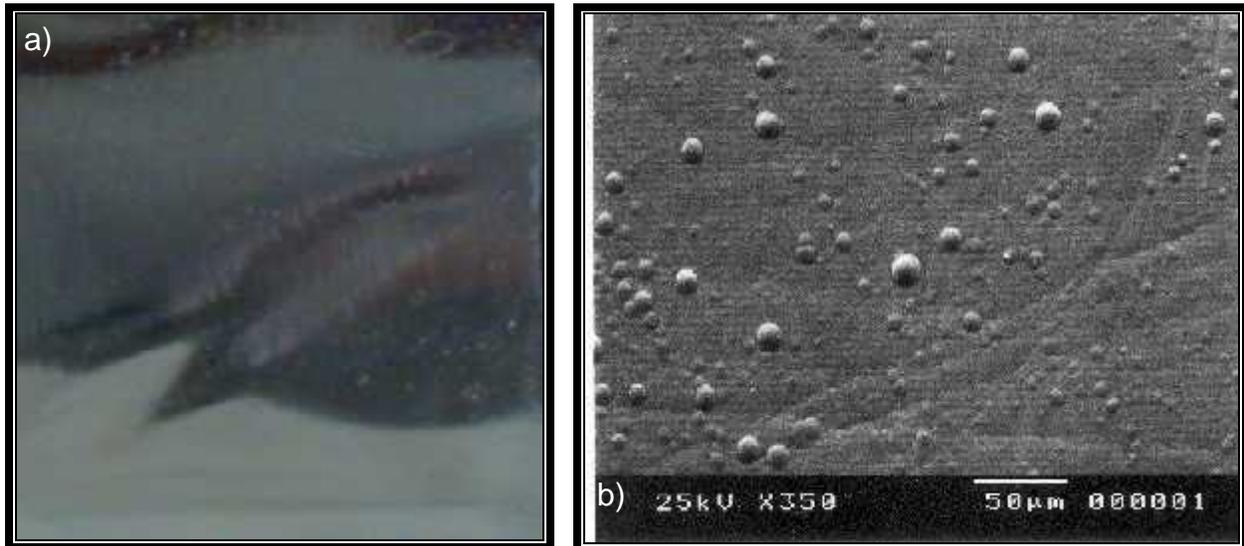
Combinación	$j_{corr}$ , A/cm <sup>2</sup>	$E_{corr}$ vs Ag/AgCl, V	$v_{corr}$ , mm/año
AC	8.3176 E -05	-0.458	0.97324
AS	7.7625 E -06	-0.435	0.09083
AF	2.0893 E -06	-0.555	0.02445
AMFS	2.5119 E -07	-0.343	0.00294
AFS	6.3096 E 07	-0.328	0.00738
ASF	5.0119 E -06	-0.597	0.05864

### V.3. Recubrimientos con cromato iridiscente.

#### V.3.1. Caracterización morfológica.

##### Acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente (AZ).

En la Figura 65a) se observa el zinc depositado electrolíticamente sobre la superficie de acero. El recubrimiento es de aspecto muy brillante, uniforme en toda la superficie. Al ampliar a 350 aumentos se observa una superficie homogénea con algunos cristales esféricos que se observan sobrepuestos, además no se observa la superficie de acero.



**Figura 65.-** Aspecto de la superficie de acero recubierto con zinc depositado electrolíticamente. a) Sin aumentos. b) Ampliación a 350 aumentos.

**Anexos.**

---

---

---

## **Anexos.**

---

En los anexos se mencionarán algunos aspectos de suma importancia para la realización de la tesis. Estos aspectos por no ser parte de los objetivos particulares se desarrollarán en los siguientes párrafos.

### **Anexo I.- Estudio de las condiciones para la formación de un recubrimiento por inmersión en una disolución acuosa de sales de samario III.**

Se estudiarán las condiciones mas favorables para la formación en varios substratos (aluminio, acero al carbón AISI-1018 y zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón AISI-1018) de un recubrimiento obtenido por inmersión en una disolución de sales de samario III (cloruro y sulfato).

#### **Anexo IA.- Estudio de la inmersión del acero al carbón AISI-1018 en una disolución de cloruro de samario.**

##### **Aspecto superficial.**

Se estudió la inmersión del acero al carbón AISI 1018 en una disolución de cloruro de samario, para observar los recubrimientos formados a diferentes concentraciones de cloruro de samario (1, 3, 7, 10 mM) y diferentes tiempos de inmersión (16, 24, 40, 48 horas).

El resultado de este estudio como se puede observar en la Tabla I, no fue satisfactorio debido a que las piezas sufrieron un deterioro sobre toda la superficie, manifestada por la aparición de óxido rojo a todas las concentraciones de cloruro de samario y tiempos de inmersión

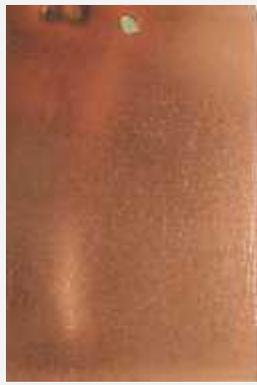
El estudio reveló que la utilización del cloruro de samario no es viable debido al ataque que ocasiona el ion cloruro. Como se pudo observar en el capítulo II.3, el estudio que se realizó en acero inoxidable, mostró que a una concentración mayor a 500 ppm de cloruro de samario disminuye el porcentaje de protección. Por lo que se realizará el estudio correspondiente con una sal menos agresiva como lo es el sulfato de samario.

#### **Anexo IB.- Estudio de la inmersión del acero al carbón AISI-1018 en una disolución de sulfato de samario.**

##### **Aspecto superficial.**

Se estudió la inmersión del acero al carbón AISI 1018 en una disolución de sulfato de samario a las mismas concentraciones y tiempos de inmersión utilizados en el estudio previo que se realizó con cloruro de samario.

**Tabla I.-** Aspecto de la superficie de acero al carbón 1018, debida a la inmersión en una disolución de cloruro de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

<p><b>1 mM SmCl<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>3 mM SmCl<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>7 mM SmCl<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM SmCl<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>
			
<p><b>1 mM SmCl<sub>3</sub>, 24 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM SmCl<sub>3</sub>, 24 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>1 mM SmCl<sub>3</sub>, 40 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM SmCl<sub>3</sub>, 40 horas de inmersión.</b></p>
			
<p><b>1 mM SmCl<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>3 mM SmCl<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>7 mM SmCl<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM SmCl<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>
			

**Tabla II.-** Aspecto de la superficie de acero al carbón 1018, debida a la inmersión en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

<b>1 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b>	<b>3 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b>	<b>7 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b>
			
<b>1 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 24 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 24 horas de inmersión.</b>	<b>1 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 40 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 40 horas de inmersión.</b>
			
<b>1 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 48 horas de inmersión.</b>	<b>3 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 48 horas de inmersión.</b>	<b>7 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 48 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 48 horas de inmersión.</b>
			

El resultado se muestra en la Tabla II, en donde se puede observar que la inmersión del acero en sulfato de samario, si es satisfactoria debido a la formación de un recubrimiento sobre la superficie de acero. El recubrimiento tiene una naturaleza alcalina, ya que al enjuagarlo con una disolución ácida, el recubrimiento se disuelve.

