



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y METALURGIA

**ESTUDIO DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DE  
FOSFATO DE CROMO SOBRE ALUMINIO 6061 T651  
UTILIZANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y  
GRAVIMÉTRICAS**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO MINERO METALÚRGICO

PRESENTA  
JULIO CÉSAR RANGEL LOZADA

DIRECTOR  
DR. JAIME VITE TORRES

ASESOR  
M.enC. FLORINA ILLESCAS LÓPEZ

PACHUCA DE SOTO, HGO. MÉXICO

NOVIEMBRE 2005

---

---



El presente trabajo de investigación se  
llevó a cabo en el Instituto Nacional de  
Investigaciones Nucleares, bajo la dirección del  
Dr. Jaime Vite Torres, en la  
Gerencia de Ciencias Ambientales  
y la asesoría de la  
M. en C. Florina Illescas López.

---

## *Agradecimientos:*

*A Dios, por darme sabiduría, entendimiento y guiarme por el camino de la fe. Gracias señor por escuchar mis suplicas en mis oraciones.*

*A mi director de Tesis:*

*Dr. Jaime Vite Torres.*

*Por haber aceptado trabajar conmigo en el desarrollo de este gran trabajo de investigación, por el gran apoyo humanitario y educativo que me brindo.*

*Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por haber facilitado los recursos físicos y humanos para que esta meta se hiciera realidad.*

*A la Técnica Fernanda Astivia Segura por apoyarme en el desarrollo de la investigación.*

*A todo el personal del ININ por su formación profesional y humana.*

*A la M. en C. Florina Illéscas por su gran apoyo, dedicación y paciencia en este trabajo.*

*A la universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la formación académica.*

*Al Dr. Víctor Martínez y al M. en C. Misael Cruz por su colaboración en la realización de este trabajo.*

*A los catedráticos de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica quienes siempre ponen su empeño para mejorar el nivel académico.*

---

---

## *Dedicatorias:*

*A mis padres:*

*A quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo: Amor  
A quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida para formarme  
y educarme*

*A quienes la ilusión de su existencia ha sido convertirme en persona de provecho  
A quienes nunca podré pagar todo sus desvelos, ni aún con las riquezas más grandes del  
mundo. Por eso y más ... Gracias*

*A mis hermanos:*

*Por el ejemplo brindado para seguir adelante*

*A Nery...*

---

---

---

---

# ÍNDICE

	Página
<b>Lista de Tablas</b>	i
<b>Lista de Figuras</b>	ii
<b>Objetivos</b>	iv
<b>Capítulo 1 Generalidades</b>	1
1.1 Corrosión	1
1.1.1 Tipos de corrosión	2
1.1.2 Corrosión en Aluminio	4
1.1.2.1 Comportamiento del Aluminio en ambientes corrosivos	4
1.1.3 Técnicas experimentales para medir velocidades de corrosión	5
1.1.3.1 Gravimétricas	5
1.1.3.2 Electroquímicas	6
1.1.3.2.1 Extrapolacion de Tafel	6
1.1.3.2.2 Resistencia a la Polarización	7
1.1.2.2.3 Voltametría Cíclica	9
1.2 Recubrimientos	10
1.2.1 Tipos de recubrimientos	11
1.2.1.1 Aceites y grasas	11
1.2.1.2 Inorgánicos o de conversión	11
1.2.1.3 Esmalte vítreo	12
1.2.1.4 Orgánicos	13
1.2.1.5 Metálicos	13
1.2.2 Proceso de Recubrimiento	13
1.2.2.1 Primario	14
1.2.2.2 Intermedio o cuerpo del recubrimiento	15

---

---

---

	Página
1.2.2.3 Acabado	15
1.2.3 Recubrimiento fosfatado	16
1.2.4 Usos de los fosfatados	17
1.2.5 Formación del fosfato	18
1.2.6 Proceso de fosfatado	20
1.2.7 Métodos de Aplicación	22
1.2.7.1 Rociado	22
1.2.7.2 Inmersión	22
1.2.7.3 Electroquímico	23
1.2.8 Factores que influyen en el proceso de fosfatado	23
1.2.9 Fosfatado de cromo sobre Al 6061 T651	26
1.3 Reactor Nuclear TRIGA Mark III	27
<b>Capítulo 2 Desarrollo Experimental</b>	<b>34</b>
2.1 Material empleado	34
2.2 Determinación de la curva de calibración de fosfato de cromo	36
2.3 Fosfatado de las probetas	39
2.4 Proceso de fosfatado	40
2.5 Pruebas de corrosión	42
2.5.1 Gravimétricas	42
2.5.2 Electroquímicas	44
2.5.2.1 Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización	44
2.5.2.2 Voltametría Cíclica	46

---

---

	Página
<b>Capítulo 3 Resultados</b>	49
3.1 Determinación de la curva de la concentración de fosfato de cromo	49
3.2 Fosfataciones en placas de Aluminio 6061 T651	51
3.3 Pruebas de corrosión en placas fosfatadas	54
3.3.1 Gravimétricas	54
3.3.2 Electroquímicas	58
3.3.2.1 Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización	58
3.3.2.2 Voltametría Cíclica	60
<b>Conclusiones</b>	63
<b>Propuestas</b>	64
<b>Referencias Bibliográficas</b>	65
<b>Anexo A</b> <b>Espectrometría de absorción de radiación ultravioleta-visible</b>	68
<b>Anexo B</b> <b>Resultados de Pruebas electroquímicas (Tafel y Rp)</b>	72
<b>Anexo C</b> <b>Resultados de Voltametría Cíclica</b>	86

---

---

---

## LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 1	Tipos de corrosión	3
Tabla 2	Resumen funcional de los componentes de un sistema de recubrimientos	16
Tabla 3	Tipo de corrosión que presentan las partes del reactor BWR	33
Tabla 4	Propiedades del Al 6061 T651 de acuerdo a ASTM B209 M	35
Tabla 5	Composición química del Al 6061 T651	35
Tabla 6	Resultados obtenidos para determinar la longitud de onda del cromo	37
Tabla 7	Valores de absorbancia para construir la curva de calibración estándar	38
Tabla 8	Solución química para obtener el fosfato de cromo	39
Tabla 9	Medios corrosivos para pruebas gravimétricas	43
Tabla 10	Valores obtenidos para obtener la concentración de fosfato de cromo respecto al tiempo	49
Tabla 11	Resultados de peso obtenido en el proceso de fosfatado	52
Tabla 12	Pérdida de peso después del proceso de corrosión en la solución de NaOH	54
Tabla 13	Pérdida de peso después del proceso de corrosión en la solución de HCl	55
Tabla 14	Pérdida de peso después del proceso de corrosión inmersas en agua del reactor (AR)	56
Tabla 15	Diferencia de la velocidad de corrosión entre placas a un tiempo de exposición de 1314 hr	57
Tabla 16	Velocidad de corrosión en placas fosfatada en solución de NaOH 0.01 N	58
Tabla 17	Velocidad de corrosión en placas fosfatada en solución de HCl 0.1 N	59
Tabla 18	Velocidad de corrosión en placas fosfatada en solución de agua del reactor	59
Tabla 19	Potencial a diferentes velocidades de barrido en los medios corrosivos	61



---

---

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Gráfica de Extrapolación de Tafel	7
Figura 2	Gráfica de Resistencia a la Polarización	8
Figura 3	Típica señal de excitación de Voltametría Cíclica	9
Figura 4	Gráfica de Voltametría Cíclica	10
Figura 5	Tres capas impermeables del sistema de recubrimientos	14
Figura 6	Vista del reactor nuclear TRIGA Mark III	28
Figura 7	Principales componentes del reactor TRIGA Mark III	31
Figura 8	Encapsulamiento de hidrógeno en la pared de la tina del reactor	32
Figura 9	a)Microanálisis b)Imagen del Al 6061 T651. Fase Blanca: Al, Si, Cr, Mn, Cu y Fe. Fase Oscura: Al, Mg y Si. Fase Gris: Al.(500x)	36
Figura 10	Espectro de absorción de radiación visible para la solución de fosfato de cromo	36
Figura 11	Espectrofotómetro utilizado para determinar la concentración de fosfato de cromo	37
Figura 12	Curva de calibración estándar para el fosfato de cromo	38
Figura 13	Celda termostatazada para aplicación del fosfato por el método de inmersión	40
Figura 14	Proceso de fosfatado mediante la celda de inmersión	41
Figura 15	Apariencia de las probetas después de someterlas al proceso de fosfatado	42
Figura 16	Cubas de acrílico para pruebas de corrosión gravimétricas	43
Figura 17	Esquema de la celda de polarización utilizada en las pruebas de corrosión electroquímicas en placas fosfatadas	44
Figura 18	Diagrama generalizado del equipo utilizado para las pruebas de $R_p$ y extrapolación de Tafel	45
Figura 19	Esquema de la celda de polarización para las pruebas de Voltametría Cíclica	47
Figura 20	Diagrama generalizado del equipo utilizado para las pruebas de Voltametría Cíclica	47

---

		Página
Figura 21	Variación de la concentración de fosfato de cromo respecto al tiempo sobre Al 6061 T651 fosfatado	50
Figura 22	Probetas después de someterlas al proceso de fosfatado para las pruebas de corrosión	51
Figura 23	Micrografía de la morfología de la superficie del recubrimiento de fosfato de cromo (500x)	53
Figura 24	Corte transversal. Micrografía en la que se aprecia la manera en que el fosfato de cromo se deposita sobre el Al 6061 T651 (3000x)	53
Figura 25	Velocidades de Corrosión en pruebas gravimétricas en placas fosfatadas	56
Figura 26	Placas de Al 6061 T651 sin recubrimiento	57
Figura 27	Comparación de las Velocidades de Corrosión en pruebas electroquímicas en placas fosfatadas	60
Figura 28	Potencial requerido para producir el proceso de oxidación sobre los recubrimientos	62

## **OBJETIVO GENERAL**

Determinar la calidad de los recubrimientos de fosfato de cromo sobre materiales de interés nuclear como lo es el Aluminio 6061 T651 para prevenir y retardar el proceso corrosivo sobre el sustrato.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Pretratar las superficies metálicas de Aluminio 6061 T651 mecánica y químicamente con el fin de eliminar cualquier material contaminante.
- Determinar los parámetros óptimos para llevar a cabo el fosfatado de cromo sobre Aluminio 6061 T651 con las soluciones fosfatantes disponibles.
- Fosfatar superficies de Aluminio 6061 T651 utilizando una celda de inmersión termostaticada.
- Conocer la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpa) de las placas de Aluminio 6061 T651 fosfatadas por medio de las técnicas gravimétricas y electroquímicas.
- Determinar la variación de la concentración de fosfato de cromo en la solución fosfatante respecto al tiempo utilizando técnicas espectrofotométricas.

---

---

## Capítulo 1. Generalidades

Para muchos la corrosión significa la gran venganza de la naturaleza, ya que los metales expuestos al medio quedan indefensos en diferentes condiciones. Si bien es cierto que la corrosión de los metales ocurre de manera natural o espontánea, también se puede combatir tomando acciones inmediatas para prevenirla y/o controlarla, filosofía en la cual se fundamenta la teoría de los Recubrimientos Anticorrosivos. <sup>(1)</sup>

La corrosión es un serio problema que si no es atendido a tiempo puede llegar a ocasionar destrucción de equipos, altos costos de mantenimiento y reposición, contaminación de productos, pérdida de propiedades mecánicas, condiciones inseguras para el personal, entre otros.

Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades de los materiales constituye un hecho de vital importancia para su buena aplicación y aprovechamiento. La aleación de Aluminio 6061 T651, es un material que se utiliza en aplicaciones especiales, por ejemplo, algunos de los elementos que constituyen a los reactores nucleares, se fabrican con este material. Sin embargo, también es factible utilizarlo en la fabricación de piezas mecánicas destinadas para la industria naval, aérea, espacial, entre otras. Así que, la aplicación de un recubrimiento en su superficie permitirá mejorar sus propiedades anticorrosivas, de modo que, se hace necesario caracterizarlo a fin de conocer las nuevas ventajas que presenta en estas condiciones. <sup>(1)</sup>

### 1.1 Corrosión

La corrosión es la destrucción de un material por medio de una reacción química o electroquímica, que ocurre en un medio bajo condiciones determinadas. <sup>(2)</sup>

Las pérdidas económicas provocadas por esta suman millones de dólares, tan solo en los Estados Unidos se estima una inversión de 70 millones de dólares anuales o sea el 4.2% del PIB, para reparar los daños producidos por la corrosión. Así mismo, en otros países como Australia, Gran Bretaña y Japón, el costo de la corrosión asciende entre 3-4% del PIB. <sup>(3)</sup>

Por lo que, es necesario estudiar y prevenir sus efectos en la amplia variedad de materiales, así cuando los metálicos están involucrados, sus propiedades físicas y químicas deben ser consideradas, y debe observarse que mientras las propiedades físicas suelen ser constantes, las propiedades químicas de estos materiales dependen completamente del ambiente con el cual están en contacto.

En el terreno práctico, es imposible evitar la corrosión y el secreto efectivo de la ingeniería en este campo radica más en su control, que en su eliminación; es necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y la selección de los materiales y no cuando se encuentran en operación. <sup>(4)</sup>

### **1.1.1 Tipos de corrosión**

Existen diferentes formas en que un material puede sufrir corrosión, para que este fenómeno suceda los factores que tienen que intervenir son el tipo de material y el medio en que se encuentra en operación, para conocer los tipos de corrosión se muestra en la Tabla 1 la clasificación general que comprende la corrosión uniforme y localizada aunque de acuerdo a la literatura existen otras clasificaciones. <sup>(2)</sup>

Tabla 1 Tipos de corrosión <sup>(2)</sup>

<b>C O R R O S I Ó N</b>		
<b>UNIFORME</b>	<b>QUÍMICA</b>	* Ácida * Neutra * Básica
	<b>ELECTROQUÍMICA</b>	* Reacciones anódicas (oxidación)  * Reacciones catódicas (reducción)
<b>LOCALIZADA</b>	<b>GALVÁNICA</b>	Corrosión acelerada que ocurre cuando dos metales diferentes en contacto se exponen a una solución conductora.
	<b>POR EROSIÓN</b>	Causada por el movimiento relativo de la superficie del metal y el medio.
	<b>POR SOCAVADOS</b>	Originada por depósitos de mugre, productos de la corrosión, rasguños, entre otros.
	<b>POR PICADURA</b>	Ocurre como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal es aumentada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo grande.
	<b>POR EXFOLIACIÓN</b>	Corrosión en los límites de grano paralelos a la superficie del metal donde los productos de corrosión separan el metal.
	<b>INTERGRANULAR</b>	Se refiere a la corrosión selectiva de los límites de grano en metales y aleaciones.
	<b>BAJO TENSIÓN</b>	Ataque de un material por la acción conjunta de dos causas: química (agresivo químico) y física (tensión mecánica).

## 1.1.2 Corrosión en Aluminio

El aluminio y sus aleaciones se prestan para muchas aplicaciones de ingeniería debido a su combinación de ligereza con resistencia, su conductividad térmica y eléctrica, además de sus cualidades higiénicas y no tóxicas.

El aluminio es un metal muy reactivo con alta afinidad por el oxígeno. El metal es a pesar de eso resistente a muchas atmósferas y a una gran variedad de agentes químicos. Esta resistencia se debe a la inercia y al carácter protectorio de la capa de óxido que se forma en la superficie del aluminio.

