



Tesis de licenciatura

Caracterización de recubrimientos frente a la corrosión en medio salino en aleaciones AA2024- T3

Presentan

Alumno: **Eduardo Carrillo Meléndez**

Asesor: **Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos**

Cd. Universitaria, D.F. Octubre de 2014

AGRADECIMIENTOS.

A la UNAM, por todo lo que me ha ofrecido desde hace algún tiempo. Y que estoy seguro que me servirá para todo el resto de mi vida, y no sólo en la parte profesional, sobre todo en mi vida personal, ya que creo que me ha hecho una mejor persona. Y el solo hecho de decir que estudié en la UNAM, me llena de un gran orgullo y a su vez me pone una gran responsabilidad, con mi país y con esta institución, de la cual al realizar mi trabajo profesional, se verá reflejado un poco de su grandeza.

A la Facultad de Ingeniería, de la cual me siento muy orgulloso de pertenecer, y a su vez a cada profesor, maestro, doctor, laboratorio, biblioteca etc., que tuve el privilegio de aprender mucho de cada uno de ellos, y en el caso de los lugares mencionados, el poder hacer uso de ellos para un beneficio personal.

Al jurado por su tiempo y comentarios, respecto a este trabajo.

Al departamento CENISA de la Facultad de Ingeniería, donde se realizó la mayor parte de este trabajo.

A los encargados del laboratorio CDM de la Facultad de Ingeniería, donde se realizaron las pruebas para la técnica, Proyección Térmica.

A Henhel Alemania, por proporcionar los insumos para la técnica Capa de conversión de cromatos.

Al USAI de Facultad de Química, que proporcionó el Microscopio de Barrido Electrónico, con el cual se realizó el análisis del SEM.

A mis amigos que conocí en este proceso y que me los llevo para siempre.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), proyecto 167856 "Desarrollo de Recubrimientos Nanotecnológicos Mediante la Ruta Sol-Gel en Materiales Metálicos" por el apoyo y recursos otorgados para realizar este trabajo de investigación.

DEDICATORIA.

A mis padres, a los cuales les agradezco la vida y que en cada momento de la misma han estado a mi lado, apoyándome y respetando mis decisiones. Yo siempre he creído que lo que soy y/o llegue a ser, se lo debo a ellos y a mi querida UNAM.

A mi hermano, el cual siempre me ha apoyado y ha estado a mi lado.

A la vida, que me ha dado tanto.

ÍNDICE.

| | |
|--|----|
| ÍNDICE..... | i |
| OBJETIVOS..... | 1 |
| RESUMEN. | 2 |
| 1. ANTECEDENTES. | 4 |
| 1.1 Corrosión..... | 4 |
| 1.2 Clasificación según la morfología de ataque..... | 6 |
| 1.3 Protección contra la corrosión..... | 10 |
| 1.4 Métodos para evaluar la velocidad de corrosión..... | 11 |
| 1.5 Aluminio AA2024 T3..... | 12 |
| 1.6 Proyección térmica..... | 14 |
| 1.7 Anodizado..... | 18 |
| 1.8 Pintado. | 21 |
| 1.8.1 Capa de conversión de cromatos (CCC). | 23 |
| 1.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica- EIS..... | 25 |
| 1.9.1 Marco teórico..... | 25 |
| 1.9.2 Generalidades. | 26 |
| 1.9.3 Presentación de resultados..... | 28 |
| 1.9.4 Arreglos experimentales. | 29 |
| 1.10 Microscopía Electrónica de Barrido- SEM..... | 30 |
| 1.10.1 Instrumentación del SEM..... | 31 |
| 1.11.2 Electrones en el SEM..... | 32 |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL. | 35 |
| 2.1 Caracterización de los diferentes recubrimientos. | 35 |
| 2.1.1 Proyección térmica..... | 36 |
| 2.1.1.1 Diagrama gráfico del proceso..... | 36 |
| 2.1.1.2 Aplicación del recubrimiento. | 36 |
| 2.1.2 Anodizado..... | 39 |
| 2.1.2.1 Diagrama gráfico del proceso..... | 39 |
| 2.1.2.2 Aplicación del recubrimiento. | 39 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.1.3 | Pintado. | 42 |
| 2.1.3.1 | Diagrama gráfico del proceso..... | 42 |
| 2.1.3.2 | Aplicación del recubrimiento. | 42 |
| 2.1.4 | Capa de conversión de cromatos (CCC). | 44 |
| 2.1.4.1 | Diagrama gráfico del proceso..... | 44 |
| 2.1.4.2 | Aplicación del recubrimiento. | 44 |
| 2.2 | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica- EIS..... | 46 |
| 2.3 | Microscopía Electrónica de Barrido- SEM..... | 48 |
| 3. | ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 51 |
| 3.1 | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – EIS..... | 51 |
| 3.1.1 | Proyección térmica..... | 52 |
| 3.1.2 | Anodizado..... | 54 |
| 3.1.3 | Pintado. | 56 |
| 3.1.4 | Capa de conversión de cromatos (CCC). | 59 |
| 3.2 | Microscopía Electrónica de Barrido – SEM. | 64 |
| 3.2.1 | Proyección térmica..... | 64 |
| 3.2.2 | Anodizado..... | 66 |
| 3.2.3 | Pintado. | 69 |
| 3.2.4 | Capa de Conversión de Cromatos. | 72 |
| 3.2.5 | Análisis General..... | 72 |
| 4. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 76 |
| | APÉNDICE 1. | 80 |
| | BIBLIOGRAFÍA..... | 99 |

OBJETIVOS.

❖ **Objetivo General**

Caracterizar distintos tipos de recubrimientos depositados sobre aleaciones de aluminio AA2024-T3 para establecer el grado de protección frente a la corrosión en medio salino mediante técnicas electroquímicas.

❖ **Objetivos Específicos**

1. Llevar a cabo la preparación y deposición de distintos tipos de recubrimientos sobre aleaciones de aluminio como: Proyección Térmica, Anodizado, Pintado y Capa de conversión de cromato.
2. Caracterizar electroquímicamente los recubrimientos anteriores para cuantificar el grado de protección en cloruro de sodio 0.1 M (impedancia).
3. Caracterizar superficialmente los recubrimientos obtenidos mediante microscopía óptica y electrónica para evaluar la calidad obtenida en cada sistema.
4. Evaluar los objetivos anteriores en función de la rugosidad del sustrato metálico, con acabados superficiales de lijas comerciales (220 y 800) y granallado.

RESUMEN.

El problema práctico o científico que motiva esta propuesta de proyecto.

La propuesta del proyecto se originó a partir del conocimiento real de los costos de mantenimiento y pérdidas de material metálico por la acción de fenómeno de corrosión en distintas latitudes del país en el sector eléctrico, petrolero, transporte y comunicaciones y transporte de agua, principalmente. Al recorrer la ciudad de México, por ejemplo, se puede observar que cientos de estructuras metálicas actualmente tienen problemas severos de daño por corrosión, que a falta de mantenimiento preventivo, pueden, con el paso de los años, originar accidentes y catástrofes en vidas humanas y en pérdidas económicas. El fondo, (Funds Cost of Corrosion Study) de los Estados Unidos de Norteamérica ha hecho público los costos asociados a la corrosión en aquel país en distintos rubros de la economía estadounidense (www.corrosioncost.com), en el que se ha estimado una pérdida global de 276 billones de dólares por año por no saber combatir el fenómeno corrosivo en sectores de: producción y manufactura, gobierno, infraestructura, transporte y utilidades (Diversos). Este reporte que representa una estimación nacional de la inversión llevada año tras año, no es más que un reporte de referencia para el resto de los países con condiciones climáticas medio-ambientales similares a ese. México que posee una extensión litoral aproximada de 49313 kilómetros cuadrados rodeado por dos grandes masas oceánicas de distinta salinidad, con clima desértico, selva-tropical, montañoso, con grandes densidades urbanas etc., está expuesto a condiciones agresivas de distinta naturaleza que afectan y destruyen todo aquel sistema metálico que no se encuentre bajo sistemas de protección adecuada.

Con lo anterior, es necesario desarrollar diversos sistemas de protección metálica frente a la corrosión. Los recubrimientos es la tradicional ruta de protección de la mayoría de los metales; sin embargo, existen diversas propuestas de recubrimientos en función de la tecnología empleada. No obstante, es necesario seguir mejorando los sistemas actuales en los que se combinen seguridad medio-ambiental con costo – beneficio.

El presente trabajo explora la aplicación de diversos recubrimientos tradicionales comparada con un recubrimiento nanotecnológico mediante la ruta Sol-gel. Este último no sólo llega a ser diez veces más delgado que los recubrimientos tradicionales sino que el grado de protección es mejor. Por ello, este estudio compara directamente el grado de protección de diversos recubrimientos mediante técnicas electroquímicas y superficiales.

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES.

1.1 Corrosión.

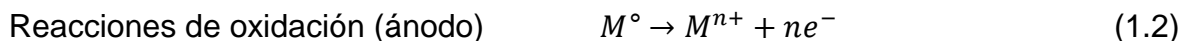
En los últimos años se ha dado más atención a los problemas que presenta la corrosión metálica provocada por el progresivo deterioro del ambiente, ya sea urbana, industrial o marino, debido a cambios bruscos de temperatura, humedad, radiación ultra violeta, contaminantes, etc. Que provocan problemas, los cuales se reflejan principalmente en pérdidas económicas y hasta humanas. ⁽¹⁾

La corrosión es el deterioro superficial que experimenta un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente, formando un óxido conocido como herrumbre. La herrumbre es un sólido que mantiene la misma forma general que el metal del que se ha formado, pero con un aspecto poroso, algo más voluminoso (aproximadamente cuatro veces su volumen sin corroer, aunque depende del metal que se trate), y es relativamente débil y quebradizo. ⁽²⁾

La reacción básica de .corrosión es:



La característica fundamental de este fenómeno es que solo ocurre en la presencia de un electrolito, ocasionado regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas. Las reacciones que se llevan a cabo son la de oxidación en el ánodo y la reducción en el cátodo.



La corrosión metálica ha generado numerosas investigaciones. ⁽³⁾ Las primeras aportaciones fueron en metales desnudos (los más comunes) y posteriormente se estudiaron los metales protegidos, en donde se observaron como la velocidad de corrosión se ve influenciada por los diferentes medios en que se encuentra expuesto el material como la humedad, la temperatura, contaminantes, etc. Para tales estudios se propusieron diferentes técnicas de medición como: pérdida de peso, pruebas atmosféricas, pruebas electroquímicas, cámara de niebla, etc.

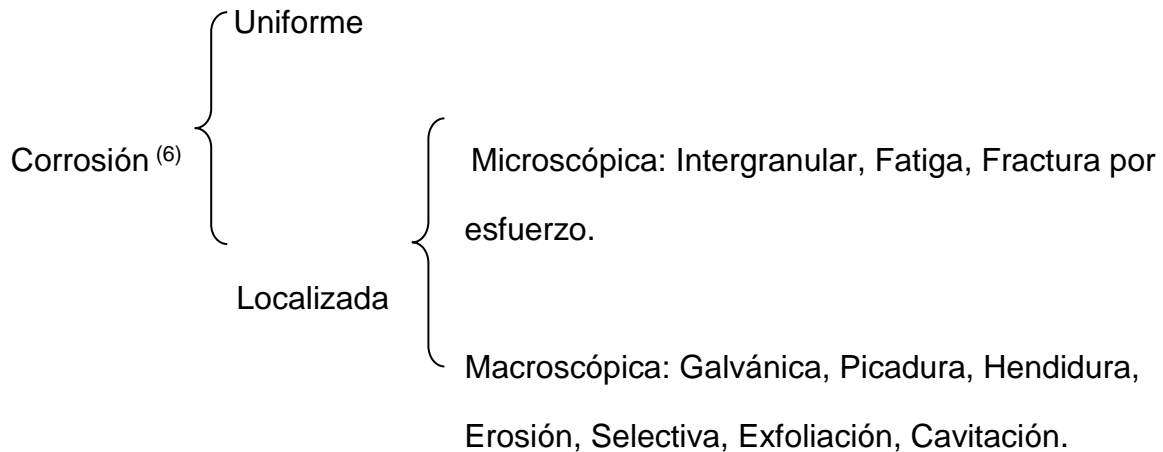
Los estudios realizados concluyen que la corrosión atmosférica (de naturaleza electroquímica) es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones. ⁽⁴⁾ La característica principal del mecanismo de corrosión electroquímico es la presencia de un proceso anódico y otro catódico, con un electrolítico de resistencia óhmica determinada. El proceso anódico el metal se disuelve en la capa electrolítico, en la cual la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble (herrumbre).

El proceso catódico de la mayoría de los metales expuestos a la atmosfera es la reducción del oxígeno. Y por último, el electrolito que es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica (tiempo de humectación).

La corrosión se puede modificar por la acción de diferentes factores, logrando con esto diferentes clasificaciones, de las cuales, una de ellas es la clasificación según la morfología del ataque.

1.2 Clasificación según la morfología de ataque.

Las clasificaciones por morfología se refieren a la forma del ataque por corrosión en el metal. ⁽⁵⁾



Corrosión Uniforme.

La corrosión es uniforme cuando las reacciones de corrosión actúan por igual en toda la superficie del metal, causando una pérdida general del metal.

Si la corrosión está uniformemente distribuida sobre la superficie del metal y se supone que la velocidad del proceso sigue una ley lineal, es posible definir a la corrosión en término de la pérdida de material por unidad de área y por unidad de tiempo: miligramos por decímetro cuadrado por día = $\text{mg dm}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Estas unidades pueden convertirse en velocidad de penetración uniforme, así conocemos la densidad del metal, dado las unidades milímetros por año (mm año), milésimas de pulgada de penetración por año (mpy), etc. Refiriéndose a la penetración en el metal y la pérdida de peso del mismo, excluyendo los productos de corrosión adherencia o no adherentes formados en la superficie.

Ejemplos de corrosión uniforme son: la disolución de un metal en un ácido, la formación de herrumbre en el hierro, el empañado de la plata y el níquel, la oxidación de los metales a alta temperatura.

Corrosión Localizada.

La corrosión localizada es común en muchos sistemas metal/medio corrosivo en donde, aunque toda la superficie metálica se corroe, ciertas zonas lo hacen más rápidamente que otras, originando así hoyuelos conocidos como picaduras y fisura, toda heterogeneidad tanto en el metal como en el medio corrosivo puede generar ataque localizado.

Tipos de corrosión localizada microscópica.

1. Corrosión intergranular.

Es un tipo de ataque localizado, que ocurre en los espacios que limitan los granos de un metal. Los límites de grano son zonas de alta energía debido a la gran proporción de dislocaciones en la estructura natural del material. El material de área limitada que forma los espacios intergranulares actúa como ánodo y está en contacto con la superficie de los granos que son más grandes que actúan como cátodos. Este ataque suele ser con frecuencia más o menos lento, penetrado con profundidad en el metal y algunas veces causa fallas muy peligrosas. Produce pérdidas de la resistencia mecánica y la ductilidad. Es común en algunos aceros inoxidables y aleaciones de níquel.

2. Corrosión por fatiga.

En la corrosión por fatiga se presenta una disminución de la capacidad de un metal para soportar esfuerzos cíclicos o repetidos. La superficie del metal desempeña un papel importante, puesto que será la que soporte los mayores esfuerzos y estará sometida a los ataques de los medios corrosivos. La corrosión

de la superficie metálica hará disminuir la resistencia a la fatiga y el esfuerzo sobre la superficie tenderá a acelerar la corrosión. En condiciones de esfuerzos cíclicos o repetidos, se produce la rotura de las películas protectoras de óxido que evitan la corrosión, con una rapidez mayor que la de la formación de nuevas películas protectoras, teniendo como consecuencia la formación de zonas anódicas en los puntos de rotura, produciendo picaduras que sirven como puntos de concentración del esfuerzo para el origen de grietas que provocan fallas finales.

3. Corrosión por esfuerzo.

La corrosión se puede acelerar debido a los esfuerzos, ya sea el esfuerzo residual interno del metal o aplicado desde el exterior. Los esfuerzos internos se producen por la deformación no uniforme durante los trabajos en frío (doblado), por el enfriamiento desigual a partir de temperaturas elevadas y por rearrreglos estructurales internos que implican un cambio de volumen.

Tipos de corrosión localizada macroscópica.

1. Corrosión galvánica.

La corrosión galvánica tiene una velocidad de corrosión por encima de lo normal, que se asocia con el flujo de corriente a un metal menos activo (cátodo) en contacto con un metal más activo (ánodo) en el mismo ambiente.

La corrosión galvánica se puede evitar aislando los metales uno de otro.

2. Corrosión por picadura.

Se denomina así al tipo de ataque local que se forma debido a que la velocidad de la corrosión es mayor en unas zonas que en otras, dando como resultado cavidades profundas de diámetro pequeño o depresiones relativamente poco profundas. Este tipo de corrosión la sufre por ejemplo el aluminio y aleaciones de acero inoxidable en soluciones acuosas que contengan cloruros.

3. Corrosión por hendidura.

Este tipo de corrosión se produce en una grieta formada por el contacto con otra pieza del mismo u otro metal o con un material no metálico. Cuando esto ocurre, la intensidad del ataque suele ser mayor en las zonas circundantes de la misma superficie. Este tipo de corrosión se puede deber a una deficiencia de oxígeno en la hendidura, cambios de acidez, acumulación de iones o agotamiento de un inhibidor.

4. Corrosión por erosión.

Es la destrucción de un metal por la acción combinada de la corrosión y la abrasión o la fricción causada por el flujo de líquido o gas (con sólidos suspendidos o sin ellos). Cuando el líquido o el gas contienen partículas sólidas que son más duras que la superficie metálica afectada, se producirá erosión por la acción combinada de la corrosión y la abrasión. Cuando el líquido o el gas no contengan sólidos suspendidos o contengan partículas más blandas que el metal, la erosión se producirá por fricción. El uso de materiales más duros, en los cambios de ambiente y la adición de inhibidores son algunos de los métodos para evitar los ataques por erosión.

5. Corrosión selectiva.

Cuando un componente de una aleación es removido selectivamente por corrosión, causa diferencias de potencial entre los diferentes constituyentes de la aleación, originando la acción galvánica entre los distintos metales ⁽⁷⁾. Ejemplos comunes: la descincificación que es la corrosión de una aleación de latón que contenga Cu-Zn, donde el producto principal de la corrosión es la oxidación de zinc.

Corrosión gráfica, asociada por lo común con el hierro colado, en la cual el hierro metálico se convierte en producto de corrosión, dejando un residuo de grafito, mezclado con productos de corrosión de hierro.

6. Corrosión por exfoliación.

Corrosión en los límites de grano paralelos a la superficie del metal, donde los productos de corrosión superan el metal. También llamada corrosión laminar.

7. Corrosión por cavitación.

La cavitación a menudo ocurre en sistemas hidráulicos, tales como turbinas, bombas y tuberías. Los cambios de presión en un fluido líquido, causan la formación de huecos transitorios o burbujas vacías en la corriente de líquido que pasa sobre una superficie metálica, originando picaduras en esta. Se puede reducir la cavitación utilizando materiales resistentes que minimicen las diferencias de presión en el ciclo, o usando la protección catódica.

1.3 Protección contra la corrosión.

La corrosión es la causa de grandes pérdidas económicas debido a las elevadas lesiones originadas por ésta y de las grandes inversiones que representan las medidas de protección y prevención contra la corrosión. Por esto se han hecho investigaciones en los siguientes métodos de protección en metales. ^(8,9)

- a) Modificación de la composición del metal. Mediante el uso de los elementos aleantes que lo vuelven químicamente resistente a la corrosión. Por esto los aceros inoxidable contienen cromo y níquel en proporciones elevadas (del orden del 18 y 8 %, respectivamente). la presencia del cromo origina la formación de una película superficial de óxido de cromo que pasiva la superficie metálica.
- b) Protección Catódica. Consiste en aplicar un voltaje sobre la superficie metálica que sea capaz de generar una fuerza electromotriz (fem) suficiente para invertir la pila que origina la corrosión. Esta fem se puede formar colocando un metal más electronegativo que actúe como cátodo y que puede ser magnesio o zinc, los cuales se disuelven protegiendo al acero al carbón, o bien aplicando una fem mediante un generador de corriente continua. La protección catódica se emplea en la protección de tuberías metálicas encerradas.
- c) Inhibidores contra la corrosión. Se definen como la sustancia que adicionadas en bajas proporciones disminuyen la velocidad de corrosión. En recubrimientos anticorrosivos los inhibidores pueden ser pigmentos que no solo reaccionan con el agua o vapor absorbido, sino también interactúan con la superficie metálica para pasivarla.
- d) Protección Mediante recubrimientos: Los recubrimientos orgánicos son pinturas anticorrosivas que permiten obtener películas de baja

permeabilidad al vapor de agua y son de fácil aplicación. La aptitud para prevenir la oxidación depende tanto del tipo de ligante (resina, aglutinante, vehículo o polímero son otros nombres que se le dan a esta en la literatura técnica), que determina la adherencia, la flexibilidad y permeabilidad de la película como de los pigmentos utilizados, que pueden tender a inhibir la corrosión (por ejemplo, minio de plomo, cromato de zinc). Los recubrimientos orgánicos presentan limitaciones debidas al envejecimiento de las capas expuestas a la intemperie. Algunos tipos de resinas (fenólicas, urea-formaldehído, epóxicas, siliconas, etc.), permiten obtener recubrimientos de características nobles.⁽⁹⁾

Otro tipo de recubrimientos son los obtenidos por la transformación química, estos son protectores formados in situ por reacciones químicas con la superficie del metal. Algunos ejemplos de estos recubrimientos son los de fosfatos, de óxidos y de cromato.

Los recubrimientos de fosfato sobre acero se obtiene extendiendo sobre la superficie limpia de acero, por medio de brocha, rociado o inmersión, una solución diluida, fría o caliente de ortofosfato ácido de zinc o de manganeso. La reacción produce una red de cristales porosos de fosfato metálico unidos a la superficie del acero. Algunas veces se añaden aceleradores a la solución fosfatante, por ejemplo Cu^{++} , ClO_3^- ó NO_3^- para aumentar la velocidad de reacción.

Los recubrimientos de fosfato no dan por sí mismos una protección apreciable contra la corrosión. Son útiles principalmente como base para las pinturas, ya que proporcionan buena adherencia de la pintura al acero y disminuye la tendencia a la corrosión que socava a la película de pintura en los arañazos y de otros defectos de la pintura en los cuales se forma herrumbre y que, de no existir la capa de fosfato, progresaría por debajo del recubrimiento orgánico.^(9,10)

1.4 Métodos para evaluar la velocidad de corrosión.

El problema de la corrosión atmosférica en metales desnudos y protegidos ha sido estudiado durante muchos años, pero debido a que se involucran diversas variables en el proceso, su evaluación se ve afectada. Los factores más importantes de la corrosión atmosférica son la composición del aire (presencia de SO_2 , ozono, contaminantes y las partículas de polvo en el aire que producen un

efecto acelerador), la humedad (el vapor de agua representa una parte esencial en la formación de la capa de electrolito, la cual se encargará de soportar las reacciones de corrosión), tiempo de exposición y tipo de material. ⁽¹¹⁾

La importancia de saber la velocidad de corrosión tanto de materiales desnudos como de materiales recubiertos es para poder estimar la degradación, tiempo de vida útil tanto del metal como del recubrimiento, etc. La información que dan los resultados de las pruebas es vital ya que de esto depende la mejor opción de recubrimiento para cierto material y para determinada atmosfera. El método empleado para la evaluación será electroquímico.

1.5 Aluminio AA2024 T3.

Otra nomenclatura conocida para este tipo de aleaciones AA2024-T3 es: UNS A92024; ISO AlCu4Mg1; NF A-U4G1 (France); DIN AlCuMg2; AA2024-T3, ASME SB211; CSA CG42 (Canadá). ⁽¹²⁾

En general se trata de un material de buena maquinabilidad con un buen acabado superficial y alta resistencia.

Usos: accesorios de aeronaves, engranajes y ejes, pernos, piezas de reloj, partes de computadoras, acoplamientos, piezas de fusibles, cuerpo de válvulas hidráulicas, partes de misiles, municiones, pistones, piezas de rectificadores, engranajes helicoidales y elementos de sujeción, equipos veterinarios y ortopédicos, estructuras. La composición nominal de este tipo de material se reporta en la, Tabla 1. 1.

| Componente | %Peso | Componente | %Peso | Componente | %Peso |
|------------|-----------|----------------------|----------|------------|----------|
| Al | 90.7-94.7 | Mg | 1.2-1.8 | Si | Max 0.5 |
| Cr | Max 0.1 | Mn | 0.3-0.9 | Ti | Max 0.15 |
| Cu | 2.8 - 4.9 | Otros, Individual | Max 0.05 | Zn | Max 0.25 |
| Fe | Max 0.5 | Otros, Total | 0.15 | | |

Tabla 1. 1 Composición nominal de aleaciones de aluminio bajo designación AA2024-T3. ⁽¹²⁾

| | | |
|-----------------------------------|------------------|--|
| Densidad | 2.78 g/cc | AA; Típico |
| Dureza, Brinell | 120 | AA; Typical; 500 g carga; 10 mm indentador |
| Dureza, Knoop | 150 | Convertido de valor de dureza Brinell |
| Dureza, Rockwell A | 46.8 | Convertido de valor de dureza Brinell |
| Dureza, Rockwell B | 75 | Convertido de valor de dureza Brinell |
| Dureza, Vickers | 137 | Convertido de valor de dureza Brinell |
| Resistencia Última de tensión | 483 MPa | AA; Típico |
| Resistencia a Cedencia en Tensión | 345 MPa | AA; Típico |
| Elongación | 18 % | AA; Típico; 1/16 in. (1.6 mm) Espesor |
| Módulo de Elasticidad | 73.1 GPa | AA; Típico; Promedio de tensión y compresión. El módulo de compresión es 2% más grande que el módulo de tensión. |
| Razón de Poisson | 0.33 | |
| Resistencia a la Fatiga | 138 MPa | AA; 500,000,000 Ciclos |
| Maquinabilidad | 70 % | 0-100 Escala de aleaciones de aluminio |
| Módulo de corte | 28 GPa | |
| Esfuerzo cortante | 283 MPa | AA; Típico |
| Resistividad Eléctrica | 5.82e-006 ohm-cm | AA; Típico a 68°F |
| Conductividad Térmica | 121 W/m-K | AA; Típico a 77°F |

Tabla 1. 2 Propiedades de aleaciones de aluminio bajo designación AA2024-T3. ⁽¹²⁾

1.6 Proyección térmica.

Mediante la proyección térmica, se impulsan partículas micrométricas del recubrimiento mediante un gas portador y se llevan a la temperatura necesaria para que fundan. Al chocar contra la superficie de la pieza, dichas partículas se aplastan y aglomeran formando un recubrimiento. Existen varios tipos, entre los que se incluye la proyección térmica por flama, arco eléctrico, plasma, alta velocidad por combustión y cold spray. En general, la proyección térmica es una técnica muy versátil, ya que se pueden depositar una gran variedad de materiales sobre prácticamente cualquier tipo de sustratos. Las aplicaciones de la proyección térmica están en todo tipo de industrias como pueden ser: aeronáutica, textil, automotriz, metal-mecánica, etc. En la, Imagen 1. 1. se muestra la deposición del material sobre el sustrato por medio de proyección térmica. ⁽¹³⁾

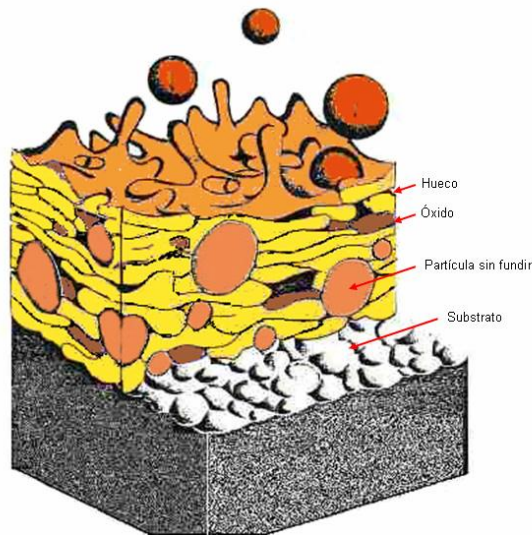


Imagen 1. 1 Deposition del material por medio de proyección térmica. ⁽¹³⁾

Dependiendo del material proyectado (hay una gran variedad de metales, cerámicos, aleaciones, polímeros o compuestos), del sistema de proyección térmica elegida y de parametrización del mismo, obtendremos una superficie con unas características específicas de porosidad, dureza, rugosidad y resistencia al desgaste o corrosión.

Las técnicas de proyección térmica, utilizan sistemas de combustión por combustible, plasma rociado y aporte por arco eléctrico. Los recubrimientos

pueden aplicarse bajo condiciones atmosféricas normales o en ambientes especializados con un control ambiental altamente restringido. Esta técnica se puede aplicar además en forma manual, mecánica y/o con un robot programado a través de un software. En la, Imagen 1. 2. Se muestra el proceso de proyección térmica.

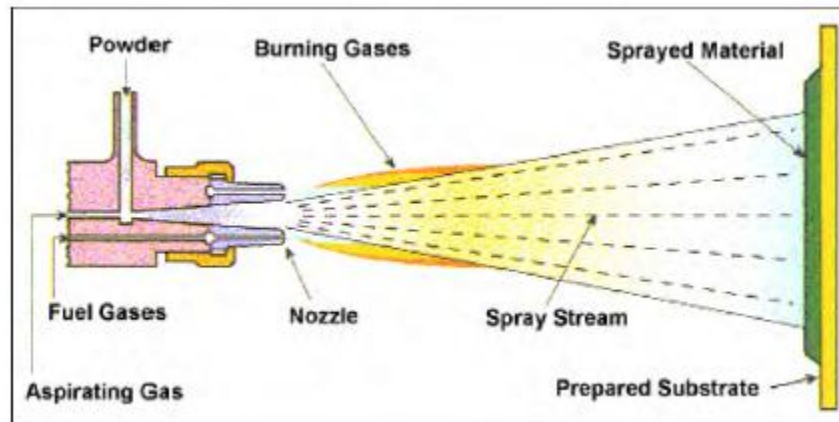


Imagen 1. 2 Esquema del proceso de Proyección Térmica. ⁽¹³⁾

Por la flexibilidad que ofrece este sistema, se puede conseguir las características superficiales óptimas para las necesidades de cada aplicación, mejorando sensiblemente el rendimiento de la pieza recubierta, según la funcionalidad para la que fue diseñada. Las aplicaciones de recubrimientos de superficie por proyección térmica son muy numerosas y aun así cada día se descubren nuevas aplicaciones que suponen una mejora tangible en algún proceso industrial. Por eso, en muchas industrias en la actualidad utilizan los recubrimientos para prolongar la vida útil de sus productos, aumentar su eficiencia y reducir costos de producción y mantenimiento.

Clasificación de los procesos de proyección térmica. ⁽¹³⁾

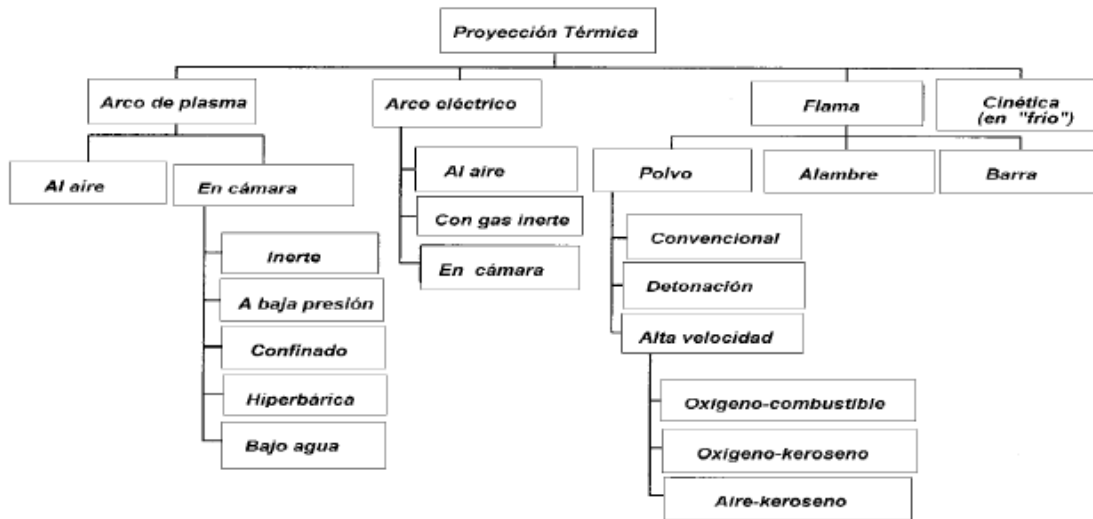


Imagen 1. 3 Principales procesos de Proyección Térmica. ⁽¹³⁾

Características del proceso. ⁽¹³⁾

La temperatura de una partícula dada en el proceso es función de su velocidad, trayectoria y de sus propias propiedades físicas y térmicas. La temperatura de los gases en la corriente rociada varía ampliamente de un proceso a otro. En los procesos de proyección por flama, la temperatura es determinada, en este orden, por las características del combustible, la relación aire (u oxígeno)-combustible y la presión en la cámara o zona de combustión. Las temperaturas que alcanzan los combustibles más comunes están en el rango de 2540 a 3150 °C. Lo que no es frecuentemente tomado en cuenta, es el gran calor generado por estos procesos. Una antorcha promedio que usa una mezcla de oxiacetileno para este proceso genera de 20 a 50 MJ.