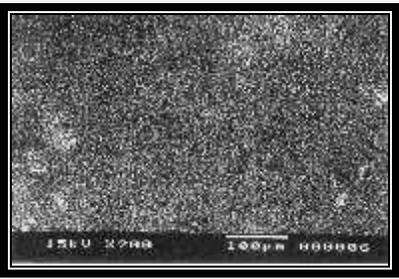
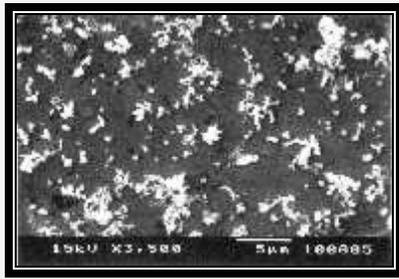
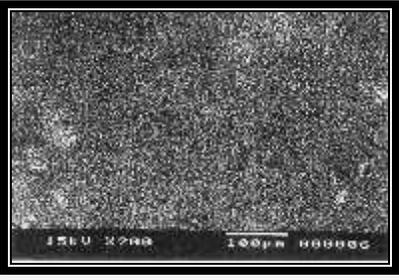
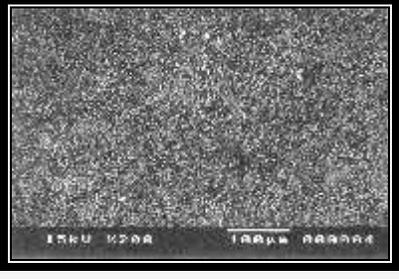
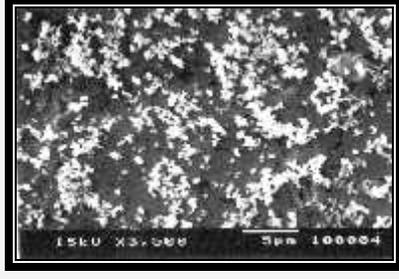
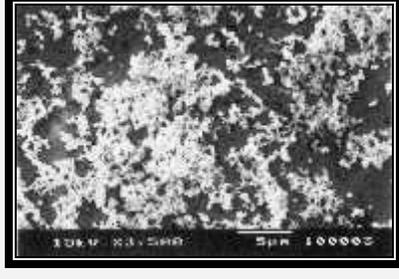
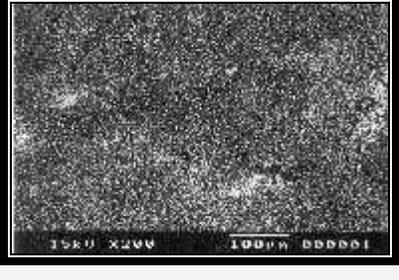
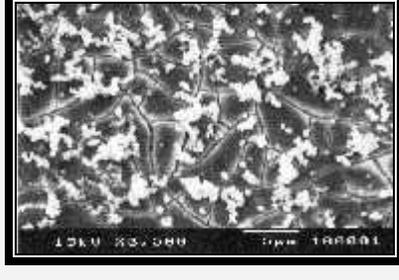
El aspecto superficial del recubrimiento, varía conforme aumenta la concentración del sulfato de samario y el tiempo de inmersión. Para la concentración de sulfato de samario 1 mM a los diferentes tiempos de inmersión empleados, el aspecto superficial es de color azul, con cierta iridiscencia de color amarillo, brillante, adherente, delgado y homogéneo sobre toda la superficie. Al ir aumentando el tiempo de inmersión se observa una saturación de la superficie con el recubrimiento formado, el cuál es más notorio conforme la concentración aumenta. La saturación de la superficie de acero se manifiesta por la aparición de una capa de color café, la cual posteriormente cambia a color amarillo, que cubre al recubrimiento de color azul iridiscente, siendo esta capa, de aspecto menos compacta y heterogénea que la formada primeramente. A la concentración 10mM a los diferentes tiempos de inmersión, se observa un recubrimiento total de la superficie de acero.

### **Caracterización morfológica.**

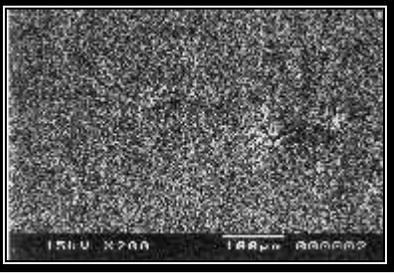
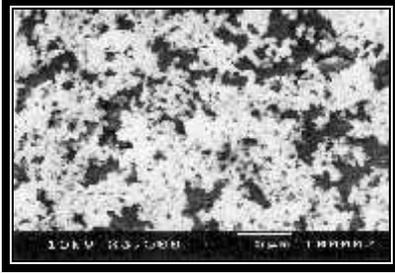
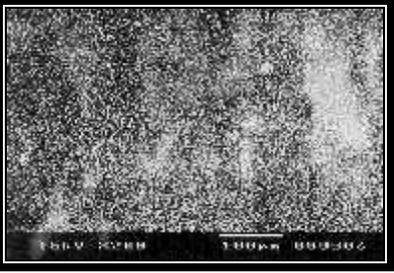
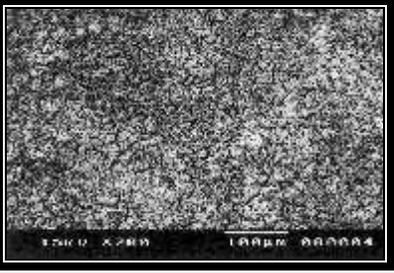
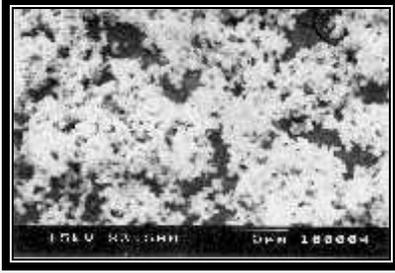
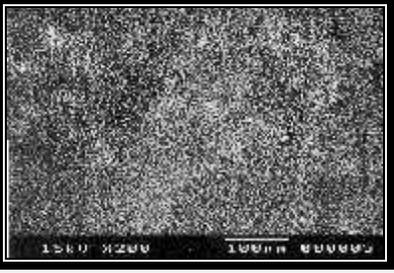
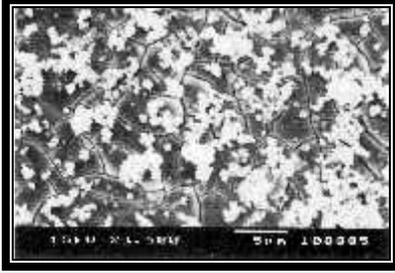
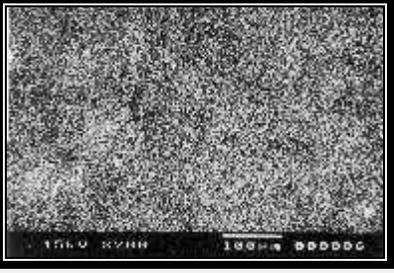
Una vez obtenidos los recubrimientos por la inmersión en una disolución de sulfato de samario, se procedió a caracterizarlos morfológicamente. En la Tabla III se puede observar las micrografías a 200 y 3500 aumentos, obtenidas para las diferentes concentraciones de sulfato de samario y tiempos de inmersión empleadas.

Las micrografías a 200 aumentos muestran la homogeneidad del recubrimiento formado sobre toda la superficie. Al ampliar a 3500 aumentos se observan los cristales característicos del recubrimiento, los cuales son partículas esféricas que crecen en conglomerados sobre otro recubrimiento de aspecto muy delgado, el cual sufre rompimiento debido a las condiciones de vacío a que es sometido cuando se realiza la microscopía electrónica de barrido. Las partículas esféricas saturan la superficie del primer recubrimiento a una concentración de sulfato de samario 7mM, a un tiempo de inmersión de 40 horas y a una concentración 10mM a los tiempos de inmersión de 40 y 48 horas. Correlacionando el aspecto superficial mostrado en la tabla II, se puede observar que posiblemente el recubrimiento azul iridiscente se deba al recubrimiento de aspecto delgado y la aparición de la coloración amarilla a la saturación con las partículas esféricas que crecen en forma de conglomerados.

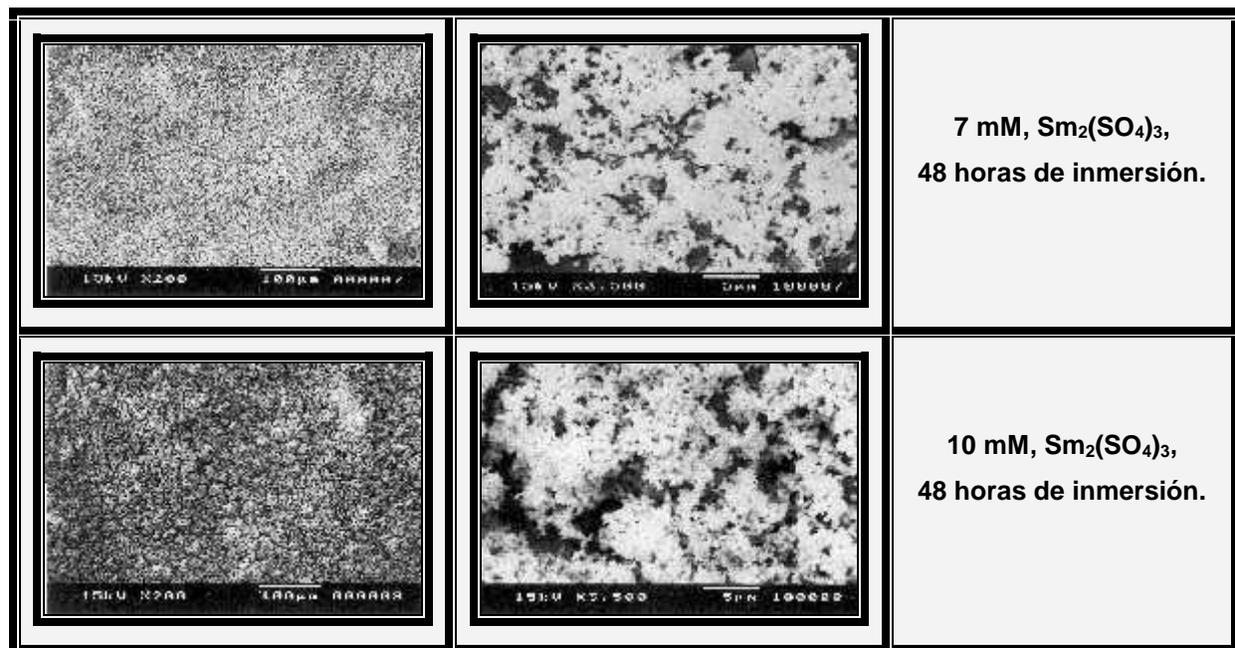
**Tabla III.-** Caracterización morfológica del acero al carbón AISI 1018, inmerso en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