En la mayoría de los medios la velocidad de corrosión del aluminio disminuye rápidamente con el tiempo, solo en algunos casos, por ejemplo en sosa cáustica, la velocidad de corrosión tiene un comportamiento lineal (tiempo vs. velocidad de corrosión). Una velocidad de corrosión que se incremente con el tiempo es raramente encontrada en aluminio, excepto en soluciones acuosas a altas temperaturas y presiones. <sup>(4)</sup>

### 1.1.2.1 Comportamiento del aluminio en ambientes corrosivos

- Disolución general. Esta ocurre en soluciones altamente ácidas o alcalinas. El ácido nítrico concentrado mantiene una capa protectora, mientras que los inhibidores tales como silicatos permiten el uso de algunas soluciones alcalinas a pH mayor de 11.5.
- Picado. Esta es la forma de corrosión más comúnmente encontrada en el aluminio, siendo las soluciones que contienen cloruros especialmente dañinas.
- Corrosión intercrystalina. Este tipo de corrosión es electroquímica por naturaleza, la celda galvánica se forma a causa de heterogeneidades en la estructura de la aleación. En las aleaciones tipo aluminio/cobre, la precipitación de partículas de  $\text{CuAl}_2$  en los límites de grano durante el tratamiento térmico dejan la solución sólida adyacente en estado anódico y promueve la corrosión. <sup>(4)</sup>

- Corrosión bajo esfuerzo. Ocurre en forma muy limitada y ocurre solamente en algunos tipos de aleaciones de aluminio, en particular a las aleaciones de alta resistencia como las de Al/Zn/Mg/Cu y a algunas de las aleaciones Al/Mg.
- Corrosión en capas. Este tipo de corrosión le puede ocurrir a material que tiene una marcada estructura fibrosa causada por el rolado o la extrusión. Este tipo de ataque es rápido y muy selectivo, formando capas parcialmente separadas de material relativamente no corroído. <sup>(4)</sup>

### 1.1.3 Técnicas experimentales para medir velocidades de corrosión

#### 1.1.3.1 Gravimétricas

Los cambios gravimétricos usualmente representan la forma más común para determinar la extensión de la corrosión. El cálculo de la velocidad de corrosión implica que toda pérdida de masa ha sido debido a una corrosión general del material. La velocidad de corrosión es fácilmente calculada de acuerdo al peso perdido del metal durante la prueba de corrosión y el promedio de la velocidad de corrosión puede ser calculado por la siguiente ecuación: <sup>(5)</sup>

$$VC = 3.45 \times 10^6 \frac{P}{(A)(T)(\rho)}$$

Donde:

VC= Velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año.

P= Pérdida de masa en g, equivalente a la diferencia de pesos ( $P_2 - P_1$ ).

A= Área expuesta en  $\text{cm}^2$ .

T= Tiempo de exposición en horas.

$\rho$  = Densidad del material expuesto en  $\text{g/cm}^3$ .



Por otro lado para la medición de las velocidades de corrosión por pérdida de peso requiere de una buena limpieza de los sustratos corroídos, completamente libres de productos de corrosión.<sup>(5)</sup>

### **1.1.3.2 Electroquímicas**

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

El uso de estas técnicas se ha vuelto rutinario, sobre todo con la ayuda de las computadoras y de los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos.

Las técnicas electroquímicas, consisten en la aplicación de señales de potencial y el registro de su respuesta en corriente, o bien la aplicación de señales de corriente y el registro de la respuesta en potencial. De las dos maneras, se polariza la interfase, y su respuesta es característica de cada sistema bajo estudio.<sup>(6)</sup>

A continuación se presenta un resumen de las técnicas electroquímicas empleadas más comúnmente.

#### **1.1.3.2.1 Extrapolación de Tafel**

Es una polarización de alto campo, en la que se aplican sobrepotenciales de 200 a 300 mV tanto en sentido catódico, como anódico. La Figura 1 muestra una curva de polarización, con la extrapolación al potencial de corrosión.<sup>(6)</sup>

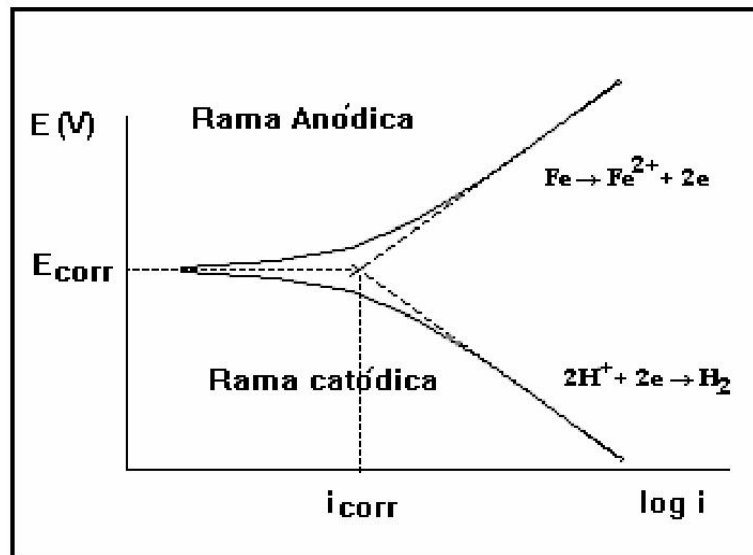


Figura 1 Gráfica de Extrapolación de Tafel <sup>(6)</sup>

Con esta técnica se obtiene la  $i_{\text{corr}}$  por la extrapolación de las regiones catódica y anódica en el potencial de corrosión. Además, es posible calcular las pendientes de Tafel, que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la  $i_{\text{corr}}$  con la Resistencia a la Polarización.

El principal inconveniente de la extrapolación de Tafel es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial, o que tarde mucho tiempo. Tiene además como limitación que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuales la rama anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial, haciendo imposible la extrapolación. <sup>(6)</sup>

### 1.1.3.2.2 Resistencia a la Polarización

La Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años. Con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas que la  $R_p$ , aportan información mecanística e implican el uso de instrumentación cara y sin embargo, no han conseguido desplazar a esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la Ingeniería de la Corrosión.

La resistencia a la polarización es la técnica electroquímica más simple y de mayor facilidad de manejo. Aunque la medida de un potencial electroquímico no aporta información cuantitativa sobre la velocidad de corrosión, ofrece indicaciones cuantitativas que pueden complementarse con otros ensayos.

En la resistencia a la polarización se aplican sobrepotenciales de  $\pm 10$  a  $30$  mV, esta técnica es ampliamente utilizada por su rapidez y la ventaja de que prácticamente no perturba al sistema por estar muy cercano al  $E_{\text{corr}}$ . (Figura 2)

La pendiente de la curva es la medida directa de la resistencia que ofrece la interfase metal solución al paso de la corriente. Con el valor obtenido se calcula la corriente de corrosión mediante la relación: <sup>(6)</sup>

$$i_{\text{corr}} = B/R_p$$

$i_{\text{corr}}$  = Corriente de corrosión en el sistema.

$B$  = Relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica

$R_p$  = Resistencia de polarización.

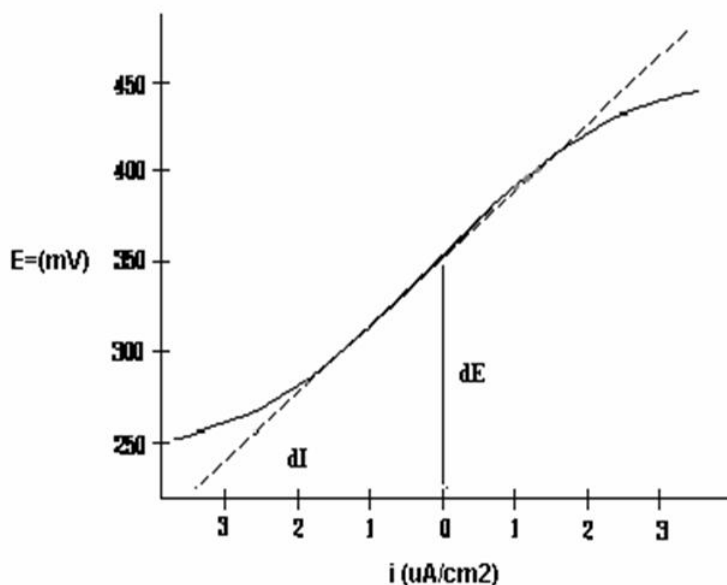


Figura2 Gráfica de Resistencia a la Polarización. <sup>(6)</sup>

### 1.1.3.2.3 Voltametría Cíclica

La Voltametría Cíclica (CV) es quizás la técnica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad combinada con la facilidad de medida ha producido un uso extenso de la CV en los campos de la electroquímica, química orgánica, química inorgánica y bioquímica. <sup>(7)</sup>

La Voltametría Cíclica es una técnica que consiste en que a un electrodo sumergido en una solución que contiene especies electroactivas se le varía el potencial en forma lineal respecto al tiempo, efectuando un barrido, lo cual puede llevar a una variación de la corriente si se logra un potencial en que una reducción o una oxidación de la especie en estudio tenga lugar. El potencial de este electrodo de trabajo se controla con un electrodo de referencia como lo es un electrodo saturado de Calomel (SCE) o un electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

El potencial controlado que es aplicado por estos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la CV es un potencial de barrido lineal con forma de onda triangular como se muestra en la Figura 3. Este potencial de excitación triangular señala el potencial de barrido del electrodo entre dos valores, a veces llamado potencial combinado. <sup>(8)</sup>

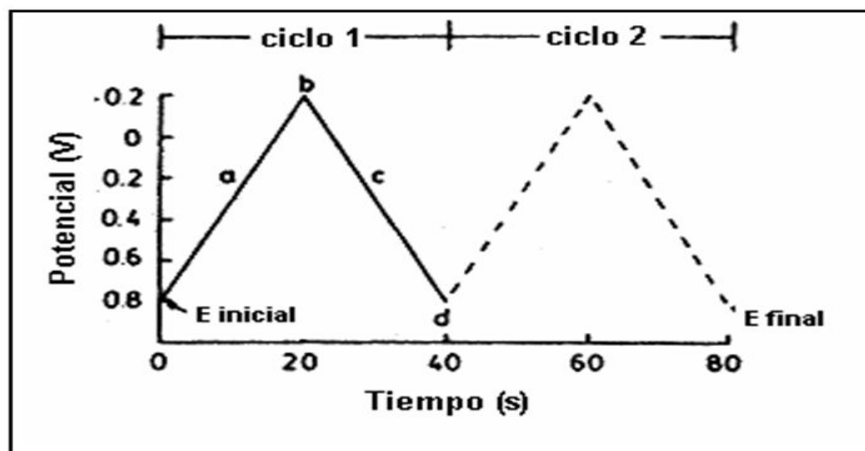


Figura 3 Típica señal de excitación de Voltametría Cíclica

Un voltamperograma cíclico (Figura 4) se obtiene midiendo la corriente del electrodo activo durante el potencial de barrido. La corriente puede ser considerada la señal de respuesta a la señal de excitación potencial. Los voltamperogramas son un despliegue de corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal).<sup>(8)</sup>

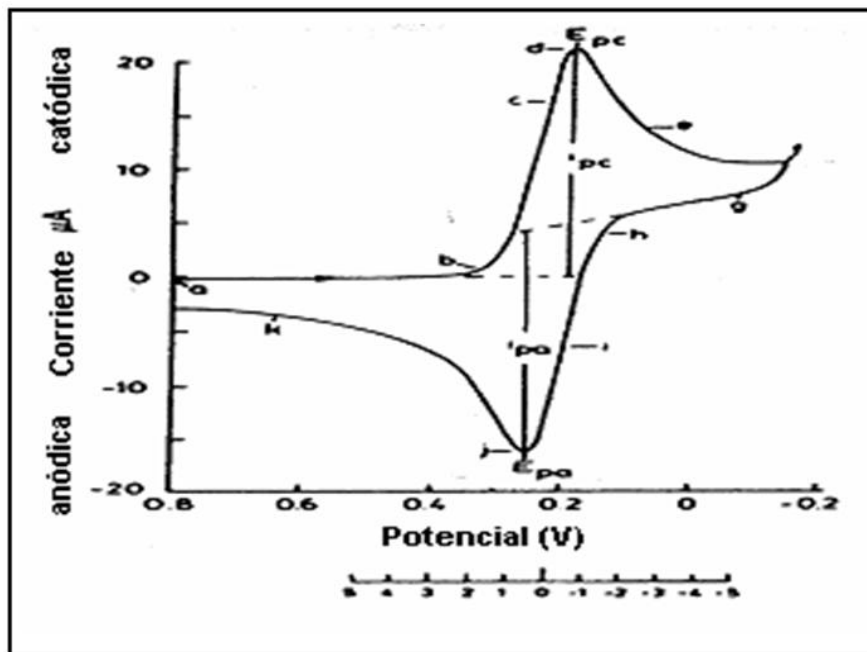


Figura 4 Gráfica de Voltametría Cíclica<sup>(8)</sup>

## 1.2 Recubrimientos

La deposición de recubrimientos sobre superficies metálicas, modifica las propiedades de las mismas. Existe una amplia gama de técnicas y métodos de aplicación de recubrimientos, donde cada una de ellos adiciona particularidades específicas a los materiales, empleados como sustratos; comercialmente se producen fosfatos de hierro, zinc y manganeso sobre aceros, esto constituye una buena base para la aplicación de pinturas, incremento en la resistencia a la corrosión, ó al desgaste.<sup>(9)</sup>

En particular, los recubrimientos a base fosfato, se aplican sobre diferentes sustratos, mejorando sus características, dependiendo de diversos factores como: las propiedades de éste, método de aplicación y solución química utilizada, entre otros.

### 1.2.1 Tipos de Recubrimientos

Los recubrimientos que se utilizan para aumentar la resistencia a la corrosión generalmente se pueden clasificar en las siguientes categorías: <sup>(9)</sup>

- Aceites y grasas
- Inorgánicos o de conversión
- Esmalte vítreo
- Orgánicos
- Metálicos

#### 1.2.1.1 Aceites y grasas

Los aceites y grasas son protectores temporales, puesto que son repelentes del agua y presentan una barrera de difusión al oxígeno. Algunas grasas contienen grupos químicamente activos, tales como el radical carboxilo ( $-\text{COO}^-$ ), de modo que forman jabones metálicos, limitando aún más el área del material que pueda corroerse.

#### 1.2.1.2 Inorgánicos o de conversión

Son recubrimientos superficiales protectores aplicados a los materiales metálicos bajo condiciones controladas; reciben su nombre debido a que la superficie metálica es transformada en un compuesto químico. <sup>(9)</sup>

Los recubrimientos de conversión son usualmente aplicados por inmersión, este tipo incluye óxidos, fosfatos y cromatos; éstos pueden ser usados solos, pero generalmente sirven como base para pintura, ya que mejoran ampliamente la adhesión de ésta y de otros recubrimientos orgánicos; además, pueden ser aplicados sobre los metales y las aleaciones de hierro, aluminio, magnesio, cadmio, zinc, entre otros. <sup>(9)</sup>

- Los cromatos son aplicados a zinc, cadmio y aluminio cuando el recubrimiento por sí sólo ofrece protección razonable bajo condiciones moderadas, éste puede reemplazar al anodizado en algunos casos.
- Los óxidos negros son frecuentemente aplicados a hierro y acero por inmersión, resultando un color atractivo, pero la protección contra la corrosión es limitada.
- El fosfatado es comúnmente utilizado para hierro y acero, y ocasionalmente para aleaciones de zinc y aluminio; el proceso de inmersión es utilizado para fosfatar artículos pequeños, los artículos grandes son tratados por rociado. Dependiendo de su espesor, los recubrimientos fosfatados proporcionan mejora en la resistencia a la corrosión y son una buena base para aceite, pintura, grasa y películas lubricantes sólidas.

### **1.2.1.3 Esmalte vítreo**

Son recubrimientos de una barrera de vidrio relativamente gruesa (aprox. 0.7 mm). Estos aíslan al material completamente y por lo tanto, son útiles para evitar la corrosión de hierros y aceros en ambientes no muy hostiles.

Debido a que el vidrio de silicato se disuelve en álcalis fuertes, los esmaltes están restringidos a la acción de ácidos o electrolitos neutros tales como el agua. <sup>(9)</sup>

#### **1.2.1.4 Orgánicos**

En particular son pinturas, los más variados y complejos recubrimientos anticorrosivos; consisten básicamente de una capa polimérica formada por un aglomerador y el pigmento disperso en toda la superficie.

A fin de evitar completamente la aparición de poros, se acostumbra aplicar varias capas, ya sea con brocha, rodillo o mediante rocío; teniendo cuidado de que las capas sucesivas se peguen a las previas para producir un recubrimiento de una pieza.

#### **1.2.1.5 Metálicos**

Estos se pueden aplicar por formas muy diversas; mediante difusión a altas temperaturas a partir de gas, líquido o sólido, o mediante el recubrimiento “frió” efectuado por un rociado metálico o por electrodeposición.

Considerando el comportamiento electroquímico, un metal reactivo proporciona protección por sacrificio al metal que se encuentra debajo de él. Un recubrimiento relativamente noble, produce un potencial de corrosión mayor, y de este modo, una mayor velocidad de corrosión.