En las siguientes, Tabla 1. 3. Se muestran otros parámetros importantes en el proceso. ⁽¹⁴⁾

| ATRIBUTO | PROYECCIÓN POR FLAMA | HVOF | D-GUN | ARCO ELECTRICO | ARCO DE PLASMA AL AIRE | ARCO PLASMA AL VACIO |
|--|-------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--|------------------------|
| CHORRO | | | | | | |
| Temperatura (K) | 3500 | 5500 | 5500 | >25,000 | 15,000 | 12,000 |
| Velocidad (m/s) | 10-100 | 500-1,200 | >1,000 | 50-100 | 300-1,000 | 200-600 |
| Flujo de gases (sLm) | 100-200 | 400-1,100 | xxxx | 500-3,000 | 100-200 | 150-250 |
| Tipo de gases | O ₂ | CH ₄ , C ₃ H ₆ , H ₂ , O ₂ | O ₂ , acetileno | aire, N ₂ argón | Ar, He, H ₂ , N ₂ | Ar, He, H ₂ |
| Potencia Sumistrada (kW) | 20 | 150-300 | xxxx | 2 a 5 | 40-200 | 40-120 |
| MATERIAL DE ALIMENTACIÓN | | | | | | |
| Temperatura máxima de la partícula °C | 2,500 | 3,300 | xxxx | >3,800 | >3,800 | >3,800 |
| Velocidad de la partícula (m/s) | 5-100 | 200-1,000 | xxxx | 150-2,000 | 50-150 | 25-150 |
| Tasa de alimentación de material (g/min) | 30-50 | 15-50 | xxxx | 150-2,000 | 50-150 | 25-150 |
| Velocidad de impacto de la partícula (m/s) | 30 usando polvo, 180 usando alambre | 610-1,060 | 910 | 240 | 240 | 240-610 |
| RECUBRIMIENTO OBTENIDO | | | | | | |
| Rango de densidad (%) | 85-90 | >95 | >95 | 90-95 | 90-95 | 90-99 |
| Resistencia de adhesión (Mpa) | 7 a 18 | 68 | 82 | 10 a 40 | <68 | >68 |
| Contenido de óxidos | Alto | Moderado | Bajo | Moderado a Alto | Moderado | Nulo |

Tabla 1. 3 Parámetros importantes del proceso. ⁽¹⁴⁾

Proyección térmica por flama. ⁽¹⁴⁾

En los procesos por flama, la relación combustible-oxígeno y las tasas de flujo de gas se ajustan, para producir las condiciones térmicas de salida deseadas. Las velocidades del chorro de gases se encuentran típicamente debajo de los 100 m/s, generando velocidades de las partículas antes del impacto por encima de los 80 m/s. La temperatura del chorro en flama abierta se encuentra generalmente por encima de los 2600 °C y se controla por la temperatura de combustión de la mezcla combustible-oxígeno.

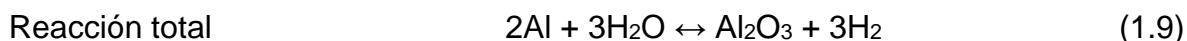
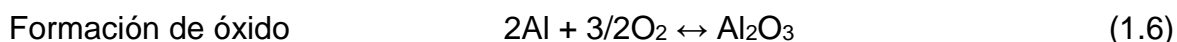
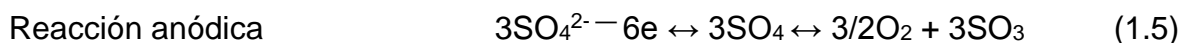
El dispositivo alimentado con alambre utiliza una turbina de aire montada dentro de la pistola, la cuales impulsan a los rodillos alimentadores para mover dichos alambres o barras en el interior de la pistola.

1.7 Anodizado.

El anodizado es un proceso de oxidación (oxidación anódica), en el que la superficie de la pieza es reformada a una capa firme de óxido, que la provee de resistencia a la corrosión, y terminado decorativo. La pieza es el ánodo en una celda electrolítica, inmersa en un baño de ácido (puede ser ácido sulfúrico, crómico, oxálico, bórico y fosfórico), teniendo como resultado la adsorción química del oxígeno en el baño. Se puede teñir de viarios colores. ⁽¹⁵⁾

El óxido de aluminio es incoloro y transparente, relativamente inerte químicamente, es muy duro y buen aislador eléctrico. La película de óxido se forma inmediatamente al exponer el aluminio a la atmósfera. Aunque esta película aumenta con el tiempo, siempre permanece sumamente delgada 5µm. el proceso de anodización normal produce una capa mucho más gruesa y uniforme, de espesores de capa de hasta 25µm como máximo. En el anodizado duro se consiguen capas de óxido especialmente duras y resistentes al desgaste, con fines técnicos. Los espesores de capa se hallan entre 25 y 125µm. ⁽¹⁶⁾

Relaciones en el proceso de anodizado de aluminio utilizando H_2SO_4 como electrólito. ⁽¹⁷⁾



En las etapas de trabajo en la oxidación anódica del aluminio es muy importante. La preparación del material para la anodización es muy importante ya que influye en la calidad del acabado producido. La película de óxido natural que se forman en la mayoría de las aleaciones y en los productos recibidos de fábrica o almacén. Son lo suficientemente uniformes para servir de base en la anodización. Estas películas de óxido pueden eliminarse con un baño de álcali o ácido. El lustrado mecánico también elimina la película de óxido original, de modo que una superficie pulida puede desengrasarse y anodizarse sin tratamiento químico intermedio.

En los espacios huecos, pliegues y rebordes se pueden quedar restos de decapante y electrólito que contaminan los baños que a continuación se utilicen o provocan más tarde efectos decapantes en la superficie. Por esta razón se debe lavar con agua, entre cada una de las etapas de trabajo.

Procesos de anodizado normales para obtención de capas de óxido no coloreadas.

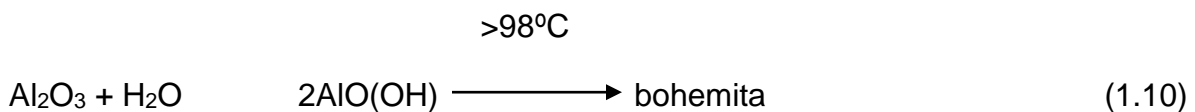
Los procesos normales, Tabla 1. 4. El proceso GS y el GSX, dan sobre los materiales de calidad de anodizado, una capa de óxido incolora, transparente, que puede ser coloreada. Ambos procesos trabajan a bajos costos a causa del pequeño consumo energético y del bajo precio del electrolito a base de ácido sulfúrico, por lo cual presentan una buena aceptación.

| Designación del proceso | Símbolo | Electrólito | Tipo de corriente | Tensión V | Densidad de corriente A/dm ² | Temperatura °C |
|-----------------------------|---------|---|-------------------|-----------|---|----------------|
| DC- Ácido sulfúrico | GS | H ₂ SO ₄ 15-20% | Continua | 12-20 | 1-2 | 18-22 |
| DC- Ácido sulfúrico/oxálico | GSX | H ₂ SO ₄ 15-20% y C ₂ O ₄ H ₂ 5% | Continua | 20-25 | 1-2 | 20-25 |

Tabla 1. 4 Procesos de Anodizado normales. ⁽¹⁷⁾

Compactación de las capas de óxido obtenidas anódicamente.

La capa de óxido obtenida anódicamente es microporosa. Alcanza su estabilidad óptima mediante un tratamiento de sellado, que provoca el cierre de los poros. El sellado de las piezas anodizadas tiene lugar en agua hirviendo desalinizada o con vapor de agua a una temperatura mayor a 92 °C. Como tiempo de compactación puede establecerse, en principio, unos 3 min, para sellar la capa de óxido. La capa de óxido se hidrata durante el proceso de compactación, con lo cual se transforma el óxido en bohemita. Este proceso va ligado al aumento en el volumen y conduce al deseado cierre de poros.



El sellado bien realizado de la capa de óxido obtenida anódicamente, es de gran importancia para su estabilidad, independientemente de que sean capas de óxido incoloras o coloreadas.

Aplicaciones comunes del anodizado.

El aluminio anodizado ha adquirido múltiples aplicaciones debido a la abundancia del aluminio en la corteza terrestre y a sus propiedades físicas y químicas, en la, Tabla 1. 5. Se da un resumen de las aplicaciones más importantes de acuerdo al tipo de proceso por el cual se obtiene el anodizado. ⁽¹⁸⁾

| Tipo de proceso | Espesor de capa [µm] | Color de la capa de óxido | Campos de aplicación |
|-----------------------|----------------------|---------------------------|---|
| Anodizado normal | 5-25 | Incoloro, transparente | Construcción, embellecedores para autos, utensilios domésticos, como protección de superficies. |
| Anodizado duro | 25-150 | Gris – Negro | Construcción de maquinaria e hidráulica |
| Proceso en dos etapas | 15-25 | Bronce claro – Negro | Arquitectura de interior y exterior |

Tabla 1. 5 Propiedades Físicas y Químicas del Aluminio. ⁽¹⁸⁾

1.8 Pintado.

Los recubrimientos orgánicos con pigmentos anticorrosivos han sido extensamente utilizados para la protección de los metales contra la corrosión. Los mecanismos de protección generalmente aceptados son: efecto barrera (físicoquímico), efecto inhibidor, adhesión y efectos electroquímicos. ^(19,20) Los recubrimientos, generalmente tienen defectos que permiten el proceso de corrosión debido al acceso de agentes externos (O_2 , H_2O) en la intercara metal-recubrimiento, por tal motivo los pigmentos anticorrosivos son utilizados para neutralizar las especies activas en el proceso de corrosión. Muchos de estos pigmentos son ambientalmente tóxicos tales como rojo de plomo, cromato, Cr^{6+} , nitritos, etc, ⁽²¹⁾ sin embargo, éstos son altamente eficientes en las propiedades protectoras conferidas al recubrimiento para evitar o disminuir el proceso de corrosión. Por esta razón, se requiere reemplazar dichos pigmentos por sustancias menos tóxicas al medio ambiente; ⁽²⁰⁾ como los pigmentos provenientes de aniones fosfatos, que han demostrado una buena compatibilidad con diferentes resinas orgánicas. ^(22,23) Estos pigmentos exhiben un buen desempeño cuando es

considerada la formulación química del pigmento, la concentración de pigmento en volumen crítica (CPVC) dentro del recubrimiento, ⁽²⁴⁾ la naturaleza de los ligados, y la resina utilizada. ⁽²⁵⁾

El uso de pigmentos de fosfato de zinc (FZ) o pigmentos modificados de FZ con aluminio, molibdeno etc. ^(26,27) Se han venido aplicando para incrementar la solubilidad de estos pigmentos en los recubrimientos base agua, y así poder incrementar la protección de sustratos metálicos contra la corrosión. Sin embargo, se debe tener mucho cuidado en la formulación de cada sistema en específico ^(28,29) Los pigmentos anteriores protegen las áreas dañadas de los recubrimientos ya que inhiben o desaceleran las reacciones electroquímicas que dan origen a la corrosión. La necesidad de mejorar las propiedades protectoras de los recubrimientos con pigmentos inhibidores, ha llevado a una continua investigación en los mecanismos de protección de dichos pigmentos. ⁽³⁰⁾

Las aplicaciones que han demandado mayor exigencia en la formulación de tales recubrimientos son: sistemas de recubrimientos automotrices, sistema de protección de ductos, recubrimientos en equipos de construcción, sistema de protección aeronáutica, recubrimientos para aplicaciones marinas, aplicaciones de interiores y exteriores (ornamental), plantas industriales, tanques de almacenamiento, etc. ⁽³¹⁾ Dichas aplicaciones utilizan uno o más de los mecanismos de protección anteriormente mencionados, y la mayoría de ellos están desarrollados en base a sistemas de multicapas que proveen una mayor protección en contra de la corrosión.

Los recubrimientos que han demostrado mayor efectividad protectora son: epóxicos, poliuretanos, uretanos (depositados sobre epóxicos primarios), poliéster y algunos polímeros de melamina. El factor responsable de que los recubrimientos anteriores hayan provisto una alta protección contra la corrosión, se debe a la habilidad que tienen éstos para mojar y adherirse a óxidos metálicos. Con lo anterior, se promueve una mayor adhesión, tanto en condiciones húmedas como secas de los recubrimientos sobre el sustrato metálico. Adicionalmente, la homogeneidad en espesor al momento de la aplicación junto con la característica de menos defectos posibles en el recubrimiento, han hecho posible incrementar la protección de los sustratos.

Si bien la formulación específica de cada recubrimiento es imprescindible para un buen desempeño contra la corrosión, cabe mencionar que uno de los factores de gran importancia es la adecuada limpieza superficial antes de la aplicación de cualquier sistema de pintura. Para ello, diferentes métodos y tratamientos han sido desarrollados que proporcionan durabilidad y un adecuado desempeño en las

condiciones requeridas. Tratamientos como limpieza por plasma o química sol-gel se han aplicado para incrementar la eficiencia de los recubrimientos. ⁽³¹⁾

1.8.1 Capa de conversión de cromatos (CCC).

Tradicionalmente, los sistemas más utilizados como protección frente a la corrosión de sustratos metálicos contenían iones cromato, debido a la fuerte naturaleza oxidante del Cr (VI). ^(32,33) El modelo generalmente aceptado para la formación del recubrimiento de conversión de cromatos es vía reacción redox entre los iones cromato de una disolución en contacto con el aluminio metálico. De esta forma se obtiene un gel hidratado de óxido de cromo en la superficie de la aleación. ⁽³³⁾

Durante el proceso redox se disuelve parte del metal y el cromo hexavalente se transforma en trivalente, el resultado final es la formación de una película compacta y protectora. La película generada no es uniforme, Waldrop et al. ⁽³⁴⁾ han demostrado que la nucleación tiene lugar más rápidamente sobre las partículas de Al-Cu-Fe- Mn respecto a la matriz de aluminio, mientras que sobre los intermetálicos Al-Cu- Mg el proceso es considerablemente más lento. Basado en resultados del SEM, Hughes, ⁽³³⁾ propone un modelo para la formación de la película de conversión formada sobre la aleación 2024, ver, Imagen 1. 4. en el que la película externa contiene predominantemente hidróxido de cromo, fluoruros de cromo, posiblemente ferricianuros y una pequeña cantidad de Cr(VI). Las especies de fluoruro y ferrocianuros son adicionados al baño para acelerar el proceso de formación de la capa. La película más interna posee una composición distinta, predominando las mezclas de óxido e hidróxido de cromo (III) y de aluminio.

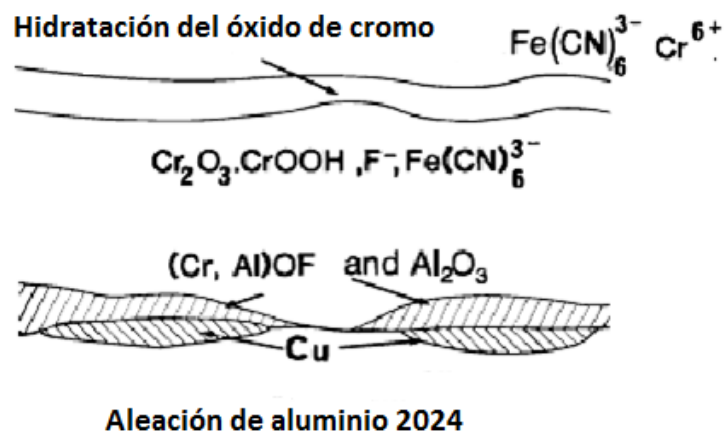


Imagen 1. 4 Modelo de la Capa de Conversión de Cromatos formada sobre la aleación 2024. ⁽³⁴⁾

La presencia de Cr(VI) en la capa más externa ha sido detectada por diversos autores, ^(32,33,35) y es la responsable de las características “auto-reparadoras” que se le atribuyen a las CCCs. Cuando se produce un daño en la película de forma que el metal entra en contacto con el medio, las especies de Cr(VI) son capaces de migrar a esa zona y regenerar la película. ⁽³⁶⁾ Estas capas de conversión proporcionan además, una adecuada base adherente para la aplicación de recubrimientos orgánicos, constituyendo el conjunto una buena barrera de protección contra la corrosión. Se conocen tanto procesos de cromatado ácido como alcalinos. Sin embargo, los procedimientos ácidos superan a los alcalinos en cuanto a estabilidad de los baños, uniformidad de la capa obtenida y economía. El cromado ácido incluye a los procesos que trabajan en el dominio ácido. Estos baños se diferencian entre sí en la composición química y temperaturas de los mismos, así como en las capas de óxido originadas (espesor y coloración). ^(33,34)

El cromado alcalino incluye los baños compuestos por disoluciones alcalinas, la capa de compuestos de cromo formada es de coloración parda, y posee espesores de entre 1 y 3 μm .

El proceso de cromado conlleva el manejo de productos químicos peligrosos con presencia del Cr(VI), que lo convierten en altamente contaminante y perjudicial para la salud. El cromo hexavalente, Cr(VI), es reconocido, en base a los daños sufridos por los trabajadores expuestos a su manejo, como altamente tóxico y ha sido clasificado, por la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC), en el grupo 1 (cancerígeno en humanos). A estos hechos hay que añadir que el cromo hexavalente es altamente soluble en agua y causa efectos nefastos en la naturaleza, contaminando:

El aire, mediante el empleo de productos químicos que lo contienen.

El suelo, a través de vertidos de la industria.

El agua, como consecuencia de desechos de la industria.

Las empresas del sector de recubrimientos metálicos son parte del problema de contaminación con cromo hexavalente, dadas la composición y condiciones de uso del baño de pasivado crómico. ⁽³⁶⁾ En el proceso de cromado se emplean baños de baja concentración que no admiten apenas dosificaciones de refuerzo, y que sufren un continuo agotamiento que conduce a la producción de residuos peligrosos con presencia de cromo y metales procedentes del metal base a recubrir. Debido a lo anteriormente expuesto, se han impuesto limitaciones más estrictas relativas al uso del cromo en diferentes sectores industriales como el aeroespacial, o el automotriz. Esto conduce al desarrollo y utilización de tecnologías alternativas más ecológicas, como la técnica sol gel.

1.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica- EIS.

1.9.1 Marco teórico.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una herramienta que caracteriza las propiedades electroquímicas de los materiales. EIS ha sido aplicada al estudio en diversos campos del conocimiento, tales como: ⁽³⁷⁾

1. Baterías y recursos energéticos (Electrolitos sólidos, celdas de baterías)
2. Pasividad de metales (óxidos, hidróxidos, etc)
3. Electro-cristalización de metales (depositación electroquímica)
4. Corrosión (localizada, uniforme, inhibición, etc)
5. Recubrimientos (propiedades dieléctricas)

La EIS propiamente puede ser definida como una técnica de corriente alterna, en la cual se aplica un estímulo de frecuencia variable (potencial o corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo en función del tiempo y a diferentes frecuencias.

Para interpretar los resultados de EIS en el estudio de recubrimientos, se han propuesto diferentes modelos, ⁽³⁸⁾ que ayudan a comprender de una mejor manera la respuesta de la técnica, por ejemplo:

1. El uso de modelos de circuitos eléctricos que calculen la resistencia a la polarización (R_p) del sistema bajo estudio. Dichos cálculos han sido correlacionados con el desempeño del recubrimiento con mediciones de pérdida de peso y por inspecciones visuales.
2. El desarrollo de modelos matemáticos basados en los circuitos eléctricos, relacionan elementos como capacitores y resistores, que permiten describir el fenómeno bajo estudio. Sin embargo, estos circuitos eléctricos no son la respuesta única de un solo sistema, ni, un mismo modelo puede simular o representar distintos sistemas de diferente naturaleza, por lo que se deben hacer mediciones independientes a EIS para verificar la validez de dicho circuito eléctrico.
3. Modelos basados en soluciones de ecuaciones en el dominio de la frecuencia variable. Este tipo de modelos generalmente se ha aplicado a sistemas de transferencia de masa y/o a series de reacciones electroquímicas dentro del sistema.

1.9.2 Generalidades.

La impedancia eléctrica es la resistencia del sistema en su estado estacionario ya sea en potencial y/o corriente, cuando una perturbación externa de frecuencia variable (corriente alterna) es aplicada. La resistencia de un circuito eléctrico de corriente continua se calcula a partir de la ley de Ohm (1.11), donde V es el voltaje e i es la corriente de la señal aplicada.

$$V = i \times I \quad (1.10)$$

Para el caso de corriente alterna, se sustituye la resistencia por el parámetro característico de la impedancia, Z .

$$V = I \times Z \quad (1.11)$$

Donde, Z_i es la reactancia de la impedancia. La reactancia de un capacitor y un inductor puede ser expresada en diferentes formas. Sin embargo, la más tradicional es con la notación compleja, de $j = \sqrt{-1}$, donde j significa la parte imaginaria de la expresión en cuestión.

Reactancia resistiva: $Z_R = R$ (1.12)

Reactancia capacitiva: $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$ (1.13)

Reactancia inductiva: $Z_L = j\omega L$ (1.14)

Donde, ω es la frecuencia angular dada por $\omega = 2\pi f$ (s), R es la resistencia (ohm), C es la capacitancia (faradios) y L es la inductancia (Henry).

La impedancia Z puede ser completamente definida al especificar la magnitud de la impedancia $|Z|$ con su respectivo ángulo. Con esta notación se hace posible representar cualquier reactancia como un vector en el plano real-imaginario en la forma del conocido diagrama de Argand. ^(37,39) Imagen 1. 5.

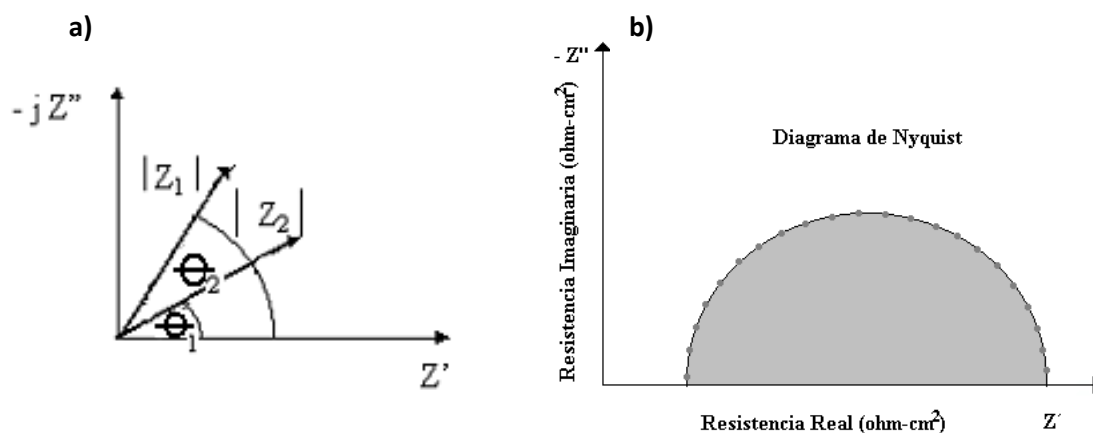


Imagen 1. 5 Diagrama de Argand en el plano real-imaginario, b) Diagrama de Nyquist. ^(38,39)

La frecuencia angular de las reactancias inductivas y capacitivas varía conforme cambia la frecuencia de la señal aplicada, por consiguiente la magnitud y el ángulo del vector impedancia, que representan la respuesta de un circuito de elementos reactivos, también variarían con el tiempo. A dicha extensión del diagrama de Argand se le conoce como diagrama de Nyquist, Imagen 1. 6. La impedancia, por lo tanto, al representarse a través de notación compleja puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z'(\omega) = Z \cos \theta = \text{real} \quad (1.15)$$

$$Z''(\omega) = Z \sin \theta = \text{imaginaria} \quad (1.16)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (1.17)$$

La impedancia total puede ser denotada como $Z(\omega)$ y ésta, en principio, puede ser descrita por medio de modelos de circuitos eléctricos.

1.9.3 Presentación de resultados.

Comúnmente los resultados de EIS son presentados en tres diferentes gráficas: 1) *impedancia real (Z') vs. impedancia imaginaria (Z'')*, 2) *logaritmo de la frecuencia ($\log f$) vs. logaritmo del modulo de impedancia ($|Z|$)* y 3) *logaritmo de la frecuencia ($\log f$) vs. Ángulo de fase (ϕ)*. A la primera gráfica se le denomina diagrama de Nyquist (Imagen 1.6-a) mientras que al segundo diagrama de Bode del módulo de impedancia (1.6-b) y el tercero, diagrama de Bode del ángulo de fase (1.6-c).

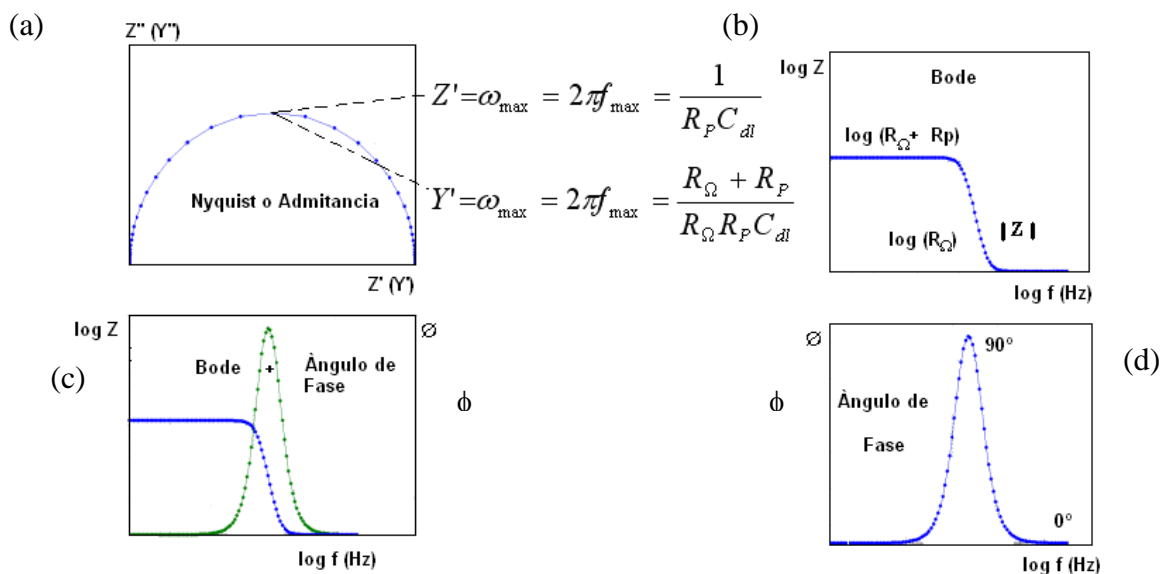


Imagen 1. 6 Representación de los resultados de EIS. a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia, c) Diagrama de bode del ángulo de fase y d) Diagrama de Bode del módulo de impedancia empalmado con el ángulo de fase. ⁽³⁹⁾

1.9.4 Arreglos experimentales.

Los arreglos experimentales en EIS generalmente se hacen con dos y con tres electrodos dentro de la misma celda electroquímica, ⁽⁴⁰⁾ tal y como se muestran en la, Imagen 1. 7. Estos arreglos asumen un potencióstato de cuatro terminales, que suelen ser los más comunes.

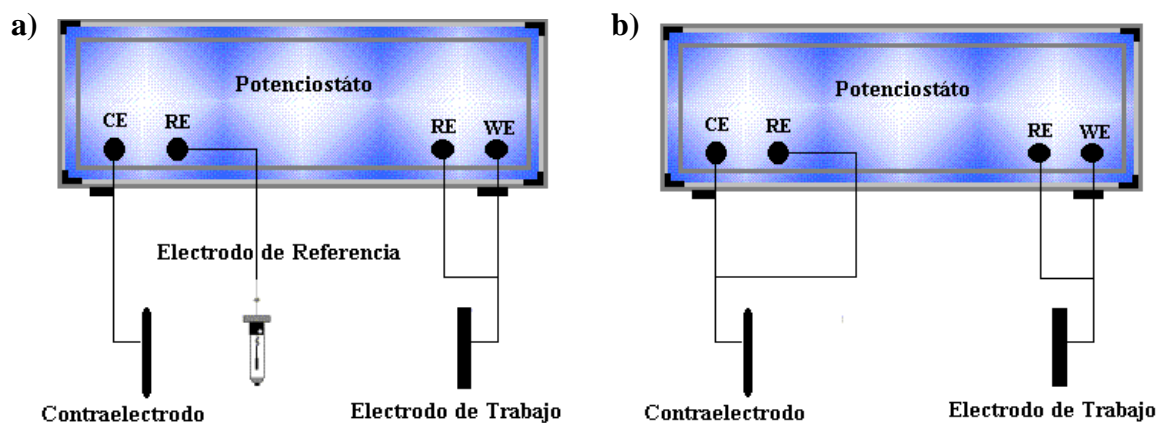


Imagen 1. 7 a) Arreglo de 3 electrodos y b) arreglo de 2 electrodos en EIS. ⁽⁴⁰⁾

Cuando se usa el arreglo electrónico de tres terminales, Imagen 1. 7. La corriente y el potencial son medidos internamente por medio del potenciostato y después la señal es mandada al analizador de AC donde se genera el barrido de la frecuencia. Este tipo de arreglo es el más usado en las mediciones de EIS. La diferencia entre estos dos tipos de arreglos experimentales es que en el segundo caso no se utiliza un electrodo de referencia ya que éste a altas frecuencias y en soluciones poco conductoras, suele ocasionar interferencia con el sistema (ruido), originando errores en el espectro de EIS.

1.10 Microscopía Electrónica de Barrido- SEM.

El microscopio electrónico de barrido, (SEM por sus siglas en inglés), es un instrumento versátil para el análisis microestructural de objetos sólidos. La principal razón de la aplicación del SEM radica en la resolución tan grande que llega a obtenerse, de 1 nm (10 \AA) en los microscopios comerciales. Con esta resolución se llega a examinar la distancia de enlace de los átomos con magnificaciones mayores a 100, 000 X. Tales magnificaciones suelen compararse con las obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión.

Otra característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de las imágenes que se pueden obtener. Este aspecto tridimensional se logra, gracias a una extensa profundidad de análisis. Aún y cuando al momento del análisis se observan diferentes planos, al estar éstos enfocados al mismo tiempo, se logra producir el efecto tridimensional. Con esta característica se obtiene más información que con el tradicional microscopio óptico aún y con magnificaciones similares.

1.10.1 Instrumentación del SEM.

La,Imagen 1. 8. Muestra un microscopio moderno de emisión de campo, que consiste de una columna de electrón que genera y enfoca el haz de electrones, dónde se hace el barrido superficial del espécimen. Esta columna opera a bajo vacío porque a diferencia de la luz, los electrones son absorbidos en el aire. El filamento que emite electrones es la fuente generadora, la cual puede ser de filamento de tungsteno (W) o hexaboruro de Lantano (LaB_6). La fuente de electrones más brillante, la cual produce las imágenes de más alta resolución, opera usando un filamento de emisión de campo a ultra vacío dentro de la cámara.

La fuente de luz en el microscopio óptico o en el microscopio electrónico de transmisión, ilumina toda el área del espécimen, sin embargo en el MEB, el haz de electrones es enfocado a un área muy fina, la cual es barrida para producir la imagen. Los lentes condensadores, Imagen 1. 8. son usados para producir un haz fino de electrones de un tamaño menor a 10^{-5} cm (1000 Å, 100 nm). Los lentes son capaces de enfocar el haz de electrones a áreas cada vez más pequeñas. Desgraciadamente, la corriente en el haz de electrones, la cual determina el esfuerzo de la señal y la calidad de la imagen, disminuye a medida que se reduce el tamaño del área a analizar. En la práctica se utilizan tanto el W como el LaB_6 para el análisis de las áreas del orden de 7 nm (70 Å), mientras que para áreas de 1 a 2 nm (10-20 Å) se utilizan las pistolas de emisión de campo. La resolución final del MEB depende de que tan pequeña pueda enfocarse el área a analizar, ya que la cantidad de corriente generada en ella determina la definición de la imagen obtenida. El voltaje del filamento que emite electrones al vacío se incrementa al aumentar la resolución.