Micrografías a 200 aumentos.	Micrografías a 3500 aumentos.	
		<p><b>1 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>3 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>7 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>10 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 16 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>1 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 24 horas de inmersión.</b></p>

Continuación tabla III

		<p><b>10 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 24 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>1 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 40 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>10 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 40 horas de inmersión</b></p>
		<p><b>1 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 48 horas de inmersión.</b></p>
		<p><b>3 mM, <math>\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3</math>, 48 horas de inmersión.</b></p>

Continuación tabla III

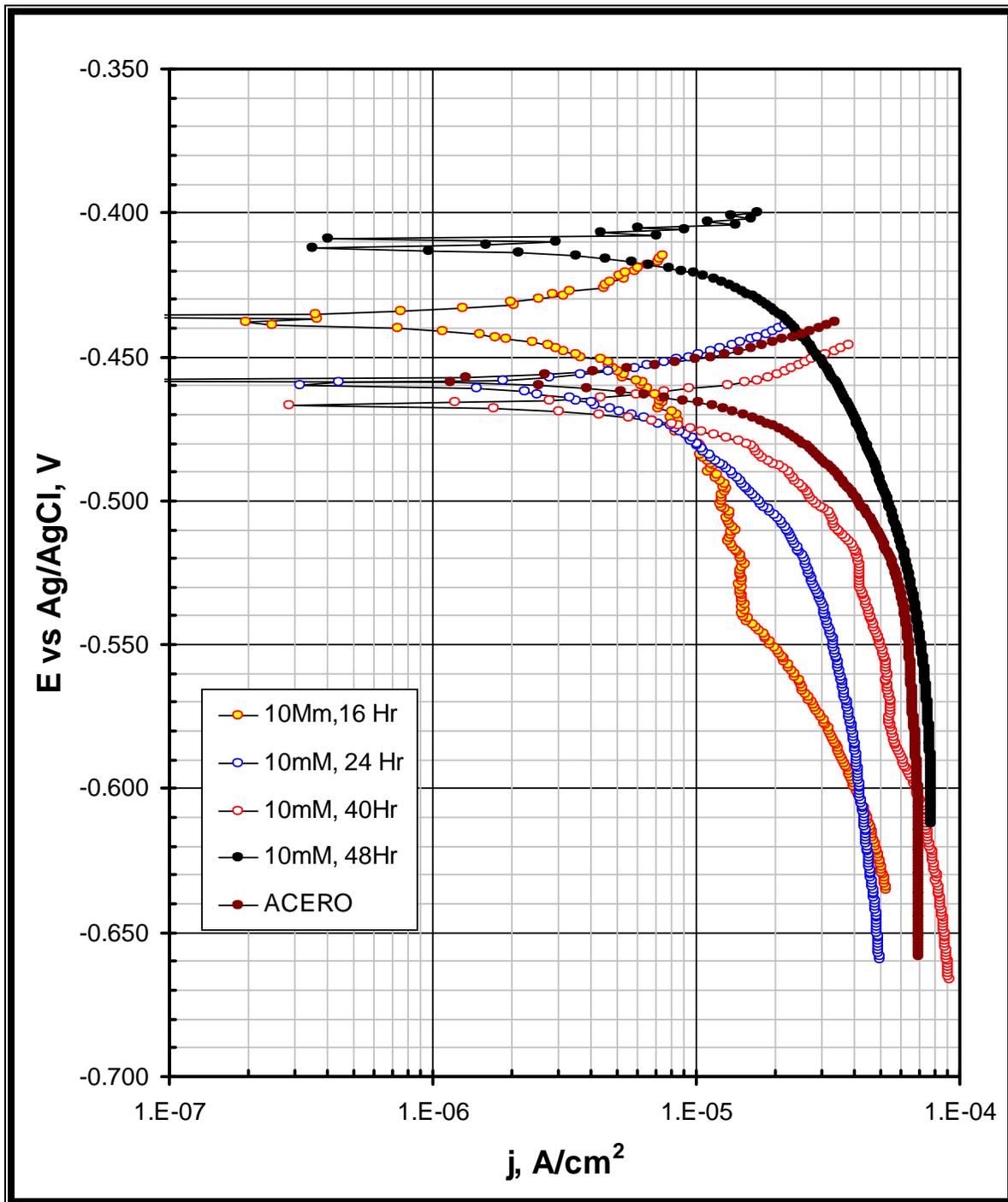


### Velocidad de corrosión.

Una vez caracterizados morfológicamente los recubrimientos formados por inmersión en sulfato de samario, se procedió a realizar voltametrías lineales para la posterior extrapolación a curvas de Tafel y la obtención de la velocidad de corrosión. Las curvas de polarización se realizaron en cloruro de sodio 0.6M, saturado con oxígeno, a una velocidad de barrido de 0.2 mV/segundo.

En la Figura I observamos algunas de las curvas de Tafel obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento en una disolución 10 mM de sulfato de samario. En esta figura, se observa que a los tiempos de tratamiento de 48 horas y 16 horas ocurre un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores anódicos, y al contrario para los tiempos de tratamiento de 24 y 40 horas de inmersión en la disolución de sulfato de samario ocurre el desplazamiento hacia valores catódicos. La máxima disminución de la corriente sucede cuando se le da un tratamiento de 16 horas de inmersión en una disolución de sulfato de samario, sufriendo un incremento de la corriente conforme el tiempo de tratamiento aumenta. Resultados similares se reportan en bibliografía ver capítulo II. 3.

En la Tabla IV se observan los resultados obtenidos de potencial, corriente y velocidad de corrosión a todas las concentraciones de sulfato de samario y tiempos de inmersión empleados.



**Figura I.-** Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en una disolución de sulfato de samario.

Cabe destacar que únicamente dos tratamientos presentan una disminución de la velocidad de corrosión apreciable; siendo a una concentración 10mM con un tiempo de inmersión de 16 horas y a una concentración 1mM con un tiempo de inmersión de 40 horas, la disminución es de arriba de 10 veces. Para las demás combinaciones la disminución no es notable.

**Tabla IV.-** Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en acero al carbón 1018 inmerso en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

Tiempo de inmersión, hr.	Concentración de $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ , mM.	$j_{\text{corr}}$ , $\text{A}/\text{cm}^2$ .	$E_{\text{corr}}$ vs Ag/AgCl, mV.	$V_{\text{corr}}$ , mm/año.
0	0	8.3176 E -05	- 459	0.97324
16	1	2.5631 E -05	- 568	0.29990
16	3	4.4908 E -05	- 484	0.52546
16	7	2.9007 E -05	- 321	0.33941
16	10	7.7625 E -06	- 436	0.09083
24	10	2.3800 E -05	- 460	0.27848
40	1	5.7072 E -06	- 368	0.06678
40	10	3.0107 E -05	- 467	0.35229
48	1	2.1491 E -05	-675	0.25146
48	3	4.9210 E -05	- 502	0.57586
48	7	3.6480 E -05	- 399	0.42685
48	10	4.1257 E -05	- 412	0.48275

**Anexo IC.- Estudio de la inmersión de acero al carbón 1018 en una disolución de sulfato de sodio.**

**Aspecto superficial.**

Se estudió la inmersión del acero al carbón 1018 en una disolución de sulfato de sodio, para observar la influencia que tiene el ion sulfato en la disminución de la corrosión y corroborar que efectivamente es el ion samario III el que inhibe la corrosión. Se utilizaron las mismas condiciones de tiempo de inmersión y concentraciones de sulfato similares a las utilizadas en el estudio previo que se realizó con sulfato de samario. Los resultados se muestran en la Tabla V, en donde se puede observar que las piezas de acero al carbón 1018 sufrieron un deterioro en toda la superficie a todas las concentraciones de sulfato de sodio y tiempos de inmersión utilizados, manifestada por la aparición de corrosión roja. La capa de óxido rojo se distribuye uniformemente sobre la superficie, no observándose gran diferencia entre las diferentes condiciones empleadas. Este estudio revela por lo tanto que el ion samario III si es factor importante para la disminución de la corrosión por lo que a continuación se procederá a caracterizar morfológicamente a las diferentes combinaciones.