A pesar de lo anterior, frecuentemente se utilizan recubrimientos más nobles, puesto que brindan una protección adecuada a lo largo de varios años, y pueden tener la ventaja adicional de presentar una apariencia atractiva y poseer alta resistencia al desgaste. <sup>(9)</sup>

### **1.2.2 Proceso de Recubrimiento**

Para prevenir la corrosión, se debe de aplicar un sistema de recubrimiento, que consiste en tres etapas: primario, intermedio y acabado; proporciona una respuesta excelente a la mayoría de los requerimientos específicos de los recubrimientos. La Figura 5 muestra un sistema de recubrimientos de tres etapas, y el propósito de la aplicación de cada una y las tres especies de recubrimientos utilizadas. <sup>(9)</sup>



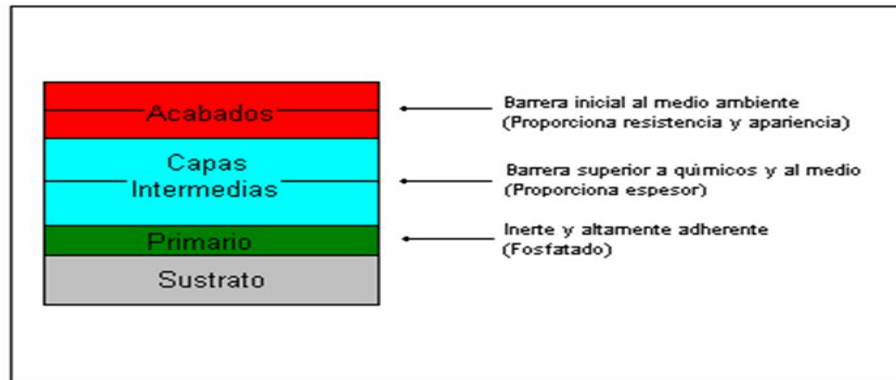


Figura 5 Tres capas impermeables del sistema de recubrimiento. <sup>(9)</sup>

### 1.2.2.1 Primario

El primario es general para todo recubrimiento anticorrosivo y se considera como una de las etapas de mayor importancia del sistema de recubrimientos; los propósitos primordiales del primario son los siguientes:

- Adhesión donde existe un fuerte enlace con el sustrato
- Cohesión debido a las fuerzas internas
- Inercia porque existe resistencia a la corrosión
- Enlace intercapa por la formación de un fuerte enlace con el recubrimiento en la etapa intermedia
- Distensión o expansión provocada por la flexibilidad

En el primario se utiliza un inhibidor, éste debe contener pigmentos y ser capaz de utilizar éstos de tal forma que reduzcan la tendencia de la superficie metálica a corroerse. En resumen, el primario debe reaccionar con la humedad y electrólitos a fin de proteger catódicamente el sustrato metálico, por lo tanto esta etapa es la clave para la adhesión.

Esta etapa es aplicada y con un reposo de días o meses previo a las siguientes capas, por lo tanto también deben presentar suficiente resistencia a la atmósfera, para proteger al sustrato de alguna forma de corrosión durante el tiempo necesario. <sup>(9)</sup>

### 1.2.2.2 Intermedio o cuerpo del recubrimiento

La etapa intermedia presenta las siguientes características:

- Espesor para el total del recubrimiento.
- Elevada resistencia química.
- Resistencia a transferir vapor húmedo.
- Incremento de la resistencia eléctrica.
- Fuerte cohesión con el primario y el acabado.

El intermedio generalmente tiene un poco más baja la relación pigmento-vehículo, de tal manera, que es un recubrimiento plano con adhesión física, impenetrable o impermeable.

Otra función importante del recubrimiento intermedio es la de proporcionar una fuerte barrera contra químicos agresivos del medio ambiente o inmersos; son generalmente eficientes respecto a propiedades de apariencia, de manera que no son muy utilizados como acabado final. También pueden ser utilizados para proporcionar resistencia física. <sup>(9)</sup>

### 1.2.2.3 Acabado

El acabado también desempeña varias funciones importantes como son:

- Apariencia agradable.
- Proporciona un sello resistente para el sistema de recubrimientos.
- Forma la barrera inicial al medio ambiente.
- Proporciona resistencia al ataque químico.
- Proporciona una superficie dura y resistente al desgaste.

El acabado proporciona un sello resinoso sobre el recubrimiento intermedio y el primario. El primer acabado puede penetrar en el recubrimiento intermedio y de esta forma proporciona una superficie impermeable o impenetrable en la cima. <sup>(9)</sup>

En esta etapa se forma un recubrimiento más denso y delgado que en el intermedio, porque los acabados son formulados con bajas proporciones pigmento- vehículo, ya que presentan un menor volumen de pigmento en relación a un mayor volumen de resina, y por ende proporcionan una firmeza superior de la capa.

Otras características que proporciona son la apariencia, color, textura, brillo y resistencia al crecimiento de algas. En otros casos el acabado puede aplicarse sólo para dar buena apariencia; un resumen de las funciones de las etapas del sistema de recubrimientos está dado es la Tabla 2. <sup>(10)</sup>

Tabla 2 Resumen funcional de las etapas de un sistema de recubrimiento.

ETAPA	FUNCIÓN PRINCIPAL	RECUBRIMIENTOS ESPECÍFICOS	RECUBRIMIENTOS GENERALES
PRIMARIO	Adhesión	*Adhesión al sustrato *Enlace al recubrimiento intermedio	*Adhesión *Cohesión *Resistividad *Flexibilidad *Enlace interno
INTERMEDIO	Espesor y estructura	*Enlace al primario *Enlace al acabado	*Cohesión *Enlace intercapa *Espesor *Fuerte resistencia química, ambiental y eléctrica
ACABADO	Resistencia a la atmósfera	*Resistencia atmosférica y/o al medio ambiente	*Sello superficial *Fuerza *Resistencia *Flexibilidad *Apariencia *Dureza

### 1.2.3 Recubrimiento Fosfatado

Los recubrimientos a base fosfato ocupan un lugar importante en las técnicas utilizadas para proteger diferentes superficies metálicas de los daños causados por la corrosión.

Los recubrimientos fosfatados son depósitos inorgánicos cristalinos uniformes sobre superficies metálicas debido a una reacción química en el metal base previamente tratado. <sup>(10)</sup>

## 1.2.4 Usos de los Fosfatos

Las siguientes, son las principales aplicaciones de los recubrimientos a base de fosfato y a continuación se describen.

- Base para pintura.
- Lubrica y proporciona resistencia al desgaste.
- Proporciona resistencia temporal contra la corrosión moderada.
- Base para aceite u otro material que prevenga la oxidación.
- Facilita el trabajo en frío de las superficies metálicas.

La base para pintura proporciona la vida útil de un artículo metálico pintado, depende básicamente de la durabilidad del recubrimiento y de la adherencia de la película sobre la superficie donde se aplica. La protección es para prevenir la corrosión en el sustrato metálico, reduciendo la actividad química en la interfase de éste y la pintura.

La buena adherencia que proporciona el recubrimiento de fosfato, permite incrementar la resistencia a las capas de humedad y agua, deteniendo o al menos retardando, sustancialmente, la corrosión que se pudiera presentar. Dicho recubrimiento actúa como una película dieléctrica, aislando el ánodo activo y el cátodo que existe en toda la superficie del metal base.

Cuando a una superficie metálica se le aplica una capa insoluble de fosfato, adquiere propiedades para resistir mejor el desgaste. En muchos elementos de máquinas, la aplicación de fosfato es ampliamente utilizado. Las ventajas de reducción de desgaste se logran siempre que la capa depositada sea uniforme, cuando la penetración de la capa en el metal es la adecuada, según la especificación que se trate. Además, si se presenta afinidad con el lubricante que se utiliza, los resultados son todavía más satisfactorios. <sup>(12)</sup>

La protección contra la corrosión que proporciona el fosfato es temporal, al aplicar un recubrimiento insoluble de fosfato a una superficie metálica, se provee de una barrera física contra la humedad. El grado de corrosión que posee la capa depositada sobre el metal ferroso o no ferroso, depende de factores como son: uniformidad y espesor de la capa, tamaño, densidad y microestructura del cristal, así como el tipo de sellador final. A su vez, el espesor de la capa depende del método de limpieza previo tratamiento, composición de la solución de fosfatación, temperatura y duración del tratamiento. Para lograr la mejor resistencia a la corrosión, se prefiere que la capa de fosfato o base de zinc o de manganeso, ambas de espesor considerable, se acompañen de un suplemento que bien puede ser un aceite o una cera. <sup>(12)</sup>

### **1.2.5 Formación del Fosfato**

Un recubrimiento de fosfato, se obtiene mediante la conversión de la superficie del metal, a través de una reacción química, entre el sustrato, el ácido fosfórico y otras sustancias, en condiciones controladas. Los recubrimientos de fosfato, consisten en un tratamiento a base de una solución diluida de ácido fosfórico y otros químicos sobre superficies metálicas, generalmente hierro, acero, acero galvanizado o aluminio y sus aleaciones. La superficie reacciona químicamente con la solución, convirtiéndose en una capa protectora ligera de fosfato. <sup>(11)</sup>

La reacción química que se produce durante el proceso de fosfato, ocurre cuando los químicos contenidos en el baño, reaccionan con el metal que va a ser fosfatado. Entre la interfase de ambos, se neutraliza una fina capa de la solución por el efecto del ataque al metal. Dicha solución, altera la solubilidad de los metales de fosfato, reduciéndose y se precipita en forma de cristales o amorfa según el tipo de tratamiento. La superficie del metal atrae a los cristales por efecto de la normal del potencial electrostático, depositándolos en los sitios catódicos.

En todos los baños de fosfato a base de zinc, hierro y manganeso, que son los más comerciales, se les aplican aceleradores que pueden ser nitrato, clorato, peróxido o bien un ácido sulfónico orgánico. La finalidad de agregarlos es realizar el recubrimiento con mayor rapidez, oxidar hierro ferroso y reducir el tamaño del cristal. <sup>(12)</sup>

Las características de estructura, penetración y base, se determinan ejerciendo el control de:

- Método de limpieza previo tratamiento.
- Uso de enjuagues activos.
- Método de aplicación.
- Composición química de la solución fosfatizante.

Existen diferencia entre los tipos de fosfato, por ejemplo; el fosfato de zinc tiene una estructura cristalina que varía desde capas con depósitos microcristalinos muy delgadas hasta capas gruesas a base de cristales de cuarzo. Las características de los cristales, así como su peso son variadas. El color de este tipo de recubrimiento va desde un gris de diferente tonalidad de ligera a oscura. <sup>(11)</sup>

La importancia del uso y aplicación de este recubrimiento presenta ventajas en los materiales por los que se utiliza principalmente en los dados que permiten la preparación o base para pintura o lubricación; auxiliar en trabajo de metales en frío, como el rolado, resistencia a la corrosión e incremento de la resistencia al desgaste. En capas de fosfato de zinc aplicadas por el método de inmersión, los materiales adquieren características que facilitan en trabajo de extrusión o grabado en frío.

Así mismo, para el fosfato de hierro se utilizan soluciones con una base de metal-álcali, pH de 4.0 ó 5.0. Una vez que la solución tiene contacto con la superficie, se produce sobre la misma una capa amorfa de cristales finos constituida básicamente por óxidos de hierro que va desde el color azul iridiscente hasta azul rojizo.

Por principio, el recubrimiento del metal se inicia debido a la acción de algunas sales de fosfato y aceleradores disueltos en la solución de ácido fosfórico, esta capa se forma una vez que el ácido reacciona con el metal y los fosfatados de hierro se producen utilizando sustancias que actúen como catalizadores. <sup>(11)</sup>

Por ejemplo, en el acero, al reaccionar con un ácido de fosfatación, primeramente se produce el fosfato ferrico que entra al recubrimiento y enseguida se produce el fosfato ferroso que entra a la solución como un compuesto soluble de hierro, si se oxida no tardaría en ser soluble precipitándose en el baño de la solución; para evitar esto, se agregan agentes oxidantes para remover el fosfato ferroso, sobre todo porque inhiben la formación del recubrimiento.

También se puede realizar el fosfato con fosfatado de manganeso que requiere de 5-30 minutos de tiempo para su aplicación, durante el cual se obtienen pesos de 5.4-32.3 g/m<sup>2</sup> a apariencia de su grano es firme y fino. Se pueden obtener también, cristales refinados en la superficie, siempre y cuando se utilicen limpiadores y agentes acondicionadores a base de fosfato de manganeso.

Generalmente se aplican en piezas ferrosas, como rodamientos, engranes, partes de máquinas de combustión interna, entre otros; con el propósito de prevenir daños en el arranque y proporcionarle propiedades de resistencia al desgaste. Debido a que se usan como base para aceite, éste intensifica su color hasta lograr una apariencia de color negro. <sup>(11)</sup>

### **1.2.6 Proceso de Fosfatado**

En general, para realizar un fosfatado se requiere de los siguientes pasos:

- Limpieza
- Enjuague (antes del fosfato)
- Fosfatado
- Enjuague (después del fosfato)
- Secado

Dependiendo de las necesidades y de la función el recubrimiento de fosfatado, el procedimiento se modificará. A continuación se describen los pasos para realizar el proceso de fosfatado: <sup>(13)</sup>

- **Limpieza**

La limpieza de la superficie del material donde se deposita el recubrimiento es esencial, ya que depende en gran parte de la uniformidad del contacto entre superficie del sustrato y la solución fosfatizante. Para ello, se utilizan medios químicos, mecánicos o ambos a la vez. La superficie debe quedar libre de polvo, grasa, aceite, huellas dactilares o algún otro material extraño. La sustancia de limpieza debe seleccionarse, tomando en cuenta que no debe influir durante el proceso de fosfatación. Tampoco debe neutralizar la solución de ácido fosfórico.

- **Enjuague (antes del fosfatado)**

Luego de la limpieza, generalmente las piezas se someten a un enjuague, por inmersión o rociado, con agua caliente o fría, con el fin de remover cualquier residuo, que pudiera afectar la composición de la solución o la calidad del recubrimiento. En el caso de la inmersión, se debe proveer de un método de agitación y circulación del agua en los tanques, con el fin de asegurar una alta eficiencia.

- **Fosfatado**

Periodo de tiempo en el cual la solución fosfatizante permanece en contacto directo con la superficie, en la que se depositará el recubrimiento de fosfato. De acuerdo a las condiciones del proceso, sustancias o composición de la solución, pH, temperatura y proceso utilizado con las características físicas del recubrimiento son bien específicas en cada caso. <sup>(14)</sup>

- **Enjuague (después del fosfatado)**

La intención en este proceso, es retirar los residuos de fosfato que no se hayan adherido a la superficie del sustrato, así como de crear las condiciones para un buen secado. <sup>(13)</sup>



- **Secado**

Es la exposición de las piezas al medio ambiente o cerca de alguna fuente de calor para que adquiera las características propias del recubrimiento. Se recomienda no tocar las piezas ya fosfatadas ya que se pueden dañar algunas zonas del recubrimiento. <sup>(14)</sup>

## **1.2.7 Métodos de Aplicación**

Los métodos de aplicación de los recubrimientos de fosfato más conocidos son los de rociado e inmersión. Algunas veces, ambos se pueden combinar, como en el caso de la industria automotriz, pues un factor determinante en la selección del método de aplicación es, la forma y tamaño de las piezas por fosfatar. <sup>(12)</sup>

### **1.2.7.1 Rociado (spray)**

Mediante este método, sólo es posible aplicar recubrimientos de fosfato de zinc y hierro. Generalmente, es muy eficiente cuando se requiere de fosfatar grandes volúmenes de piezas pequeñas, superando por mucho al de inmersión. No se recomienda en procesos donde se intenta fosfatar piezas pequeñas colocadas dentro de canastos, debido a que no sufre efecto en todas aquellas áreas comunes, donde tiene contacto directo entre sí.

Previamente tratada la superficie metálica, las aplicaciones por rociado no exceden los 60 segundos, dependiendo del peso de recubrimiento deseado, los recubrimientos obtenidos mediante este método son finos y densos.

### **1.2.7.2 Inmersión**

A través de este método, es posible aplicar eficientemente recubrimientos de fosfato de zinc, hierro y magnesio. En procesos continuos, éste es un sistema práctico y económico cuando se requiere de producir un gran volumen de piezas de tamaño pequeño como: resortes, seguros, tornillos, tuercas, entre otras piezas. El tiempo de aplicación es de aproximadamente

5 minutos y su mayor ventaja es que proporciona un mayor espesor del recubrimiento, siendo esta técnica una de las más difundidas y aplicadas para obtener primarios elaborados de fosfatados. <sup>(12)</sup>

### **1.2.7.3 Electroquímico**

Un procedimiento típico para el fosfatado electroquímico toma entre 0.5 - 5 minutos de polarización electroquímica seguida de consolidación química para un tiempo total de 14 minutos, consiguiéndose de esta manera un recubrimiento uniforme de baja porosidad. Mediante el uso de esta técnica, el peso de recubrimiento tiende siempre a ser más alto y de menor porosidad que el obtenido por inmersión. La principal desventaja de esta técnica son los costos elevados de instalación y uso en una planta, pero tiene la ventaja de proporcionar mayor flexibilidad y control. <sup>(15)</sup>

### **1.2.8 Factores que influyen en el proceso del fosfatado**

En el acabado de superficies metálicas como hierro, acero, aluminio, zinc, y aleaciones de aluminio y materiales no ferrosos; el fosfatado es un proceso ampliamente utilizado.