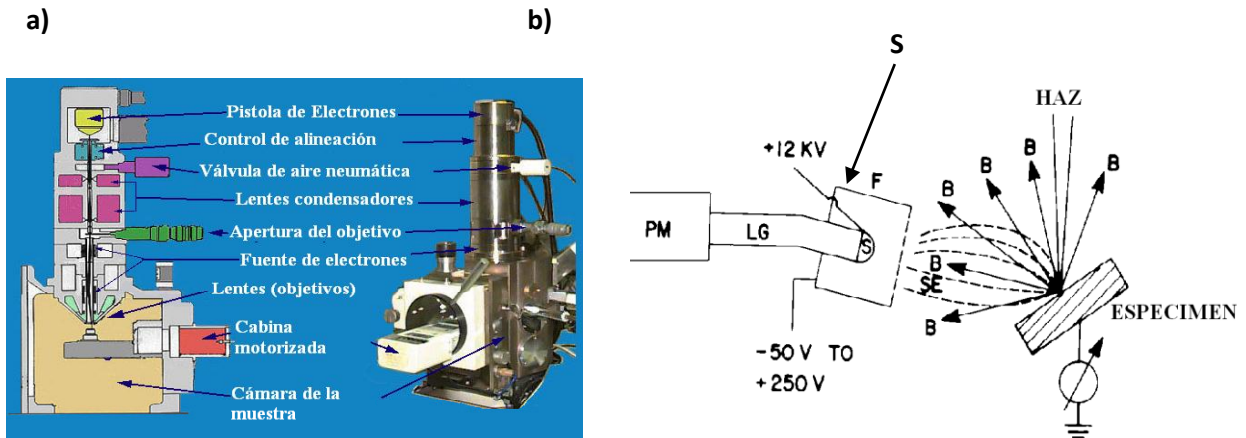


Imagen 1. 8 a) Microscopio electrónico de barrido y b) detector de electrones Everhart-Thornley.
(40)

1.11.2 Electrones en el SEM.

El espécimen es colocado en una cabina llamada goniómetro, ⁽⁴¹⁾ que permite un ajuste vertical (Z_v) y horizontal (X,Y). La muestra tiene la ventaja de poder ser rotada dentro de la cámara de vacío. Existen dos tipos de electrones que son generados a partir del barrido horizontal, X-Y, de la muestra:

- a) Electrones secundarios de baja energía (**SE**) de menos de 10 eV que provienen de las capas más superficiales de la muestra ($\approx 50 \text{ \AA}$)
- b) Electrones de alta energía, los cuales son retrodispersados (**BE**) con una profundidad nominal de $\approx 0.5 \mu\text{m}$

Los electrones de retrodispersión de alta energía son generados a partir de mayores profundidades que los electrones secundarios. Los electrones secundarios revelan características de la topografía superficial, mientras que los electrones retrodispersados son proporcionales al número atómico de la muestra. Estos dos tipos de electrones, **SE** y **BE**, son medidos por los detectores de electrones que se encuentran dentro de la cámara de vacío, Imagen 1. 8. muestra un detector de electrón secundario Everhart-Thornley para medir de forma más precisa los **SE**. Los electrones acelerados pierden su energía en el brillantador (**S**) y la luz emitida por éste se dirige al tubo foto-multiplicador (**PM**). La detección de

los **SE** provenientes de todas las direcciones permite la apariencia tridimensional del espécimen.

Desgraciadamente algunos electrones retrodispersados de alta energía que se mueven en la dirección del brillantador son también detectados. Estos electrones forman una señal secundaria en la imagen final afectando la apariencia de la misma.

CAPÍTULO 2

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Caracterización de los diferentes recubrimientos.

Para poder obtener las placas que se usaron en las diferentes pruebas, fue necesario cortarlas de una placa original con dimensiones de 30 x 30 cm, lo cual se realizó utilizando una cortadora de precisión (Mecatome T180) con el uso de un disco de diamante, y sin el uso algún lubricante, ya que el uso del mismo, podría haber afectado la superficie de la placa. De igual forma se realizó este corte cuidando que la temperatura alcanzada en el corte no subiera significativamente, esto para no alterar y/o influir en las propiedades originales de la placa.

Siendo diferentes las dimensiones en las muestras dependiendo de la técnica a utilizar (debido al espacio necesario para trabajar sobre la superficie), se cortaron distintas muestras. Por lo que las dimensiones finales para cada técnica fueron las siguientes.

- ❖ Proyección térmica 2.5x5 cm c/u
- ❖ Anodizado 10x10 cm c/u
- ❖ Pintado 30x15 cm c/u
- ❖ Capa de conversión de cromatos 10x10 cm c/u

Posterior a la aplicación o a la generación de la capa de recubrimiento en las técnicas de *Anodizado*, *Pintado* y *Capa de conversión de cromatos*, fue necesario cortar nuevamente las muestras, para su uso en los mediciones por Espectroscopia de Impedancia (EIS) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los cortes se realizaron con las mismas condiciones, cuidando los parámetros ya mencionados.

2.1.1 Proyección térmica.

2.1.1.1 Diagrama gráfico del proceso.

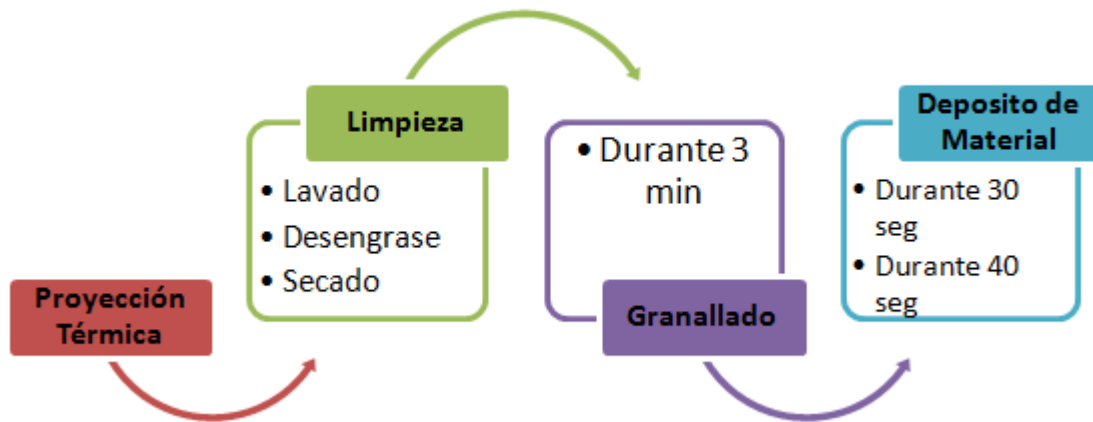


Imagen 2. 1 Diagrama del Proceso de Proyección Térmica.

2.1.1.2 Aplicación del recubrimiento.

En esta técnica se generaron cuatro muestras en dos diferentes intervalos de proyección (tiempo), por lo que se tuvieron dos placas para cada uno de los intervalos que fueron de 30 y 40 seg. Se hizo para cada intervalo de tiempo al menos un par de muestras con la siguiente preparación.

1. Se limpió perfectamente la superficie de trabajo, usando agua y jabón, para remover exceso de grasa y/o otras sustancias que pudieran afectar en el proceso.
2. Se retiró el exceso de humedad en las muestras, usando una corriente de aire frío, esto para no influir o alterar la superficie de la muestra.
3. El proceso de granallado se realizó durante un intervalo de tiempo de 3 min, de exposición al proceso.

4. Se proyectó un flujo de aire comprimido, para retirar los excesos de polvo y/o contaminantes externos, que pudieran influir o afectar en el recubrimiento a realizar. Dicho flujo se realizó empleando la pistola de granallar, sin suministrarle granalla, obteniendo como resultado solo un flujo de aire a una alta presión.
5. Los insumos requeridos para satisfacer la flama en la pistola de proyección, se alcanzaron cumpliendo las características de presión en los gases con una relación entre ellos de 4 a 1, siendo el comburente (oxígeno) de 2 kg/cm² y el combustible de 0.5 kg/cm² (acetileno).
6. La única admisión de gases en la pistola es el suministro de aire comprimido, el cual, genera que la pistola proyecte el material fundido a una alta presión, y este a su vez sea anclado en la superficie de trabajo.
7. La alimentación del material a depositar se realizó introduciendo en la parte trasera de la pistola la punta del alambre, el cual se fundió y con la presión del aire, salió proyectado hacia su destino, que en este caso fue la muestra de aluminio.
8. Cumpliendo los pasos 6 y 7, la proyección se realizó de la siguiente manera: la distancia de aplicación fue de 30 cm entre la pistola y la placa. El ángulo óptimo de operación fue de 90°. La velocidad de aplicación fue de 3 cm/s.
9. Con todos los parámetros ya definidos y las medidas de seguridad, el barrido de depósito de material se llevó de izquierda a derecha, de la parte superior a la inferior, siempre tratando de mantener la velocidad, el desplazamiento constante y la temperatura en la flama.



Imagen 2. 2 Equipo de Proyección Térmica. En operación.

Cabe aclarar que se empleó el proceso de granallado junto con otros procesos como son: lijado, esmerilado y la aplicación directa, en las muestras del proceso de proyección térmica. Se obtuvo como resultado que estas últimas resultaron no ser aptas para su posterior estudio, ya que el material depositado no se adhirió a la superficie. Y en caso de haber presentado una moderada adherencia, ésta originaba una deposición de forma muy irregular y solo en ciertas partes de la placa. Por ende no se obtuvo una buena aplicación del material depositado. Lo anterior no fue el único inconveniente obtenido ya que también se presentó el fenómeno que después de dejar enfriar las muestras a temperatura ambiente, el recubrimiento obtenido, o lo poco que se había adherido a las placas comenzaba a desprenderse en pequeñas capas, quedando casi sin nada o en el peor de los casos sin recubrimiento alguno, por lo que el proceso de granallado resultó como la mejor opción en la preparación de las muestras.

La aplicación del recubrimiento se llevó a cabo cuidando varios parámetros, como son: la presión en los gases, la distancia entre la pistola y la placa, el ángulo óptimo de operación, en la aplicación del recubrimiento y la velocidad en el desplazamiento (esto al estar depositando material), siempre tratando que el desplazamiento fuera contante y homogéneo, para de esta forma obtener una capa igual en cada punto de la aplicación.

La temperatura ideal en la flama osciló entre los 670 y 700 °C, (está fue medida con un pirometro, apuntando el rayo a la punta de la pistola y/o a la flama), la cual

era suficiente para fundir completamente el alambre alimentado, ya que su punto de fusión del material a depositar era de 560-600 °C.

Es importante mencionar que los parámetros de operación y de aplicación del equipo presentados en el manual de operación del mismo, no cumplían con los requerimientos necesarios, esto para una aplicación de calidad, por lo que fueron obtenidos después de un gran número de ensayos realizados, y de esta forma se pudo obtener, una recubrimiento homogéneo y de calidad, con lo cual se satisfacen las necesidades requeridas.

2.1.2 Anodizado.

2.1.2.1 Diagrama gráfico del proceso.

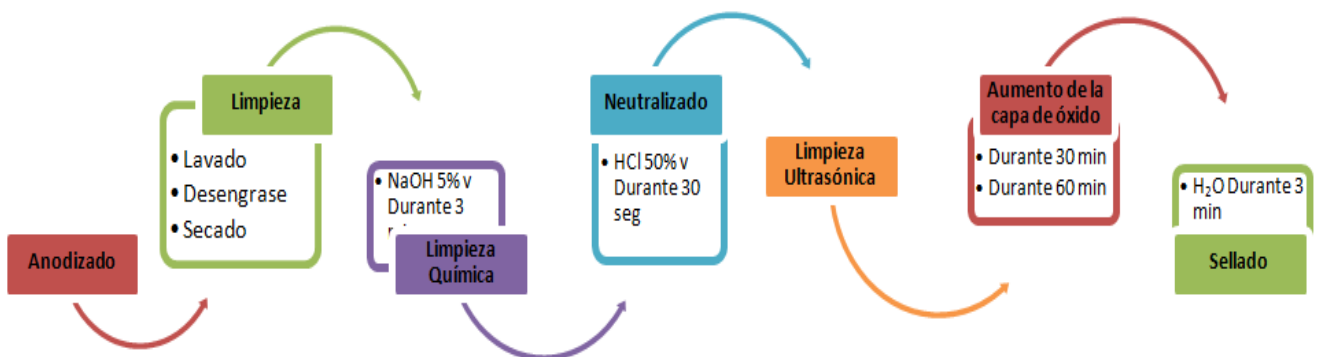


Imagen 2. 3 Diagrama del Proceso de Anodizado.

2.1.2.2 Aplicación del recubrimiento.

Para realizar esta técnica se emplearon dos condiciones diferentes de tiempo de anodizado. La primera condición tuvo un tiempo de exposición de 30 min mientras que la segunda muestra un tiempo de 60 min. El procedimiento general se describe a continuación.

1. Se limpió perfectamente la superficie de trabajo, usando agua y jabón, para remover exceso de grasa y/o otras sustancias que pudieran afectar en el proceso.

2. Se retiró el exceso de humedad en las muestras, usando una corriente de aire frío, esto para no influir o alterar la superficie de la muestra.
3. El lijado se realizó con una lija de número 800, el cual se realizó en una sola dirección. En este caso esto se presenta de izquierda a derecha.
4. Se repitieron los pasos 1 y 2 sucesivamente.
5. La limpieza química del producto se obtuvo, empleando el reactivo químico de hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en volumen, durante un tiempo de exposición de 3 min.
6. Se montó un dispositivo de soporte para que las muestras se pudieran introducir sin tener contacto con las sustancias químicas. Este consistió de dos soportes universal como postes, y una varilla en la parte superior, de la cual pendieron dos cables. En estos cables se sujetaron las muestras con el apoyo de un caimán. De esta forma se garantizó, que tanto el ingreso así como la extracción de las muestras, se realizaran al mismo tiempo y sin tener contacto con las sustancias.
7. El proceso de neutralización se llevó a cabo, debido a que la sustancia anterior era de naturaleza básica. En dicho proceso se empleó ácido clorhídrico (HCl) al 50 % v, durante un tiempo de exposición de 30 seg, en el área de trabajo.
8. Posterior al paso 6 y 7, las muestras presentaron un cambio en la coloración en la superficie de trabajo (color negro), por lo que resultó necesario la aplicación de un equipo ultrasónico de laboratorio. En dicho proceso se debió cambiar periódicamente el agua del proceso, debido a que el agua se contaminó al realizar el proceso ultrasónico.
9. Se repitió el paso 2.
10. Se montó un dispositivo con el cual se generó el aumento en la capa de óxido de la muestra. Dicho dispositivo consistió de una fuente de corriente (en la cual, el parámetro establecido como una constante fue la corriente, la cual fue de 0.3 A), un recipiente con ácido sulfúrico al 20 % v, un arreglo de cables y dos bases que soportaron tanto al electrodo de trabajo como al contra electrodo (en el cual se puso un papel de grafito). Todo este dispositivo permitió llevar la reacción oxido-reducción de forma correcta y

homogénea, en el tiempo establecido para cada una de las diferentes muestras. Los tiempos de trabajo fueron 30 y 60 min.

11. Al sacar la muestra del paso 10, fue necesario sellar la capa de óxido obtenida, lo cual se realiza, al introducir la muestra en un recipiente con agua a 92.8 °C, durante un intervalo de tiempo de 3 min, obteniendo como resultado una capa de recubrimiento homogénea y de calidad.
12. Finalmente se repitió el paso 2.

En la aplicación del proceso de anodizado primero se montó un dispositivo, el cual consistió de dos soportes universales y una varilla en la parte superior de la cual se sujetó un alambre con un caimán con el que se sujetó la placa para posteriormente ser introducida en las diferentes sustancias químicas.

Después se montó el arreglo de cables que iban de la fuente de poder al electrodo de trabajo y contra electrodo sirviendo como base el dispositivo anterior. La temperatura de ebullición fue de 92.8 °C.

Finalmente las muestras obtenidas fueron cortadas, (empleando el equipo Mecatome T180). Se cortó cuidando de no afectar el recubrimiento obtenido, por lo que el corte se realizó sin el uso de algún lubricante.

Es importante mencionar que la aplicación de esta técnica fue rápida, en realidad, lo que requirió más tiempo fue la preparación de las sustancias químicas con las que se realizara el proceso, las cuales se describen enseguida.

Esta prueba requiere de la preparación de tres sustancias químicas las cuales son: NaOH al 5 % v, HCl al 50 % v y H₂SO₄ al 20 % v.

2.1.3 Pintado.

2.1.3.1 Diagrama gráfico del proceso.

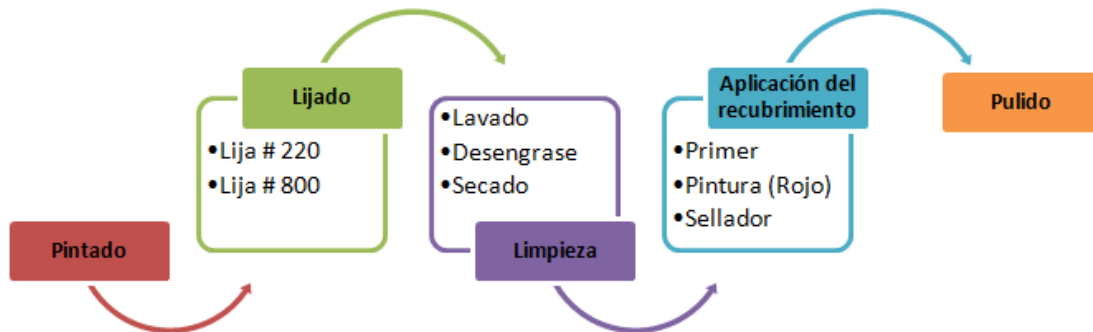


Imagen 2. 4 Diagrama del proceso de Pintado.

2.1.3.2 Aplicación del recubrimiento.

Para esta técnica se realizaron dos condiciones experimentales, las cuales solo presentaron una variación en el tipo de preparación superficial. Una condición fue utilizar la lija de número 220 mientras que la segunda condición fue ocupar una lija de grado 800. El procedimiento general de preparación de muestras se describe a continuación.

1. Se limpió perfectamente la superficie de trabajo, usando jabón y agua, para remover exceso de grasa y/o otras sustancias que pudieran afectar en el proceso.
2. Se retiró el exceso de humedad en las muestras usando aire frío. Esto para no influir o alterar la superficie de la muestra.
3. El lijado se realizó, como ya se comentó, con dos diferentes números de lijas los cuales son: lija 220 y lija 800. Esto por los dos tipos de pruebas realizadas.
4. Se repitieron los pasos 1 y 2 sucesivamente.

5. La aplicación del primario (*primer*) automotriz, se realizó del extremo superior al extremo inferior, siendo éste depositado de izquierda a derecha de forma descendente buscando que la capa generada fuera lo más homogénea posible.
6. Se aplicó una corriente de aire a presión sobre la superficie, eliminando de esta manera los posibles componentes externos que se pudieran adherir o depositar en la superficie de trabajo durante el tiempo que se llevó entre un proceso y el otro.
7. La aplicación de la pintura automotriz (color rojo), se realizó de la misma forma y con las mismas condiciones que lo descrito en el paso 5.
8. Se lijó la superficie obtenida. Esto se llevó a cabo con una lija de número 2200 para retirar pequeños excesos de material depositado durante el proceso, así como pequeños gránulos contenidos en la pintura.
9. Se repitió el paso 6.
10. Se aplicó el sellador con el mismo método descrito en el paso 5.
11. El pulido se realizó con una amoladora de mano iniciando con una velocidad baja y finalizando a una velocidad alta. El proceso se realizó de izquierda a derecha.

Un parámetro importante a cuidar en este proceso es el tiempo, ya que se debe aplicar la primera capa de recubrimiento (primario) antes de 40 min después de haber lijado la placa, ya que si no se realiza en este tiempo, es necesario repetir la preparación de la muestra, debido a que en ese intervalo de tiempo la muestra se ha oxidado por la humedad existente en el medio ambiente. Con el control de los parámetros anteriores, se logra obtener de esta forma un recubrimiento uniforme y de gran calidad.

2.1.4 Capa de conversión de cromatos (CCC).

2.1.4.1 Diagrama gráfico del proceso.

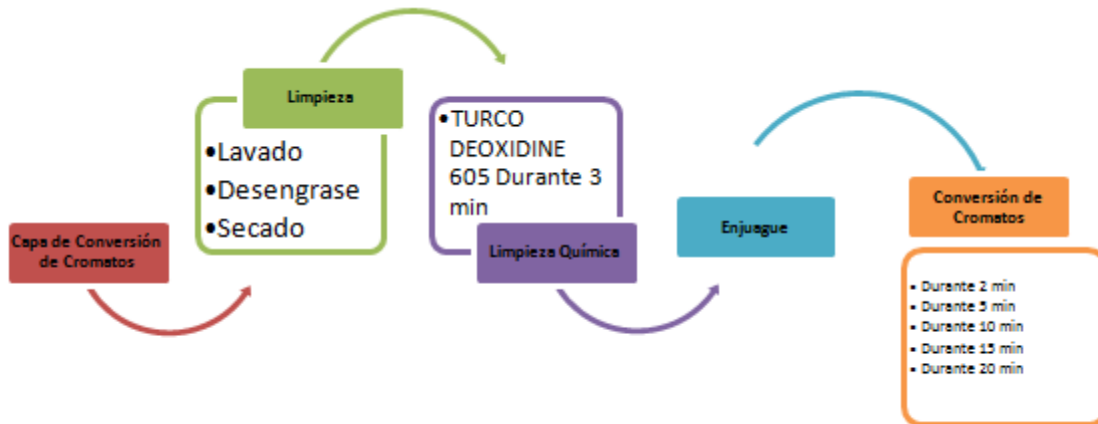


Imagen 2. 5 Diagrama del Proceso de Capa de Conversión de Cromatos.

2.1.4.2 Aplicación del recubrimiento.

Para esta técnica se realizó un total de 10 muestras, teniendo dos muestras por cada intervalo de tiempo los cuales son: 2, 5, 10, 15 y 20 min. El procedimiento utilizado se describe a continuación.

1. Se limpia perfectamente la superficie de trabajo, usando jabón y agua, para remover el exceso de grasa y/o otras sustancias que pudieran afectar en el proceso.
2. Se retira el exceso de humedad en las muestras usando aire frio; esto para no influir o alterar la superficie de la muestra.

3. Es indispensable para los siguientes puntos la elaboración de un mecanismo que permita introducir y extraer las muestras, en el periodo de tiempo establecido.
4. La limpieza química se realiza utilizando la sustancia química (TURCO DEOXIDINE 605). Durante un tiempo de 3 min, esta etapa se lleva a cabo con el uso de una campana de extracción de gases, debido a que los gases que se generan presentan compuestos precursores de cáncer.
5. Se retira el exceso de la sustancia (TURCO DEOXIDINE 605) enjuagando con agua destilada.
6. Se vuelve a retirar el exceso de humedad usando aire frío a presión.
7. La generación del recubrimiento se realiza empleado el uso de la sustancia química (ALODINE 1201) durante una serie de tiempos para diferentes muestras los cuales son los siguientes: 2, 5, 10, 15 y 20 min. Estos tiempos son de inmersión de la placa de aluminio en el Alodine.
8. Finalmente, posterior al tiempo de inmersión a la sustancia (ALODINE1201) se seca con aire frío.

Todo se realiza con la finalidad de obtener un recubrimiento homogéneo y de excelente calidad.

Para la técnica se realizaron dos muestras en cada uno de los diferentes tiempos: 2, 5, 10, 15 y 20 min, los cuales ya se mencionaron. Esto se realiza para generar el fenómeno de reproducibilidad, en las muestras.

Es importante mencionar, que debido a que no se cuenta con la composición real de las sustancias empleadas, ya que la empresa no proporcionó la composición por cuestiones legales (secreto industrial), todos los residuos generados en el proceso son recolectados y separados en un recipiente especial para su posterior tratamiento. En el desarrollo del proceso las medidas de seguridad, deben ser una variable importante, ya que en la ficha técnica del producto, especifica que se debe tener especial cuidado en las mismas. En el mismo previene, que de no ser tomado en cuenta, las sustancias producen gases precursores de cáncer, como lo es el Cr_6 .

Por lo anterior es conveniente mencionar, que esta técnica, es muy fácil de desarrollar. La mayor dificultad que presenta es la adquisición de las sustancias

químicas ya que en México no se encuentran a la venta, por lo que fue necesario contactar al representante de HENKEL Alemania, en Latinoamérica y realizar la adquisición.

2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica- EIS.

Esta prueba se le aplicó a cada muestra después de haber sido recubierta o modificada su capa exterior, empleado el potenciostato, con un barrido de frecuencia de 10,000 a 0.01 Hz. Los elementos de operación del equipo son:

- ❖ Electrodo de referencia de calomel saturado (ECS).
- ❖ Electrodo trabajo (placa metálica recubierta)
- ❖ Contraelectrodo de grafito (barra).

Los elementos de operación se encuentran ilustrados en la, Imagen 2. 6.

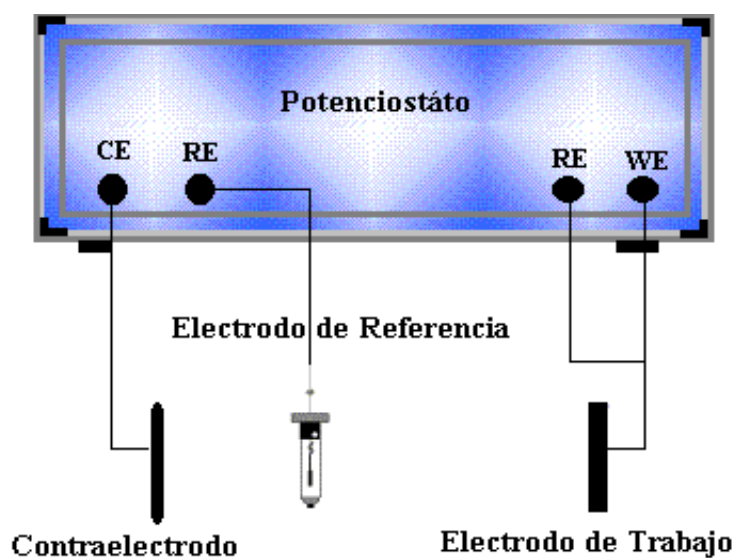


Imagen 2. 6 Potenciostato.

La forma en cómo se conectó el dispositivo, con los diferentes elementos, fue de la siguiente forma. En el electrodo de trabajo se conectó directamente a la muestra de estudio. El contraelectrodo fue conectado a una barra de grafito. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado (JENWAY), Imagen 2. 7.



Imagen 2. 7 Contraelectrodo.

En la, Imagen 2. 8 e Imagen 2. 9. Se muestra el equipo y una muestra en operación en el potencióstato.



Imagen 2. 8 Potencióstato Usado.

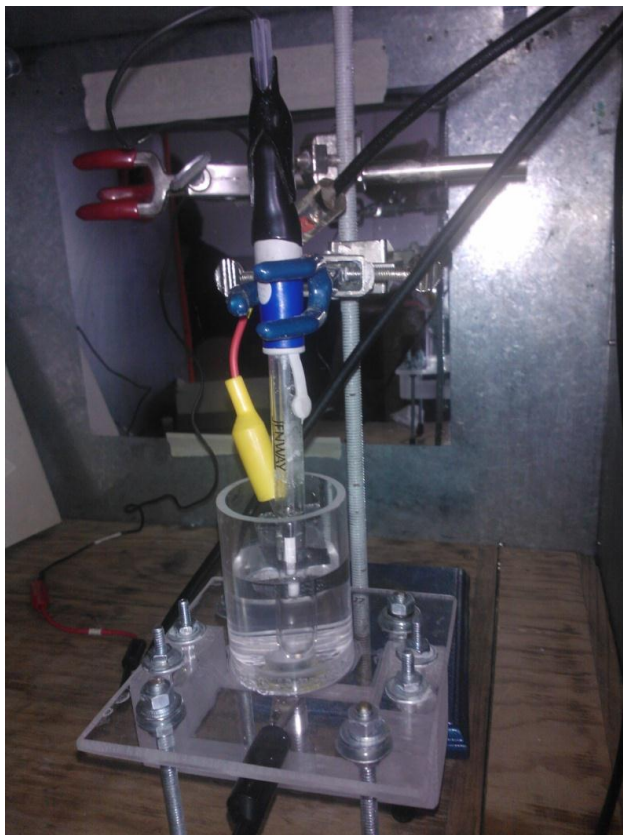


Imagen 2. 9 Muestra en Operación.

Los medios de ensayo utilizados fueron:

- ❖ Reactivo (NaCl 1M)
- ❖ Embudo
- ❖ O-ring
- ❖ Silicón

El área de trabajo o exposición al reactivo químico dentro de la celda electroquímica fue de 0.8925 cm^2 .

2.3 Microscopía Electrónica de Barrido- SEM.

Esta prueba se le aplicó a las siguientes técnicas: *Proyección Térmica*, *Anodizado* y *Pintado*. En el único caso que no se aplicó fue en el de *Capa de Conversión de Cromatos*.

El equipo usado se muestra en la siguiente, Imagen 2. 10 . De igual forma en la, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Se muestra el modelo del equipo.



Imagen 2. 10 Microscopio Electrónico de Barrido –SEM. Usado.



CAPÍTULO 3

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Uno de los principales objetivos de este trabajo es observar el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos obtenidos por los procesos de: *Proyección térmica, Anodizado, Pintado y Capa de Conversión de Cromatos (CCC)* mediante la técnica, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - EIS.

Para poder evaluar las características protectoras de los recubrimientos anticorrosivos se recurre a la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

A continuación se presentan las evaluaciones realizadas, así como sus características observadas en los diferentes recubrimientos obtenidos al variar el tipo de acabado superficial (lija) y el tiempo de inmersión. Cabe recordar que se realizaron dos muestras del mismo tipo o con las mismas condiciones de operación para efectos de reproducibilidad.

En dichas evaluaciones se obtendrán algunos valores electroquímicos con la finalidad de determinar qué tipo de muestra presentó los mejores resultados (estos valores fueron obtenidos a partir del diagrama de Bode - impedancia). Por lo que a continuación se muestra gráficamente de donde provienen los valores obtenidos. De esta forma se determinará cual muestra resultó mejor.

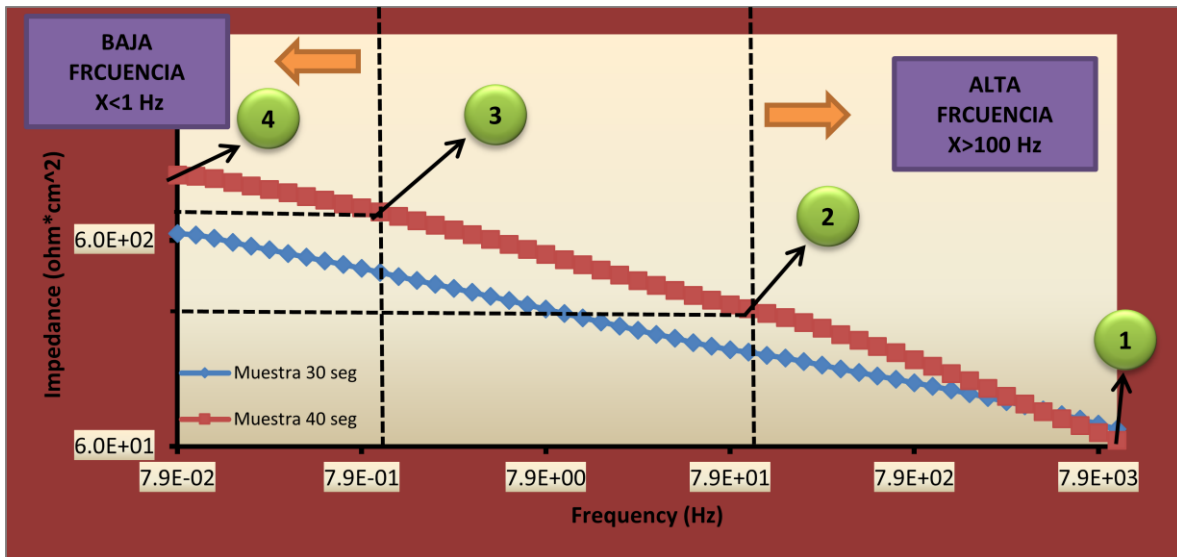


Imagen 3. 1 Diagrama Impedance, (Muestra de la obtención de valores).

Como se observa en la, Imagen 3. 1. se tomarán 4 lecturas del diagrama, las cuales se realizan tomando como punto de referencia la frecuencia. Al fijar un valor de frecuencia entonces se procede a leer en el eje de las ordenadas el valor de impedancia que corresponda. Los valores que se determinarán son:

1. Frecuencia de Inicio 10^4 Hz
2. Alta Frecuencia 10^2 Hz
3. Baja Frecuencia 10^0 Hz
4. Final (variable según los datos obtenidos).

3.1.1 Proyección térmica.

Se analizaron dos muestras, las cuales son: una placa de 30 seg, y la otra de 40 seg, de tiempo en que se depositó el material. Por consiguiente se le realizó el análisis a cada una de ellas durante 10 días o bien 240 h, en NaCl 0.1 M.

Los resultados son las siguientes imágenes: Imagen 3. 2 e Imagen 3. 3. En éstas se presentan las dos muestras para de esta forma poder comparar su desempeño a 240 horas de ensayo.