**Tabla V.-** Aspecto de la superficie de acero al carbón 1018, debida a la inmersión en una disolución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

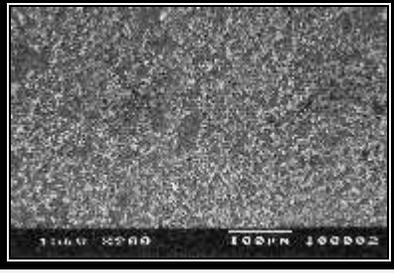
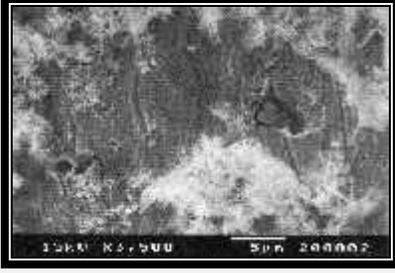
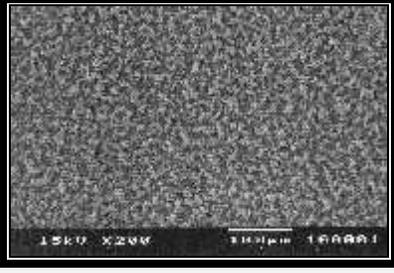
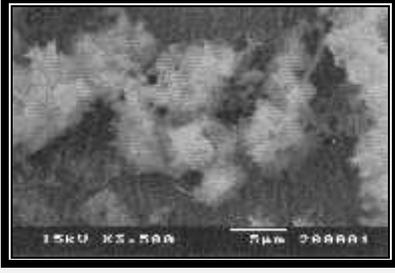
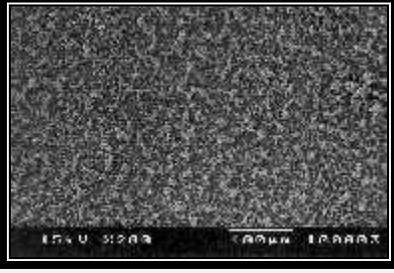
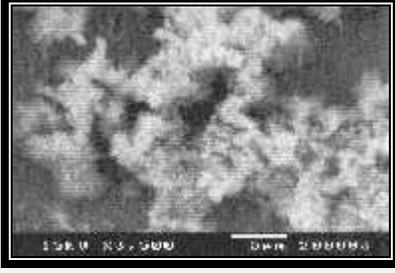
<p><b>1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>3 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>7 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16 horas de inmersión.</b></p>
			
<p><b>1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 24 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 24 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 horas de inmersión.</b></p>
			
<p><b>1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>3 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>7 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>	<p><b>10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 48 horas de inmersión.</b></p>
			

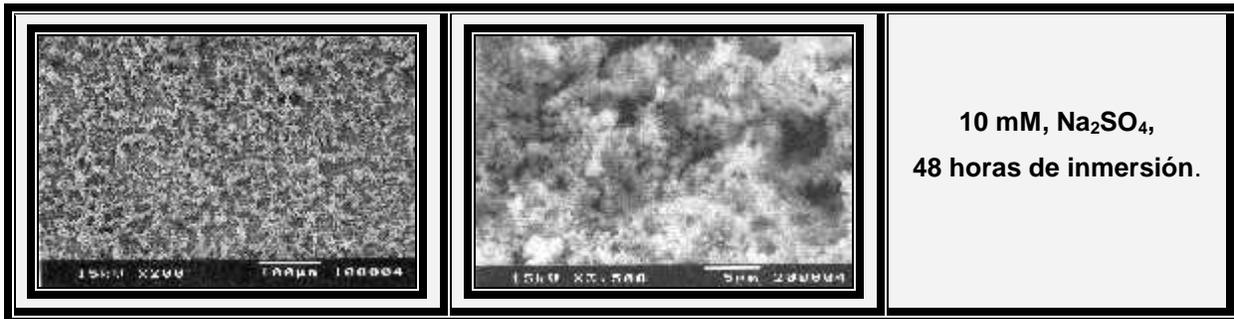
### **Caracterización morfológica.**

En la Tabla VI se muestran las micrografías a 200 y 3500 aumentos, a diferentes concentraciones de sulfato de sodio y tiempos de tratamiento. Únicamente se realizaron 4 diferentes combinaciones elegidas al azar, con el objeto de comparar los

cristales formados sobre la superficie del acero por inmersión en sulfato de sodio con los formados por inmersión en sulfato de samario. Otra razón, son las características del recubrimiento formado el cual es totalmente diferente y como vimos en su aspecto superficial es un óxido formado principalmente de hierro el cual no ayuda a las propiedades anti-corrosivas. En las micrografías a 200 aumentos se observa el óxido distribuido uniformemente sobre toda la superficie, de aspecto más grueso y poroso que el formado por la inmersión en sulfato de samario. A 3500 aumentos se observa la morfología característica del sulfato de sodio la cual es totalmente diferente a la formada por la inmersión en sulfato de samario, los cristales tienen forma de agujas muy delgadas, las cuales se agrupan para formar conglomerados.

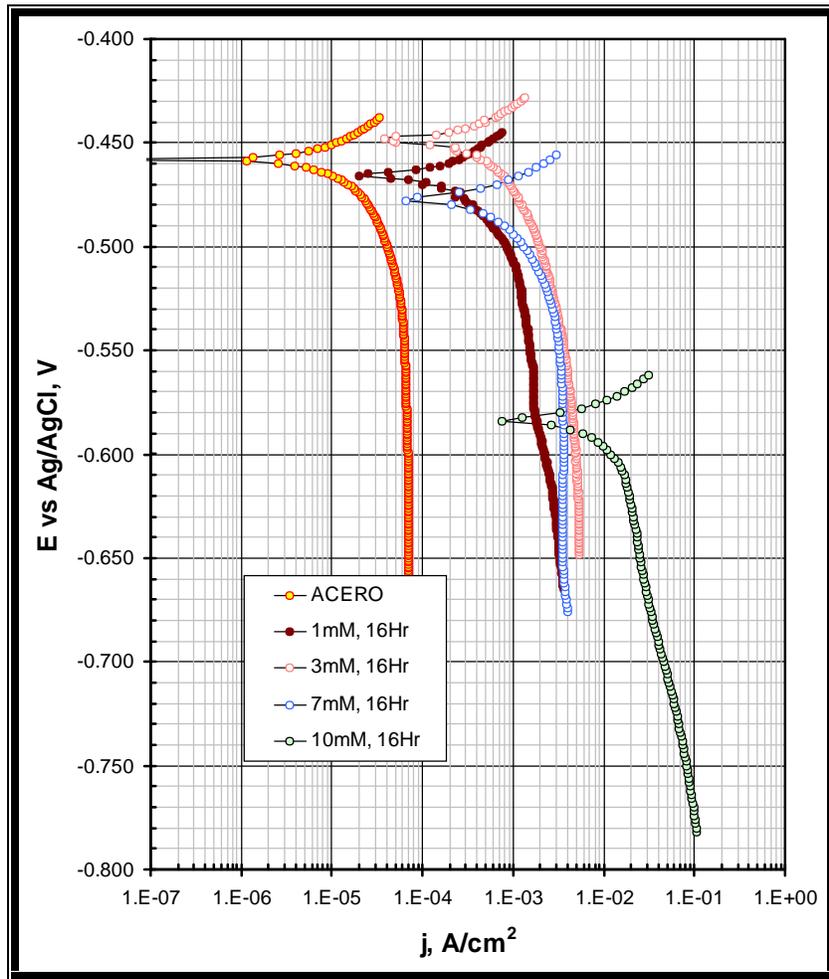
**Tabla VI.-** Caracterización morfológica del acero al carbón AISI 1018, inmerso en una disolución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión .

Micrografías a 200 aumentos.	Micrografías a 3500 aumentos.	
		<p>1 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16 horas de inmersión.</p>
		<p>1 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 24 horas de inmersión.</p>
		<p>1 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 horas de inmersión.</p>



**Velocidad de corrosión.**

Se procede a obtener la velocidad de corrosión de las diferentes combinaciones. Las curvas de polarización se realizaron en cloruro de sodio 0.6M, saturado con oxígeno, a una velocidad de barrido de 0.2 mV/segundo.