Piezas pequeñas se fosfatan por inmersión, en tanto que el método de rociado se prefiere cuando los artículos son grandes. La calidad del fosfatado depende de la influencia de diversos factores durante el proceso, mismos que determinan finalmente la naturaleza de los recubrimientos obtenidos. Entre ellos, se encuentran la naturaleza de la superficie que es fosfatada, composición y estructura de la superficie del sustrato, preparación y activación de la superficie, tratamientos térmicos, maquinados y método de aplicación. En cuanto a la solución, los parámetros más importantes a considerar son composición, concentración, pH, temperatura y aceleradores. <sup>(16)</sup>

La naturaleza del sustrato, en base a la composición del metal, causa diferencias en toda el área fosfatada debido a su naturaleza química y a la presencia de elementos de aleación. De la misma manera, sin restarle importancia, la estructura de la superficie metálica tiene también gran influencia. Se sabe por estudios de Ghali <sup>(17)</sup>, que a mayor rugosidad, más grande es el peso de la capa depositada por unidad de área, considerado el tiempo de tratamiento requerido, en tanto las superficies pulidas, responden pobremente al proceso de fosfatado. Para obtener adecuados resultados, se recomienda que los valores de rugosidad de las superficies que reciben la capa de fosfato tengan valores de rugosidad de  $0.76 - 1.77 \text{ m}\mu$ .

Diversos artículos confirman que cuando una superficie tiene un gran número de cavidades y fisuras, se favorece el ataque ácido, de donde resulta un mejor fosfatado.

Por principio, la superficie del sustrato debe ser sometida a métodos de limpieza, los cuales le proporcionarían ventajas durante el proceso de fosfatado. Esta, debe de llevarse a cabo con sustancias que no contengan cloro y además que no formen capas. El acabado superficial es determinante, dado que al limpiar la superficie del sustrato se removerán productos generados de corrosión, así como contaminantes grasos presentes. A fin de eliminar a estos últimos, se recomienda utilizar solventes orgánicos, los cuales promoverán de recubrimientos de grano fino.

Algunas veces, cuando se han utilizado potentes inhibidores en el ataque al metal, el proceso de fosfatado se dificulta, al menos que se empleen limpiadores alcalinos fuertes, mismos que podrían remover los residuos de los inhibidores.

La activación de la superficie del sustrato debe incrementarse mediante la adición de un activador durante la limpieza de la superficie, la cual determinará el rango de nucleación del recubrimiento fosfatado. Se han usado ampliamente soluciones a base de fosfato de sodio de 1-2% en peso, del contenido de 0.001% de compuesto de titanio. <sup>(16)</sup>

Si el sustrato se somete a un tratamiento térmico o a procesos de maquinado, ésta puede ser causa de formaciones heterogéneas, las cuales alteran sensiblemente el tamaño del grano. Al recibir tratamiento térmico, cuando se inicia el proceso de fosfatado, el ataque del metal se presenta principalmente en las fronteras del grano, convirtiéndose en un factor de influencia determinante en el proceso.

En relación a los tratamientos térmicos, la distribución de los elementos constituyentes de las aleaciones heterogéneas pueden variar, por lo que los sitios ánodo y cátodo que resultan sobre la superficie, pueden decidir la fosfatación.

La composición de la solución fosfatizante y la concentración de sus constituyentes, determinan en gran medida la naturaleza de la formación del recubrimiento. Una alta concentración de iones de metales pesados contenidos en los aceleradores de fosfatación, producen recubrimientos de mejor protección.

Parámetro determinante en la calidad de la fosfatación es también la acidez de la solución, donde los valores de ácido libre (AL) y ácido total (AT), así como su relación (AL/AT), deben mantenerse a niveles de requerimiento óptimo para asegurar una adecuada calidad de fosfatado.

La adición de aceleradores y su concentración, en ciertas condiciones de operación, es de vital importancia en el proceso de fosfatado, debido a que su presencia favorece la formación de un mejor recubrimiento, aunque una concentración alta puede ocasionar pasividad en la superficie del metal.

La temperatura tiene gran influencia durante la fosfatación. Las temperaturas elevadas favorecen la fácil precipitación del fosfato en un tiempo corto, sin embargo, se requiere mayor cantidad de ácido fosfórico. En el caso de baños que operan a temperaturas ambiente, la posibilidad de incremento en acidez es más probable, lo cual se puede normalizar al adicionar carbonatos al metal que forma el recubrimiento. <sup>(16)</sup>

El proceso de calentamiento de la solución es vital, debe darse en condiciones óptimas, pues para reducir los costos. Casi todos los procesos tienen temperaturas de operación bien definidas. En los procesos de fosfatado, se han adoptado diversos procesos de calentamiento de solución, entre los que se encuentran: calentamiento que puede ser por vapor, corriente eléctrica, directo con gas o aceite, con doble chaqueta, mediante cambiador de calor, entre otros.

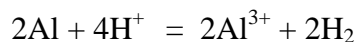
La cinética del proceso de fosfatación es en cierto grado determinante, por tal razón, es un factor clave en la obtención de diversas microestructuras y gran calidad de los recubrimientos.

El método de deposición del recubrimiento, es sin lugar a dudas el parámetro de mayor influencia en el proceso de formación del mismo. Actualmente los que tienen mayor aceptación en la industria son los de inmersión y el de rociado. Sin embargo, existen, nuevos métodos y dispositivos de aplicación muy versátiles, como es el de aplicación de fosfato a través de un mecanismo móvil, que puede utilizarse inclusive en “situ”, semejante al proceso de pintado por medios mecánicos automatizados. <sup>(16)</sup>

### **1.2.9 Fosfatado de cromo sobre Al 6061 T651**

De acuerdo al proceso de fosfato existen diversos recubrimientos que permiten realizar estudios para investigar otros tipos de fosfatos como es el del fosfato de cromo que esta siendo patentado para mejorar las propiedades corrosivas sobre el Al 6061 T651.

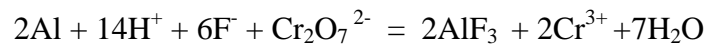
A continuación se presentan las diversas reacciones químicas para obtener el recubrimiento de fosfato de cromo sobre Al 6061 T651. Inicialmente se presenta ataque del ácido al aluminio.



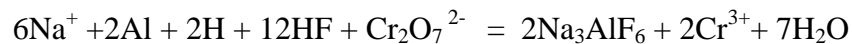
La rapidez con que se presenta esta reacción depende de los niveles de acidez. La adición de ión fluoruro en la solución, acompleja la solución. <sup>(18)</sup>



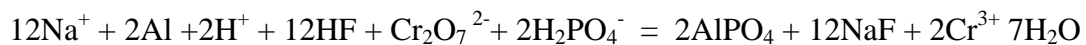
La velocidad de disociación con que se presentan las reacciones anteriores se explica una vez que se determina el potencial de cada una de las ecuaciones anteriores, donde sus valores corresponden de 1.7 y 2.1 V respectivamente. La formación de la capa de recubrimiento depende mucho del rompimiento del sustrato por el desprendimiento del hidrógeno que se libera; es este momento, el cromato oxida el hidrógeno en agua.



Como la mayoría de las veces el fluoruro proviene de la sal ácida de sodio o potasio, se produce precipitación de aluminio disuelto como la sal insoluble  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .



De modo que las reacciones de formación del recubrimiento se presentan de la siguiente forma:



Con la presencia de iones fosfato, la reacción de disolución provoca la precipitación de mezclas de fosfato de aluminio y cromo sobre la superficie, debido sobre todo al consumo de iones  $\text{H}^+$ . (18)

### 1.3 Reactor Nuclear TRIGA Mark III

Este estudio es importante debido a que el Al 6061 T651 es el material con que esta fabricada la tina del Reactor Nuclear TRIGA Mark III y por el cual es necesario realizar un recubrimiento de fosfato de cromo para disminuir la corrosión del equipo.

Los reactores nucleares son instalaciones en las que puede iniciarse y mantenerse bajo control una fisión nuclear, comúnmente conocida como reacción en cadena. Esta reacción se da cuando algunos átomos pesados, por ejemplo de uranio, captura un neutrón, se vuelve inestable y se produce el rompimiento o fisión. <sup>(19)</sup>

La construcción del edificio que alberga el Reactor Nuclear TRIGA Mark III (Figura 6) se inició en junio de 1964 y se terminó en octubre de 1968. Iniciaron las pruebas de preoperación del reactor el 4 de noviembre del mismo año. El 26 de noviembre se registro por primera vez una potencia de 1 MW y el 6 de diciembre la compañía Gulf General Atomic hizo entrega del reactor a la Comisión Nacional de Energía Nuclear. <sup>(19)</sup>



Figura 6 Vista del reactor nuclear TRIGA Mark III <sup>(19)</sup>

Este reactor es llamado así, puesto que las tres primeras letras de TRIGA señalan sus finalidades del mismo: la “T” (training), se refiere a la capacitación de personal; la “R” (research), representa la investigación científica y la “I” (isótopos), haciendo alusión a la producción de isótopos, así mismo las dos últimas letras corresponden a General Atomic, el fabricante, y el complemento del nombre Mark III alude al modelo del reactor. <sup>(19)</sup>

El TRIGA Mark III ha sido considerado siempre muy seguro, ya que el combustible mismo del reactor contiene el extintor, el cual actúa y detiene de golpe la combustión cuando la temperatura del combustible nuclear pasa de los 350 grados centígrados. El citado extintor es hidruro de zirconio, mezclado homogéneamente con el uranio natural y el uranio 235 en los elementos del combustible.

En los reactores se controla la reacción de fisión por medio de barras de control que detienen o mantienen la liberación de energía, éstas se pueden introducir y sacar a voluntad entre los elementos de combustible nuclear, estas contienen boro que es un buen absorbedor de neutrones. <sup>(20)</sup>

La reacción de fisión del Reactor TRIGA se vigila inicialmente acercando una fuente de neutrones a los combustibles. En este reactor se utiliza una fuente de americio-berilio (Am-Be), el americio es un elemento inestable que emite partículas alfa, éstas son absorbidas por el berilio, éste se vuelve inestable que emite un neutrón que, al ser absorbido por el uranio, produce la fisión y emisión de nuevos neutrones, amplificando así la reacción de fisión en cadena.

En el caso del reactor TRIGA Mark III, su combustible está compuesto por una mezcla de uranio-zirconio-hidrógeno, el uranio representa un 8.5% del peso total, el zirconio 89.85% y 1.65% correspondiente al hidrógeno, esta mezcla da características de seguridad al reactor.

La potencia del reactor se controla mediante la extracción o introducción de las barras de control, estas mantienen una determinada cantidad de reacciones de fisión en el reactor para provocar una potencia estable, que permite el incremento o disminución de las mismas, hasta alcanzar la potencia o el apagado del reactor.

Los principales usos del reactor del TRIGA Mark III ubicado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), son: <sup>(19)</sup>



- **Análisis por activación:** Técnica que consiste en exponer una muestra al campo de neutrones, la cual al absorberlos se torna inestable y emite rayos gamma con una cierta energía y un cierto ritmo propiedades que permite establecer la identificación del elemento.
- **Producción de radioisótopos:** Algunos materiales se colocan en el campo de neutrones para obtener isótopos inestables que emiten rayos gamma ó partículas beta; utilizados en medicina para diagnóstico o tratamiento de enfermedades, además de otras aplicaciones en la industria, la agricultura, entre otras.
- **Capacitación de personal:** El reactor también se utiliza para adiestrar personal en la operación de reactores nucleares.<sup>(19)</sup>

El reactor TRIGA Mark III es del tipo alberca con núcleo móvil, enfriado y moderado por agua ligera; en la Figura 7, se presenta un diagrama esquemático mostrando las principales partes del reactor.<sup>(20)</sup>

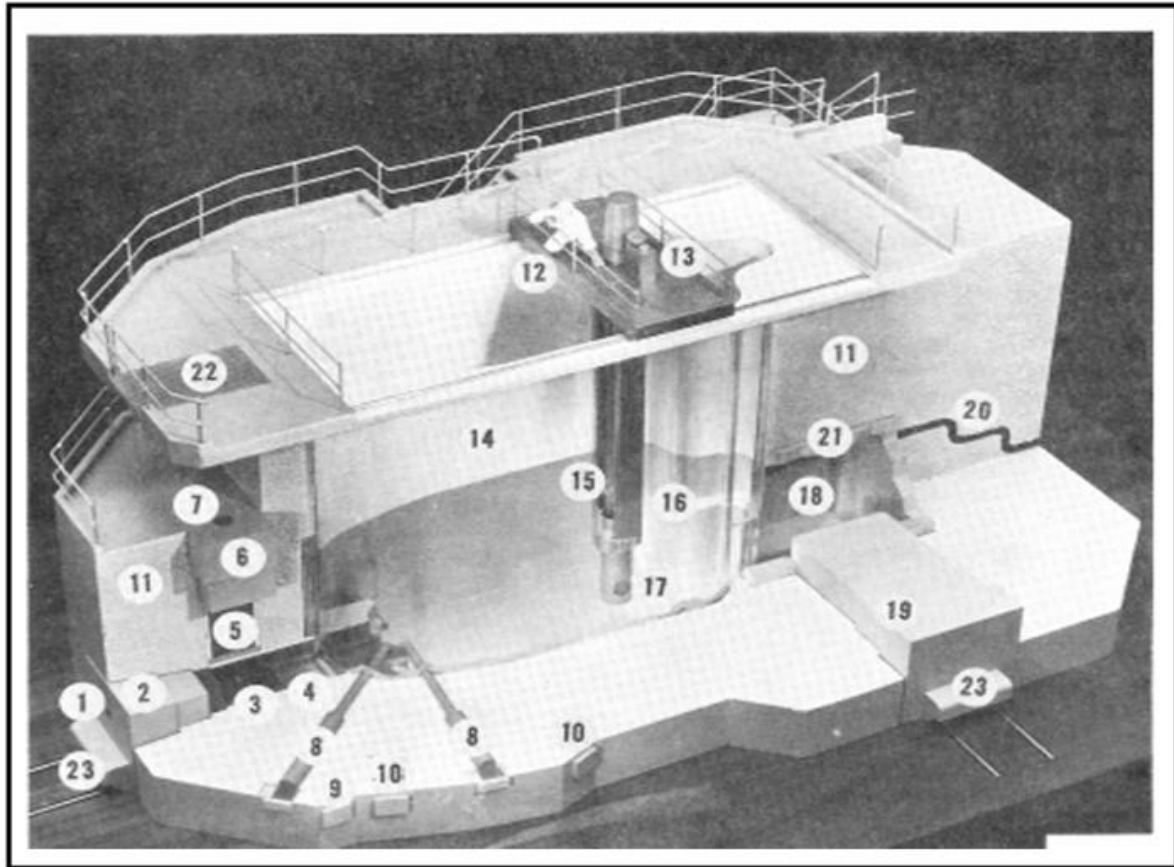


Figura 7 Principales componentes del reactor TRIGA Mark III. <sup>(20)</sup>

- |   |   |
|---|---|
| 1. Acceso de la columna térmica.              | 13. Mecanismos de manejo de barras.                   |
| 2. Puerta de columna térmica.                 | 14. Tanque del reactor ( <b>Aluminio 6061 T651</b> ). |
| 3. Hohlräum (espacio vacío en CT).            | 15. Sistema neumático de transferencia.               |
| 4. Columna térmica horizontal.                | 16. Sistema rotatorio de irradiación de muestras.     |
| 5. Columna térmica vertical.                  | 17. Núcleo del reactor.                               |
| 6. Tapón de columna térmica vertical.         | 18. Cuarto de exposición.                             |
| 7. Acceso a columna térmica vertical.         | 19. Puerta del cuarto de exposición.                  |
| 8. Tubos radiales al núcleo del reactor.      | 20. Tubos de acceso al cuarto de exposición           |
| 9. Tubo lateral de acceso a CT horizontal.    | 21. Concreto boratado del cuarto de exposición.       |
| 10. Tubos tangenciales al núcleo del reactor. | 22. Placa móvil para acceso a CT vertical.            |
| 11. Blindaje de concreto.                     | 23. Sistemas para apertura de puertas.                |
| 12. Puente móvil.                             |   |

Un reactor presenta diversos daños inducidos por radiación en el núcleo del reactor, una muestra de estos, se representa en la Figura 8, algunos ejemplos son fracturas, corrosión, encapsulamiento de hidrógeno, fatiga, entre otros; primordialmente estos son provocados por los siguientes factores: <sup>(1)</sup>

- Segregación de impurezas a límite de grano e interfaces.
- Precipitación y cambios de composición en límite de grano.
- Endurecimiento por irradiación (Clustering and precipitation).
- Fragilización por generación de H<sub>2</sub>.
- Daño de películas pasivas.