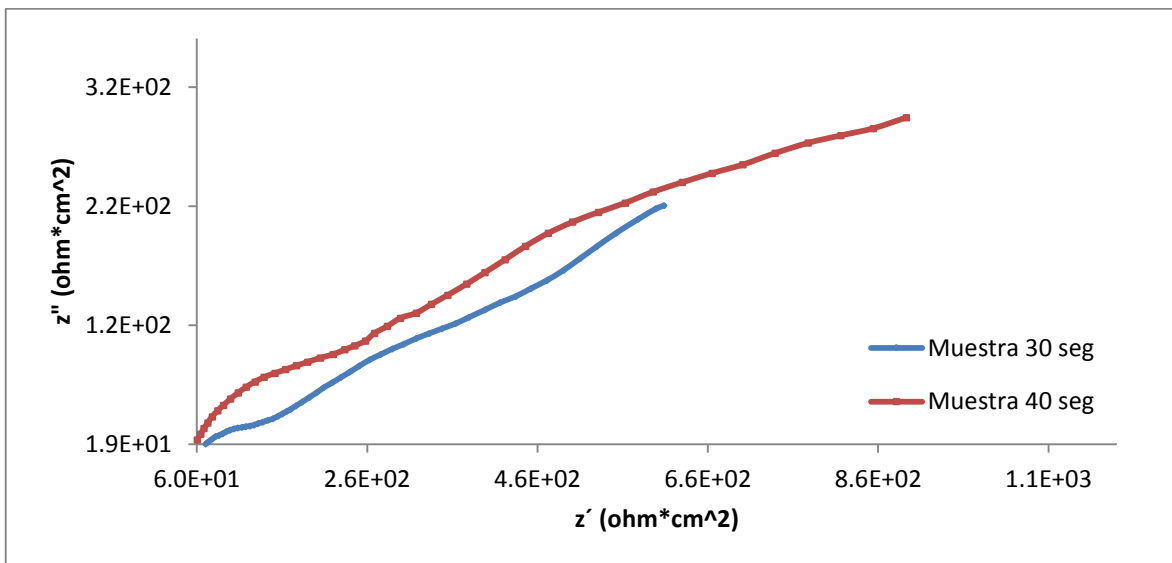


Imagen 3. 2 Diagrama Nyquist. Proyección Térmica. Durante 10 días o 240 h, en NaCl 0.1M.

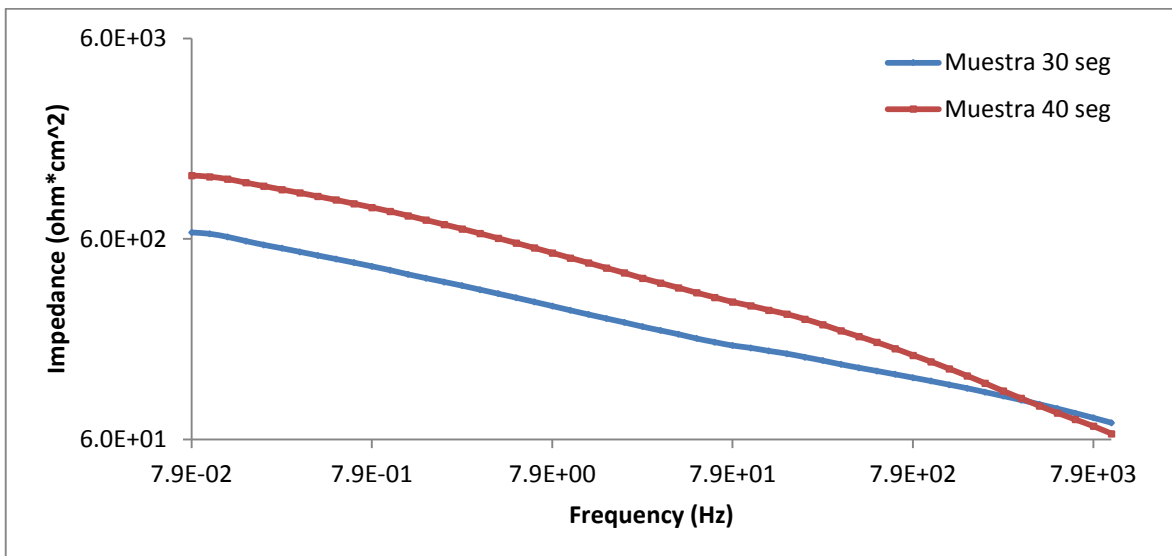


Imagen 3. 3 Diagrama Impedance. Proyección Térmica. Durante 10 días o 240 h, en NaCl 0.1M.

Del análisis realizado a los diagramas anteriores, se obtienen los resultados mostrados en la siguiente, Tabla 3. 1.

| Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|----------------|---------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² |
| Muestra 30 seg | 1.0E+04 | 7.3E+01 | 1.0E+02 | 1.7E+02 | 1.0E+00 | 4.2E+02 | 7.9E-02 | 6.5E+02 |
| Muestra 40 seg | 1.0E+04 | 6.4E+01 | 1.0E+02 | 2.8E+02 | 1.0E-01 | 8.2E+02 | 7.9E-02 | 1.2E+03 |

Tabla 3. 1 Resultados obtenidos para la técnica Proyección Térmica, en el día 10 o 240 h, de exposición.

A partir de los datos anteriores se puede observar que la muestra que tiene un mejor desempeño y/o una mejor protección es la muestra de 40 seg, (tiempo de aplicación del recubrimiento). Esto debido a que los valores obtenidos son los más altos en todo el diagrama de impedancia, lo que indica un mayor grado de protección en todo el rango de frecuencias, Imagen 3. 3.

3.1.2 Anodizado.

Se analizaron dos muestras, las cuales son: una placa de 30 min y la otra de 60 min de tiempo en que se expusieron las muestras a las sustancia química (H_2SO_4 20% [v]), para lograr el proceso óxido-reducción. Por consiguiente, se le realizó el análisis a cada una de ellas durante 9 días o 220 h en NaCl 0.1 M.

Se obtienen como resultados las siguientes imágenes: Imagen 3. 4 e Imagen 3. 5. En las cuales se mezclan las dos condiciones, para de esta forma poder comparar, su desempeño.

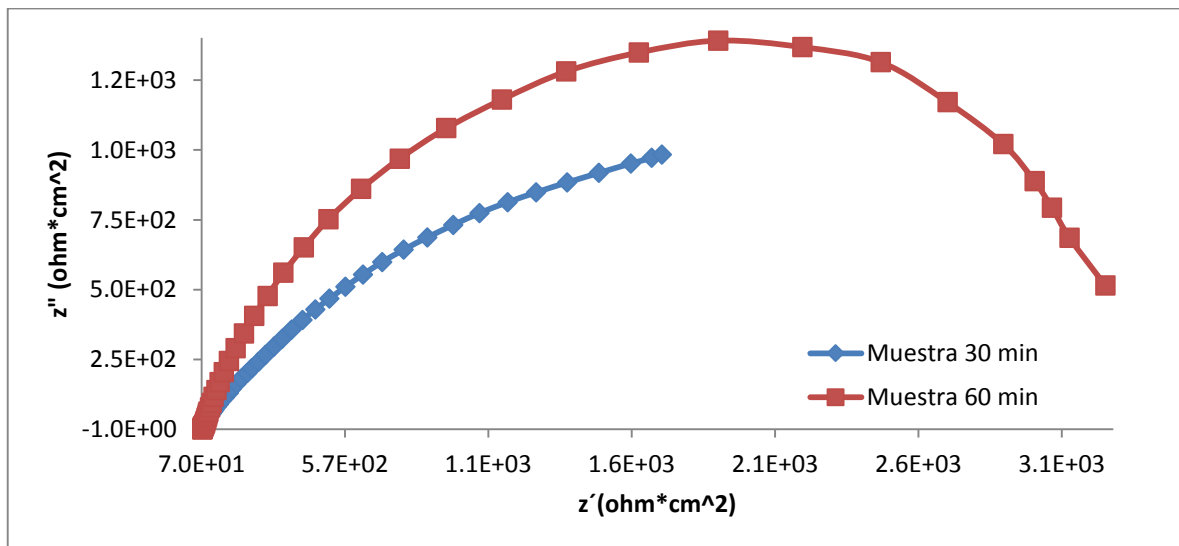


Imagen 3. 4 Diagrama Nyquist. Anodizado. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

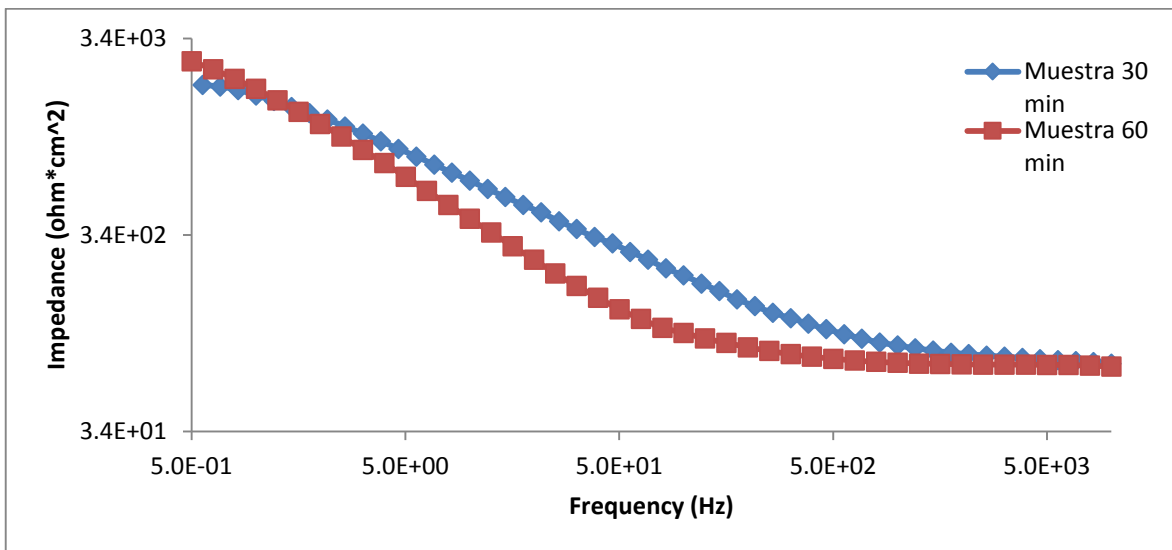


Imagen 3. 5 Diagrama Impedance. Anodizado. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

Del análisis realizado a los diagramas anteriores, se obtienen los resultados mostrados en la siguiente, Tabla 3. 2.

| Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|----------------|---------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² |
| Muestra 30 min | 1.0E+04 | 7.4E+01 | 1.0E+02 | 2.1E+02 | 1.0E+00 | 1.7E+03 | 5.6E-01 | 1.9E+03 |
| Muestra 60 min | 1.0E+04 | 7.2E+01 | 1.0E+02 | 1.1E+02 | 1.0E+00 | 1.9E+03 | 5.0E-01 | 2.6E+03 |

Tabla 3. 2 Resultados obtenidos para la técnica Anodizado, en el día 9 o 220 h, de exposición.

En la tabla anterior se puede observar que las muestras presentan un comportamiento similar, siendo la muestra de 30 min de exposición con los valores más altos. Ya que como se observa en la, Imagen 3. 5. Se ve reflejado en los resultados obtenidos en la, Tabla 3. 2. Esta muestra de 30 min tuvo un mejor desempeño. Los valores de impedancia finales son prácticamente los mismos, que para efectos de protección el resultado es igual para ambos casos.

3.1.3 Pintado.

Se analizaron dos muestras con condiciones diferentes. Una muestra fue con acabado de lija 220 mientras que la segunda tuvo un acabado de lija 800. Cada muestra tuvo su réplica. Como se comentó anteriormente, esto se realizó para tener duplicidad en las muestras. En dichas muestras el tiempo de exposición total fue de 9 días o 220 h.

Los resultados que se obtuvieron se presentan en las siguientes imágenes: Para la lija 220, Imagen 3. 6 e Imagen 3. 7. y para la lija 800 se tiene, Imagen 3. 8 e Imagen 3. 9.

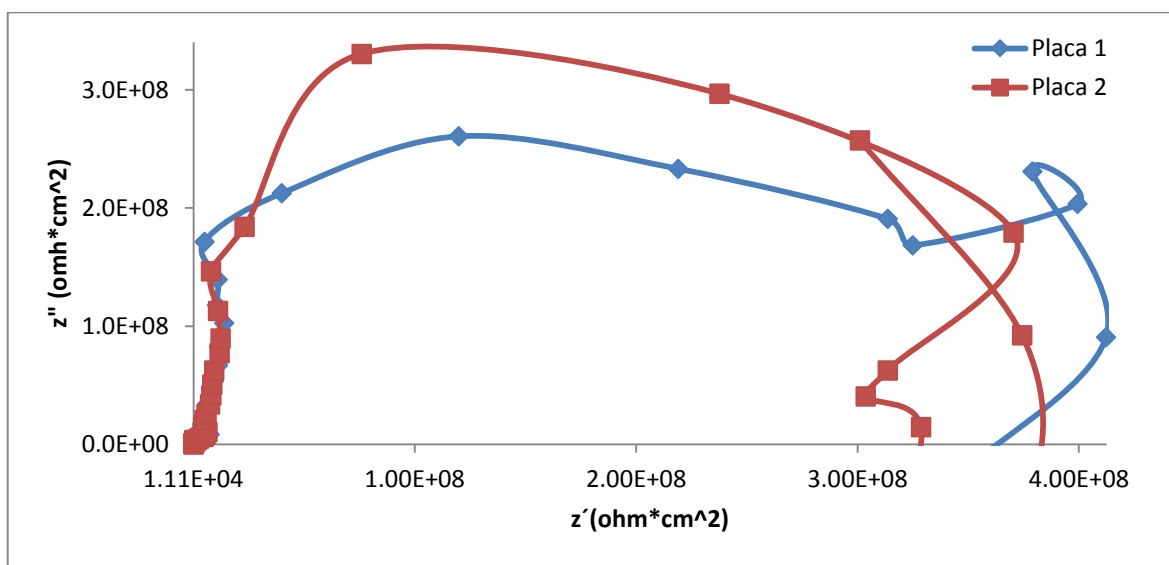


Imagen 3. 6 Diagrama Nyquist. Pintado lija 220. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

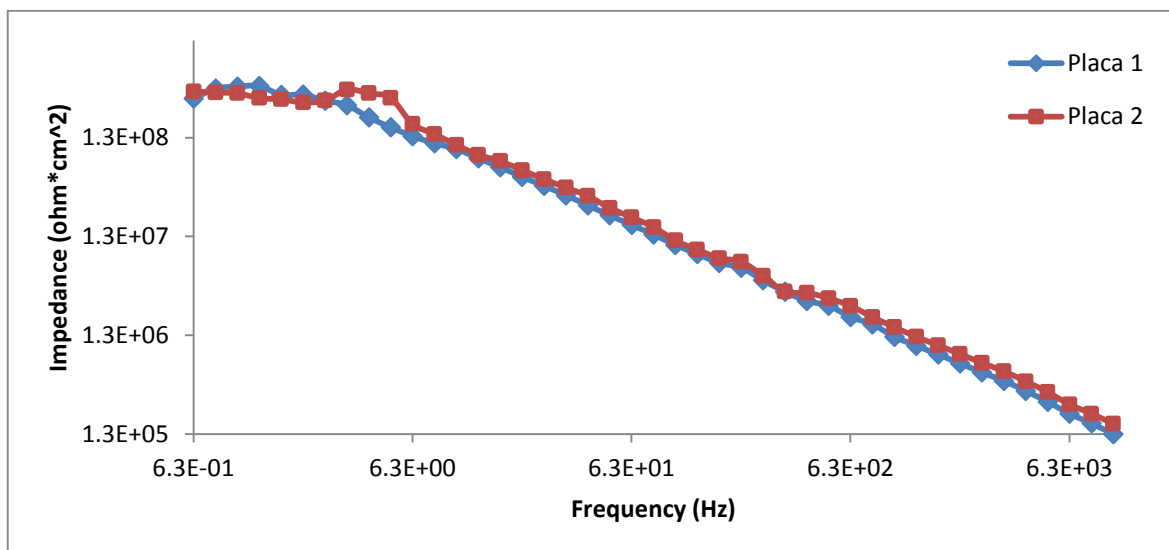


Imagen 3. 7 Diagrama Impedance. Pintado lija 220. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

Del análisis realizado a los diagramas anteriores, se obtuvieron los parámetros mostrados en la siguiente, Tabla 3. 3.

| Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|---------|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² |
| Placa 1 | 1.0E+04 | 1.3E+05 | 1.0E+02 | 1.1E+07 | 1.0E+00 | 4.4E+08 | 6.3E-01 | 3.4E+08 |
| Placa2 | 1.0E+04 | 1.7E+05 | 1.0E+02 | 1.2E+07 | 1.0E+00 | 3.8E+08 | 6.3E-01 | 4.0E+08 |

Tabla 3. 3 Resultados obtenidos para la técnica Pintado, usando lija 220, en el día 9 o 220 h, de exposición.

En los resultados anteriores se observa que la mejor muestra en el análisis, resultó ser la placa 2; esto debido a que los valores obtenidos y presentados en la, Tabla 3. 3. son ligeramente más altos al comparar las dos muestras. Y no sólo por los resultados numéricos obtenidos, sino también como se ve en los diagramas presentados en la, Imagen 3. 7. La tendencia de ambos resultados es similar tanto en el diagrama de impedancia como en Nyquist, lo cual era esperado ya que se trataba de la misma muestra. Hay que recordar que estos resultados son producto del mismo acabado superficial.

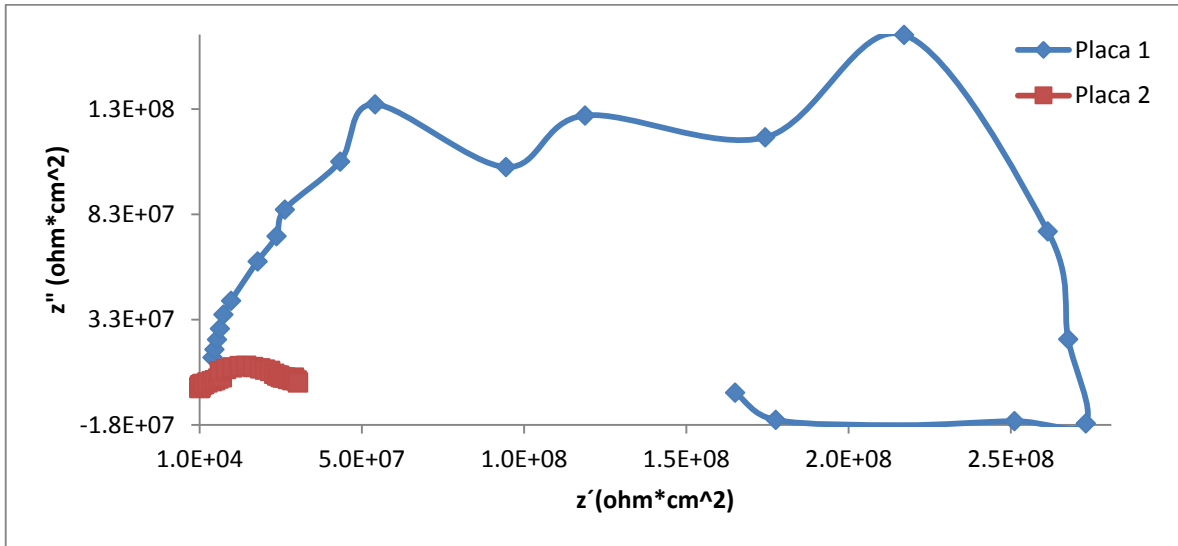


Imagen 3. 8 Diagrama Nyquist. Pintado lija 800. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

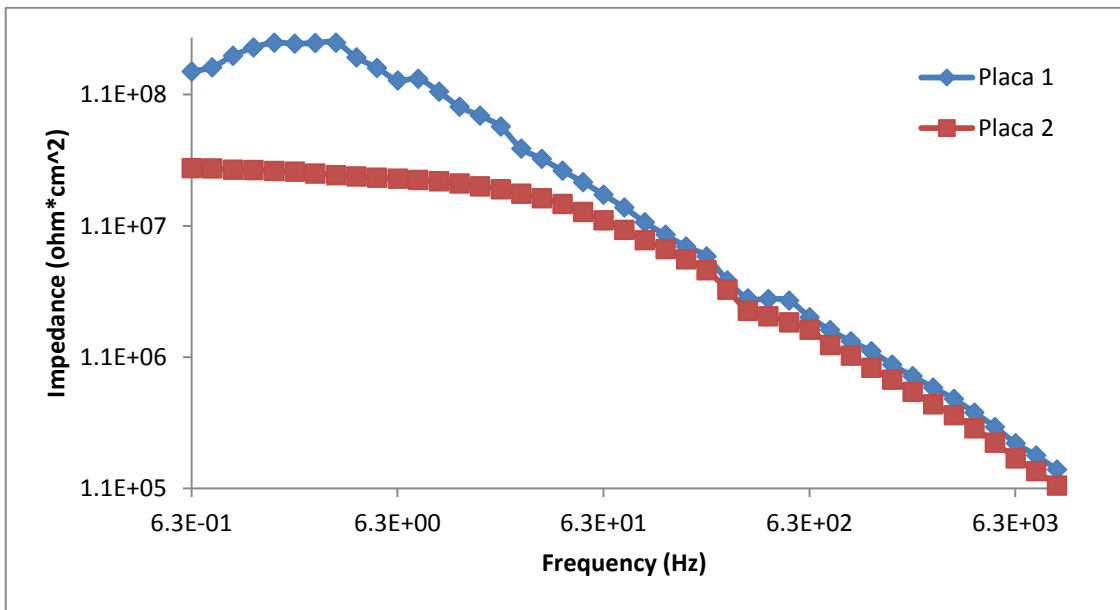


Imagen 3. 9 Diagrama Impedance. Pintado lija 800. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

Del análisis realizado a los diagramas anteriores, se obtienen los resultados mostrados en la siguiente, Tabla 3. 4.

| Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|---------|---------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia Hz | Impedancia ohm*cm ² |
| Placa 1 | 1.0E+04 | 1.5E+05 | 1.0E+02 | 1.2E+07 | 1.0E+00 | 2.2E+08 | 6.3E-01 | 1.7E+08 |
| Placa2 | 1.0E+04 | 1.2E+05 | 1.0E+02 | 8.6E+06 | 1.0E+00 | 3.0E+07 | 6.3E-01 | 3.0E+07 |

Tabla 3. 4 Resultados obtenidos para la técnica Pintado, usando lija 800, en el día 9 o 220 h, de exposición.

En los resultados anteriores se observa, que la mejor muestra en el análisis, resultó ser la placa 1. Esto debido a que los valores que obtenidos en la, Tabla 3. 4. son de nuevo los más altos al comparar las dos muestras. Y no solo por los resultados numéricos obtenidos, sino también como se ve en la, Imagen 3. 9. Con lo anterior se aprecia que aunque los resultados anteriores son producto de la misma muestra, los resultados si difieren entre sí, lo que significa que hay variaciones en al momento de pintar la muestra.

3.1.4 Capa de conversión de cromatos (CCC).

Se analizaron cinco condiciones que corresponden a los tiempos de inmersión de 2, 5, 10, 15 y 20 minutos. Un par de muestras con los anteriores tiempos tuvo un acabado de lija 220, mientras que otro set de muestras con los mismos tiempos de ensayo tuvo el acabado de lija 800. Para las muestras de lija 220 se tuvo un tiempo de exposición total de 11 días, 245 h, y para la muestras de lija 800 un tiempo final de 9 días, 220 h.

Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes imágenes: Para la lija 220, Imagen 3. 10 e Imagen 3. 11. Y para la lija 800 se tiene, Imagen 3. 12 e Imagen 3. 13.

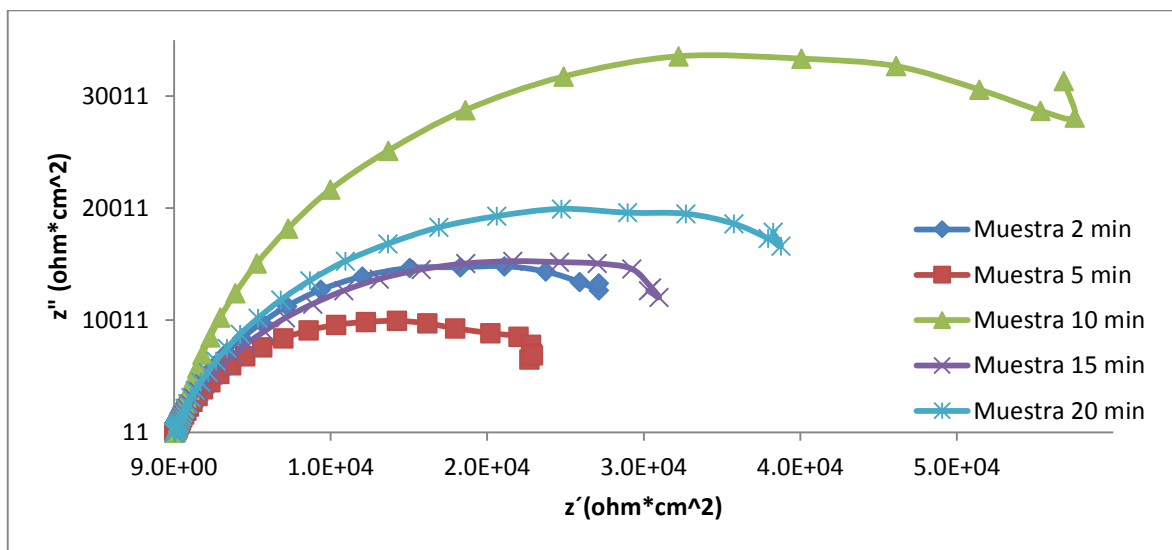


Imagen 3. 10 Diagrama Nyquist. Capa de conversión de cromatos lija 220. Durante 11 días o 245 h, en NaCl 0.1M.

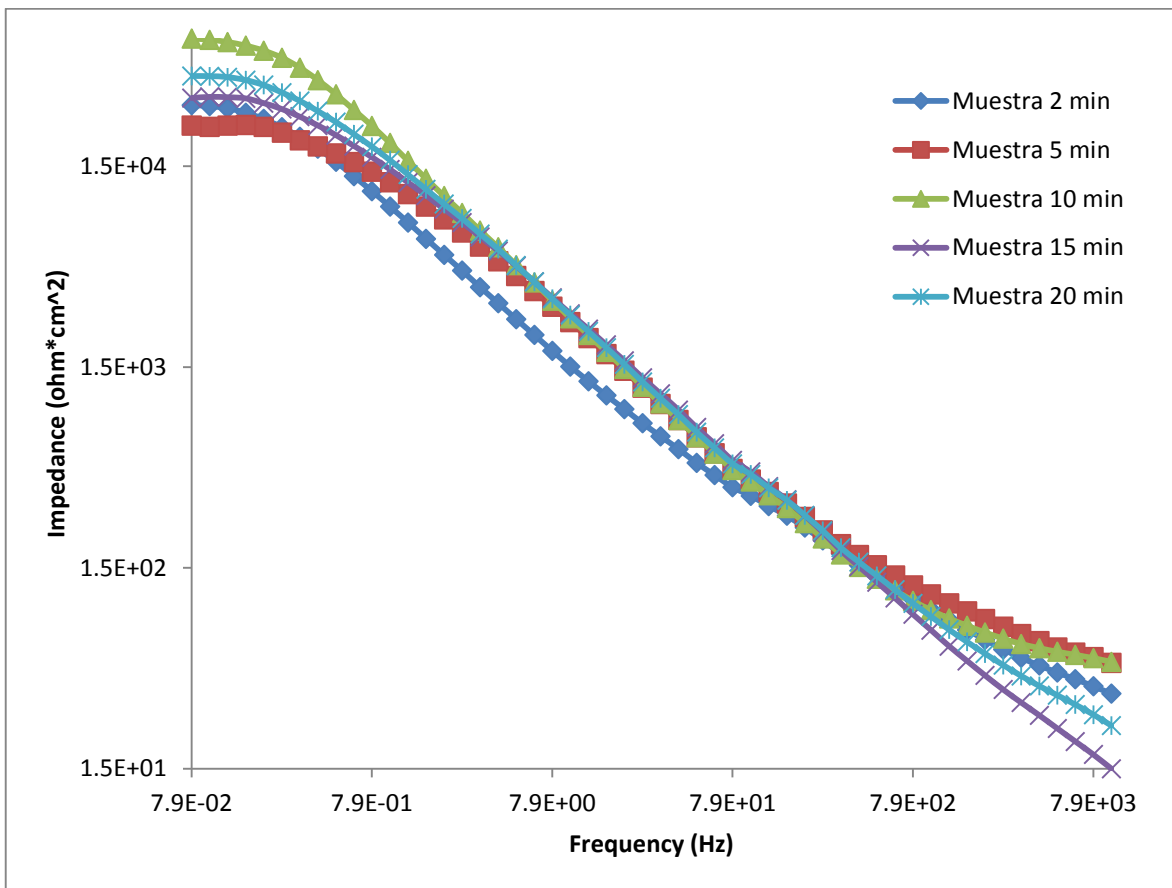


Imagen 3. 11 Diagrama Impedance. Capa de conversión de cromatos lija 220. Durante 11 días o 245 h, en NaCl 0.1M.

Del análisis realizado a los diagramas anteriores, se obtienen los resultados mostrados en la siguiente, Tabla 3. 5.

| Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|----------------|---------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² |
| Muestra 2 min | 1.0E+04 | 3.5E+01 | 1.0E+02 | 3.4E+02 | 1.0E+00 | 9.5E+03 | 7.9E-02 | 3.0E+04 |
| Muestra 5 min | 1.0E+04 | 5.1E+01 | 1.0E+02 | 4.1E+02 | 1.0E+00 | 1.3E+04 | 7.9E-02 | 2.4E+04 |
| Muestra 10 min | 1.0E+04 | 5.1E+01 | 1.0E+02 | 4.0E+02 | 1.0E+00 | 2.0E+04 | 7.9E-02 | 6.5E+04 |
| Muestra 15 min | 1.0E+04 | 1.5E+01 | 1.0E+02 | 4.5E+02 | 1.0E+00 | 1.4E+04 | 7.9E-02 | 3.3E+04 |
| Muestra 20 min | 1.0E+04 | 2.5E+01 | 1.0E+02 | 4.4E+02 | 1.0E+00 | 1.6E+04 | 7.9E-02 | 4.2E+04 |

Tabla 3. 5 Resultados obtenidos para la técnica Capa de Conversión de Cromato, usando lija 220, en el día 11 o 245 h, de exposición.

En los resultados de la tabla anterior se observa, que la mejor muestra en el análisis resultó ser la condición de 10 min de tratamiento o inmersión. Esto debido a que los valores obtenidos y presentados en la, Tabla 3. 5. Fueron los más altos al comparar todas las muestras. Y no solo por los resultados numéricos obtenidos, sino también como se ve en, Imagen 3. 11.

A continuación se muestran los resultados de la lija 800.