**Figura II.-** Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en disolución de sulfato de sodio.

Los resultados de algunas combinaciones se muestran en la Figura II, observándose que efectivamente la corrosión se presenta a una velocidad más rápida en comparación con la pieza de acero al carbón 1018 sin ningún tratamiento. El potencial

de corrosión es desplazado hacia valores catódicos, y únicamente la combinación de 3mM de concentración de sulfato de sodio y un tiempo de inmersión de 16 horas sufre un desplazamiento hacia valores anódicos. En cuanto a la velocidad de corrosión se puede apreciar que el aumento de la velocidad de corrosión es conforme aumenta la concentración de sulfato de sodio.

Los resultados completos de las diferentes combinaciones se muestran en la Tabla VII. En la cual se aprecia que efectivamente todas las velocidades de corrosión están por encima de la del acero sin ningún tratamiento, mostrando el mismo comportamiento de aumento de la velocidad de corrosión conforme la concentración de sulfato de sodio aumenta.

**Tabla VII.-** Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en acero al carbón 1018 inmerso en una disolución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

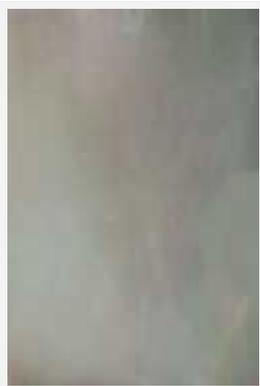
Tiempo de inmersión, hr	Concentración Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mM	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup> .	E <sub>corr</sub> vs Ag/AgCl, mV.	V <sub>corr</sub> , mm/año.
0	0	8.31760E-05	-459	0.97324
16	1	7.34235E-04	-466	8.59131
16	3	2.24666E-03	-448	26.28820
16	7	3.25240E-03	-478	38.05647
16	10	1.16419E-02	-584	136.22202
24	1	7.93505E-03	-507	92.84824
24	10	1.30363E-02	-604	152.53857
40	1	1.32602E-02	-525	155.15733
40	10	1.20912E-02	-444	141.47919
48	1	6.88243E-03	-485	80.53149
48	3	8.63981E-03	-556	101.09456
48	7	1.33636E-02	-594	156.36728
48	10	1.53530E-02	-562	179.64576

**Anexo ID.-. Estudio de la inmersión del zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón AISI-1018 en una disolución de sulfato de samario.**

Se realizó este estudio para observar la influencia que tiene la inmersión de piezas de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

**Aspecto superficial.**

Se realizó el estudio de aspecto superficial de las piezas tratadas a las concentraciones y tiempos de inmersión empleados en los anexos anteriores, el cual se resume en la Tabla VIII.

<b>Tabla VIII.-</b> Aspecto de la superficie de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018, debido a la inmersión en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.			
<b>1 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b>	<b>3 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b>	<b>7 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 16 horas de inmersión.</b>
			
<b>1 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 24 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 24 horas de inmersión.</b>	<b>1 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 40 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 40 horas de inmersión.</b>
			
<b>1 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b>	<b>3 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b>	<b>7 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b>	<b>10 mM Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 48 horas de inmersión.</b>
			

El aspecto superficial de las piezas, muestra una desaparición total del brillo característico del recubrimiento de zinc. Se observan zonas de color negro las cuales son características de un óxido de zinc por lo regular a las concentraciones de 1 y 3 mM de sulfato de samario a los diferentes tiempos de tratamiento por inmersión. En las combinaciones de concentración de sulfato de samario 7 y 10 a los diferentes tiempos de tratamiento, se observa un recubrimiento de colores verde, rosa y azul de tonos pastel en su superficie, atribuidas al recubrimiento formado debido al samario, destacando la poca o nula presencia de coloración negra, como ya se mencionó anteriormente atribuida a un óxido de zinc. El recubrimiento formado por el samario tiene naturaleza alcalina ya que se disuelve por inmersión en una disolución ácida, también se observa compacto, delgado y adherente a la superficie.

### Velocidad de corrosión.

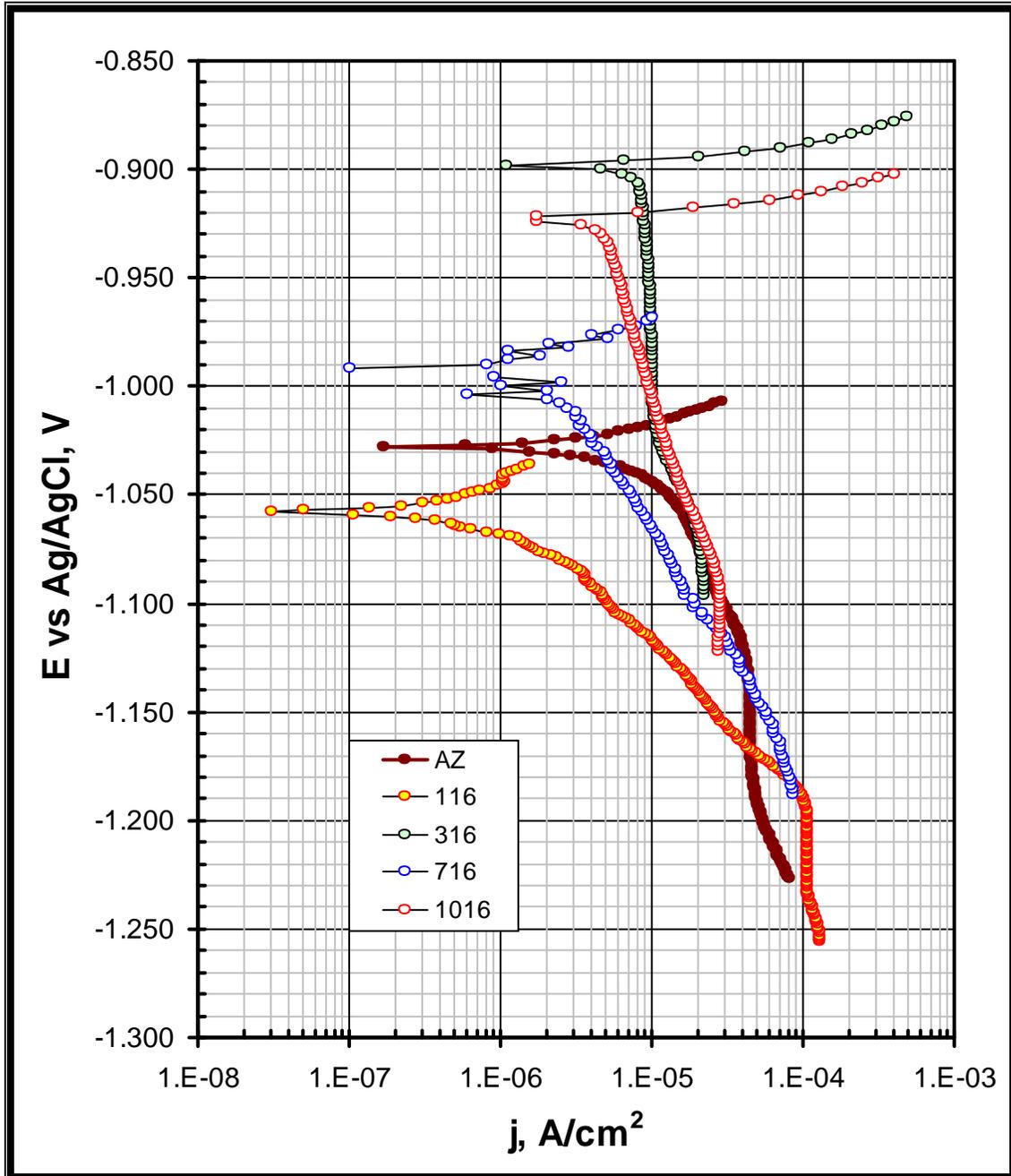
Se procede a obtener la velocidad de corrosión de las diferentes combinaciones. Las curvas de polarización se realizaron en cloruro de sodio 0.6M, saturado con oxígeno, a una velocidad de barrido de 0.2 mV/segundo.

Los resultados de las combinaciones a diferentes concentraciones de sulfato de samario, a un tiempo de inmersión de 16 horas se muestran en la Figura III, en la cual se observa el desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores anódicos a las concentraciones de 3, 7 y 10 mM en las cuales se observa una disminución de la corriente de corrosión de un orden de magnitud.