Figura. 8 Encapsulamiento de hidrógeno en la pared de la tina del reactor.

El reactor presenta diferentes tipos de corrosión, en la Tabla 3, se proporciona un panorama general de la corrosión presente en las partes del reactor BWR (Boiling Water Reactor), instalado en Laguna Verde, en el estado de Veracruz; cuya función primordial es la de producir energía eléctrica. <sup>(1)</sup>

Las partes metálicas de éste, pueden ser atacados por diferentes agentes agresivos o corrosivos, los cuales deben ser reparados o reemplazados; esto involucra pérdidas económicas y de tiempo, en detrimento de la empresa o instituciones dependientes del suministro energético que proporciona el reactor. <sup>(1)</sup>

Tabla 3 Tipo de corrosión que presentan las partes del reactor BWR. <sup>(1)</sup>

PARTE	MATERIAL	CORROSIÓN GENERAL	CORROSIÓN LOCALIZADA
Alojamiento de combustible	Zircaloy-2 (BWR) Zircaloy-4 (BWR)	ER ER	Corrosión nodular (BWR) DHC, PCI (SCC por I <sub>2</sub> )
Núcleo (barriles, platos de soporte, cubierta, bombas de impulso, tubos guía)	AISI 304SS Alloy 600 Alloy X-750	VGR VGR VGR	IASCC IGSCC IGSCC, IASCC, HE
Tanque de presión	Aleaciones de bajo contenido de acero (A-508, A-533B), (CLAD con depósitos de soldadura SS)	VGR	CF, TGSCC
Tuberías Aguas de alimentación Circuito de recirculación Vapor	AISI 304SS Acero al Carbono (SA106-GrB o SA333-G6)	VGR GR	IGSCC EC, TGSCC, PC
Generador de vapor Tubo Placa soporte del tubo	Alloy 600 Alloy 800 Alloy 690 Acero al carbono AISI 405/410	VGR VGR VGR GR VGR	IGSCC, IGC TGSCC IGSCC CC
Tubería del condensador	Cobres Aleación Ni-Cu Acero Inoxidable Titanio	GR GR VGR ER	SCC, CC PC PC DHC
Turbina Discos Alabes	3Cr-0.5Mo Acero con bajo contenido de carbono ASTM A-471 (acero NiCr MoV) AISI 403SS AISI 410SS	GR VGR VGR	IGSCC, CF SCC, CF, PC
Sistemas auxiliares de tuberías	AISI 304SS AISI 316SS	VGR VGR	PC, CC, MIC CC, MIC
DHC	rompimiento retardado de hidrógeno	ER	excelente resistencia
HE	encapsulado de hidrógeno	VGR	muy buena resistencia
CF	fatiga por corrosión	GR	buena resistencia
SCC	corrosión por tensión debida a esfuerzos de tensión	CC	corrosión por agrietamiento
TGSCC	corrosión por tensión debida a esfuerzos externos del grano	PC	corrosión por picadura
IGSCC	corrosión por tensión debida a esfuerzos internos del grano	IGC	corrosión al interior del grano
IASCC	corrosión por tensión debida a irradiación asistida	MIC	corrosión influenciada por bacterias

---

---

## Capítulo 2 Desarrollo Experimental

Con el desarrollo de la tecnología, existen materiales los cuales se les puede modificar la resistencia a la corrosión por medio de recubrimientos depositados sobre estos, con el fin de modificar las propiedades iniciales de las superficies y proponerlos para su nueva aplicación ya sea en la ciencia, ingeniería o en la producción.

En las últimas décadas, el uso del aluminio y sus aleaciones ha tomado gran importancia, por su bajo peso, una alta resistencia a la corrosión, entre otros, por lo que miles de piezas de todo tipo se fabrican con este material, especialmente en la industria automotriz, aeronáutica y espacial.

Caso particular el Al 6061 T651 como sustrato, que sometido a un tratamiento de deposición de recubrimiento de fosfato de cromo para comprobar la resistencia a la corrosión, que es lo que experimentalmente se ha hecho en este trabajo de investigación.

### 2.1 Material empleado

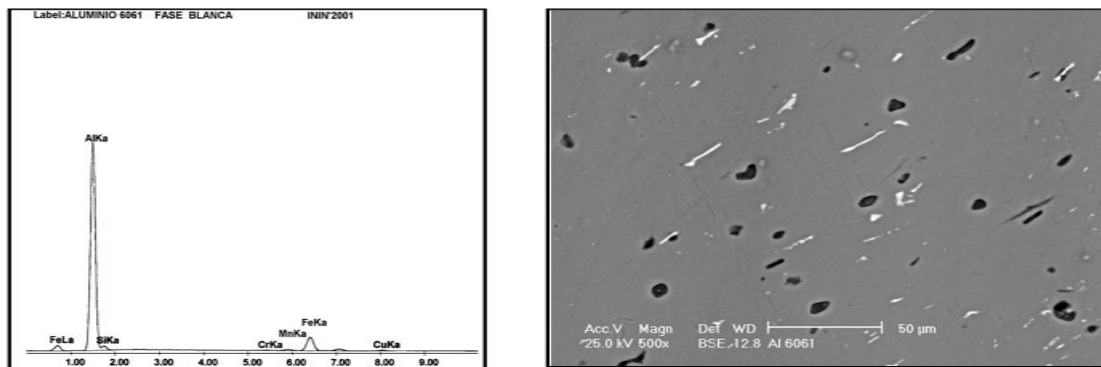
Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizó como sustrato el Al 6061 T651 el cual es utilizado en la tina del Reactor Nuclear TRIGA Mark III cuyas propiedades, se indican en la Tabla 4 y la composición química para realizar el fosfato de cromo se muestra en la Tabla 5; así como una caracterización del microanálisis (Figura 9) con la ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Phillips XL30.

Tabla 4 Propiedades del Al 6061 T651 de acuerdo a ASTM B 209M <sup>(21)</sup>

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICA
Designación ASTM	Al 6061
Designación ISO	Al-Mg Si Cu
Templado ASTM	T 651
Esfuerzo mínimo de tensión (Mpa)	260
Esfuerzo mínimo de cedencia (Mpa)	220
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.70
Coefficiente estático de fricción cuando se desliza sobre acero 1032	0.35 entre superficies planas
Coefficiente cinético de fricción cuando se desliza sobre acero 1032	0.25 entre superficies planas
Conductividad térmica (W/mK)	180
Resistividad eléctrica ( $\infty\Omega$ mm)	50
Expansión térmica (10 <sup>-6</sup> /K)	24
Resistencia al desgaste adhesivo (mg/1000 ciclos) 59 HRB	a 105 rev/min= 17.06 a 4150rev/min= 21.15

Tabla 5 Composición química del Al 6061 T651 <sup>(21)</sup>

MATERIAL	COMPOSICIÓN QUÍMICA (%)
Al 6061 T651	0.40-0.8 Si, 0.7 Fe, 0.15-0.40 Cu, 0.15 Mn, 0.8-1.2 Mg, 0.04-0.35 Cr 0.25 Zn.0.5 Ti, 0.20 otros elementos y el resto de Al.



a) b)  
Figura 9 a) Microanálisis b) Imagen de Al 6061 T651. Fase Blanca: Al, Si, Cr, Mn, Cu y Fe.  
Fase Oscura: Al, Mg y Si. Fase Gris: Al (500x)

## 2.2 Determinación de la curva de calibración de fosfato de cromo

Para la conocer la concentración de fosfato de cromo inicialmente se determino un espectro de absorción de radiación visible para la solución fosfatante.

Para la obtención del espectro de absorción de radiación visible Figura 10, se utilizó un Espectrofotómetro Spectronic 20 marca Genesys Instruments Figura 11, en el cual se realizó un barrido entre los intervalos de 370 a 570 nm haciendo una variación de la longitud de onda de 10 en 10 nm, Tabla (6). Anexo A

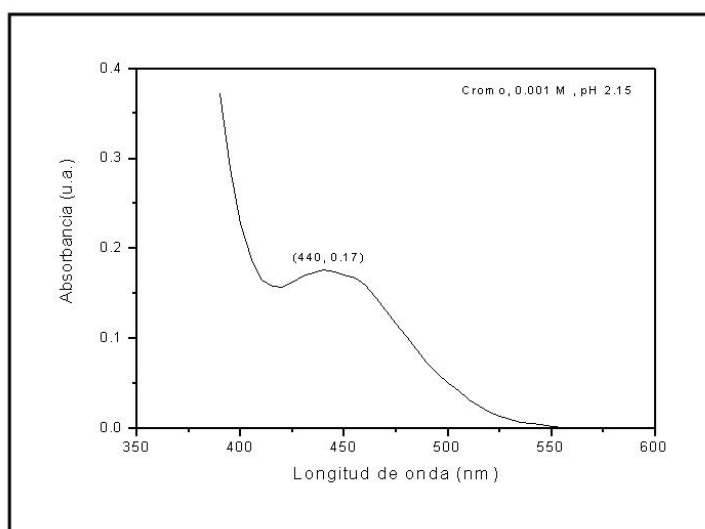


Figura 10 Espectro de absorción de radiación visible para la solución de fosfato de cromo.



Figura 11 Espectrofotómetro utilizado para determinar la concentración de fosfato de cromo

Tabla 6 Resultados obtenidos para determinar la longitud de onda del cromo.

Determinación del Espectro de Absorción de Radiación Visible		
Long. Onda (nm)	Absorbancia (Cr)	Absorbancia (Blanco)
370	0.785	0.606
380	0.567	0.309
390	0.372	0.028
400	0.228	0.005
410	0.165	0
420	0.157	
430	0.169	
<b>440</b>	<b>0.176</b>	
450	0.171	
460	0.159	
470	0.131	
480	0.102	
490	0.073	
500	0.050	
510	0.032	
520	0.018	
530	0.010	
540	0.005	
550	0.002	
560	0.001	
570	0	

Obtenido el espectro de absorción y considerando la longitud del máximo de absorción (440 nm) se procedió a obtener una curva de calibración con soluciones estándares para poder determinar la concentración de muestras problema. Para ello se prepararon 8 soluciones de concentración conocida (0.0001, 0.0003, 0.0005, 0.0007, 0.001, 0.003, 0.005 y 0.007 M) de la



solución fosfatante, así como un blanco; el cual contenía ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), fluoruro ácido de sodio ( $NaHF_2$ ) y agua desionizada; la curva de calibración estándar con los siguientes valores (Tabla 7), la cual fue ajustada a la ecuación de una línea recta o Ley de Beer (Figura 12).

Tabla 7 Valores de absorbancia para construir la curva de calibración estándar.

Curva de Calibración				
Conc. Sol (M)	Absorbancia			Absorbancia Promedio
0	0	0	0	0
0.0001	0.056	0.057	0.056	0.056
0.0003	0.066	0.066	0.066	0.066
0.0005	0.112	0.112	0.113	0.112
0.0007	0.148	0.147	0.148	0.148
0.001	0.214	0.214	0.214	0.214
0.003	0.624	0.624	0.624	0.624
0.005	1.014	1.012	1.012	1.012
0.007	1.427	1.428	1.427	1.427

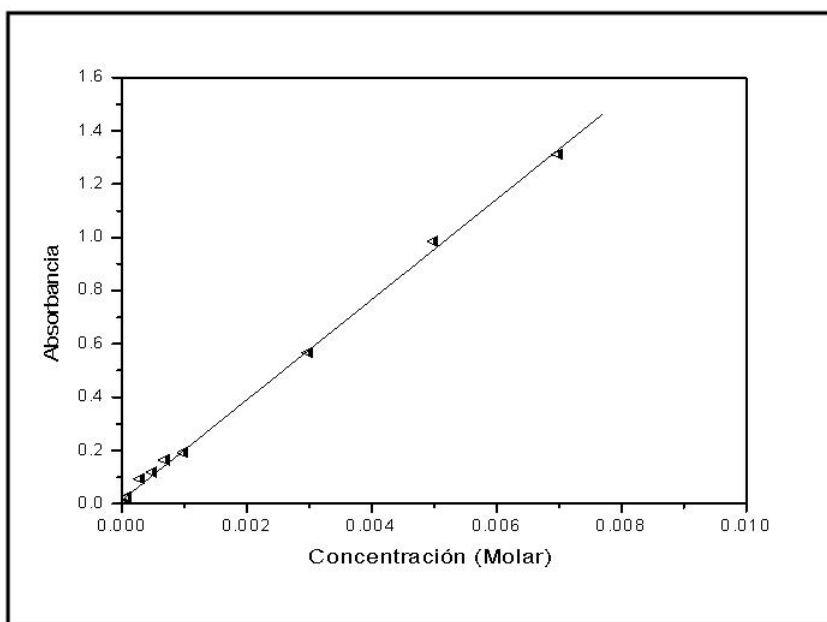


Figura 12 Curva de calibración estándar para el fosfato de cromo.

Para concluir con el objetivo de esta experimentación se realizó el recubrimiento de una placa de Al 6061 T651; con la diferencia que por cada 10 minutos transcurridos se tomó una alícuota de la solución fosfatante para medir el valor de la absorbancia y así obtener la variación de la concentración de fosfato de cromo respecto al tiempo en la solución.

### 2.3 Fosfatado de las probetas

Se cortaron diferentes probetas con dimensiones distintas para someterlas a un tratamiento químico durante el cual se les depositó en su superficie el recubrimiento de fosfato de cromo.

La preparación de la superficie del Al 6061 T651, se realizó de acuerdo a la especificación de la norma ASTM D 1730, para recubrimientos metálicos e inorgánicos. <sup>(22)</sup>

Para realizar el proceso de fosfato se consideraron parámetros de optimización obtenidos en trabajos previos de investigación en un aluminio comercial semiduro, de composición 99% aluminio y pequeñas concentraciones de magnesio y cromo. Los de mayor trascendencia son los relacionados con los valores de temperatura, pH, y tiempo de tratamiento, así como de la composición química de la solución utilizada. <sup>(1)</sup>

El método de fosfatado utilizado fue el de inmersión en una celda termostatazada, como se esquematiza en la Figura 13, y la composición de la solución química empleada y las condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8 Solución química para obtener el fosfato de cromo. <sup>(1)</sup>

COMPONENTE	FORMULA QUÍMICA	CONCENTRACIÓN (g/L)
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65
Anhídrido crómico	CrO <sub>3</sub>	10
Fluoruro ácido de sodio	NaHF <sub>2</sub>	5
PARÁMETROS DEL PROCESO		

Temperatura: 30 °C, pH: 2.5 y tiempo de tratamiento: 30 minutos



Figura 13 Celda termostatazada para aplicación del fosfato por el método de inmersión.

## 2.4 Proceso de fosfatado

- **Limpieza.**

Empleando agua caliente, se procedió a desprender el recubrimiento plástico de protección que tiene de fabricación el Al 6061 T651. Así mismo, para tener la superficie apropiada para el tratamiento fue necesario tratar las placas primeramente con lijas del No. 100 hasta No. 400; con el fin de crear una superficie lisa libre de ralladuras o materiales extraños. Por último, se limpió totalmente la superficie con acetona, hasta eliminar la mayoría de las grasas o aceites que pudieran estar adheridas a la superficie metálica y que fueran depositadas durante la manipulación o corte de la placa.

- **Enjuague.**

Enseguida se les sometió a un enjuague con agua desmineralizada, a la misma temperatura de la solución, con el fin de que no se presente un cambio brusco de temperatura al introducir el sustrato de aluminio en la solución.

- **Fosfatado.**

Se introdujeron una por una las placas a fosfatar en la celda de inmersión, inmediatamente dieron inicio una serie de reacciones químicas durante las cuales se llevó a cabo la deposición del recubrimiento sobre el sustrato, siguiendo los mecanismos de formación ya indicados. El tiempo de permanencia de las probetas dentro de la solución fue de 30 minutos (Figura 14).