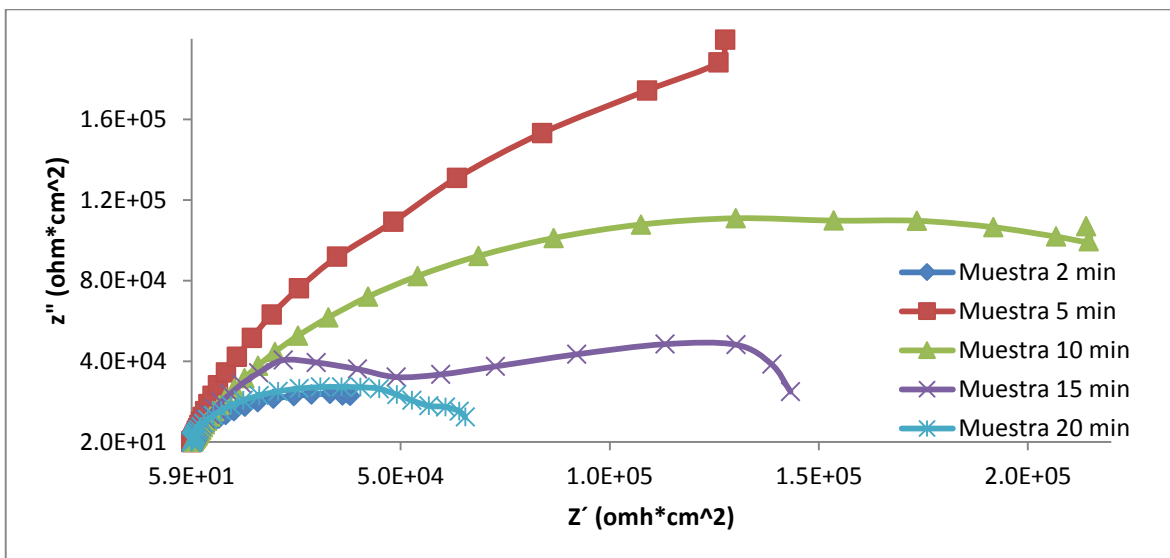


Imagen 3. 12 Diagrama Nyquist. Capa de conversión de cromatos lija 800. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

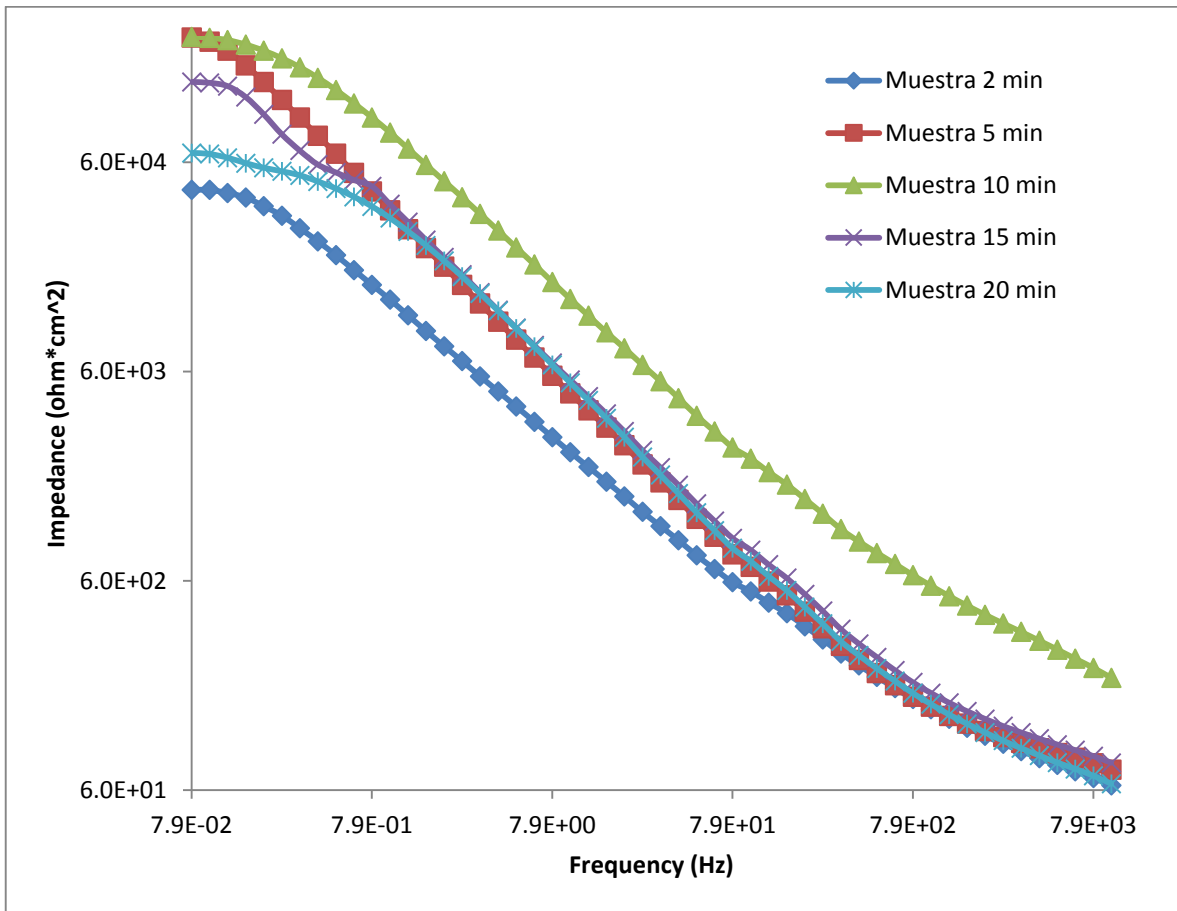


Imagen 3. 13 Diagrama Impedance. Capa de conversión de cromatos lija 800. Durante 9 días o 220 h, en NaCl 0.1M.

Del análisis realizado a los diagramas anteriores, se obtienen los resultados mostrados en la siguiente, Tabla 3. 6.

| Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|-------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² |
| Muestra 2 min | 1.0E+04 | 6.3E+01 | 1.0E+02 | 5.4E+02 | 1.0E+00 | 1.3E+04 | 7.9E-02 | 4.4E+04 |
| Muestra 5 min | 1.0E+04 | 7.5E+01 | 1.0E+02 | 7.0E+02 | 1.0E+00 | 3.5E+04 | 7.9E-02 | 2.4E+05 |
| Muestra10 min | 1.0E+04 | 2.1E+02 | 1.0E+02 | 2.3E+03 | 1.0E+00 | 8.3E+04 | 7.9E-02 | 2.4E+05 |
| Muestra 15 min | 1.0E+04 | 8.1E+01 | 1.0E+02 | 8.4E+02 | 1.0E+00 | 3.8E+04 | 7.9E-02 | 1.5E+05 |
| Muestra 20 min | 1.0E+04 | 6.4E+01 | 1.0E+02 | 7.5E+02 | 1.0E+00 | 3.3E+04 | 7.9E-02 | 6.7E+04 |

Tabla 3. 6 Resultados obtenidos para la técnica Capa de Conversión de Cromato, usando lija 800, en el día 9 o 220 h, de exposición.

De los resultados anteriores se observa que la mejor muestra en el análisis, resultó también ser la muestra de 10 min de tratamiento. Al comparar los resultados de la, Imagen 3. 13. Con los obtenidos y presentados por la, Imagen 3. 11. se observa que el efecto del acabado superficial con lija 800 tiene mejor efecto positivo, ya que los valores de impedancia fueron más altos durante todo el ensayo.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido – SEM.

Empleando esta herramienta se podrá obtener las dimensiones obtenidas en la capa de recubrimiento. Con estas mediciones se obtendrá un espesor promedio.

3.2.1 Proyección térmica.

Se tienen dos muestras, las cuales presentan una diferencia en el tiempo de la aplicación del recubrimiento y son 30 seg y 40 seg. Lo anterior repercute en la cantidad de material depositado en la placa. Por tanto las dimensiones obtenidas presentan una variación, la cual se muestra en las imágenes obtenidas. De igual forma se observa claramente la diferencia en la cantidad de material depositado en cada una de ellas. Imagen 3. 14 e Imagen 3. 15.

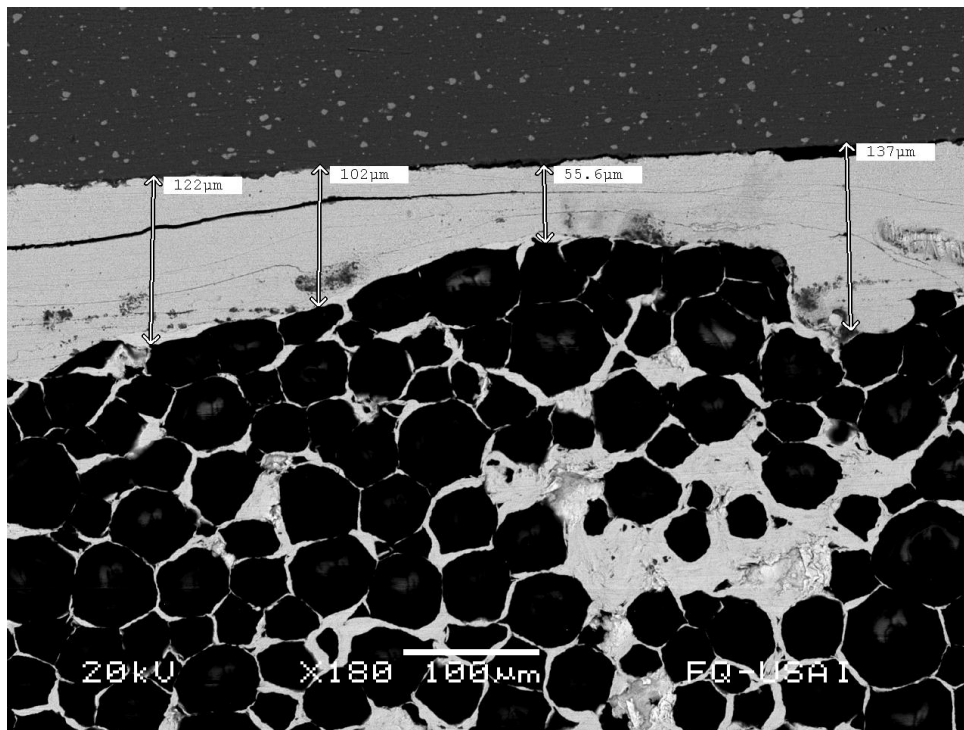


Imagen 3. 14 Muestra de 30 seg.

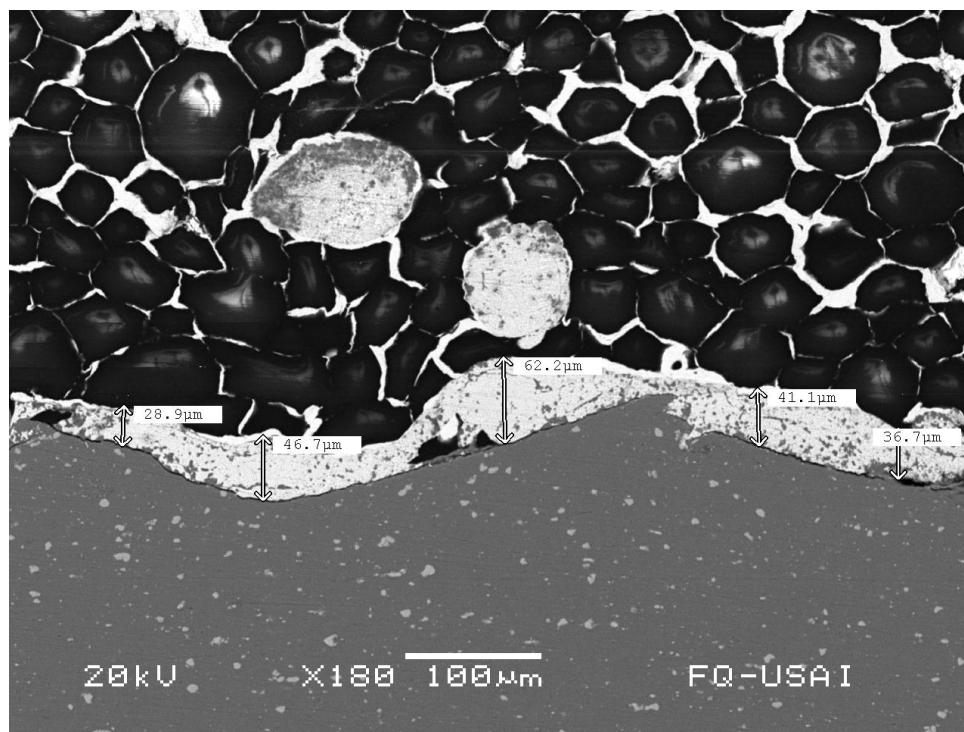


Imagen 3. 15 Muestra de 40 seg.

De las micrografías anteriores se observa la irregularidad obtenida en el material depositado sobre la placa, así como la variación del espesor obtenido a lo largo de la misma.

Al emplear métodos estadísticos, con los valores obtenidos en el espesor del recubrimiento, se obtienen los siguientes resultados. Tabla 3. 7 y Tabla 3. 8.

| Proyección Térmica Muestra 30 seg | | | |
|-----------------------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| Medición | Valor μm | Medida Calculada | Resultado μm |
| 1 | 122 | Media | 104.15 |
| 2 | 102 | | |
| 3 | 55.6 | | |
| 4 | 137 | | |

Tabla 3. 7 Valores obtenidos en la muestra de 30 seg.

| Proyección Térmica Muestra 40 seg | | | |
|-----------------------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| Medición | Valor μm | Medida Calculada | Resultado μm |
| 1 | 28.9 | Media | 43.12 |
| 2 | 46.7 | | |
| 3 | 62.2 | | |
| 4 | 41.1 | | |
| 5 | 36.7 | | |

Tabla 3. 8 Valores obtenidos en la muestra de 40 seg.

Como se observa en los resultados obtenidos, a pesar de que la muestra de 40 seg, tuvo un mayor tiempo de exposición al depósito de material esto no se refleja en el incremento de la capa del recubrimiento obtenido, por lo contrario, resulta menor.

3.2.2 Anodizado.

Se tienen dos muestras, las cuales presentan una diferencia en el tiempo que se les dio durante el proceso, esta variación es 30 min y 60 min de exposición, lo cual se ve reflejado en la capa de protección obtenida en diferentes tiempos del proceso de oxidación que estuvieron las placas. Por lo consiguiente, los espesores obtenidos son diferentes.

De igual forma se observa claramente la diferencia en la morfología del material depositado en cada una de ellas.

Para la elaboración de la probeta se utiliza una resina epóxica la cual se conoce como resina en frío, debido a que no requiere de energía en forma de calor para que fragüe. Y de igual forma no se debe aplicar presión, para la compactación de la resina, lo cual genera un incremento considerable en el tiempo necesario, para que la resina seque y presente una consistencia firme y adecuada para el equipo.

Un aspecto importante a cuidar en este tipo de resina, ahora es, que al no aplicar una presión de compactación, al verter la resina esta absorbe aire del ambiente, y en la medida de lo posible se debe evitar que suceda esto, pero como resulta imposible que no se presente este fenómeno, se debe cuidar que estas pequeñas burbujas atrapadas de aire, no queden cerca del material en estudio para una adecuada operación y obtención de resultados en el equipo.

Los resultados obtenidos para la muestras se presentan a continuación, Imagen 3. 16 e Imagen 3. 17.

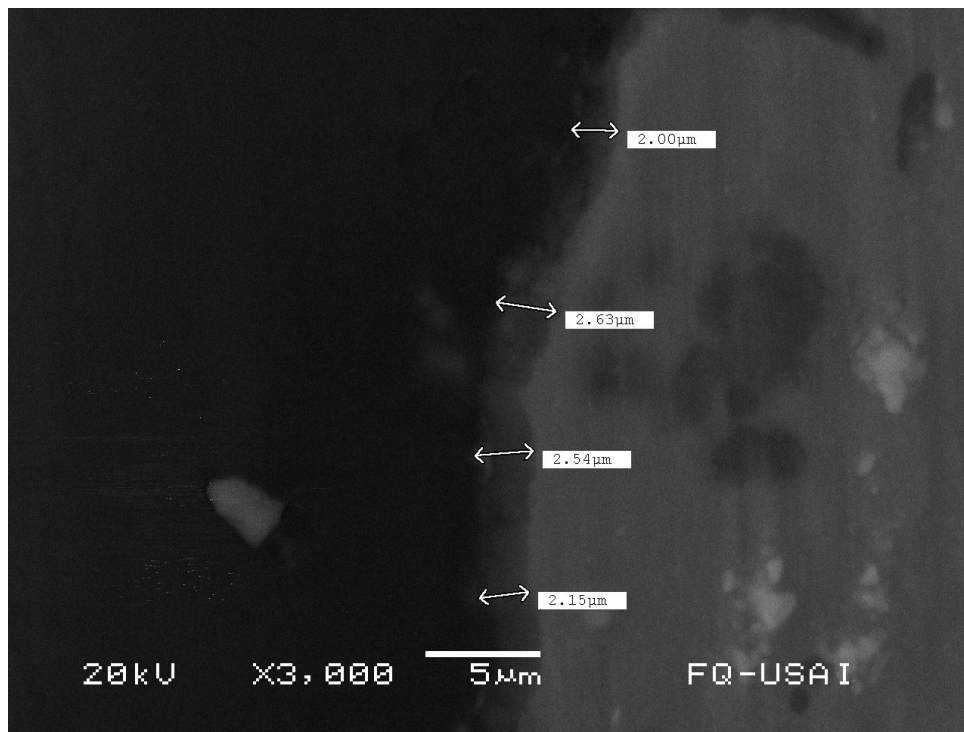


Imagen 3. 16 Muestra de 30 min.

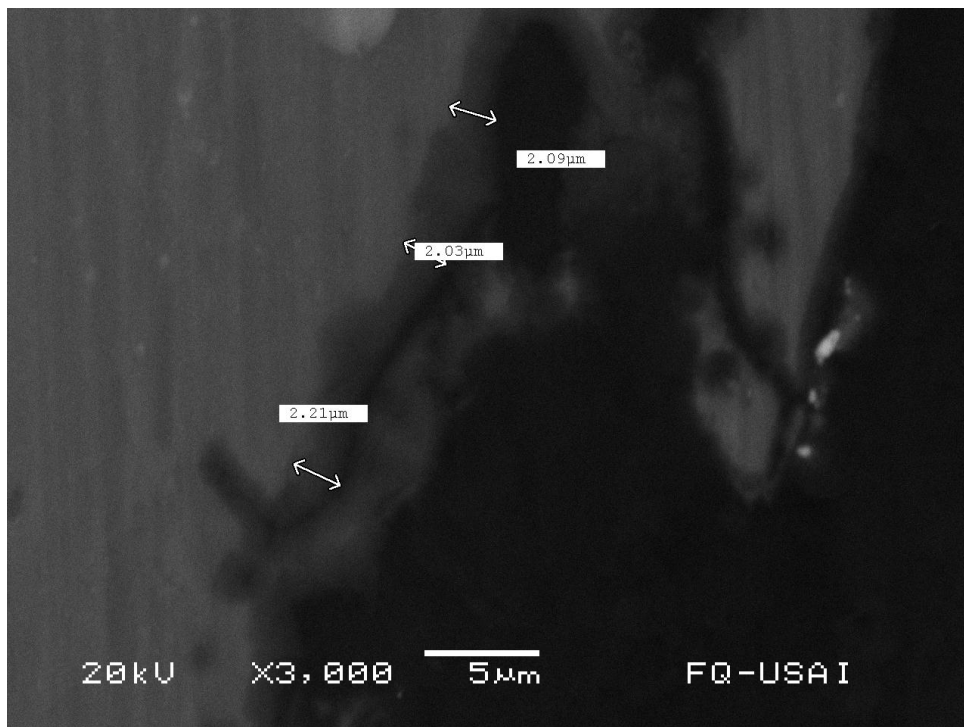


Imagen 3. 17 Muestra de 60 min.

Como se observa en las, Imagen 3. 16 e Imagen 3. 17. No se presenta una gran variación en el espesor obtenido en el proceso, lo cual se debe a una aplicación

constante del proceso, lo cual garantiza que se cuidó, en la medida de lo posible los factores externos que podrían perjudicar al sistema.

Al emplear métodos estadísticos, con los valores obtenidos en el espesor del recubrimiento, se obtienen los siguientes resultados. Tabla 3. 9 y Tabla 3. 10.

| Anodizado 30 min | | | |
|------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------|
| Medición | Valor [μm] | Medida Calculada | Resultado [μm] |
| 1 | 2 | Media | 2.33 |
| 2 | 2.63 | | |
| 3 | 2.54 | | |
| 4 | 2.15 | | |

Tabla 3. 9 Valores obtenidos en la muestra de 30 min.

| Anodizado 60 min | | | |
|------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------|
| Medición | Valor [μm] | Medida Calculada | Resultado [μm] |
| 1 | 2.09 | Media | 2.11333333 |
| 2 | 2.03 | | |
| 3 | 2.22 | | |

Tabla 3. 10 Valores obtenidos en la muestra de 60 min.

Se vuelve a observar y comprobar el fenómeno, que no a mayor tiempo de exposición se obtendrá un incremento en el recubrimiento. En este caso fue muy visible, ya que después de realizar el proceso, se observó en el fondo del recipiente quedaron pequeñas partículas suspendidas. Y aunque los valores no son tan diferentes, a pesar de la diferencia de tiempo, la forma que presentan las imágenes obtenidas, sí muestra una diferencia en la forma final de la superficie.

3.2.3 Pintado.

Se tienen dos muestras, las cuales presentan una variación en el tipo de lija utilizada. Estas son con lijas de número 220 y 800, por ende esto generó diferentes grados de adherencia, y por lo tanto se presentó una variación en la forma de material depositado.

No hay que olvidar que este proceso cuenta con tres capas de diferentes recubrimientos como ya se mencionó en el capítulo 2. Por lo que en este proceso se observa lo ya mencionado en las imágenes siguientes.

Por tanto es posible medir dos de los tres recubrimientos y el tercero no es posible ya que al ser el sellador de la pintura, y previamente fue pulido, se ve como una capa traslúcida, la cual sólo se ocupa para darle brillo y sellar los posibles poros que se hayan generado durante la aplicación de la pintura.

De la misma forma que en el caso anterior, y a diferencia del primer caso (proyección térmica), se debe cuidar y cumplir con las condiciones necesarias, para una plena operación del equipo, así mismo la obtención de valores certeros.

Para las muestras de pintura usando una lija 220, se obtienen las siguientes imágenes, Imagen 3. 18 e Imagen 3. 19.

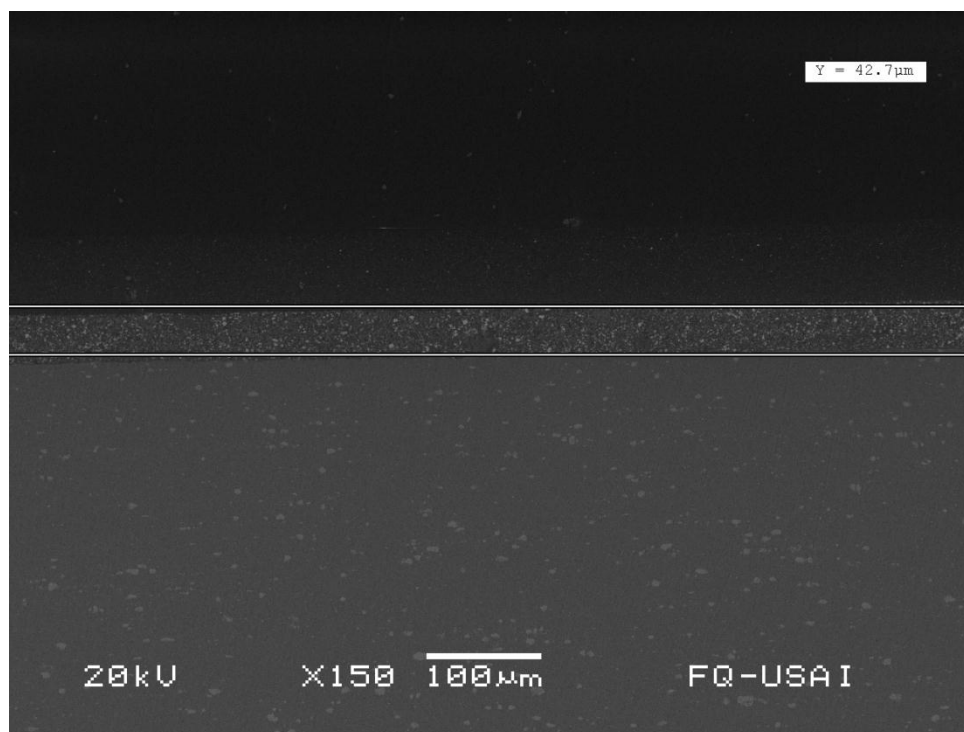


Imagen 3. 18 Placa de Pintura. Usando lija 220, (Tomando la medida de la capa de primer).

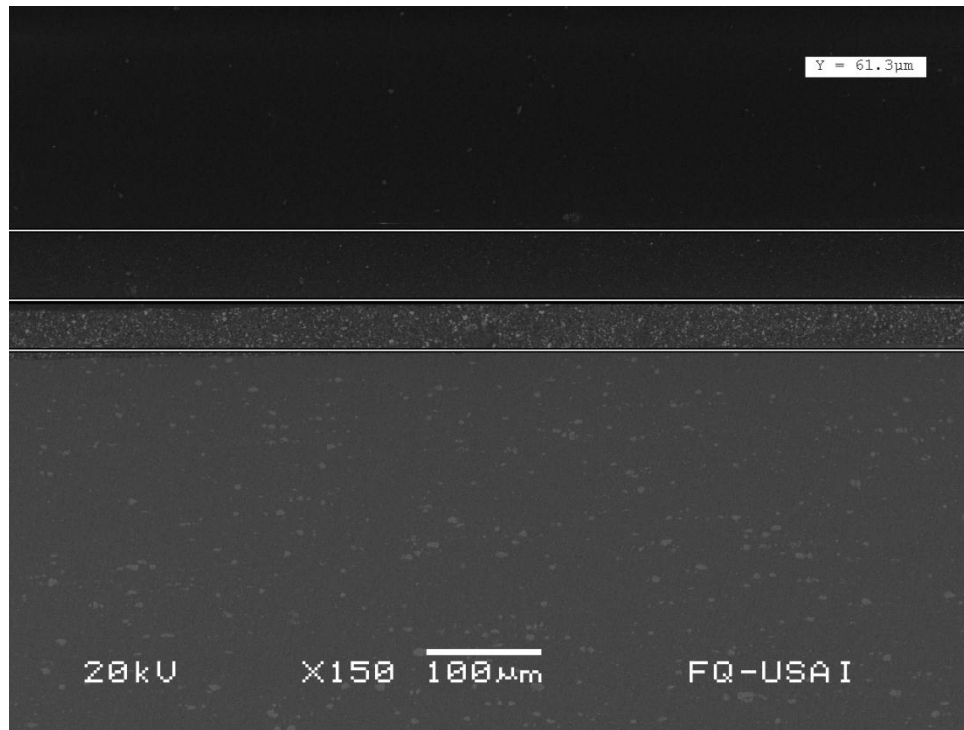


Imagen 3. 19 Placa de Pintura. Usando lija 220, (Tomando la medida de la capa primer más la capa de pintura).

Se puede observar una superficie muy regular lo cual garantiza que la aplicación del proceso fue llevado de una forma correcta, y esto por consecuencia permite que se trace una línea horizontal y se tome la medida sin más problema.

En este caso no es necesario emplear métodos estadísticos, ya que como se observa se obtiene un valor igual sobre toda la superficie. En donde se pueden observar dos capas, la primera que es del primario (*primer*) es de $44.7 \mu\text{m}$ y la segunda, que es la pintura de $18.6 \mu\text{m}$. Dando un valor total de **$61.3 \mu\text{m}$** , en la capa depositada.

Para las muestras de pintura usando una lija 220, se obtienen las siguientes imágenes, Imagen 3. 20 e Imagen 3. 21.

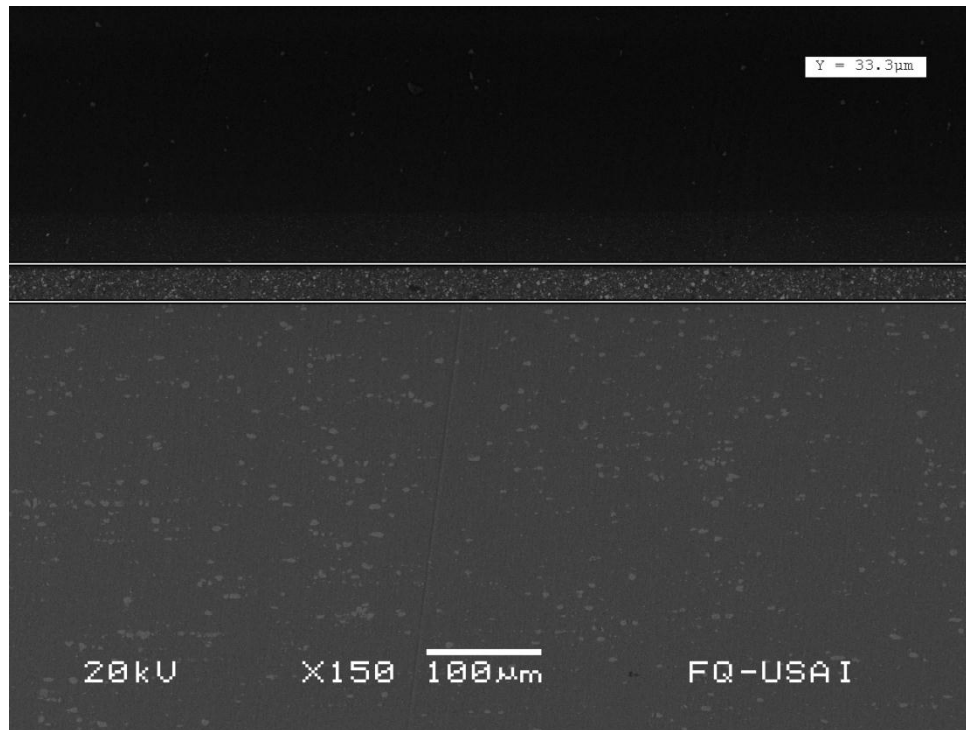


Imagen 3. 20 Placa de Pintura. Usando lija 800, (Tomando la medida de la capa de primer).

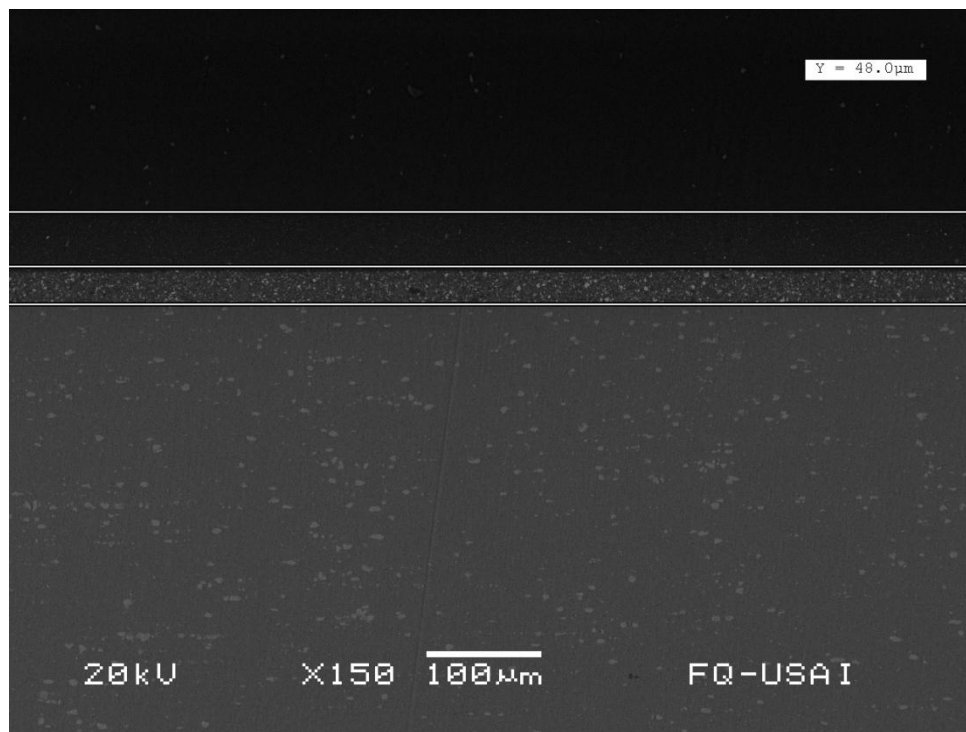


Imagen 3. 21 Placa de Pintura. Usando lija 800, (Tomando la medida de la capa primer más la capa de pintura).

En este caso la dimensión obtenida es menor, que la conseguida con la lija termino 220, pero de igual forma presenta una forma lineal, lo cual genera que la medición se dé trazando una línea horizontal.

De igual forma se observan los dos de tres recubrimientos, por lo que no es necesario emplear métodos estadísticos, ya que como se observa se obtiene un valor igual sobre toda la superficie. En donde, la primera capa, que es el primer es de 33.3 μm y la segunda, que es la pintura de 14.7 μm . Dando un valor total de 48.0 μm en la capa depositada.

La razón por la que existe en diferencia considerable, entre las dos capas obtenidas, una con lija 220 y otra 800, se debe a que al ser más pequeños los granos de la lija 800, la huella o surcos que dejan al debastar la placa, son de menores dimensiones. Por lo que, al estar proyectando la capa de primer y pintura, tiene una superficie de anclaje menor, por lo consiguiente se adhiere menos material, dando como resultado capas más delgadas.

3.2.4 Capa de Conversión de Cromatos.

Por cuestiones de tiempo y de saturación del equipo, no fue posible obtener las imágenes para esta técnica.

3.2.5 Análisis General.

Se ha demostrado que con la técnica de Pintado el mejor grado de protección lo proporciona la lija 220.

Para la Capa de Conversión de Cromatos, la lija 800 fue la de mayor protección. Este resultado puede deberse a que los surcos o el desgaste que se genera al realizar el proceso de lijado, resulta más fino y homogéneo con ese término de lija, generando una deposición más homogénea libre de defectos.

Respecto a las otras dos técnicas se puede enfatizar que en el caso de Proyección Térmica, el uso del proceso de granallado generó la mejor adherencia, mientras que en la técnica de Anodizado, no fue necesario preparar superficialmente la muestra antes de realizar el proceso de óxido-reducción.

En la siguiente, Imagen 3. 22. Se muestran los mejores resultados del análisis de EIS para cada una de las cuatro técnicas. Estos resultados ya fueron previamente mostrados por separado.

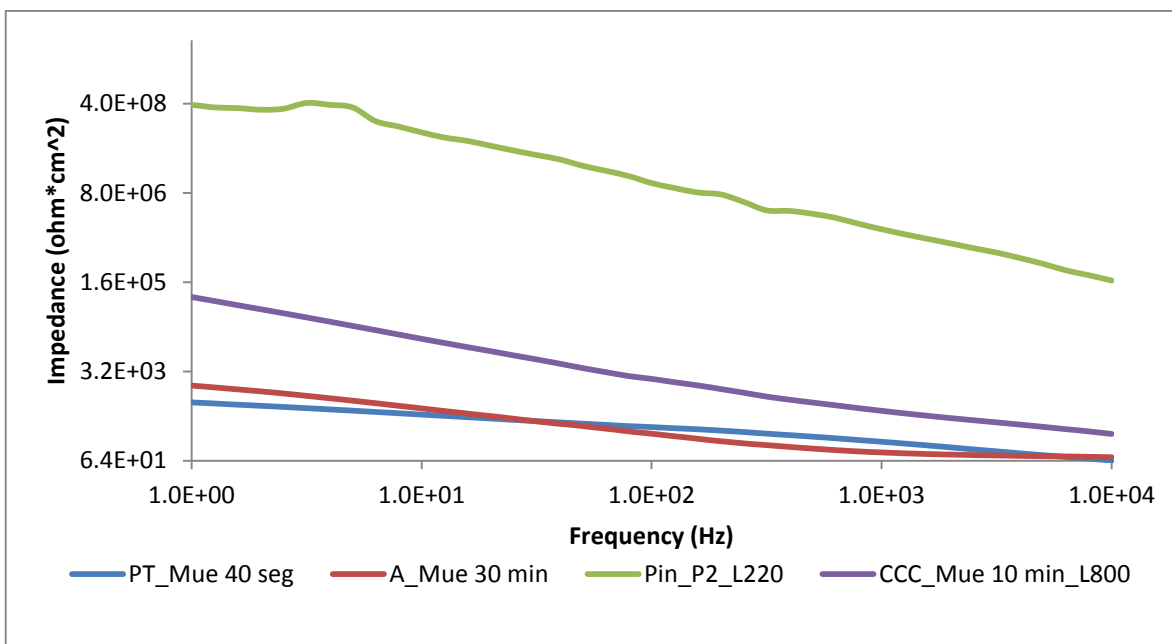


Imagen 3. 22 Diagrama Impedance, entre mejores muestras por cada técnica.