**Tabla IX.-** Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 inmerso en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

Tiempo de inmersión, hr	Concentración $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ , mM	$j_{\text{corr}}$ , $\text{A/cm}^2$ .	$E_{\text{corr}}$ vs AgCl, mV.	$V_{\text{corr}}$ , mm/año.
0	0	1.99530E-05	-1028	0.310729
16	1	7.60543E-06	-1058	0.118440
16	3	4.18333E-06	-898	0.065147
16	7	2.66000E-06	-992	0.041424
16	10	4.41006E-06	-922	0.068678
24	1	1.09839E-05	-1015	0.171053
24	10	2.93661E-06	-948	0.045732
40	1	1.29865E-06	-993	0.020224
40	10	6.41671E-06	-1074	0.099928
48	1	2.43536E-06	-994	0.037926
48	3	1.76442E-05	-1005	0.274774
48	7	9.22395E-06	-962	0.143645
48	10	6.01580E-06	-904	0.093684

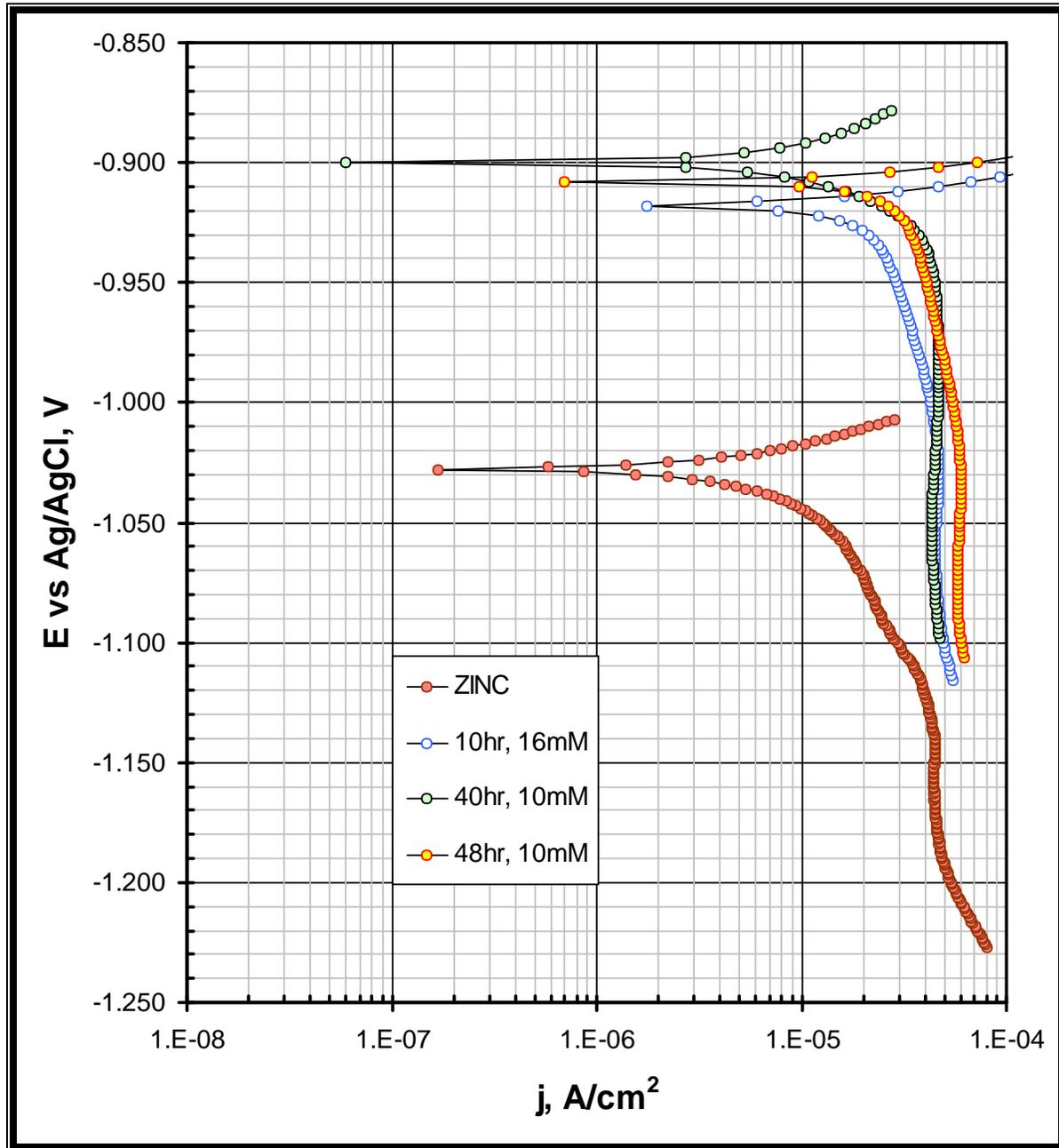
Los resultados de las diferentes combinaciones utilizadas se presenta en la Tabla IX. En la cual se observa que la máxima disminución de la corriente es de solo un orden de magnitud siendo únicamente 4 combinaciones las que dan los mejores resultados. El desplazamiento de potencial de corrosión en la mayoría de las combinaciones es hacia valores anódicos, el cual concuerda con los resultados antes obtenidos para la inmersión del acero al carbón 1018 en sulfato de samario (Anexo IB).



**Figura III.-** Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en disolución de sulfato de samario.

**Anexo IE.-. Estudio de la inmersión del zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón AISI-1018 en una disolución de sulfato de sodio.**

De la misma manera que se realizó en el estudio de la inmersión de acero al carbón en sulfato de sodio se realiza para el zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018. Cabe resaltar que el aspecto superficial es parecido a las combinaciones que presentaron óxido negro en su superficie mostradas en la Tabla VIII por lo que únicamente se mostraran los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión.



**Figura IV.-** Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 con tratamiento por inmersión en una disolución de sulfato de sodio

En la Figura IV se muestran los resultados de algunas combinaciones, observándose un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores anódicos con respecto al zinc depositado electrolíticamente sobre acero al carbón 1018 sin ningún tratamiento. A su vez también se observa un aumento en la velocidad de corrosión debido al incremento en la corriente de corrosión. Los resultados concuerdan con los obtenidos en el estudio relativo a la inmersión de acero al carbón 1018 en sulfato de sodio en el cuál se observa un incremento en la velocidad de corrosión debido a la inmersión en sulfato de sodio.

En la Tabla X se muestran los resultados completos de las diferentes combinaciones empleadas. En la cual se muestra un incremento en la velocidad de corrosión conforme la concentración de sulfato de sodio aumenta. Además de un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores anódicos en la mayoría de los casos.

**Tabla X.-** Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en zinc depositado electrolíticamente sobre acero, inmerso en una disolución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

Tiempo de inmersión, hr	Concentración Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mM	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup> .	E <sub>corr</sub> vs AgCl, mV.	V <sub>corr</sub> , mm/año.
0	0	1.99530E-05	-1028	0.3107285671
16	1	2.08386E-05	-1069	0.3245192813
16	3	2.62298E-05	-1073	0.4084770997
16	7	3.58429E-05	-945	0.5581824959
16	10	3.92303E-05	-918	0.6109345659
24	1	2.47459E-05	-956	0.3853677710
40	1	3.08904E-05	-998	0.4810573966
40	10	4.71601E-05	-900	0.7344249688
48	1	2.50473E-05	-954	0.3900626082
48	7	3.13852E-05	-962	0.4887632723
48	10	5.20522E-05	-908	0.8106094314

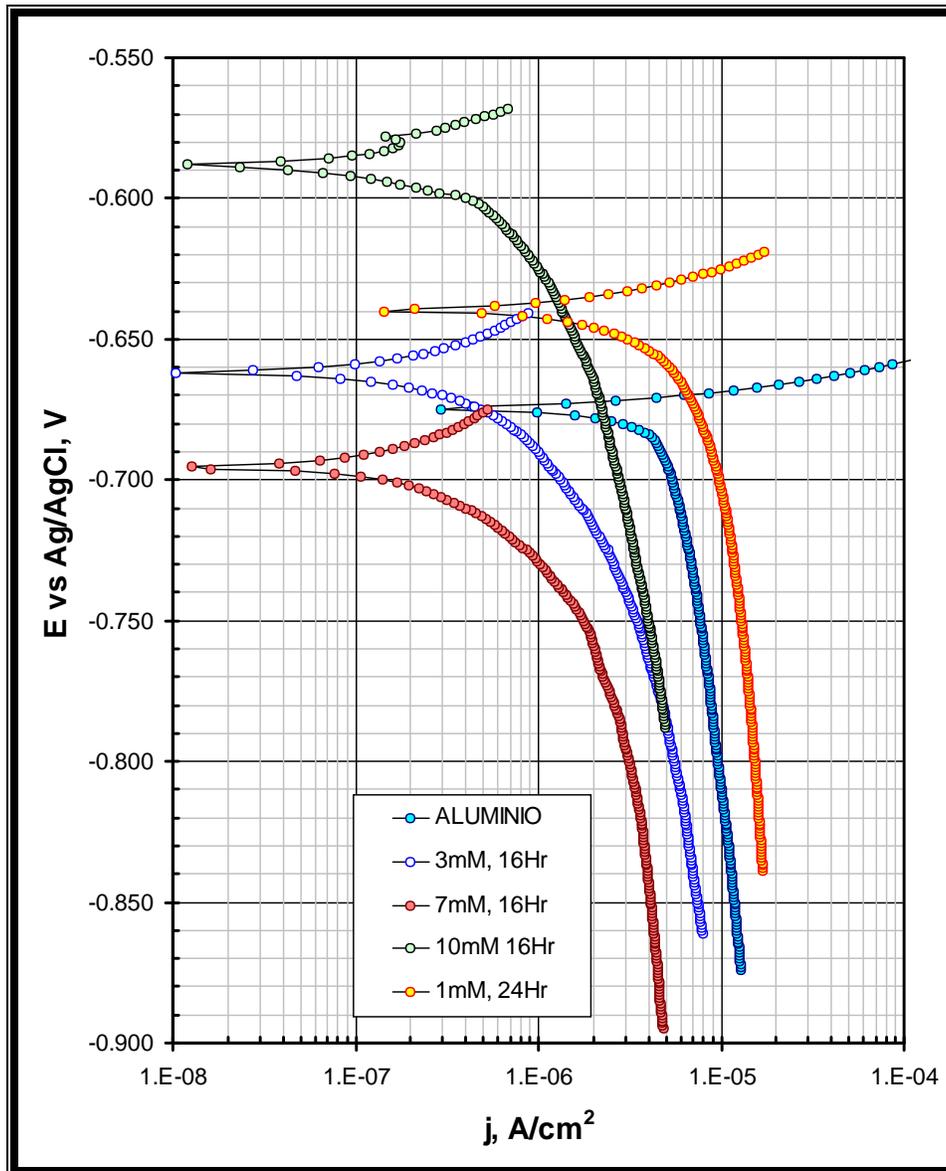
**Anexo IF.-. Estudio de la inmersión aluminio en una disolución de sulfato de samario**