- **Enjuague después del fosfatado.**

Se les sometió a un enjuague con agua caliente desmineralizada, agitando de manera enérgica al sustrato hasta no quedar rastros de la solución en su superficie. Durante este proceso se debe tener cuidado, ya que el recubrimiento cuando se encuentra húmedo, es susceptible de sufrir ralladuras o desprenderse con facilidad.

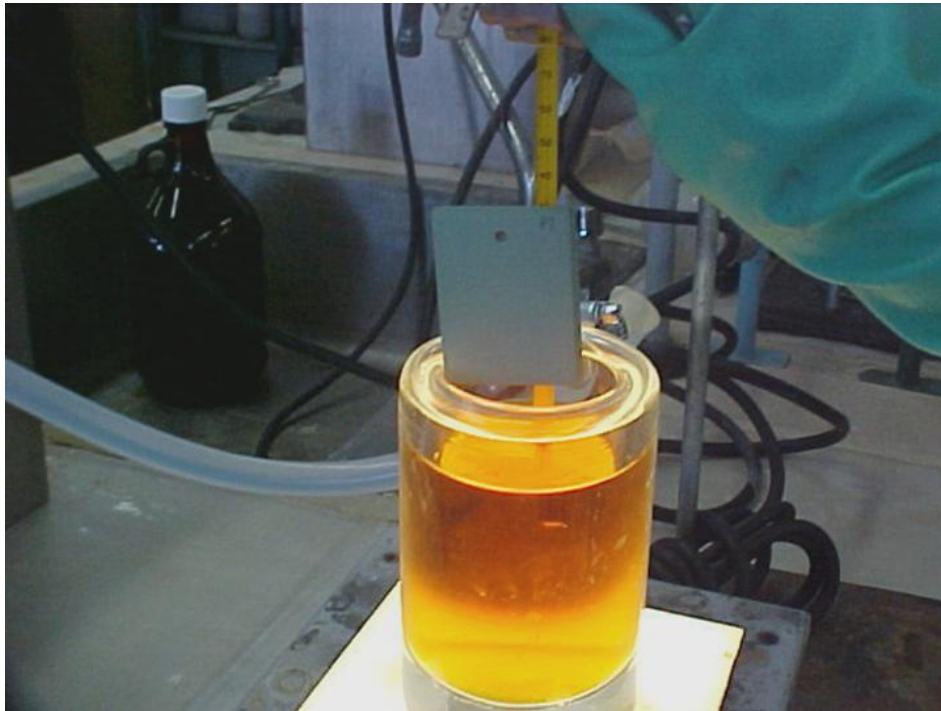


Figura 14. Proceso de fosfatado mediante la celda de inmersión.

- **Secado.**

Finalmente, las probetas se retiraron del enjuague y se les colocó en el exterior para que secan a temperatura ambiente. En la Figura 15 se observa la apariencia de las probetas, con un color verde esmeralda homogéneo. <sup>(23, 24)</sup>

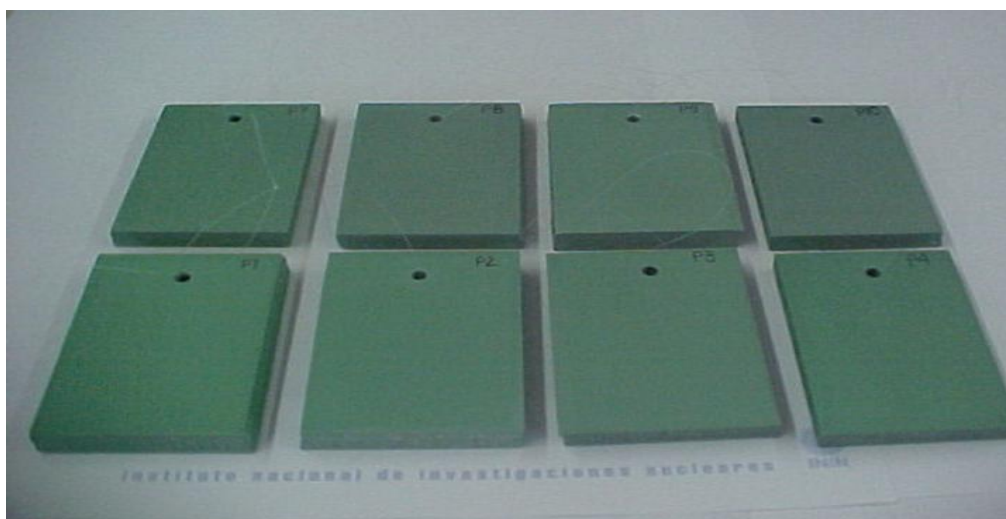


Figura 15 Apariencia de las probetas después de someterlas al proceso de fosfatado.

## 2.5 Pruebas de corrosión

Las pruebas de corrosión en las placas fosfatadas se realizaron por dos diferentes técnicas, las cuales fueron gravimétricas (por pérdida de peso) y electroquímicas, cuyas técnicas se describen a continuación.

### 2.5.1 Gravimétricas

Las pruebas de corrosión gravimétricas fueron realizadas de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se diseñaron tres cubas de acrílico, donde se introdujeron diferentes soluciones corrosivas como fueron: HCl, NaOH y agua del reactor (AR); con un pH de 2.1, 10.5 y 7.2 respectivamente; en cada una de ellas se colocaron 8 placas de Al 6061 T 651 fosfatadas y una sin recubrimiento por cada cuba. En la Tabla 9 se muestra las condiciones de trabajo para cada uno de los medios corrosivos.

Tabla 9 Medios corrosivos para pruebas gravimétricas

No. de Cuba	SOLUCIÓN CORROSIVA
Cuba 1	NaOH 0.01 N
Cuba 2	HCl 0.1 N
Cuba 3	Agua del Reactor

En la Figura 16 se muestra representativamente el arreglo de las placas para la prueba de corrosión gravimétrica con las diferentes soluciones corrosivas.

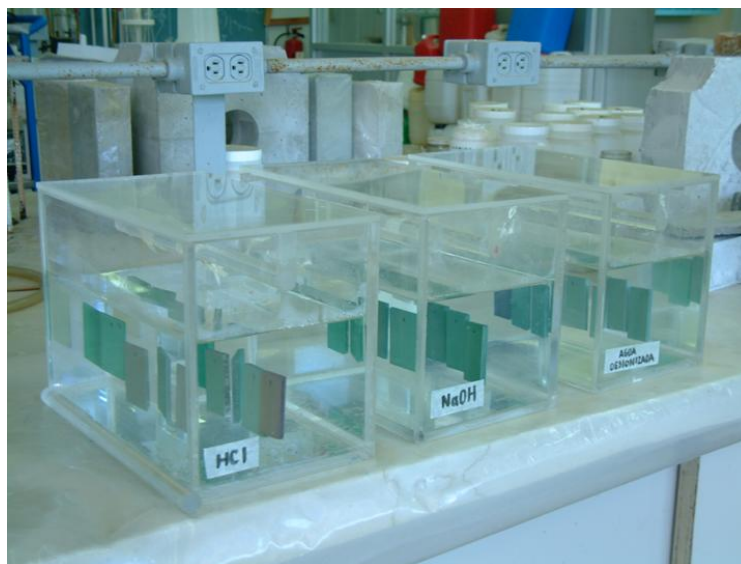


Figura 16 Cubas de acrílico para pruebas de corrosión gravimétricas

Inicialmente fueron pesadas 24 placas fosfatadas y 3 placas sin recubrimiento, antes de ser introducidas a las soluciones corrosivas.

Las placas fueron retiradas una por semana de cada una de las soluciones corrosivas a las cuales fueron expuestas, hasta cumplir con un periodo de 8 semanas; posteriormente las placas fueron lavadas utilizando una brocha y chorros de agua de la llave, hasta retirar la mayoría de los productos de corrosión, se secaron a temperatura ambiente y se pesaron.

## 2.5.2 Electroquímicas

### 2.5.2.1 Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización

Las celdas de polarización que fueron utilizadas se construyeron montando sobre cada una de las placas fosfatadas (electrodo de trabajo) un tubo de acrílico de 5.8 cm. de diámetro y 10 cm. de altura. Estos últimos fueron adheridos perfectamente al material fosfatado, por medio de silicona. (se montaron 3 celdas con placas de Al 6061 T651 fosfatadas utilizando las mismas soluciones corrosivas que en la prueba por pérdida de peso). En la parte superior del tubo de acrílico se colocó un tapón de plástico con 2 horadaciones, por donde fueron colocados un electrodo de grafito y un capilar de Luggin o puente salino que unía al seno de la solución de prueba con el electrodo de referencia, el cual fue un electrodo de calomel (ECS); en la Figura 17 se muestra un esquema de la celda de polarización.

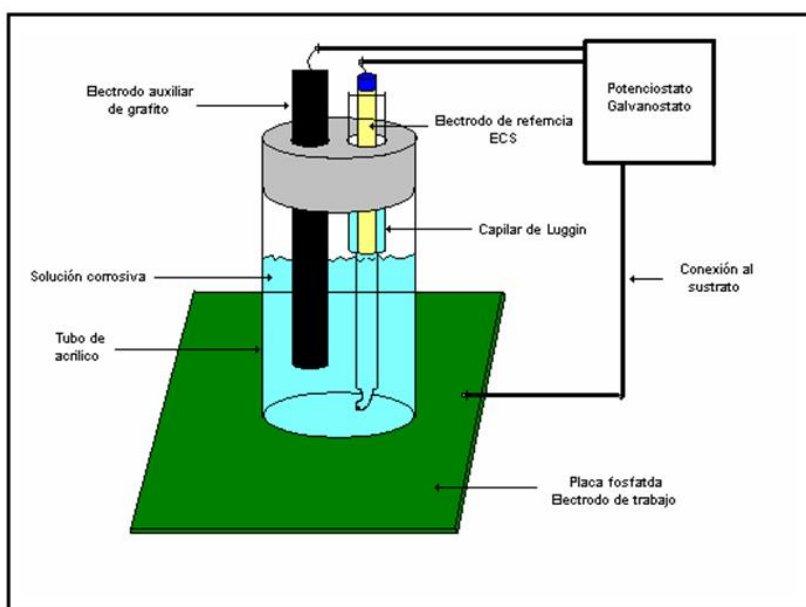




Figura 17 Esquema de la celda de polarización utilizada en las pruebas de corrosión electroquímicas en placas fosfatadas.

Para la realización de estas pruebas de corrosión electroquímicas se utilizó un Potenciostato/Galvanostato de Barrido marca ACM Instruments Gill AC, acoplado a una computadora (Figura 18), la cual nos proporciona los resultados correspondientes de cada prueba.

Se utilizó el método de Resistencia a la Polarización, debido a que permite medir bajas velocidades de corrosión, además de ser una técnica rápida y efectiva. Junto con este método se utilizó la extrapolación de Tafel para la obtención de las pendientes anódicas y catódicas y así obtener las velocidades de corrosión de los materiales ensayados.



Figura 18 Diagrama generalizado del equipo utilizado para las pruebas de  $R_p$  y extrapolación de Tafel.

Una vez montada y conectada la celda de polarización se le dio un tiempo de calentamiento de 10 minutos al equipo, posteriormente se habilitó la celda dándole un tiempo de 3 minutos para la estabilidad de la misma.



Por último se procedió a introducir los parámetros correspondientes, los cuales fueron:

- Material: Al 6061 T651
- Área expuesta: 15.41 cm<sup>2</sup>
- Velocidad de barrido: 10mV/min
- Potencial inicial: 200mV Tafel / 20mV Rp
- Potencial final: -200mV Tafel / -20mV Rp
- Densidad del material: 2.70 g/cm<sup>3</sup>
- Peso específico: 8.99 g/equiv
- Electrodo de referencia: SCE

Las mediciones fueron tomadas cada semana hasta completar un periodo de un mes. Además fue ajustado el pH de cada solución corrosiva empleada.

### **2.5.2.2 Voltametría Cíclica**

La celda de polarización que se utilizó para esta prueba es con la que cuenta el equipo y consta de una celda de vidrio con un capuchón de plástico en el que se colocó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contra electrodo de platino y nuestras placas fosfatadas como electrodo de trabajo. En la Figura 19 se muestra un esquema de la celda de polarización utilizada.

Para la realización de las pruebas de Voltametría Cíclica se utilizó un Potenciostato/Galvanostato de barrido marca Princeton Applied Research Modelo 273 A, acoplado a una computadora (Figura 20).

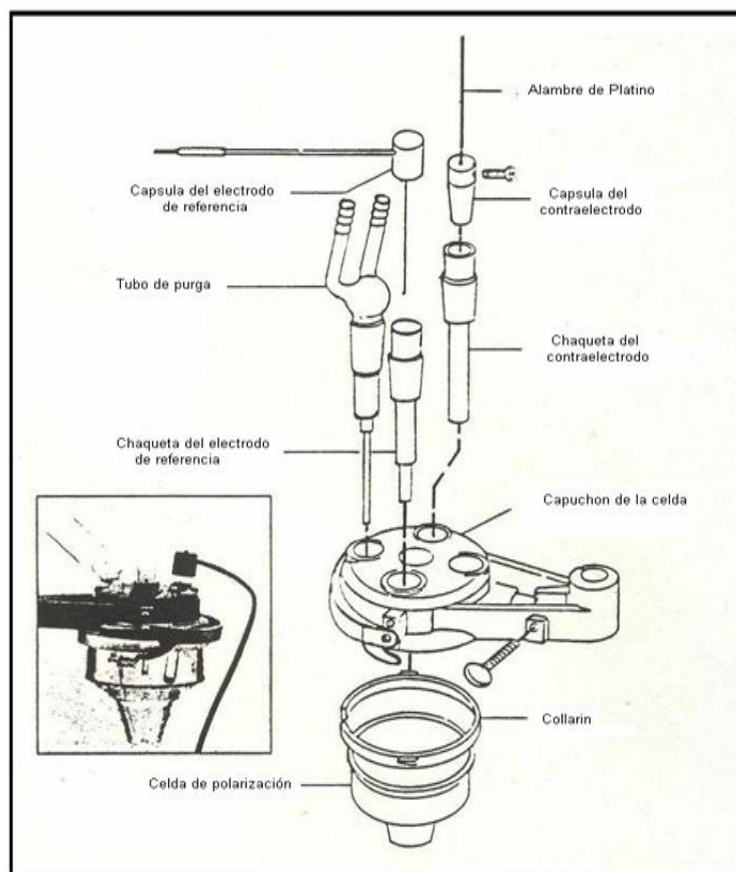


Figura 19 Esquema de la celda de polarización para las pruebas de Voltametría Cíclica



Figura 20 Diagrama generalizado del equipo utilizado para las pruebas de Voltametría Cíclica

Una vez montada la celda se le dió el mismo tiempo de calentamiento al equipo y de estabilidad que en las pruebas realizadas anteriormente. Las soluciones empleadas en la celda electroquímica para atacar las placas fosfatadas fueron HCl 0.1 N, NaOH 0.01 y agua del reactor. Por último se procedió a correr las pruebas variando solamente un parámetro, el cual fue la velocidad de barrido de un intervalo de 10 mV/min. hasta 100 mV/min. con un incremento de 10 en 10 mV/min en cada una de las soluciones corrosivas.

## Capítulo 3 Resultados

### 3.1 Determinación de la curva de la concentración de fosfato de cromo

Ya obtenidos los valores de absorbancia respecto al tiempo de la solución fosfatante se procedió a calcular la Concentración Relativa mediante la siguiente ecuación y los resultados se muestran en la Tabla 10.

$$C_R = \frac{C_t}{C_o}$$

Donde:

$C_R$  = Concentración relativa

$C_t$  = Concentración molar al tiempo t

$C_o$  = Concentración al tiempo cero

Tabla 10 Valores obtenidos para obtener la concentración de fosfato de cromo respecto al tiempo.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración Molar ( $C_t$ )	Concentración Relativa (CR)
0	0.206	0.1023	1.0000
10	0.204	0.1013	0.9902
20	0.203	0.1008	0.9853
40	0.203	0.1008	0.9853
60	0.196	0.0971	0.9491
80	0.194	0.0960	0.9384
100	0.189	0.0934	0.9130
120	0.190	0.0945	0.9237
140	0.184	0.0908	0.8875
160	0.183	0.0903	0.8826
180	0.179	0.0882	0.8621
200	0.174	0.0856	0.8367
220	0.174	0.0856	0.8367
240	0.174	0.0856	0.8367

Como resultado de estos valores se afirma, que con base en las observaciones experimentales (Figura 21), que después de cuatro horas de expuesta la placa a la solución fosfatante la deposición ya no se realiza, debido a la disminución de la concentración de fosfato de cromo y a una saturación de iones entre la placa fosfatada y la solución; por lo tanto para poder recubrir la placa en las condiciones apropiadas, será necesario preparar una solución fosfatante nueva.