A partir de estos resultados se ve claramente que la técnica de pintado resultó ser la que proporcionó los valores más altos de impedancia.

| Técnica | Muestra | Inicio | | Alta Frecuencia | | Baja Frecuencia | | Final | |
|--------------------------------|-----------------|---------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² | Frecuencia HZ | Impedancia ohm*cm ² |
| Proyección Térmica | 40 seg | 1.0E+04 | 6.4E+01 | 1.0E+02 | 2.8E+02 | 1.0E+00 | 8.2E+02 | 5.0E-01 | 9.4E+02 |
| Anodizado | 30 min | 1.0E+04 | 7.4E+01 | 1.0E+02 | 2.1E+02 | 1.0E+00 | 1.7E+03 | 5.6E-01 | 1.9E+03 |
| Pintado | P2 Lija 220 | 1.0E+04 | 1.7E+05 | 1.0E+02 | 1.2E+07 | 1.0E+00 | 3.8E+08 | 7.9E-01 | 3.9E+08 |
| Capa de Conversión de Cromatos | 10 min Lija 800 | 1.0E+04 | 2.1E+02 | 1.0E+02 | 2.3E+03 | 1.0E+00 | 8.3E+04 | 5.0E-01 | 1.3E+05 |

Tabla 3. 11 Resultados obtenidos para la mejor muestra de cada técnica.

Se observa claramente en la, Tabla 3. 11. que los mejores resultados, son para el Pintado, pero esto se debe, a que la técnica, presenta tres capas de protección, y en las demás solo se presenta una capa. Por lo que no se debe olvidar este punto, lo cual, de ser omitido puede general un análisis erróneo.

Los valores finales obtenidos en los diferentes recubrimientos elegidos anteriormente se muestran en, Tabla 3. 12. Usando el valor numérico de su media para de esta forma realizar su comparación.

| Tabla de Resultados | | | |
|--------------------------------|--------------------|--------|--------------------------------|
| Técnica | Muestra | Medida | Espesor promedio μm |
| Proyección Térmica | 40 seg | Media | 43.12 |
| Anodizado | 30 min | Media | 2.33 |
| Pintado | P2 Lija 220 | Media | 61.3 |
| Capa de Conversión de Cromatos | 10 min Lija 800 | Media | No Aplica |

Tabla 3. 12 Valores obtenidos en la mejor muestra, para cada una de las técnicas.

Con base en lo anterior, se puede concluir que la mejor técnica es: **Capa de Conversión de Cromatos, con un tiempo de exposición de 10 min Lija 800**, que representa la condición más parecida con las demás técnicas exceptuando la de Pintado.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

a) Proyección Térmica.

Se puede concluir, que para este recubrimiento, es necesario tener mucha práctica, no sólo con la manipulación del equipo y todas sus variables que intervienen en el proceso, sino también en la aplicación del mismo recubrimiento lo cual generó que se tuvieron que realizar muchas pruebas, antes de obtener la mejor muestra.

Además que al implementar el proceso de granallado, la muestra presentó una deformación sobre la superficie.

De las dos muestras obtenidas, se ve claramente, que la técnica no genera una capa de recubrimiento, homogénea y de buena calidad, por lo que se comprueba que no a mayor tiempo de depósito de material, esto genera un mejor recubrimiento.

Otro punto importante a cuidar en la superficie recubierta es la irregularidad obtenida, la cual presenta valles y crestas en la misma, por lo que resultaría necesaria la aplicación de un tratamiento final, para que de esta manera, el recubrimiento cumpla con su función de protección al material.

En el análisis EIS, se observa que de las dos muestras, la que obtiene un mejor desempeño en las propiedades de protección, es la muestra que tuvo un tiempo de exposición de **40 seg**, por lo que se concluye que es la mejor muestra obtenida, en esta técnica.

b) Anodizado.

Para esta técnica, se concluye que es un proceso muy fácil de realizar y no solo esto resulta en una técnica muy económica, por eso es una técnica muy usada en el mercado. Además de que no presenta una gran dificultad en su desarrollo, en sí lo más complicado para la misma, resulta la mezcla de las sustancias químicas, con las cuales no sólo se genera una capa de protección, sino también un cambio en el color de la capa del recubrimiento al cambiar el ácido, con el que se produce la reacción de óxido-reducción, y de esa forma se puede cambiar el color del recubrimiento. Por eso es muy usual el uso de esta técnica.

En el análisis EIS, se observa que de las dos muestras, la que obtiene un mejor desempeño en las propiedades de protección, es la muestra que tuvo un tiempo de exposición de **30 min**, por lo que se concluye que es la mejor muestra obtenida, en esta técnica.

c) Pintado.

En esta técnica, se puede concluir, que tanto el acabado como la aplicación del recubrimiento se llevó de una forma adecuada. Esto se pudo comprobar al analizar los resultados obtenidos.

De las dos muestras obtenidas, la que presenta una capa más gruesa, resulta ser en la que se usó una **lija 220, dando 13.3 μm** , más gruesa, que en la que se utilizó una lija 800.

Con lo anterior se puede tomar una mejor decisión, en la selección de algún tipo de lija para un recubrimiento con pintura, lo cual dependerá de las condiciones requeridas, ya que, una capa más gruesa representa una cantidad mayor de material depositado, y no solo eso, un mayor costo en insumos.

Por lo anterior, se puede concluir que para esta técnica, la mejor muestra es la **placa 2, con un término de lija 220.**

d) Capa de Conversión de Cromatos (CCC).

A diferencia de las otras técnicas mencionadas, esta técnica resulta la más fácil de manipular y de realizar. El verdadero problema que presenta la técnica es la adquisición de los insumos junto con las medidas de seguridad con que se debe realizar el proceso, ya que como ya se ha mencionado, la ficha técnica del producto posee la leyenda de alta toxicidad.

De la gama de muestras realizadas, las que entrega los mejores resultados es: la de **10 min**, en cada una de sus modalidades, tanto en el uso de una lija 220, así como en la de número 800. Con lo anterior se comprueba que los datos ofrecidos por el fabricante (HENKEL) coinciden con los resultados obtenidos en este presente trabajo.

La mejor muestra es la que tuvo un tiempo de exposición de **10 min**, con un término de lija **800.**

e) Conclusión general

Después de lo descrito anteriormente se puede concluir finalmente que las dos mejores técnicas de protección son: **Capa de Conversión de Cromato y Pintado**. Se demuestra que la primera técnica ofrece mejores propiedades de protección respecto al Anodizado que ha sido la técnica por excelencia de protección del aluminio. En cambio, la segunda técnica ofrece una excelente protección debido al sistema multicapa que se depositó.

Por otro lado la peor técnica resultó ser la de Proyección térmica.

APÉNDICE 1

APÉNDICE 1.

En esta sección, se muestra el seguimiento día a día, que se le realizó a cada muestra en diferentes intervalos de tiempo. De igual forma se analiza la muestra sin ser mezcladas, con fines comparativos, como en el CAPÍTULO 3. Por lo cual se tiene un gran número de imágenes en esta sección. Se pueden identificar claramente con los subtítulos que cada imagen posee, donde se verá reflejado el comportamiento individual de cada una de las muestras analizadas.

PROYECCIÓN TÉRMICA.

- ❖ **Protección Térmica. Muestra que tiene un tiempo de depósito de material de 30 seg.** Imagen Apéndice 1 e Imagen Apéndice 2.

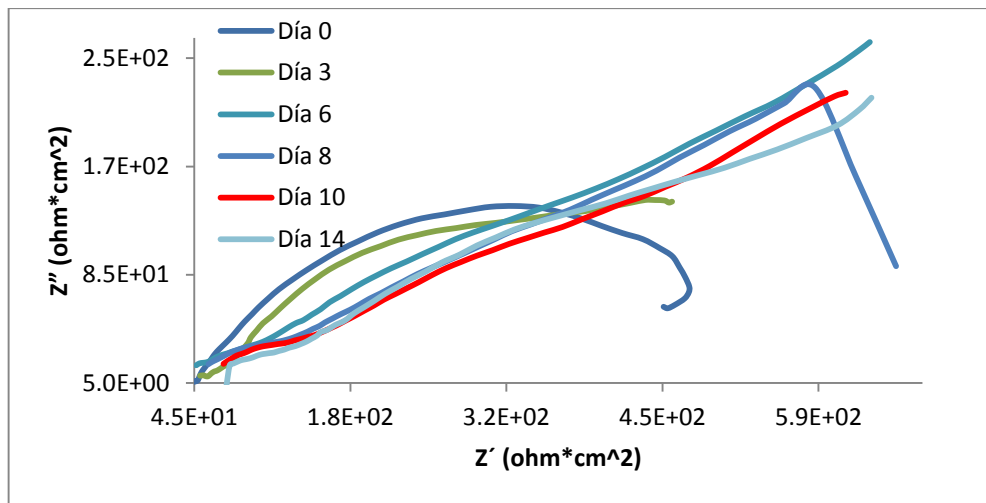


Imagen Apéndice 1 Diagrama Nyquist, muestra de Proyección Térmica, con un tiempo de exposición de 30 seg.

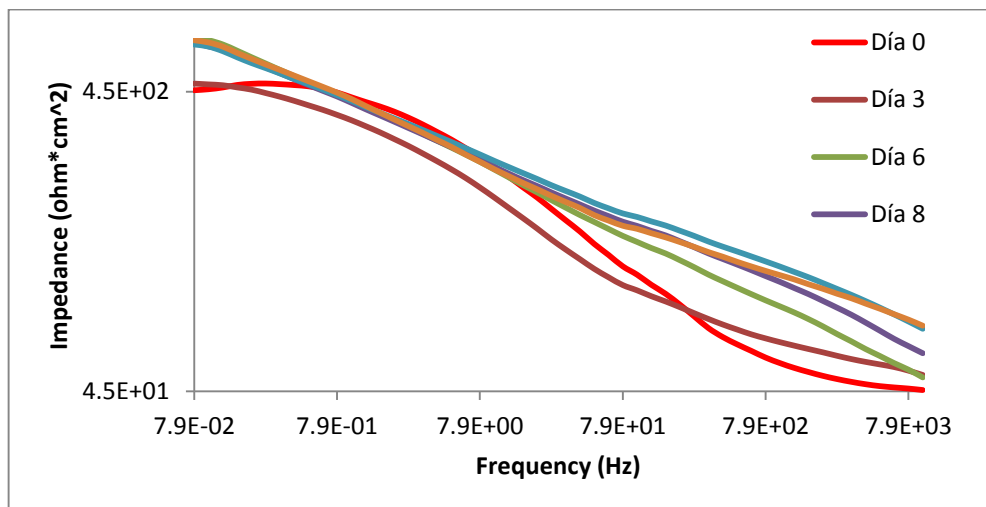


Imagen Apéndice 2 Diagrama Impedance, muestra de Proyección Térmica, con un tiempo de exposición de 30 seg.

❖ **Protección Térmica. Muestra que tiene un tiempo de depósito de material de 40 seg.** Imagen Apéndice 3 e Imagen Apéndice 4.

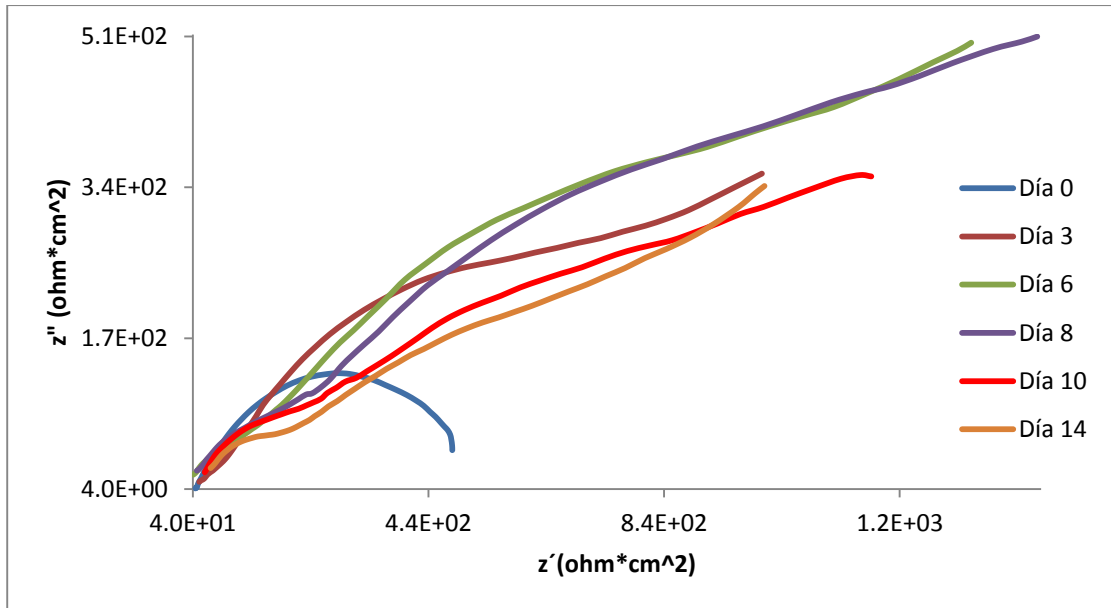


Imagen Apéndice 3 Diagrama Nyquist, muestra de Proyección Térmica, con un tiempo de exposición de 40 seg.

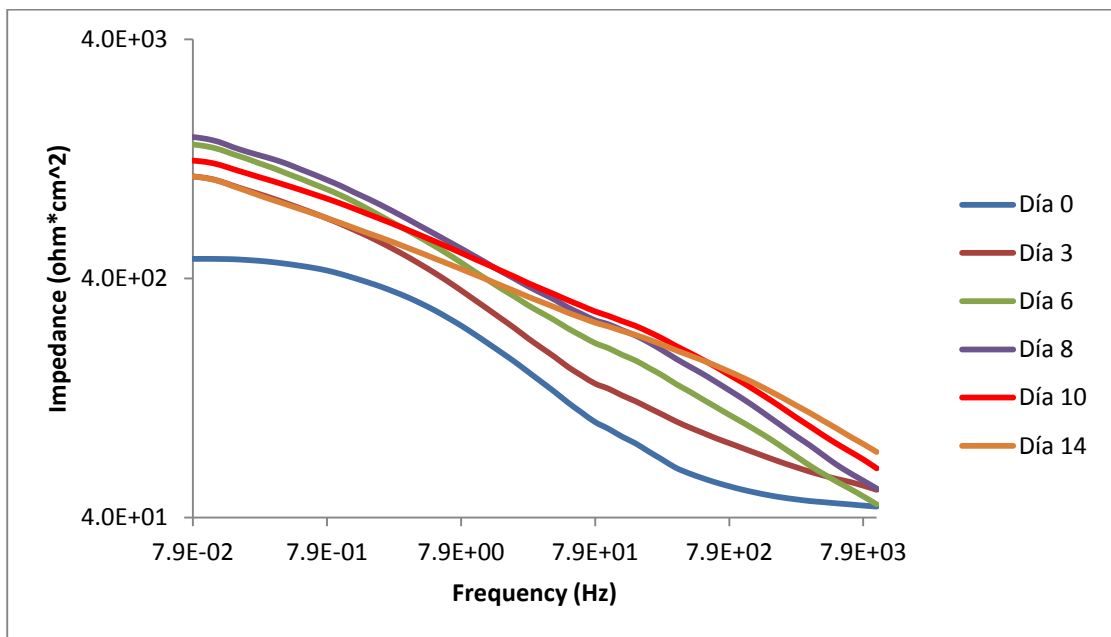


Imagen Apéndice 4 Diagrama Impedance, muestra de Proyección Térmica, con un tiempo de exposición de 40 seg.

ANODIZADO.

- ❖ **Anodizado. Muestra que tiene un tiempo de exposición en la sustancia química H_2SO_4 , durante 30 min.** Imagen Apéndice 5 e Imagen Apéndice 6.

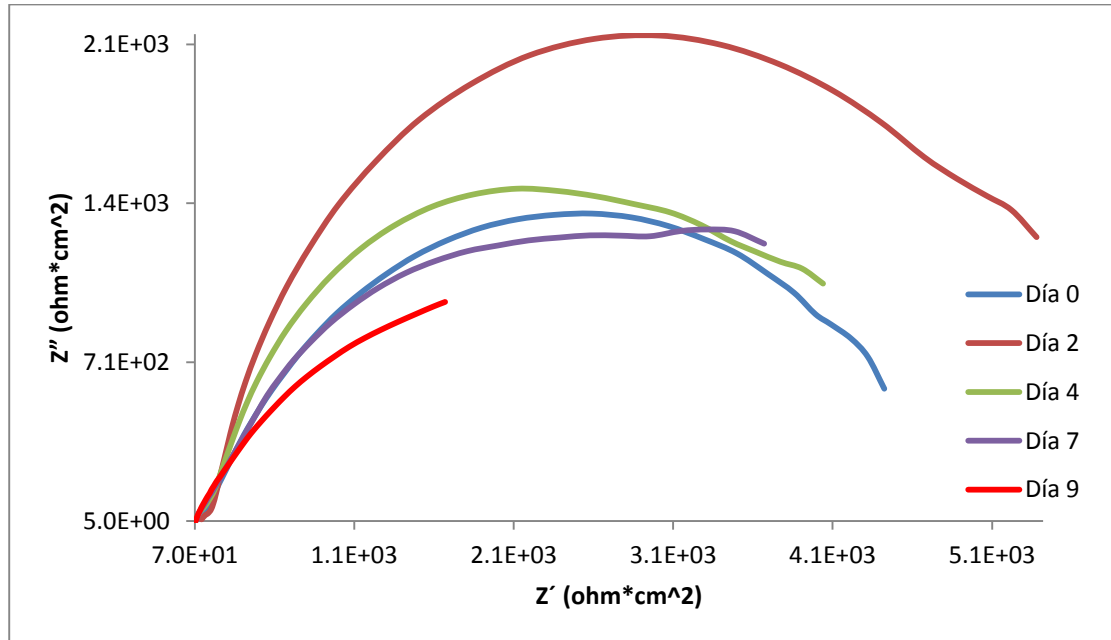


Imagen Apéndice 5 Diagrama Nyquist, muestra de Anodizado, con un tiempo de exposición, en el ácido (H_2SO_4) de 30 min.

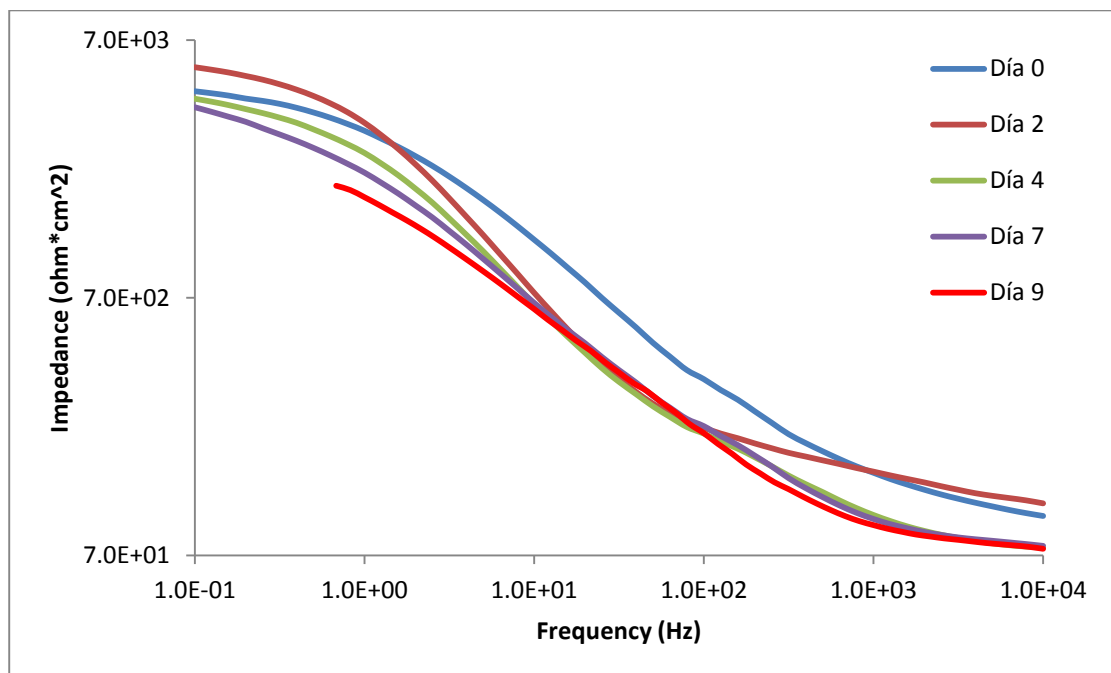


Imagen Apéndice 6 Diagrama Impedance, muestra de Anodizado, con un tiempo de exposición, en el ácido (H_2SO_4) de 30 min.

❖ **Anodizado. Muestra que tiene un tiempo de exposición en la sustancia química H_2SO_4 , durante 60 min.** Imagen Apéndice 7 e Imagen Apéndice 8.

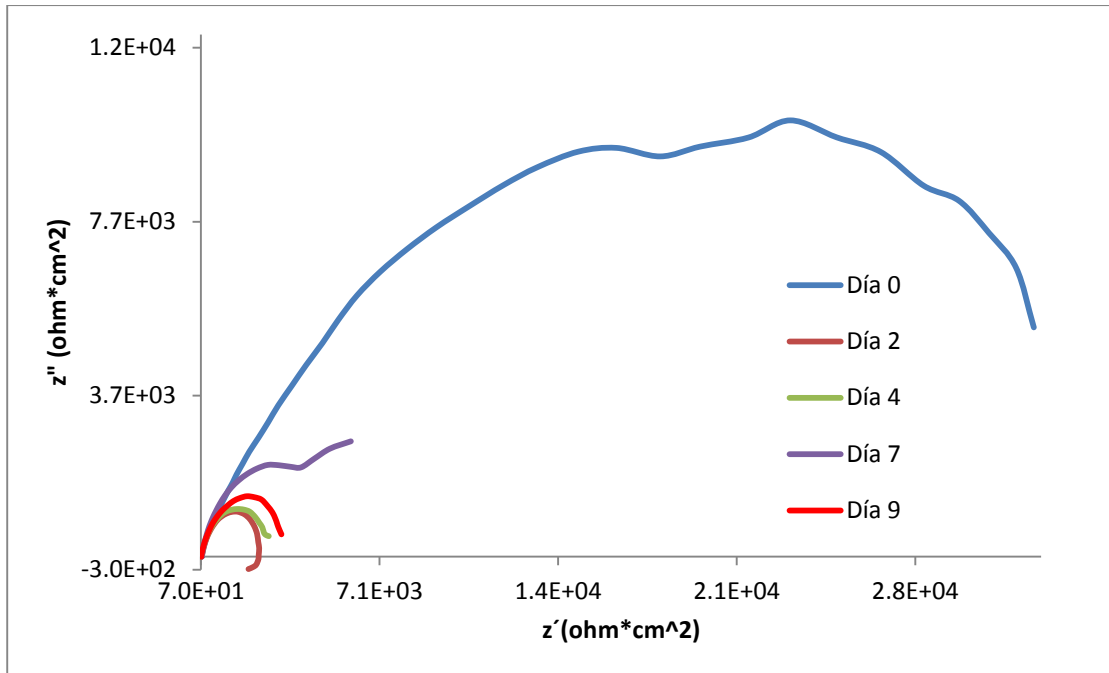


Imagen Apéndice 7 Diagrama Nyquist, muestra de Anodizado, con un tiempo de exposición, en el ácido (H_2SO_4) de 60 min.

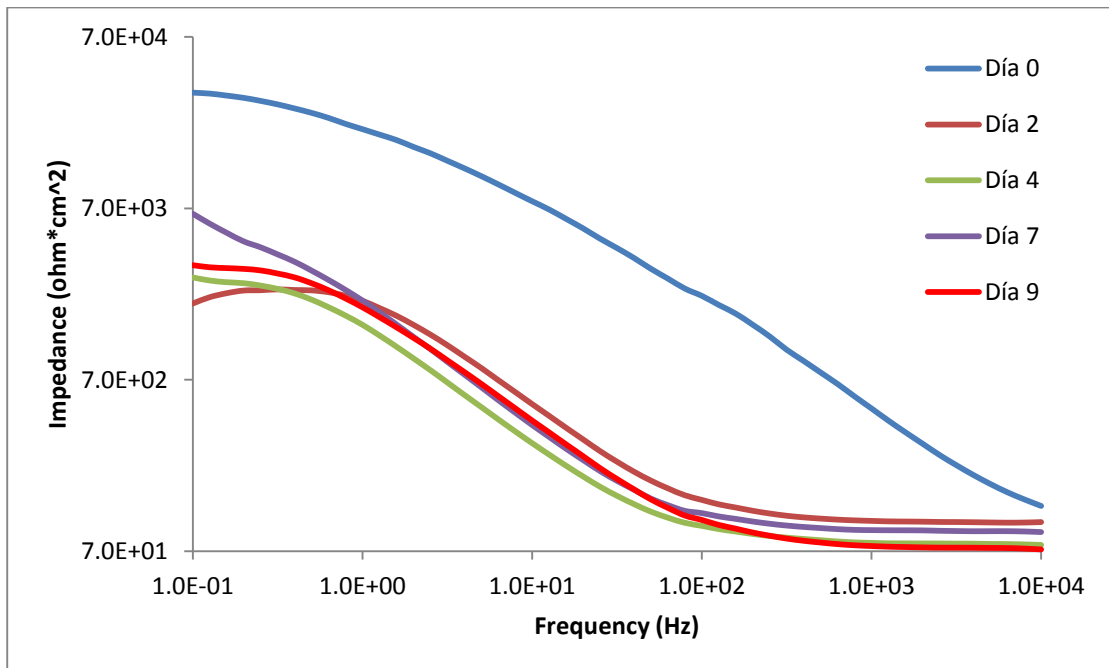


Imagen Apéndice 8 Diagrama Impedance, muestra de Anodizado, con un tiempo de exposición, en el ácido (H_2SO_4) de 60 min.

PINTADO.

- ❖ **Pintado. Placa 1, usando una lija #220.** Imagen Apéndice 9 e Imagen Apéndice 10.

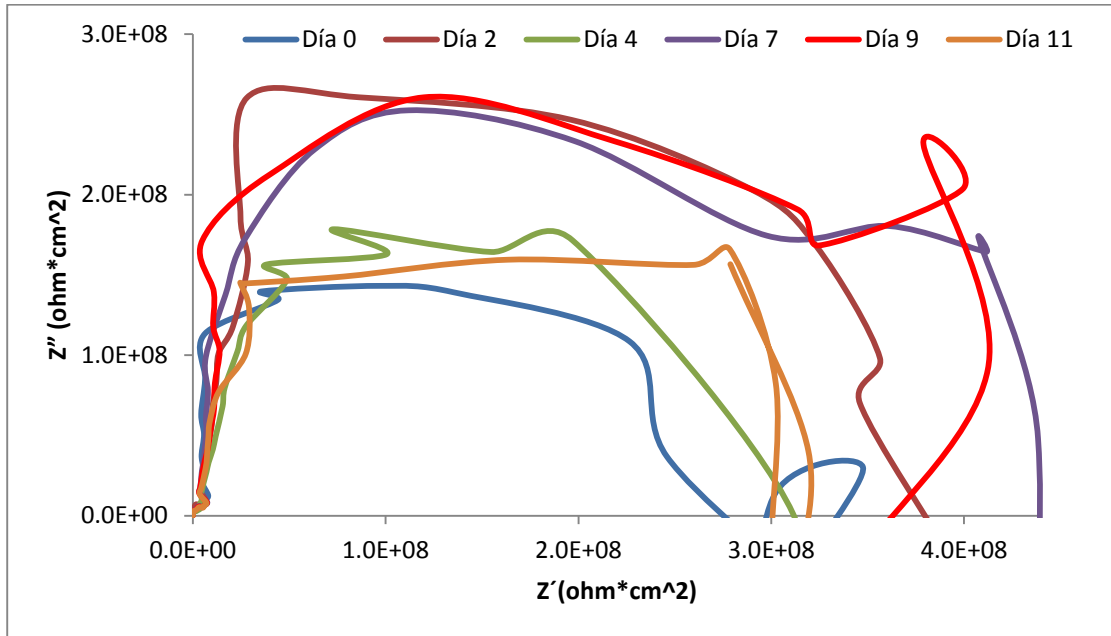


Imagen Apéndice 9 Diagrama Nyquist, muestra 1 de Pintado, usando lija 220.

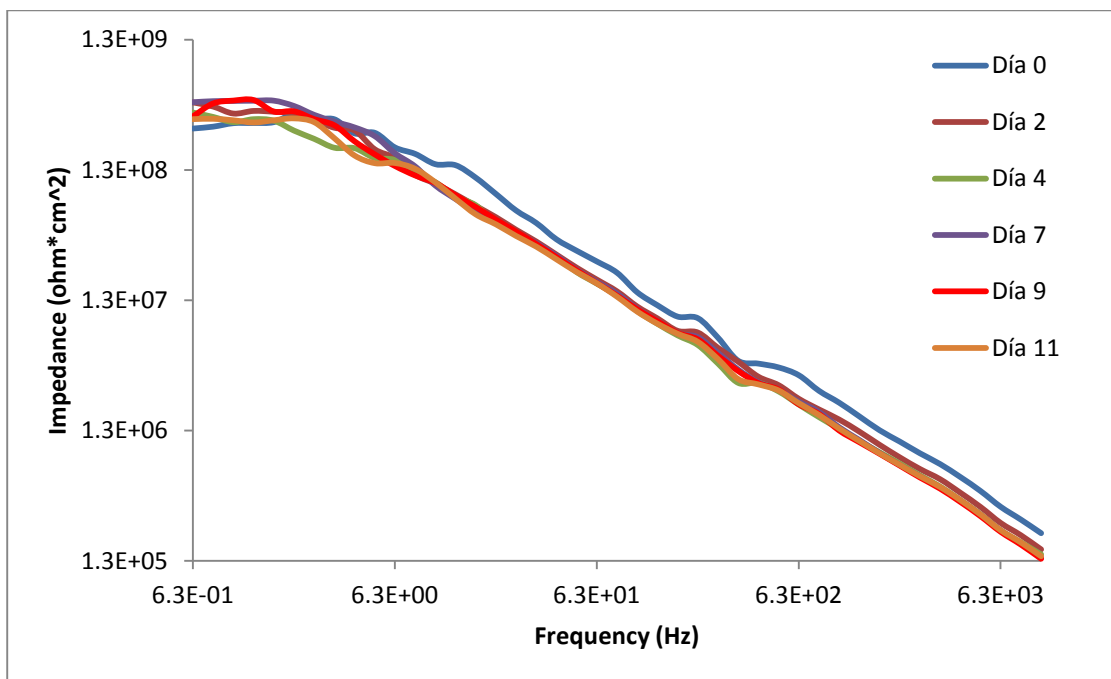


Imagen Apéndice 10 Diagrama Impedance, muestra 1 de Pintado, usando lija 220.

❖ **Pintado. Placa 2, usando una lija #220.** Imagen Apéndice 11 e Imagen Apéndice 12.