Se estudio la influencia que tiene la inmersión del aluminio en una disolución de sulfato de samario. Se evaluó el aspecto superficial el cuál no se muestra debido a que no se observa un cambio significativo de la superficie a simple vista.

Se procedió a obtener la velocidad de corrosión a diferentes tiempos de inmersión en sulfato de samario a diferentes concentraciones. Las curvas de polarización se

realizaron en cloruro de sodio 0.6M, saturado con oxígeno, a una velocidad de barrido de 0.2 mV/segundo.

En la Figura V se muestran algunas curvas obtenidas, observándose una disminución de la corriente de corrosión para las combinaciones: 3, 7, 10 mM a un tiempo de inmersión de 16 horas. Además sucede un aumento en la corriente de corrosión a una concentración 1mM y un tiempo de inmersión de 24 horas.



**Figura V.-** Familia de curvas de Tafel, ramas catódicas de aluminio con tratamiento por inmersión en una disolución de sulfato de samario

En la Tabla XI se muestran los resultados obtenidos de la diferentes combinaciones empleadas. Hay que destacar que existen tres combinaciones muestran una disminución en la velocidad de corrosión siendo a una concentración de sulfato de samario 10 mM y 16 horas de inmersión, además de 7 y 10 mM a un tiempo de tratamiento de 48 horas.

**Tabla XI.-** Parámetros resultantes del método de extrapolación de Tafel en aluminio inmerso en una disolución de sulfato de samario a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

Tiempo de inmersión, hr	Concentración $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	$j_{\text{corr}}$ , $\text{A}/\text{cm}^2$ .	$E_{\text{corr}}$ vs Ag/AgCl, mV.	$V_{\text{corr}}$ , mm/año.
0	0	5.7039E-06	-675	0.0644899435
16	3	1.8669E-06	-662	0.0211077115
16	7	1.8164E-06	-695	0.0205367439
16	10	1.2099E-06	-588	0.0136794794
24	1	8.8047E-06	-640	0.0995484853
40	10	1.7918E-05	-674	0.2025906141
48	1	2.2596E-06	-704	0.0255476913
48	3	1.8900E-06	-683	0.0213688868
48	7	1.1144E-06	-698	0.0125997288
48	10	1.1209E-06	-735	0.0126732197

## Anexo II.- Control analítico de las disoluciones utilizadas.

### Anexo IIA. Disolución de fosfato de zinc.

**Tabla XII.-** Parámetros a evaluar para el control de la disolución de fosfato de zinc.

Parámetro a controlar.	Metodología.	Cálculos.
Ácido Total.	Se toma una muestra de 5 mL en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregan 5 gotas de fenoltaleína, y se titula con hidróxido de sodio 0.1 N hasta lograr un vire a color rosa.	1 mL de NaOH 0.1N equivale a 1 punto.
Ácido libre	Se toma una muestra de 5mL en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregan de 3 a 6 gotas de azul de bromofenol, y se titula con hidróxido de sodio 0.1 N hasta lograr un vire a color verde azulado con la luz del día o azul violeta con la luz incandescente	1 mL de NaOH 0.1N equivale a 1 punto.
Hierro	Se toma una muestra de 10 mL en un matraz de 150 mL, se agregan de 10 a 20 gotas de ácido sulfúrico al 50%, y se titula con permanganato de potasio 0.18 N hasta que se mantiene un color rosa.	$\text{x gr/L Fe} = (0.001)(\text{mL KMnO}_4)$

Relación de ácido La relación se obtiene dividiendo los puntos de ácido total, entre los puntos de ácido libre. La relación de ácido total entre ácido libre debe de mantenerse en el rango de 5.5 a 7.5.

El contenido de hierro debe ser mantenido en el intervalo de 0.002-0.0045 g/L en la solución de fosfato.

### Anexo IIB.- Disolución de zinc ácido

Tabla XIII.- Parámetros a evaluar para el control de la disolución de zinc ácido.		
Parámetro a controlar.	Metodología.	Cálculos.
Zinc metálico.	Se toma una muestra de 5 mL en un matraz Erlenmeyer de 300 mL, se agregan 50 mL de agua destilada y 25 mL de disolución buffer pH 10 y se agita. Se adiciona aproximadamente 0.1 gr de indicador negro de eriocromo. Se titula con disolución estándar 0.1 M de E.D.T.A. Hasta cambio de color azul violeta o azul permanente	$\text{g/L Zn} = 13.1 (\text{mL} \times \text{M}) \text{ EDTA}$
Ácido bórico.	Se toma una muestra de 2 mL en un matraz Erlenmeyer de 300 mL, se agregan 50 mL de agua destilada, 15 mL de disolución de ferrocianuro de potasio y de 10 a 15 gotas de fenolftaleína. Se agrega hidróxido de sodio 0.1 N hasta un vire a color rosa claro, se agrega 5 gr de manitol y se agita. Se titula con hidróxido de sodio 0.1 N hasta un punto final rosa claro.	$\text{g/L H}_3\text{BO}_3 = \frac{31}{\text{mL}} \times \text{N} \cdot \text{NaOH}$
Cloruros	Se toma una muestra de 1 mL en un matraz Erlenmeyer de 300 mL, se agregan 75 mL de agua destilada y 1 mL de indicador de cromato de sodio. Se titula con solución de nitrato de plata 0.1N hasta coloración rojiza.	$\text{g/L Cl}^- = 35.45 (\text{mL} \times \text{N}) \text{ AgNO}_3$ $\text{g/L ZnCl}_2 = 2.085 \left( \text{g/L Zn} \right)$ $\text{g/L KCl} = 2.103[\text{g/L Cl}^- - (0.5203)(\text{g/L ZnCl}_2)]$

El principal contaminante de estos baños es el hierro y aparece como una mancha oscura a alta densidad de corriente, y puede ser removido por la oxidación de hierro ferroso soluble a hidróxido férrico insoluble. La oxidación a hidróxido férrico insoluble se logra con la adición de 4mL/L de peróxido de hidrógeno al 30 %, con agitación durante 1 hora a 60°C. Posteriormente se filtra con carbón activado.