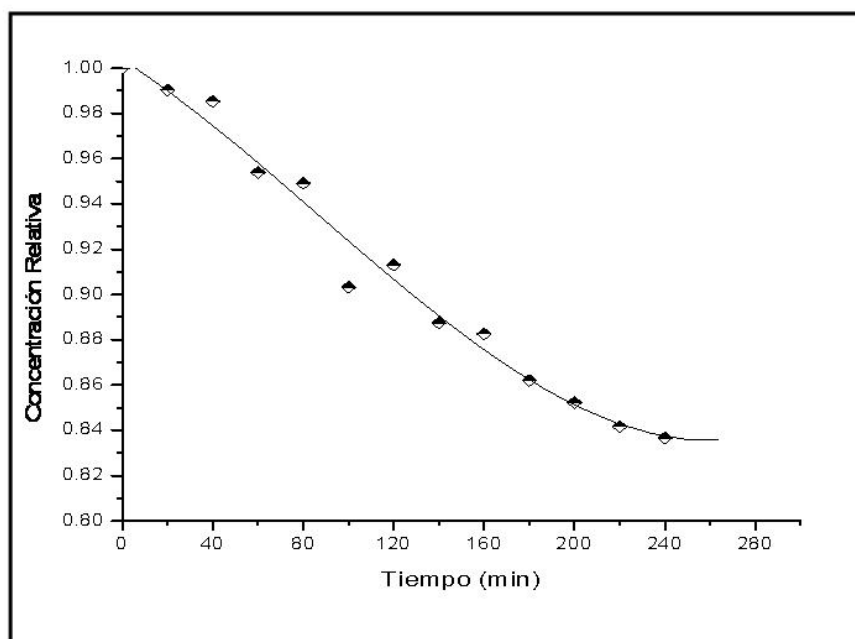
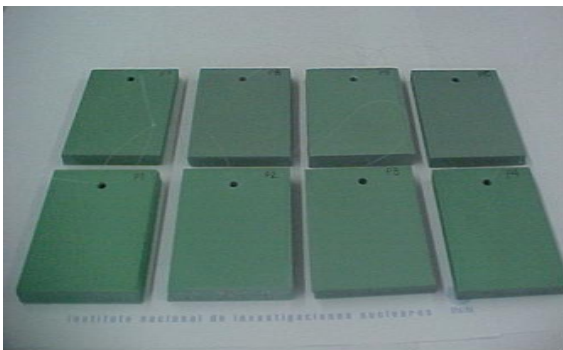


Figura 21 Variación de la concentración de fosfato de cromo respecto al tiempo sobre Al 6061 T651 fosfatado.

### 3.2 Fosfataciones en placas de Aluminio 6061 T651

En la Figura 22, se muestran las probetas fosfatadas que se colocaron en los diferentes procesos de corrosión, estas muestran un color verde esmeralda homogéneo; en la Tabla 11 se enlistan los pesos obtenidos después del procedimiento de fosfatación.



(1)



(2)



(3)

Figura 22 Probetas después de someterlas al proceso de fosfatado para las pruebas de corrosión.

- (1) Gravimétricas
- (2) Extrapolación de Tafel y Resistencia a la polarización
- (3) Voltametría Cíclica

Tabla 11. Resultados de variación de peso obtenido en el proceso de fosfatado.

Placa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia de peso (g)
1	37.5056	37.5354	0.0298
2	37.6006	37.6270	0.0264
3	36.9262	36.9467	0.0205
4	36.4461	36.4803	0.0342
5	37.4780	37.5148	0.0368
6	38.4183	38.4473	0.0290
7	37.8398	37.8629	0.0231
8	37.1118	37.1387	0.0269
9	39.0227	39.0474	0.0247
10	37.7846	37.8057	0.0211
11	38.3719	38.3917	0.0198
12	37.8259	37.8481	0.0222
13	39.3387	39.3680	0.0293
14	38.4309	38.4605	0.0296
15	37.9066	37.9278	0.0212
16	38.7193	38.7459	0.0266
17	38.5057	38.5301	0.0224
18	37.6719	37.6964	0.0245
19	38.4510	38.5301	0.0223
20	39.1914	39.2143	0.0229
21	38.3592	38.3850	0.0258
22	38.8725	38.9041	0.0316
23	37.8566	37.8887	0.0321
24	38.9784	39.0108	0.0324
Peso promedio			0.0265

Para determinar la morfología del recubrimiento las probetas se analizaron en el MEB, la micrografía tomada se muestra en la Figura 23. En ella, se observa que el material se deposita en forma de bloques de manera desordenada, presentando fracturas.

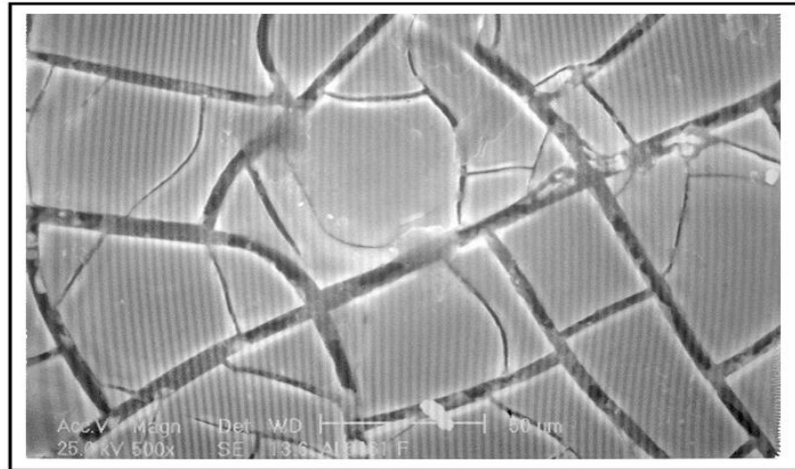


Figura 23 Micrografía de la morfología de la superficie del recubrimiento de fosfato de cromo (500x)

Además se toma una fotografía de corte transversal del fosfatado para observar la uniformidad del recubrimiento, en este se muestra que existen separaciones entre bloque y bloque donde se deposita material de fosfato de cromo de tamaño mas pequeño, logrando que dichos huecos no se prolonguen hasta el sustrato, ya que serian zonas quedarían desprotegidas (Figura 24).

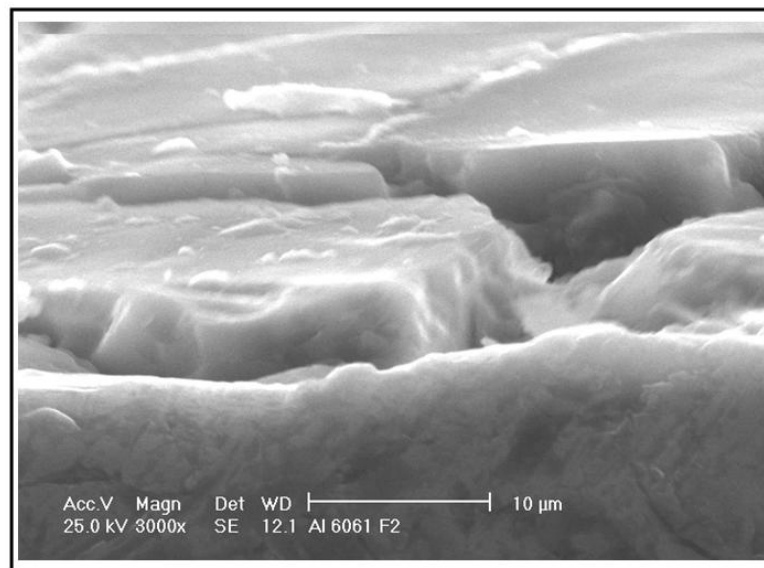


Figura 24 Corte transversal. Micrografía en la que se aprecia la manera en



que el fosfato de cromo se deposita sobre el Al 6061 T651 (3000x)

### 3.3 Pruebas de corrosión en placas fosfatadas

#### 3.3.1 Gravimétricas

En la Tabla 12 se muestran los resultados después del proceso de corrosión en una solución de NaOH 0.01 N a un pH de 10.5 donde se determina la velocidad de corrosión a partir del tiempo de exposición.

La mayor velocidad de corrosión ocurre durante la primera semana de exposición y la cual se reduce considerablemente de la segunda semana en adelante, este efecto se debe a que durante la primera semana sólo se presenta un ataque agresivo en el metal fosfatado, aunado a la pérdida de material. Por lo que la reducción en las velocidades de corrosión en la segunda semana se debe a la formación de capas sobre la superficie del material, las cuales aumentan el peso final del material, dando como resultado la pasividad del material.

Estas placas presentaron un burbujeo excesivo durante la primera semana, por lo que el ataque de la solución en el material se mostró agresivo ya que se observa un oscurecimiento del recubrimiento y pequeñas picaduras en la superficie.

Tabla 12. Pérdida de peso después del proceso de corrosión en la solución de NaOH

Placa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	T. exposición (hr)	Vel. Corrosión mpa
1	37.5354	37.4560	0.0794	168	11.88
2	37.6270	37.5979	0.0291	336	2.17
3	36.9467	36.9346	0.0121	504	0.603
4	36.4803	36.4715	0.0088	672	0.329
5	37.5148	37.5070	0.0078	829	0.236
6	38.4473	38.4439	0.0034	997	0.085
7	37.8629	37.8598	0.0031	1146	0.068

8	37.1387	37.1382	0.0005	1314	0.009
---	---------	---------	--------	------	-------

Las placas que fueron expuestas a la solución de HCl 0.1 N con un pH de 2.1, con el fin de determinar la velocidad de corrosión a partir del tiempo de exposición después del proceso de corrosión, presentan un comportamiento semejante de la velocidad de corrosión a lo largo de las cuatro semanas de exposición; como lo muestra la Tabla 13.

En estas placas se observó un debilitamiento del recubrimiento desde la tercera semana de exposición, este se desprendió fácilmente al momento de ser realizada la limpieza de las placas; sin embargo; el sustrato no sufrió un apreciable ataque químico de la solución en su superficie.

Tabla 13. Pérdida de peso después del proceso de corrosión en la solución de HCl

Placa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	T. exposición (hr)	Vel. Corrosión mpa
9	39.0474	38.9914	0.0560	168	8.384
10	37.8057	37.7112	0.0945	336	7.074
11	38.3917	38.2837	0.1080	504	5.389
12	37.8481	37.7100	0.1381	672	5.169
13	39.3680	39.1710	0.1970	829	5.977
14	38.4605	38.1987	0.2618	997	6.604
15	37.9278	37.6609	0.2669	1146	5.858
16	38.7459	38.4254	0.3205	1314	6.1351

La Tabla 14 muestra los resultados después del proceso de corrosión en la solución del agua del reactor donde se observan las más bajas velocidades de corrosión de los tres diferentes medios corrosivos.

Estas placas no presentaron a simple vista deterioro aparente en su superficie; sólo se obtuvo una pequeña pérdida de peso del material con el paso del tiempo.

Tabla 14. Pérdida de peso después del proceso de corrosión inmersas en agua del reactor (AR)

Placa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	T. exposición (hr)	Vel. Corrosión mpa
17	38.5301	38.5273	0.0028	168	0.419
18	37.6954	37.6232	0.0032	336	0.239
19	38.4733	37.4699	0.0034	504	0.169
20	39.2143	39.2104	0.0039	672	0.145
21	38.3850	38.3804	0.0046	829	0.139
22	38.9041	38.8980	0.0061	997	0.153
23	37.8887	37.8812	0.0075	1146	0.164
24	39.0108	39.0012	0.0096	1314	0.183

En la Figura 25 se muestran una comparación entre las curvas obtenidas a partir de la velocidad de corrosión que presentan las placas fosfatadas en los diferentes medios.

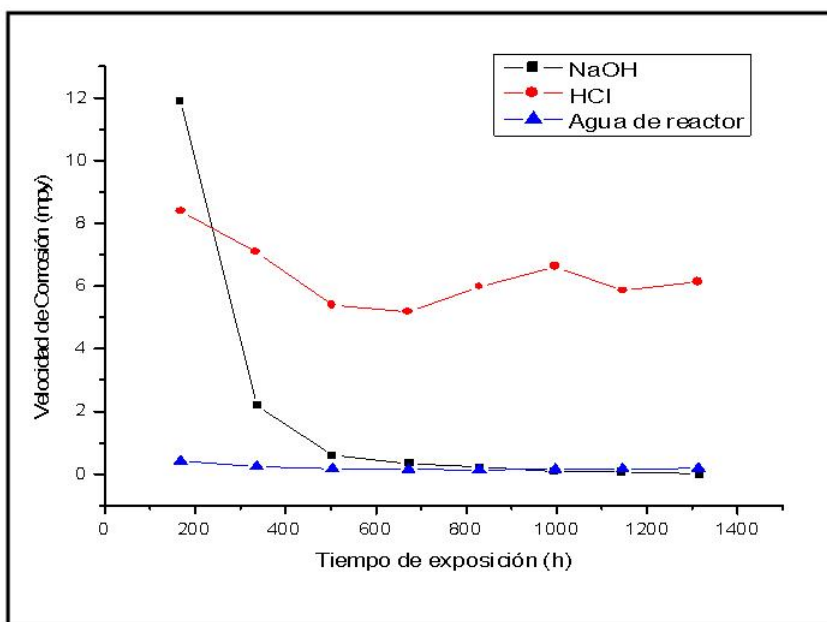


Figura 25 Velocidades de Corrosión en pruebas gravimétricas en placas fosfatadas.

Por lo que se obtiene; que las placas fosfatadas que presentaron mayor resistencia a la corrosión fueron las expuestas en el agua del reactor, seguidas por las de la solución básica presentando estas una pasivación en el material después de la primer semana y por último las que fueron colocadas en un medio ácido.

Cabe hacer mención que las placas de Al 6061 T651 sin recubrimiento colocadas en las soluciones corrosivas presentan diferencia con los resultados obtenidos con las placas que si fueron fosfatadas a un tiempo de exposición de 1314 horas, puesto que estas presentan un deterioro mayor en su superficie (Figura 26) y una mayor velocidad de corrosión, como lo muestra la Tabla 15.

Tabla 15. Diferencia de la velocidad de corrosión entre placas a un tiempo de exposición de 1314 hr.

SOLUCION	VELOCIDAD DE CORROSION (mpa)	
	Con recubrimiento	Sin recubrimiento
NaOH	0.0090	12.4415
HCl	6.1351	10.8258
Agua reactor	0.1830	0.2667

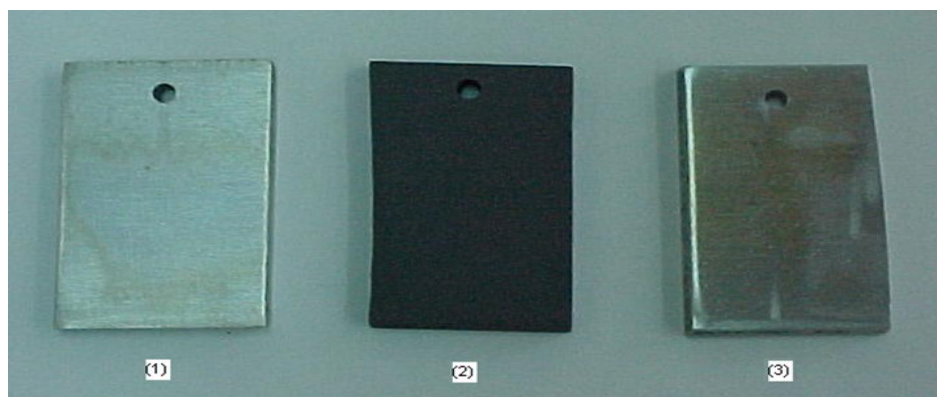


Figura 26 Placas de Al 6061 T651 sin recubrimiento  
(1) Agua del reactor. (2) NaOH 0.01 N. (3) HCl 0.1 N

### 3.3.2 Electroquímicas

#### 3.3.2.1 Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización

En la Tabla 16, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de corrosión electroquímicas por medio de extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización realizadas en placas fosfatadas en la solución de NaOH; donde se determina la velocidad de corrosión a partir del tiempo de exposición. Anexo B

Como se observa; en esta solución corrosiva se presenta el valor máximo en la velocidad de corrosión durante la corrida uno, disminuyendo a partir de la segunda y manteniendo un comportamiento parecido en la tercera.

En la cuarta corrida al realizar el análisis correspondiente se observa que los resultados obtenidos presentan un comportamiento diferente, esto se debe a que la corrosión que se presenta es mínima y el rango de medición del equipo no proporciona un resultado.