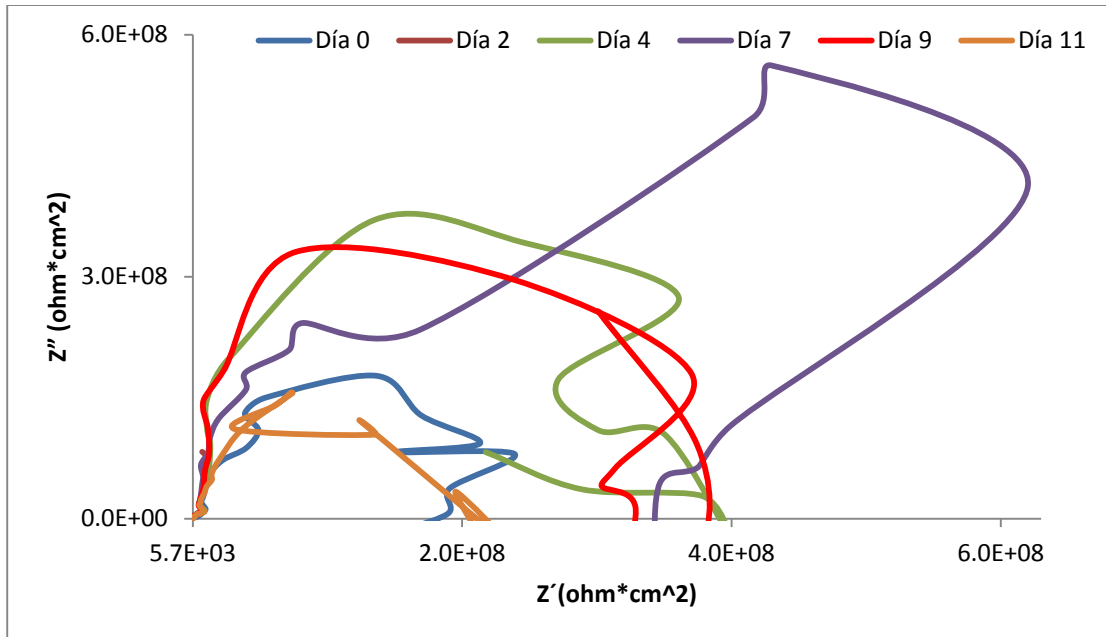


Imagen Apéndice 11 Diagrama Nyquist, muestra 2 de Pintado, usando lija 220.

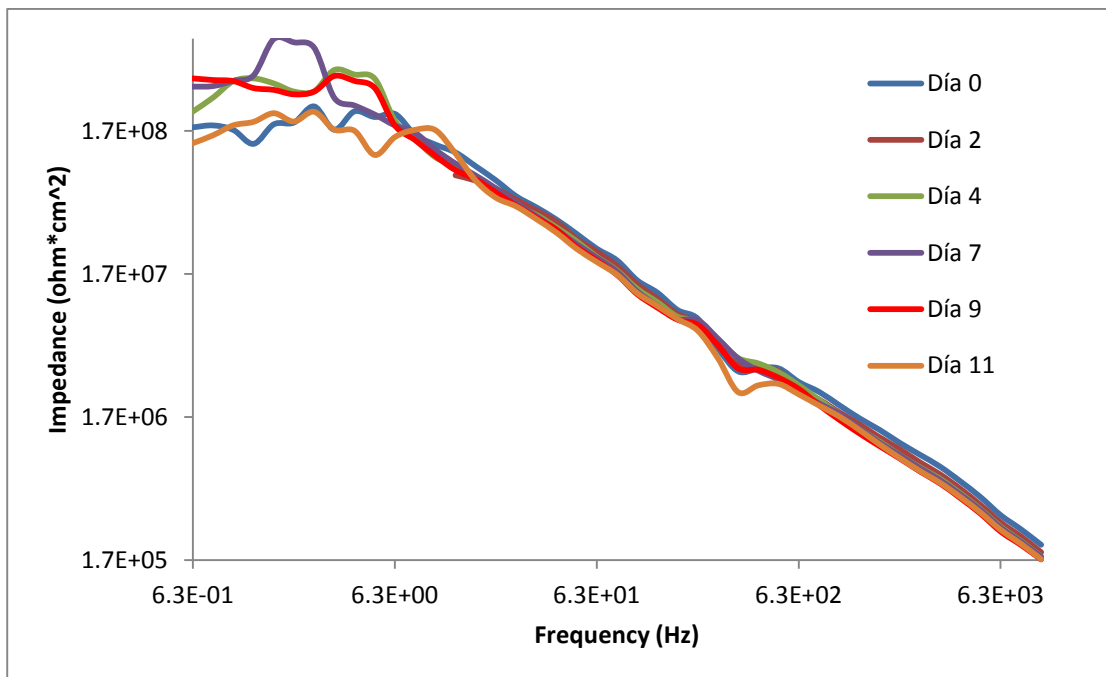


Imagen Apéndice 12 Diagrama Impedance, muestra 2 de Pintado, usando lija 220.

❖ **Pintado. Placa 1, usando una lija #800.** Imagen Apéndice 13 e Imagen Apéndice 14.

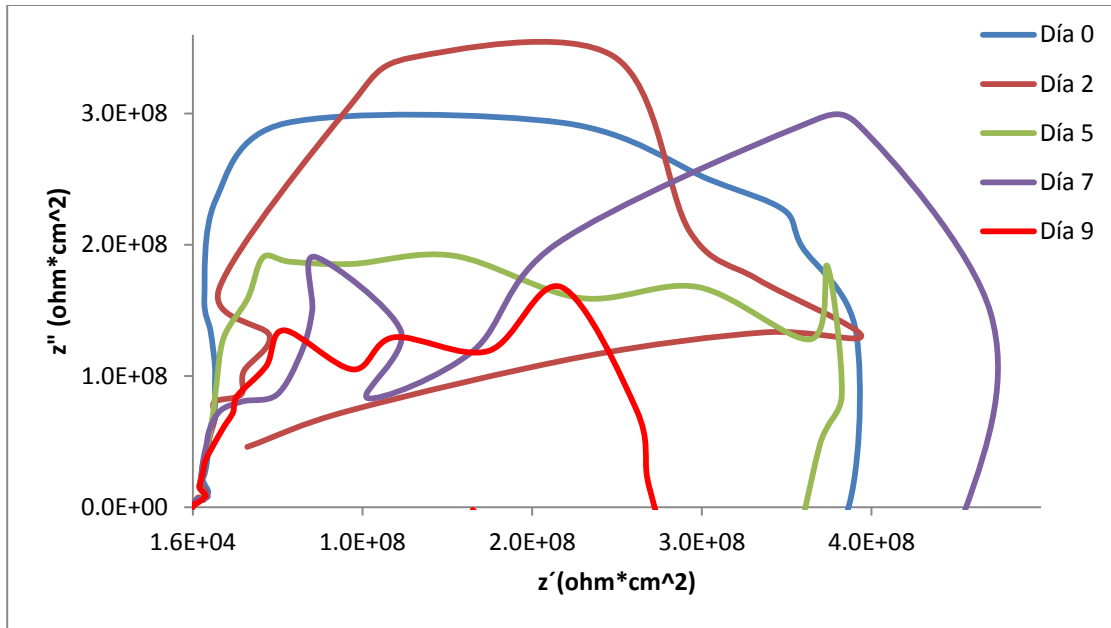


Imagen Apéndice 13 Diagrama Nyquist, muestra 1 de Pintado, usando lija 800.

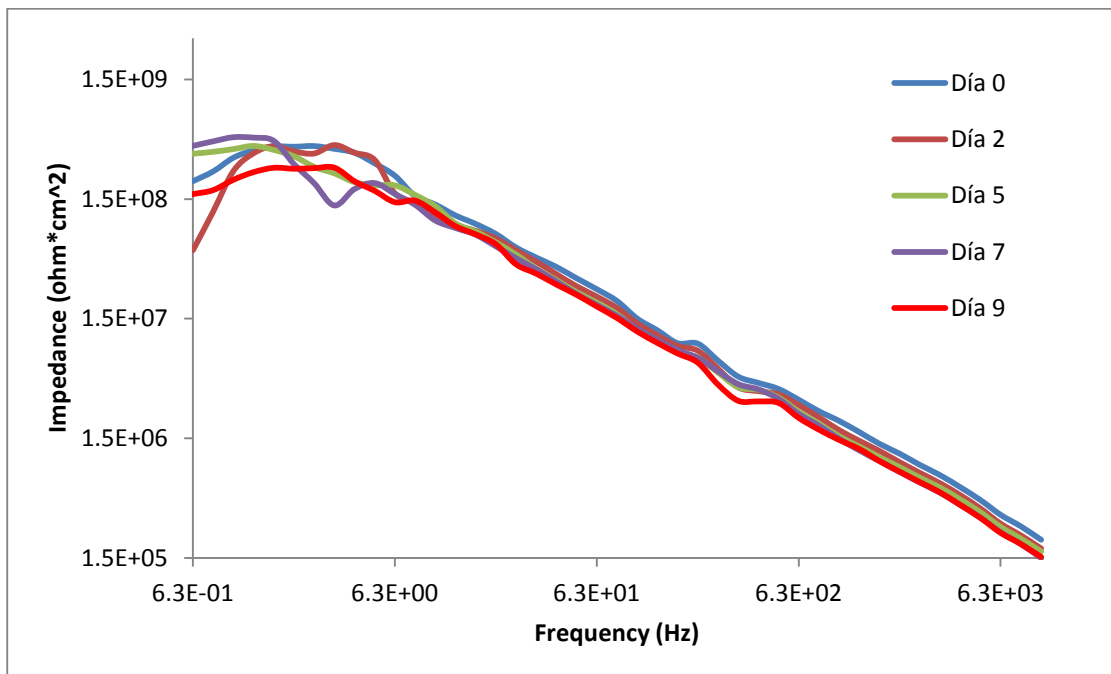


Imagen Apéndice 14 Diagrama Impedance, muestra 1 de Pintado, usando lija 800.

❖ **Pintado. Placa 2, usando una lija #800.** Imagen Apéndice 15 e Imagen Apéndice 16.

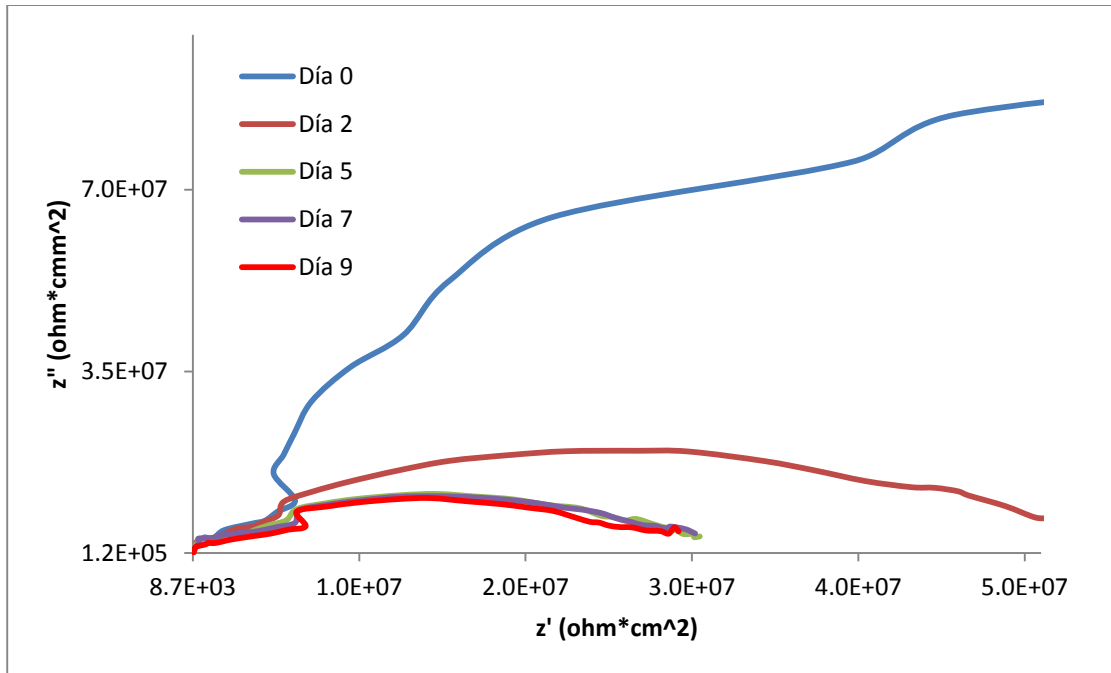


Imagen Apéndice 15 Diagrama Nyquist, muestra 2 de Pintado, usando lija 800.

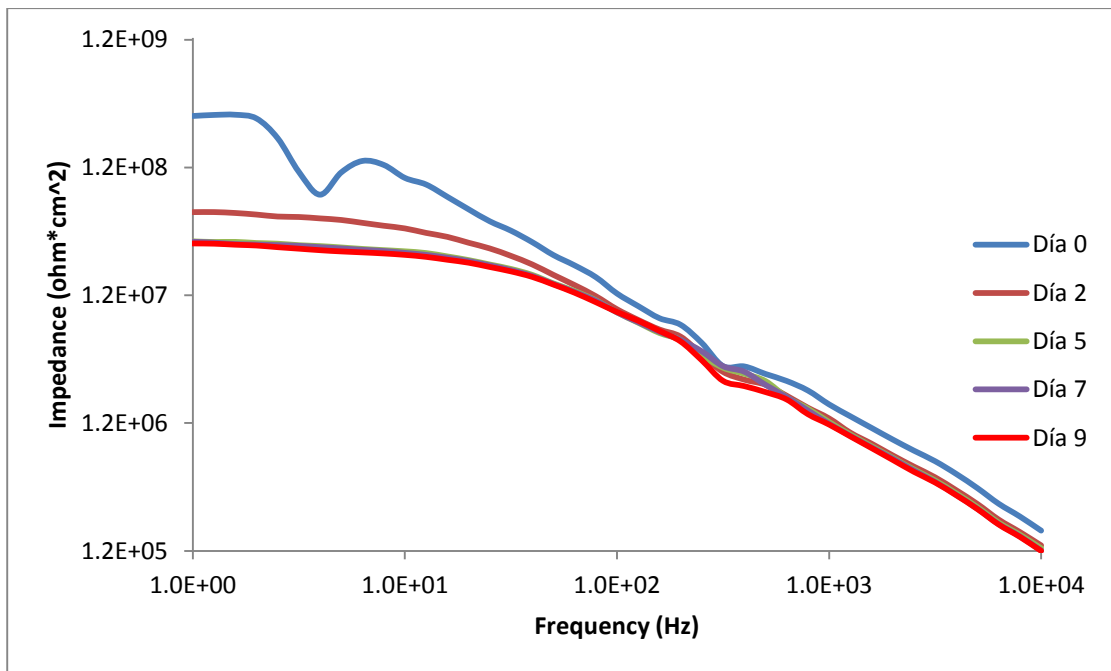


Imagen Apéndice 16 Diagrama Impedance, muestra 2 de Pintado, usando lija 800.

CAPA DE CONVERSIÓN DE CROMATOS.

- ❖ **Capa de Conversión de Cromato.** Muestra que tiene un tiempo de exposición de 2 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 220. Imagen Apéndice 17 e Imagen Apéndice 18.

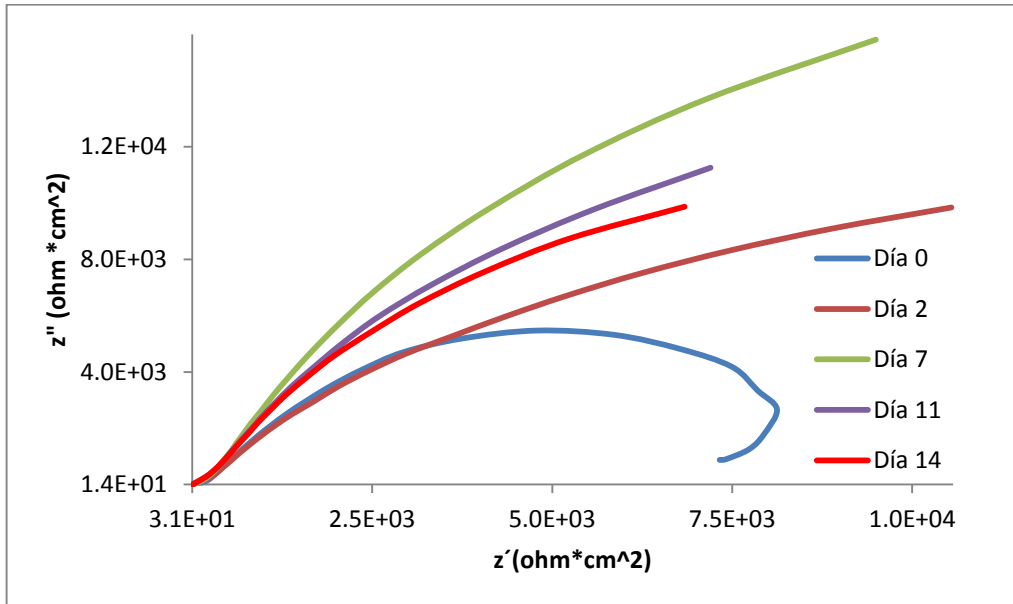


Imagen Apéndice 17 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 2 min, usando lija 220.

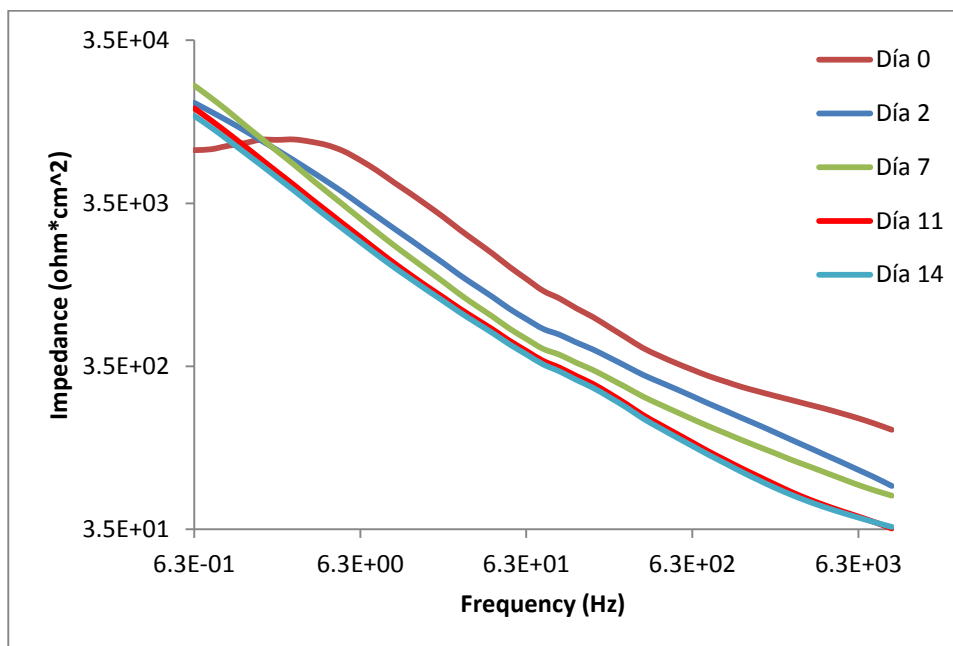


Imagen Apéndice 18 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 2 min, usando lija 220.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 5 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 220. Imagen Apéndice 19 e Imagen Apéndice 20.**

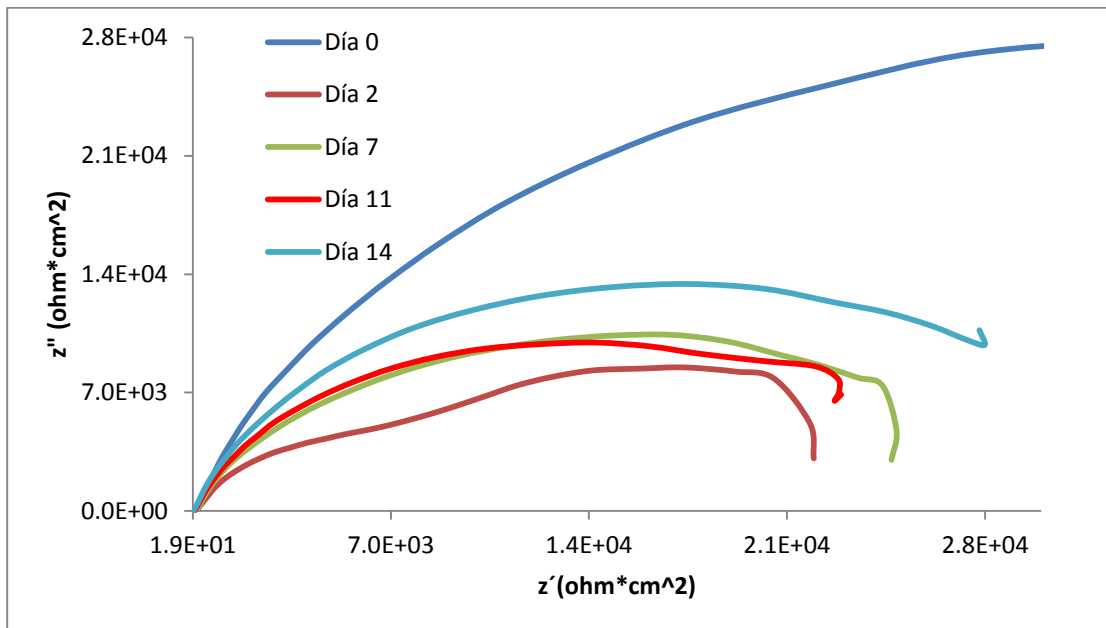


Imagen Apéndice 19 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 5 min, usando lija 220.

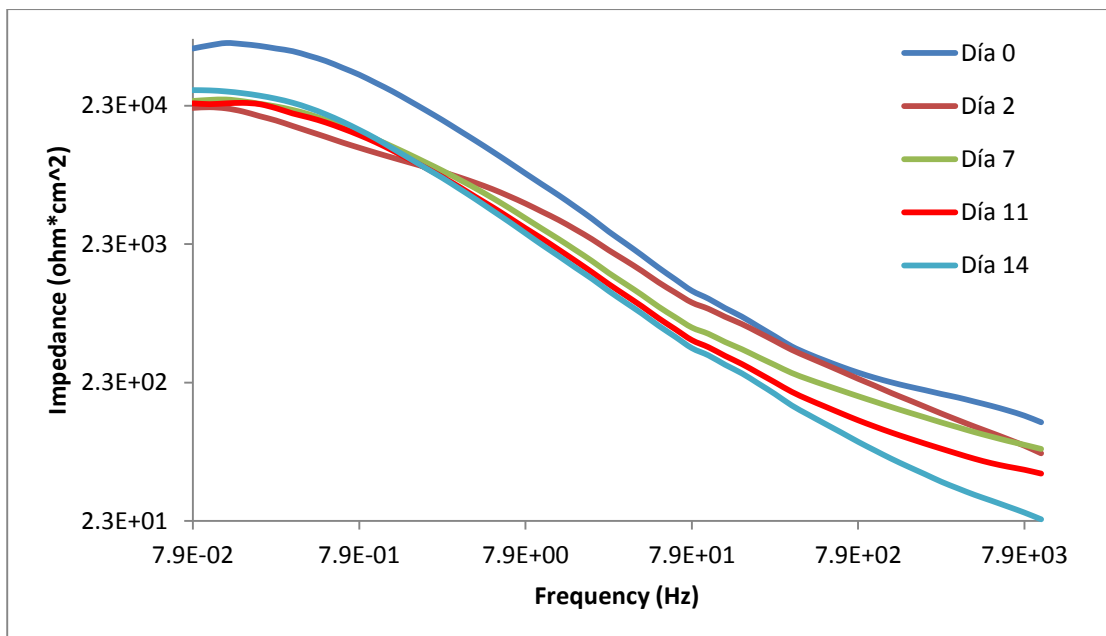


Imagen Apéndice 20 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 5 min, usando lija 220.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 10 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 220.** Imagen Apéndice 21 e Imagen Apéndice 22.

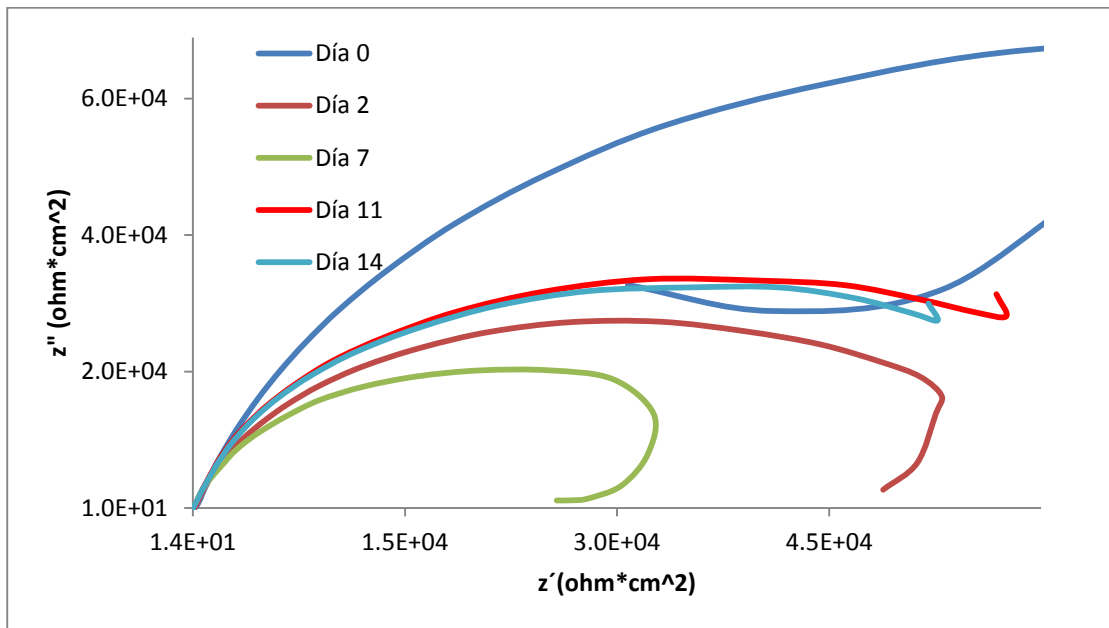


Imagen Apéndice 21 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 10 min, usando lija 220.

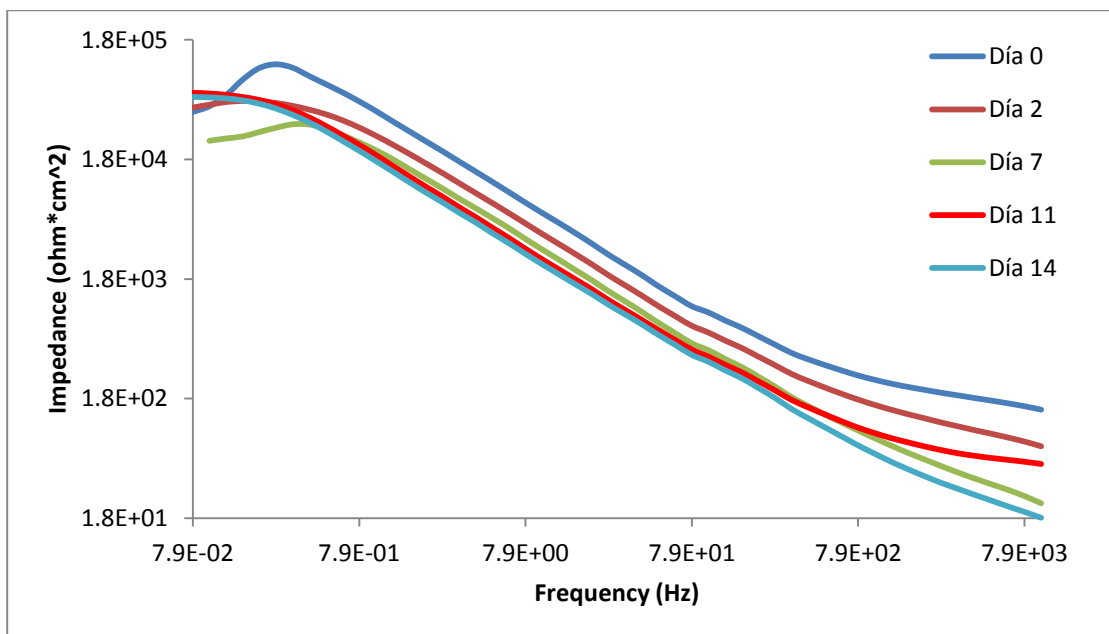


Imagen Apéndice 22 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 10 min, usando lija 220.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 15 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 220.** Imagen Apéndice 23 e Imagen Apéndice 24.

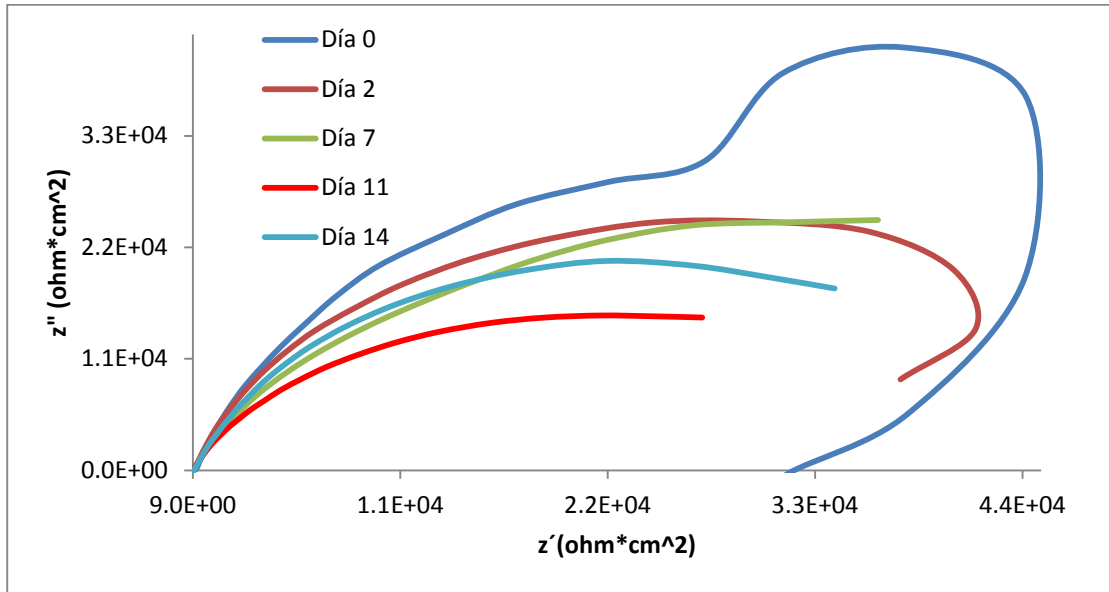


Imagen Apéndice 23 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 15 min, usando lija 220.

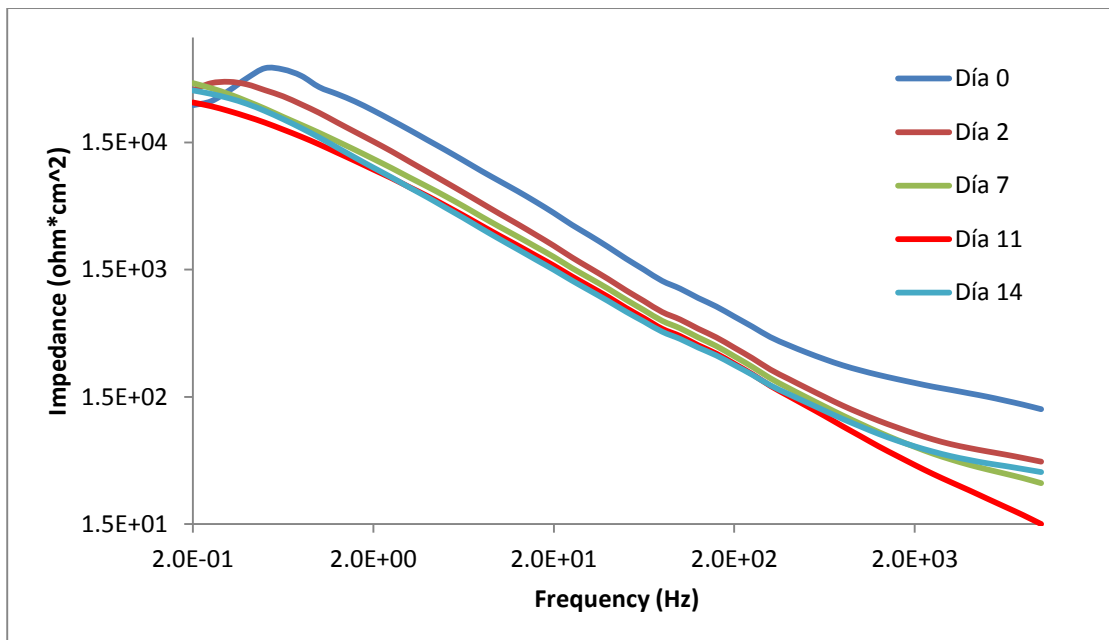


Imagen Apéndice 24 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 15 min, usando lija 220.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 20 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 220.** Imagen Apéndice 25 e Imagen Apéndice 26.