## Anexo IIC.-Disolución de anodizado.

Para la operación de anodizado es importante además de controlar la disolución de ácido sulfúrico, controlar los baños de decapado alcalino y decapado ácido

Tabla XIV.- Parámetros a evaluar para el control de las disoluciones de anodizado.		
Parámetro a controlar.	Metodología.	Cálculos.
Baño de anodizado.	Se toma una muestra de 5 mL en un matraz Erlenmeyer de 400 mL, se agregan 200 mL de agua destilada. Con el electrodo del potenciómetro se titula con hidróxido de sodio 1.0N hasta que se registra un pH de 3.6, (A mL) Se continua titulando la disolución con hidróxido de sodio 1.0 N, hasta que registre un pH de 10, (B mL)	$g/L H_2SO_4 = 9.8A$ $g/L Al = 1.35 (B - A)$
Baño de decapado alcalino.	Se toma una muestra de 5 mL en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregan 100 mL de agua destilada. Con el electrodo del potenciómetro se titula con ácido sulfúrico 1.0N hasta que se registra un pH de 11, (A mL). Se continua titulando con ácido sulfúrico 1.0 N hasta que se registra un pH de 8, (B mL)	$g/L NaOH_{LIBRE} = 8A$ $g/L Alcalinidad\ total = 8B$ $g/L Al = 5.4(B - A)$
Baño de decapado ácido	Se toma una muestra de 25 mL en un matraz volumétrico de 250 mL y diluirla con agua destilada y mezclar. Tomar 25 mL de esta dilución y agregar 50 mL de agua destilada, se adiciona 1 gr de fluoruro de potasio. Se agregan unas gotas de azul de timol y se titula con hidróxido de sodio 1 N a un vire color azul, (B mL). Utilizando 25 mL de la disolución, se le agregan 100 mL de agua destilada. Se agregan unas gotas de azul de timol y se titula con hidróxido de sodio 1 N a un vire color azul, (A mL).	$g/L HNO_3_{LIBRE} = 25.2(B)$ $g/L Al = 0.36(A - B)$

### **Capítulo III.- Hipótesis y objetivos.**

---

---

---

### III. Hipótesis y objetivos.

#### III.1. Hipótesis.

Las sales de samario sellan los poros que caracterizan a los recubrimientos anticorrosivos de conversión.

#### III.2. Objetivo general.

Estudiar el sellado de recubrimientos anticorrosivos de conversión porosos utilizando sales de samario:

- a) Aluminio anodizado.
- b) Acero fosfatizado.
- c) Acero galvanizado cromatado.

##### III.2.1. Objetivos particulares.

Realizar una caracterización morfológica de los diferentes acabados superficiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), para determinar la influencia que tiene la morfología en el sellado de los recubrimientos.

Realizar una caracterización química de los diferentes acabados superficiales mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), para evaluar que elementos se encuentran presentes y son responsables del sellado de los recubrimientos.

Realizar pruebas de corrosión acelerada para valorar la degradación de los diferentes acabados superficiales, expuestos a ambientes corrosivos estandarizados mediante la cámara de niebla salina.

Determinar la velocidad de corrosión mediante voltametría lineal por el método de extrapolación de Tafel, para evaluar que acabados superficiales presentan una mayor disminución en la velocidad de corrosión.

**Conclusiones.**

---

---

---

## **Conclusiones.**

---

A continuación se muestran las conclusiones del sellado de los recubrimientos de conversión.

### **a) Recubrimiento de fosfato de zinc.**

El sellado de fosfato de zinc con sulfato de samario no es satisfactorio para las diferentes combinaciones evaluadas, debido a que exhibe un comportamiento pobre en la prueba de corrosión acelerada. A las 24 horas de someterse al ciclo de cámara de niebla salina neutra muestra signos de corrosión roja. Este comportamiento se debe como se aprecia en la micrografía a la gran porosidad mostrada por este recubrimiento, debido al crecimiento irregular de los cristales y al gran tamaño que presentan, por lo que el samario no llega a sellar del todo la porosidad mostrada, presentándose de esta manera una pobre resistencia a la corrosión.

Sin embargo se observa en las curvas de polarización que las combinaciones (AMFS y AFS) muestran una disminución de la velocidad de corrosión de dos órdenes de magnitud con respecto al acero sin ningún acabado superficial.

Esta disminución de la velocidad de corrosión mostrada en las curvas de polarización puede ser indicativo de que el ciclo de corrosión acelerada empleado es muy agresivo y no arroje resultados satisfactorios por lo que sea necesario someter las piezas a ciclos menos agresivos. En bibliografía <sup>[41]</sup> se mencionan datos con respecto a la resistencia a la corrosión del recubrimiento de fosfato de zinc los cuales son pobres, debido principalmente a su porosidad, al igual se menciona que este recubrimiento favorece la adherencia de recubrimiento orgánicos a los substratos. El sistema fosfato-recubrimiento orgánico, muestra una mayor resistencia a la corrosión, y es como habitualmente se realizan estudios de resistencia a ciclos de cámara de niebla salina neutra.

### **b) Recubrimiento de cromato iridiscente.**

El recubrimiento de cromato demuestra ser excelente protector contra la corrosión del acero galvanizado como se observa en los estudios de corrosión acelerada y velocidad de corrosión. La aportación del samario a la disminución de la corrosión es menor que el cromatado. Sin embargo al mezclar ambos acabados superficiales en uno solo (AZMCS) mostró el mejor comportamiento de las combinaciones realizadas en las pruebas de corrosión acelerada y velocidad de corrosión.

Después de la exposición a 695 horas de cámara de niebla salina neutra AZMCS mostró el menor porcentaje de corrosión blanca (10%) y negra (4%) de las diferentes combinaciones empleadas, manteniendo además el brillo característico del cromatado. Las combinaciones (AZMCS y AZCS) muestran una disminución de dos órdenes de magnitud de la velocidad de corrosión respecto al acero galvanizado.

La morfología de (AZMCS) muestra una superficie homogénea con una porosidad mínima. Sin embargo en el microanálisis realizado no aparece la presencia de samario, por lo cual no se puede admitir concluyentemente que este sea el causante de la resistencia mostrada.

### **c) Aluminio anodizado.**

Por último el sellado del aluminio anodizado con sulfato de samario (ALS) mostró el mejor comportamiento debido a que presentó una disminución notable de la velocidad de corrosión en las medidas de polarización realizadas, de tres órdenes de magnitud con respecto al aluminio sin ningún tratamiento (ALA) y aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada (ALSA).

Los resultados de corrosión acelerada en el ciclo de cámara de niebla salina neutra muestra un similar comportamiento al obtenido respecto a la velocidad de corrosión. Después de 816 horas de exposición a la cámara de niebla salina, el aluminio anodizado sellado por inmersión en sulfato de samario (ALS) no mostró productos de corrosión blanca y únicamente presentó algunas picaduras en su superficie, a diferencia de las otras tres combinaciones empleadas que mostraron productos de corrosión blanca.

El aluminio sellado por inmersión en agua destilada (ALSA) presentó la corrosión blanca a las 96 horas, el aluminio anodizado (ALA) a las 168 horas y el aluminio sin ningún acabado superficial (AL) a las 24 horas.

Posteriormente en la evaluación de picaduras el aluminio anodizado sellado por inmersión en una disolución de sulfato de samario (ALS), muestra el menor tamaño y densidad de las picaduras de las diferentes combinaciones empleadas.

Estos resultados de disminución de la velocidad de corrosión y resistencia a la cámara de niebla salina concuerda con la caracterización morfológica, debido a que se observa una porosidad en el aluminio anodizado (ALA) y aluminio sin ningún acabado superficial (AL), en cambio el aluminio anodizado sellado por inmersión en agua destilada (ALSA) muestra todavía algunos poros sin sellar, en cambio el aluminio

anodizado sellado por inmersión en una disolución de sulfato de samario (ALS) muestra una superficie totalmente sellada. Finalmente el microanálisis realizado confirma la presencia de samario en la combinación (ALS).

Este resultado no es del todo sorprendente debido a que el sellado de aluminio con sales de lántanidos, especialmente el cerio, se encuentra reportado ampliamente en la bibliografía.

### **Conclusión final:**

El sellado de fosfato de zinc no observa una disminución de la corrosión, en gran medida por la porosidad mostrada debida a la forma y tamaño de los cristales del fosfato de zinc

En cuanto al sellado del cromatado se observa una disminución de la corrosión debido al sellado por la inmersión en sulfato de samario. La combinación (AZMCS) mostró el mejor comportamiento debido en gran parte a que se observa una mínima porosidad en la micrografía, sin embargo el microanálisis no revela la presencia de samario con lo cual no se puede aseverar que efectivamente el samario sea el responsable de esta disminución.

El sellado de los recubrimientos de conversión con sulfato de samario III, resultó satisfactorio únicamente en el aluminio anodizado debido a que las diferentes pruebas realizadas se coincide que el aluminio anodizado sellado por inmersión en una disolución de sulfato de samario (ALS) resiste a la corrosión en mayor medida que las diferentes combinaciones empleadas.

Hay que resaltar la disminución de la velocidad de la corrosión de dos ordenes de magnitud obtenidos por el sellado del aluminio anodizado con sales de samario con respecto al aluminio anodizado y de tres ordenes con respecto al aluminio sin ningún tratamiento. En bibliografía hay diferentes datos los cuales no son directamente comparables con los obtenidos, sin embargo hay que destacar que obtienen disminuciones de la velocidad de la corrosión de dos ordenes de magnitud por tratamiento con sales de cerio<sup>[58, 66]</sup>.