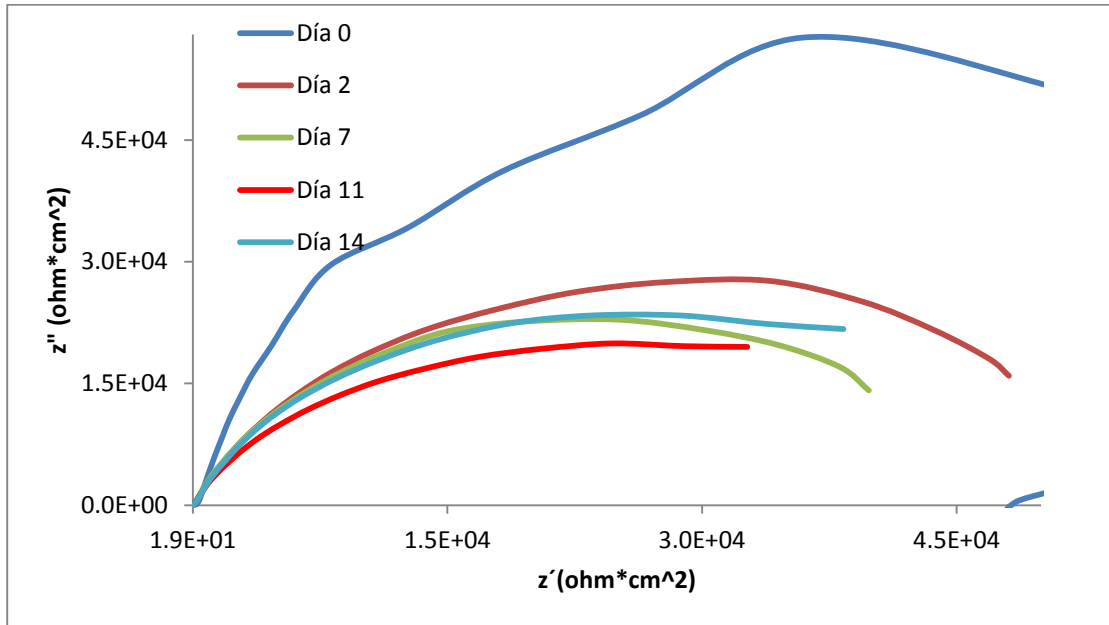


Imagen Apéndice 25 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 20 min, usando lija 220.

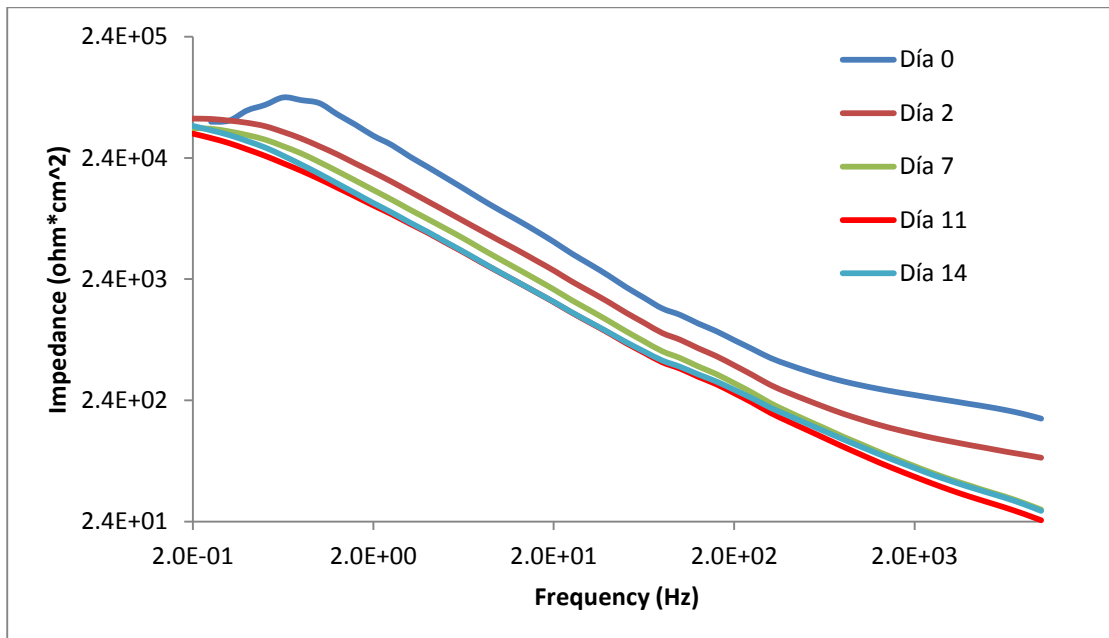


Imagen Apéndice 26 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 20 min, usando lija 220.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 2 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 800.** Imagen Apéndice 27 e Imagen Apéndice 28.

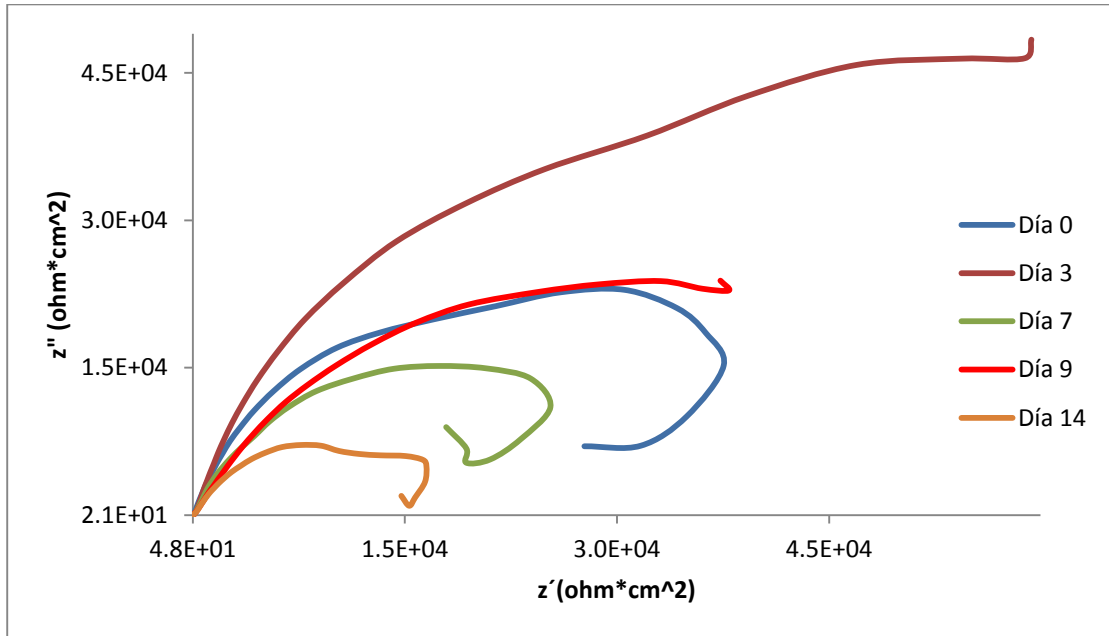


Imagen Apéndice 27 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 2 min, usando lija 800.

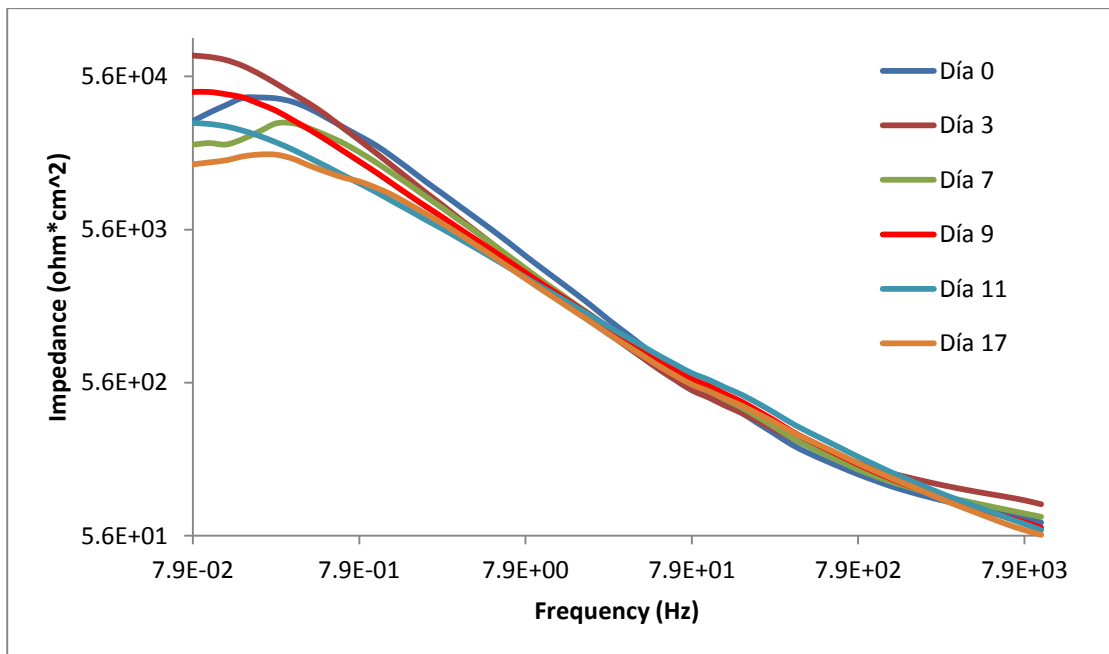


Imagen Apéndice 28 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 5 min, usando lija 800.

- ❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 5 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 800. Imagen Apéndice 29 e Imagen Apéndice 30.**

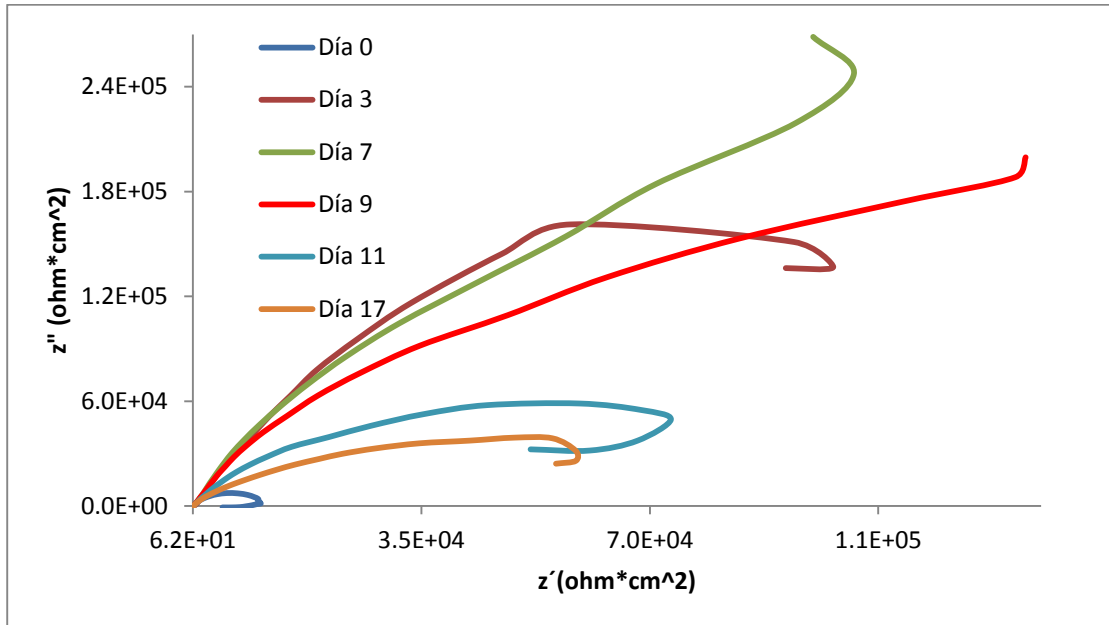


Imagen Apéndice 29 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 5 min, usando lija 800.

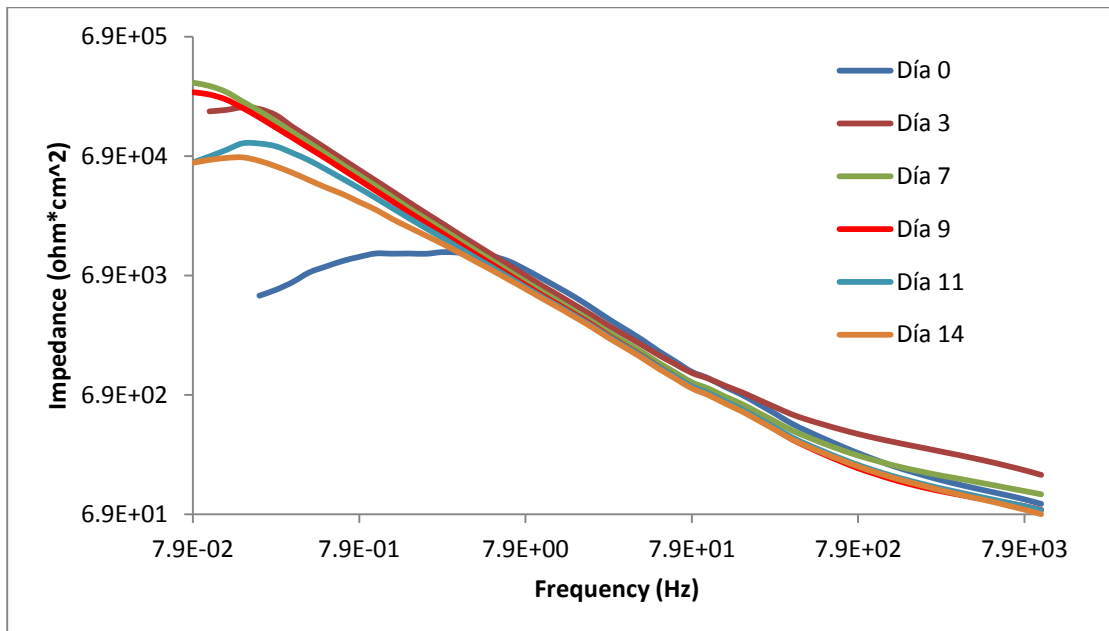


Imagen Apéndice 30 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 10 min, usando lija 800.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 10 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 800.** Imagen Apéndice 31 e Imagen Apéndice 32.

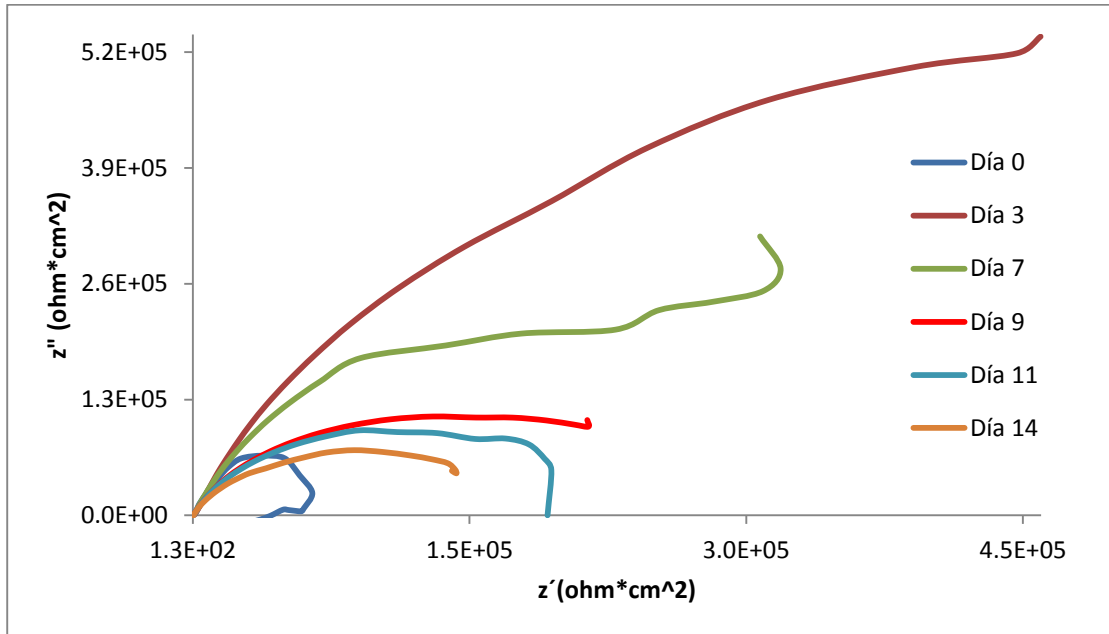


Imagen Apéndice 31 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 10 min, usando lija 800.

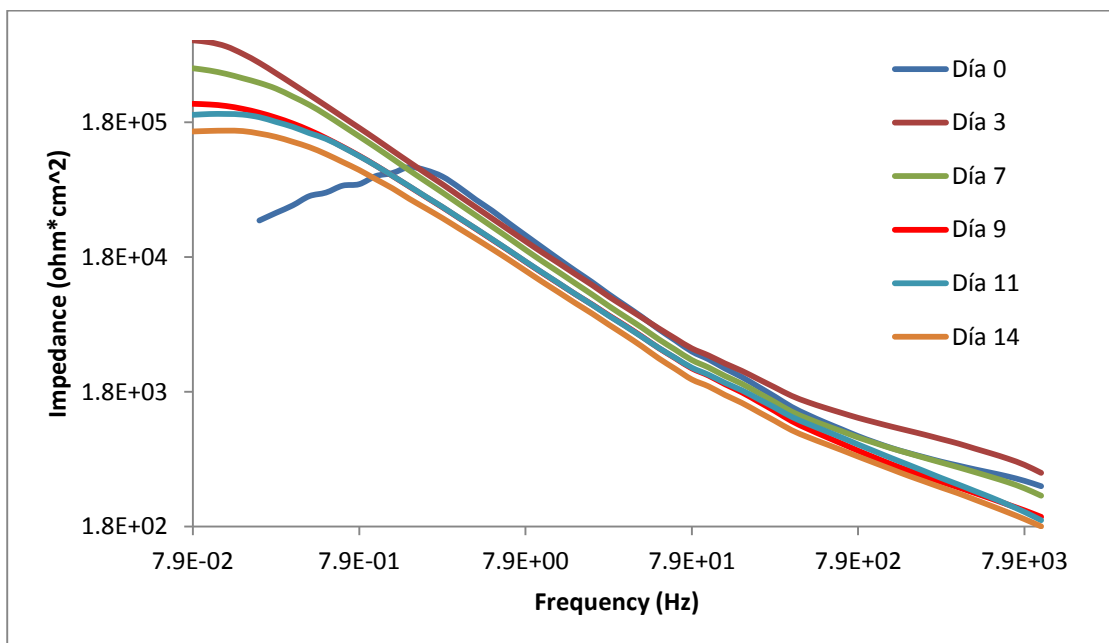


Imagen Apéndice 32 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 10 min, usando lija 800.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 15 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 800.** Imagen Apéndice 33 e Imagen Apéndice 34.

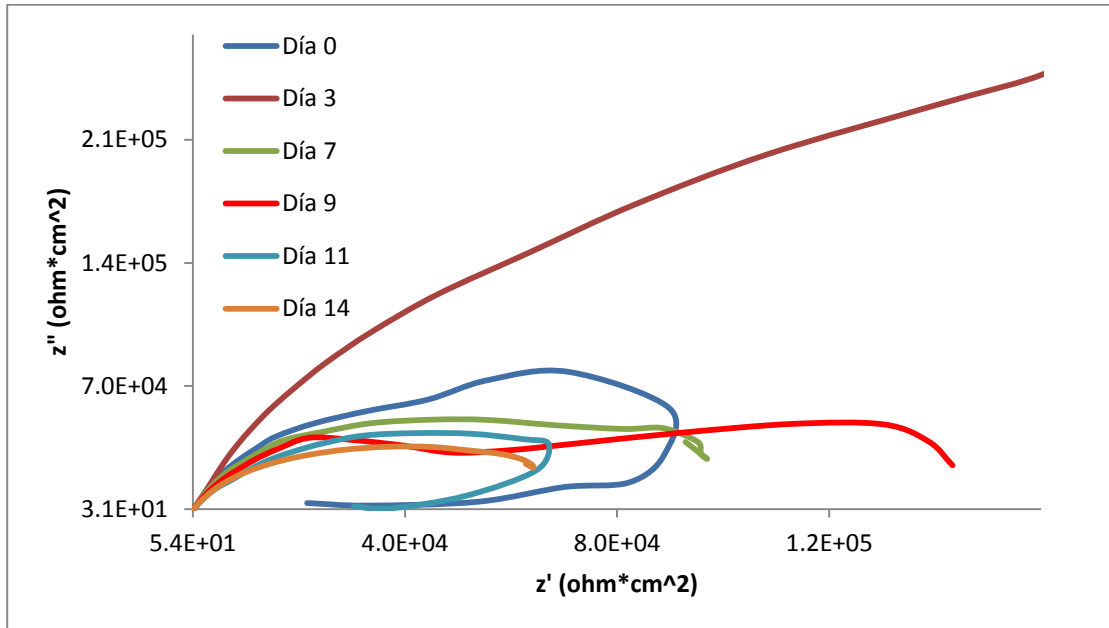


Imagen Apéndice 33 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 15 min, usando lija 800.

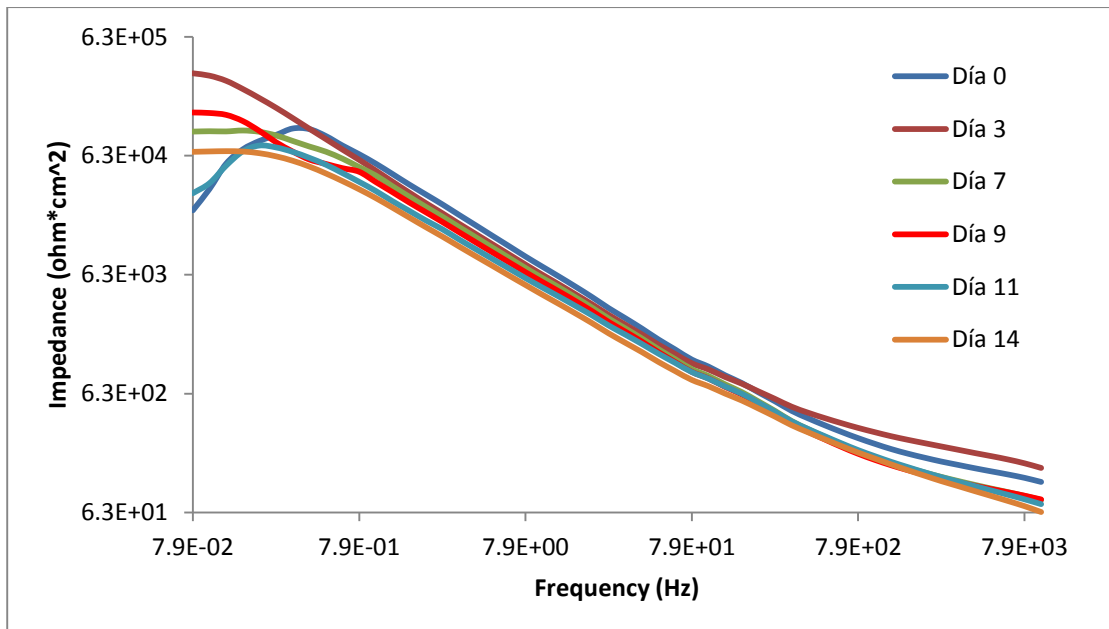


Imagen Apéndice 34 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 15 min, usando lija 800.

❖ **Capa de Conversión de Cromato. Muestra que tiene un tiempo de exposición de 20 min, en el químico (ALODINE 1201), usando una lija de # 800.** Imagen Apéndice 35 e Imagen Apéndice 36.

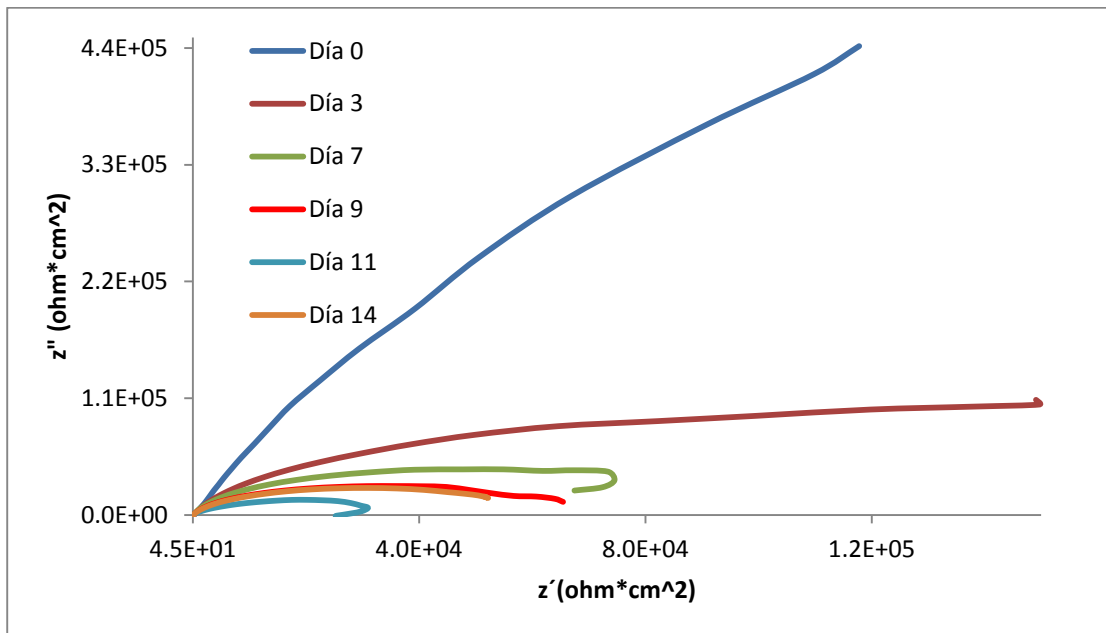


Imagen Apéndice 35 Diagrama Nyquist, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 20 min, usando lija 800.

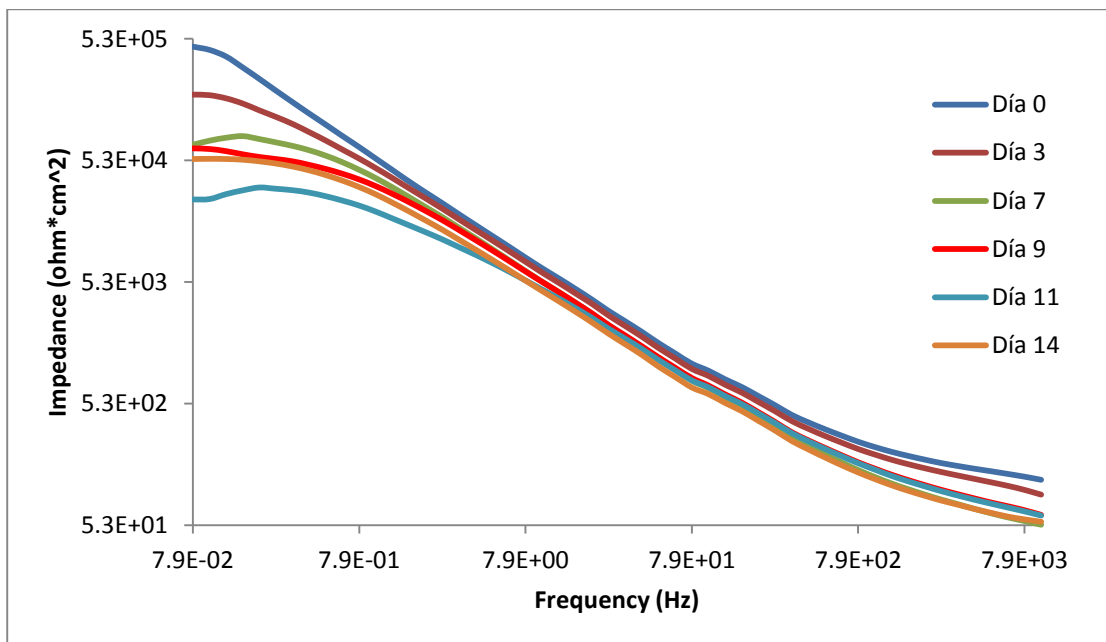


Imagen Apéndice 36 Diagrama Impedance, muestra de Capa de Conversión de Cromato, con un tiempo de exposición de 20 min, usando lija 800.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA.

1. J. F. Shachelford, *"Ciencia de materiales para ingenieros"*, Editorial: Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. Tercera Edición (1995).
2. Javier Ávila Genescá, *"Mas allá de la herrumbre I"*, Editorial: Fondo de Cultura Economica, México, (1996).
3. E. P. Polushkin, *"Defectos y fallos de los materiales, su origen y eliminación"*, Editorial: Paraninfo (1960).
4. Javier Ávila Genescá, *"Mas allá de la herrumbre II"*, Editorial: Fondo de Cultura Economica, México, (1996).
5. C. Bazán, *"Impedancia electroquímica como herramienta en la evaluación de recubrimientos orgánicos (pinturas industriales)"*, Tesis UNAM, Facultad de Química (2003).
6. HENTHORNE Michel. Chemcal. Engineering. *"Fundamentals of corrosion"*. May (1971).
7. KRUGER Jerome. *"Electrochemistry enciclopedia. Electrochemistry of corrosion"*. USA, (2001).
8. E.O. Huerta, *"Corrosión y degradación de materiales"*, Editorial Sintesis, S.A. Madrid (1997).
9. Ma. E Olivera, *"Evaluación de la corrosión subpelicular y adherencia en pinturas anticorrosivos"*. UNAM, Facultad de Química. (1988).
10. H.H. Uhlig, *"Corrosión y control de la corrosión"*. Editorial: URMO S.A. Ediciones (1975).
11. R.M. Burns, *"Recubrimientos protectores de metales"*. Editorial: Ediciones interciencias, Madrid (1964).
12. Bauccio, M. *"ASM Metals Reference Book"*. OH: SM International (1993)
13. I. D. Moran García y D. Ramirez Peres. *"Caracterización del Proceso de Rociado Térmico De Acero Inoxidable Sobre Aceros de Bajo Contenido de Carbono"*. Tesis Licenciatura. Facultad de Ingeniería UNAM. México (2009).
14. J.A. Picas, A. Fom, ETAL. *"Mejora de la Resistencia al desgaste de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos obtenidos por Proyección térmica HVOF "*. Revista de Metalurgia. Madrid España (2005).
15. KALPAKJIAN Serope, Schmid Steven. *"Manufacturing Engineering and technology"*, 4ª, Prentice Hall, USA, (2000).
16. *"Manual del aluminio. A.I.M. Almexa"*, México, (1983).
17. W. HUFNAGEL, *"Manual del aluminio"*. 2ª, Reverte, Barcelona, (1992).
18. DE GARMO E. Poul, *"Materiales y procesos de fabricación"*, 2ª, Reverte, Barcelona, (1992).
19. W. Funke, ACS Symposium Series, *"Polymeric Materials for Corrosion Control. American Chemical Society"*, Washington , D.C. (1986). 222.
20. A. Kalendová, J. Šňupárek, P. Kalenda, *"Dyes and Pigments"*, 30, 2 (1996). 129.

21. K. Dören, W. Freitag, D. Stoye, D. "Water-Borne Coatings. Hanser/Gardner, Cincinnati, (1994).
22. D. Laverde, J. C. Zubillaga, J. Gil-Sevillano, E. Villanueva, *Corr. Sci*, 37 (1995). 79.
23. J. Barraclough, J. B. Harrison, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 48, 4 (1965). 341.
24. A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kacemi, *Surf. Coat. Tech.* 113 (1999). 36.
25. H. S. Isaacs, A. J., Aldykiewicz Jr, D. Thierry, T. C. Simpson, "Corrosion". 52 (1996). 163.
26. G. Adrian, A. Bittner, *J. Coat. Tech.* 58, 740 (1986). 59.
27. A. Bittner, *J. Coat. Tech.* 61, 777 (1989). 111.
28. R. Lambourne. "Paint and Surface Coatings: Theory and Practice, John Wiley & Sons". (1987).
29. J. W. Nicholson, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* (1987). 1.
30. W. Funke, "ACS Symposium Series, Polymeric Materials for Corrosion Control. American Chemical Society". Washington, D.C. (1986). 229.
31. G. P. Bierwagen. "Organic Coatings for Corrosion Control, ACS Symposium series 689, American Chemical Society". (1998). 1.
32. Kendig, M.W., Davenport, A.J. y Isaacs, H.S. "The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings from X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)". (1993). *Corrosion Science*, 34(11), 41-49.
33. Hughes, A.E., Taylor, R.J. y Hinton, B.R.W. "Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy. Surface and Interface Analysis". (1997) 25 (4), 223-234.
34. Waldrop, J.R. y Kendig, M.W. "Nucleation of Chromate Conversion Coating on Aluminum 2024-T3 Investigated by Atomic Force Microscopy. *Journal of Electrochemical Society*". (1998). 145, L11-L13.
35. Kulinich, S.A., Akhtar, A.S., Susac, D., Wong, P.C., Wong, K.C. y Mitchell, K.A.R. "On the Growth of Conversion Chromate Coatings on 2024-Al Alloy". (2007). *Applied Surface Science*, 253, 3144-3153.
36. Laget, V., Jeffcoate, C.S., Isaacs, H.S. y Buchheit, R.G. "Dehydration-induced loss of corrosion protection properties in chromate conversion coatings on aluminum alloy 2024-T3". *Journal of Electrochemical Society*. (2003). 150(9), B425-B432.
37. F. Geenen. "Characterisation of Organic Coatings with Impedance Measurements". Pasmans Offsetdrukkerij B.V., s-Gravenhage, 1991
38. M. E. Orazem. "Proceedings Nace Corrosion". (1998). 302
39. Hladky, L.M. Callow, J. L. Dawson. Br. "Corrosion". J. 15, 1 (1980). 20.
40. R. Cottis, S. Turgoose. "Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy". NACE (1999).
41. D.B. Williams., A.R. Pelton., R. Gronsky. "Images of Materials". New York Oxford, Oxford University Press (1990).
42. Chang, R. (2001), "Cloruro de sodio un compuesto iónico, común e importante en Química". (6ª. Ed) p. 337. México: Mc Graw Hill.
43. ASTM, "Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test Specimens", G1-90, reapproved (1999).