Tabla 16 Velocidad de corrosión en placas fosfatada en solución de NaOH 0.01 N

Corrida	T. exposición (hr)	Ba V/DEC	Bc V/DEC	I corr mA/cm <sup>2</sup>	Vel. Corrosión mpa
1	0	0.56	0.36	$1.541 \times 10^{-5}$	5.04
2	168	0.61	0.48	$7.294 \times 10^{-6}$	1.13
3	336	0.23	0.17	$2.759 \times 10^{-8}$	1.04
4	504	-	-	-	-

La Tabla 17 muestra los valores de la velocidad de corrosión en una solución de HCl; en esta placa fosfatada se observa que desde la primer corrida y hasta la cuarta se presentan un comportamiento semejante a lo largo del tiempo de exposición.

Tabla 17 Velocidad de corrosión en placas fosfatada en solución de HCl 0.1 N

Corrida	T. exposición (hr)	Ba V/DEC	Bc V/DEC	I corr mA/cm <sup>2</sup>	Vel. Corrosión mpa
1	0	0.68	0.23	2.384x10 <sup>-4</sup>	0.88
2	168	0.49	0.46	5.664x10 <sup>-4</sup>	0.59
3	336	0.56	0.44	5.99x10 <sup>-4</sup>	0.44
4	504	0.54	0.45	-6.786x10 <sup>-4</sup>	0.48

La placa fosfatada expuesta en agua del rector no presenta un ataque apreciable en el material fosfatado, lo cual se ve reflejado en la Tabla 18 con los valores de las bajas velocidades de corrosión.

Tabla 18 Velocidad de corrosión en placas fosfatada en solución de agua del rector.

Corrida	T. exposición (hr)	Ba V/DEC	Bc V/DEC	I corr mA/cm <sup>2</sup>	Vel. Corrosión mpa
1	0	0.76	0.59	8.129x10 <sup>-6</sup>	0.019
2	168	0.82	0.72	6.408x10 <sup>-6</sup>	0.022
3	336	0.38	0.29	8.335x10 <sup>-6</sup>	0.029
3	504	0.76	0.64	8.501x10 <sup>-6</sup>	0.018

En la Figura 27 se muestran las curvas obtenidas a partir de los valores de la velocidad de corrosión que presentan las placas fosfatadas en los diferentes medios a partir de los resultados obtenidos de las técnicas de Extrapolación de Tafel y Resistencia a la polarización.

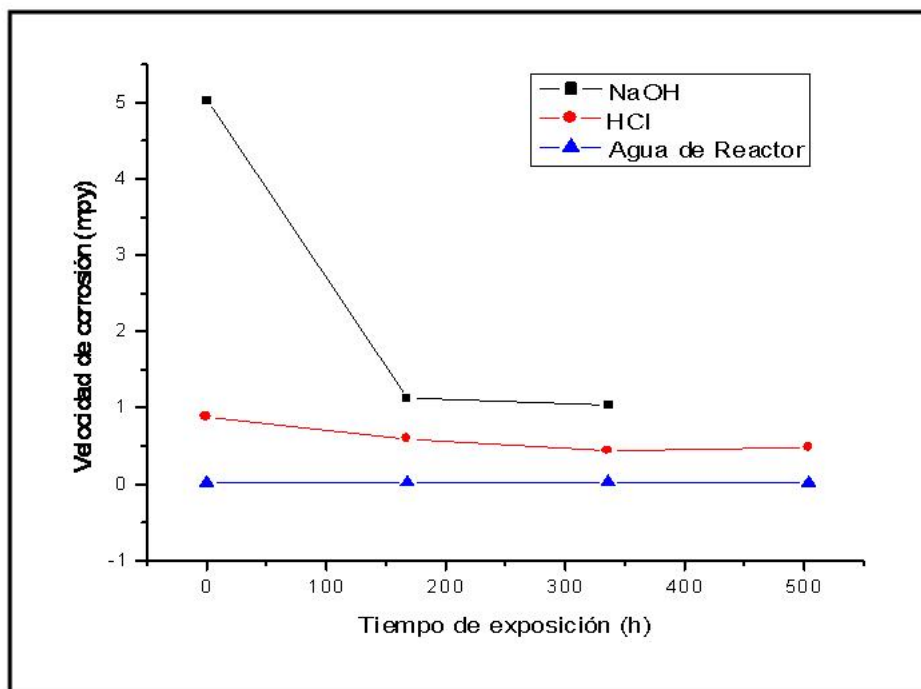


Figura 27 Comparación de las Velocidades de Corrosión en pruebas electroquímicas en placas fosfatadas

Se determina que al comparar los resultados de las técnicas Gravimétricas y Electroquímicas se observa que presentan una similitud, esto hace constar que las dos técnicas son confiables para determinar la velocidad de corrosión de cualquier sustrato con un recubrimiento

### 3.3.2.2 Voltametría Cíclica

Esta técnica fue utilizada para estudiar el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento sobre Al 6061 T651 en diferentes medios variando las velocidades de barrido; que tiene su antecedente en el trabajo realizado por K. Kiss en 1987 sobre recubrimientos de fosfatados de Zn. <sup>(7)</sup>

Se realizó un barrido de potencial sobre las placas fosfatadas calculando el potencial de corrosión para poder comparar el comportamiento de las mismas (Tabla 19); mostrando que las placas fosfatadas expuestas en la solución de NaOH presentaron el máximo potencial de corrosión, lo que es de esperarse puesto que la placa expuesta en esta solución en pruebas anteriores presentaron el fenómeno de pasivación, esto se debe a que el máximo potencial se presenta en estas placas debido a que como se da un mayor ataque sobre la superficie se necesita mayor potencial para poder corroer una mayor área superficial. Anexo C

Tabla 19 Potencial a diferentes velocidades de barrido en los medios corrosivos

Vel. Barrido mV/s	Potencial E (V)		
	HCl	NaOH	AR
10	0.71	1.44	0.55
20	0.71	1.42	0.62
30	0.80	1.40	0.55
40	0.76	1.34	0.64
50	0.72	1.32	0.61
60	0.71	1.30	0.61
70	0.72	1.30	0.61
80	0.71	1.28	0.60
90	0.71	1.28	0.61
100	0.72	1.26	0.60

La Figura 28 presenta una comparación del potencial requerido para producir la corrosión en los recubrimientos a diferentes velocidades de barrido sobre recubrimientos de fosfato de cromo en los tres medio utilizados.



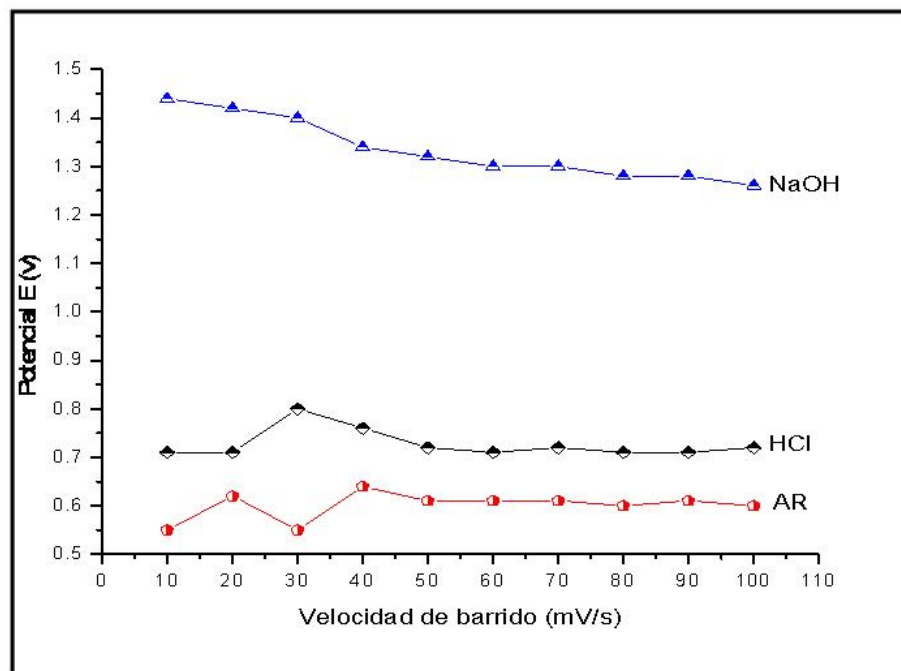


Figura 28 Potencial requerido para producir el proceso de oxidación sobre los recubrimientos

## CONCLUSIONES

De los resultados del presente trabajo de investigación, se concluye:

- El recubrimiento de fosfato de cromo presenta homogeneidad en la superficie del Al 6061 T651 utilizando los parámetros establecidos.
- Después de cuatro horas de expuesta la placa a la solución fosfatante la deposición ya no se realiza, debido a la disminución de la concentración de fosfato de cromo y a una saturación de iones entre la placa fosfatada y la solución; por lo tanto para poder recubrir la placa en las condiciones apropiadas, será necesario preparar una solución fosfatante nueva.
- En las pruebas de corrosión gravimétricas y electroquímicas se observó que existe una mayor resistencia a la corrosión en medios ácidos que en básicos, pero estos presentaron una velocidad de corrosión mayor en la primer semana y posteriormente se observó formaciones de capas sobre el sustrato por lo que existe el proceso de pasivación de las superficies metálicas evitando que se continúe la corrosión sobre los sustratos.
- En las pruebas de Voltametría cíclica se presenta el máximo potencial en las placas que fueron expuestas en la solución de NaOH debido a que como se da un mayor ataque sobre la superficie se necesita mayor potencial para poder corroer una mayor área superficial.

## PROPUESTAS

La posibilidad de realizar estudios en el campo de los recubrimientos es muy amplia, ya que ésta se ha vuelto un área fundamental de la investigación para poder mitigar o controlar la corrosión.

Por lo que en la actualidad se realizan estudios sobre la caracterización de materiales que se encuentran con algún recubrimiento y que están expuestos a procesos de corrosión.

Por ello es la importancia de este estudio, de tratar a un material de interés en procesos nucleares como lo es el Aluminio 6061 T651 con un recubrimiento de fosfato de cromo para cambiar las propiedades iniciales del sustrato y obtener una nueva superficie que resista más la corrosión, brindando de esta manera un mayor tiempo de vida al material utilizado.

Cualquier cambio de los parámetros considerados en la deposición del recubrimiento de fosfato de cromo, o del sustrato a utilizar, constituye posibles alternativas de investigación ya que si se le somete a pruebas mecánicas y químicas, los resultados obtenidos seguramente serán diferentes a los obtenidos en esta investigación.

La presente investigación abre un nuevo campo de aplicación al Ingeniero Metalúrgico en la industria nuclear, ya que en esta área existen muchos problemas que pueden ser investigados como son la corrosión, caracterización y la aplicación de otros recubrimientos, entre otros.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vite Torres, Jaime; Vite Torres, Manuel; Peña Bautista, Alejandro; Villafranco Ruiz, Joaquín; Ollea Cardozo, O.. 2005. Application of the thermostatted mobile device for phosphating steel and aluminium used the automotive industry. International Journal of Materials and Product Technology. Vol 43 No. 1-2.
2. Uhlig Herbert, Henry and Winston Revie, Robert. 1981. Chemical Conversion Coatings. Corrosion and Corrosion Control. John Wiley and Sons, Inc. Canada.
3. Bennett L., H. 1998. Economic Effects of Metallic Corrosion. A report to the Congress by the National Bureau of Standards. NBS. Publi. 1-115. Washington, D.C.
4. Sheir L., L. 1970. Corrosion Vol. I-II. George Newnes Limited. London.
5. Walker, K. 1989. Corrosion-Monitoring Techniques and Applications. NACE Corrosion. Vol. 45 No. 10. Texas.
6. Genesca Llongueras, Juan. 2002. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. México.
7. Kiss, K. 1987. Cyclic Voltammetric and Scanning Electronic Microscopy Evaluation of the Corrosion Resistente of Zn-Phosphated Steel. NACE Corrosion. Vol. 43 No. 1 New York.
8. Meter, T. 1983. Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education. Vol 60 No. 9. USA.
9. SOURCE NACE. 1986. Steel Coatings. Surface Preparation. USA.

10. Sankara, T. 1996. Performance Evaluation of Phosphating Formulations in Continuous Operation.
11. Vite Torres, Jaime. 1990. Técnicas de Fosfatación sobre acero al carbono, acero inoxidable 314 y 316. XI Encuentro de Investigación Metalúrgica. México.
12. ASM Handbook. 1999. Surface Engineering, Vol. 5. ASM International. USA.
13. Spring, S. 1984. Special Prepaint Treatments: Phosphating Corrosion Source Book. American Society for Metals. New York.
14. Briseño, A. 1995. Aplicación de Técnicas de Fosfatación sobre acero al carbono y aluminio utilizando como agente Oxidante la Nitroguanidina. México.
15. Rausch, W. 1990. The Phosphating Metals. ASM International and Finishing Publications Ltd.
16. Sankara, T. 1990. Influence of Various Factors on Phosphability. Metal Finishing.
17. Ghali L., I. 1989. Doctorate Tesis. University of Paris.
18. Vite Torres, Jaime; Vite Torres, Manuel y Villafranco Ruiz, Joaquín. 1999. Recubrimientos obtenidos de desechos de fosfato utilizando un Dispositivo Móvil y usando sustratos de interés de la industria automotriz. México.
19. Aguilar Hernández, Fortunato. 2003. Contacto Nuclear. 35 Años del Reactor TRIGA Mark III.
20. Aguilar Hernández, Fortunato. 2004. Contacto Nuclear. Descripción del Reactor TRIGA Mark III.



21. ASTM B 209M. Standard Specification for Aluminium and Aluminium-Alloy Sheet and Plate.
22. ASTM D 1730. Standard Practice for Preparation of Aluminium and Aluminium-Alloy Surfaces for Painting.
23. Vite Torres, Jaime. 2004. Equipo y proceso para recubrir con una aleación fosfatada de zinc/manganeso, acero al carbono. Patente Mexicana No. 999426.
24. Vite Torres, Jaime. Equipo para recubrir con fosfato de cromo, aluminio. Patente Mexicana (en revisión).
25. Cruz Sánchez, Misael. 2003. Métodos de Análisis. México.

## ANEXO A

### Espectrometría de absorción de radiación ultravioleta-visible <sup>(25)</sup>

El análisis químico proporciona información sobre la composición de una muestra, algunos de los análisis dan como resultado de tipo cualitativo y aportan información útil en la que pueden reconocerse especies atómicas o moleculares, deducirse características estructurales o reconocer en la muestra la presencia de determinados grupos funcionales.

Otros análisis son de tipo cuantitativo; son éstos los resultados que se representan como datos numéricos y se expresan como porcentaje, partes por millón o miligramos por litro. En ambos tipos de análisis la información necesaria se obtiene por medio de la medida de una propiedad física que se relaciona en forma de característica con él o los componentes de interés.

Las propiedades que se utilizan para reconocer la composición química de la muestra pueden denominarse señales analíticas. Como ejemplo de este tipo de señales cabe citar la emisión o la absorción de la luz, la conductancia, el peso, el volumen y el índice de refracción, pero ninguna es exclusiva de una especie dada.

En la Figura 4.12 se representa un haz de radiación antes y después de pasar a través de una capa de solución de espesor  $b$  y que contiene una especie molecular que absorbe radiación cuya concentración es  $c$ . Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y las partículas absorbentes, la potencia del haz disminuye de  $P_0$  a  $P$ .

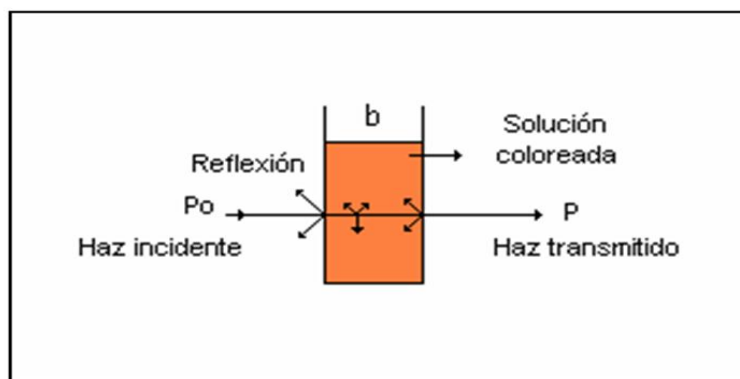


Figura 4.12 Atenuación de un haz de radiación por una solución que absorbe.

La relación entre la radiación no absorbida  $P$  (con respecto a la muestra testigo) y la radiación incidente  $P_0$  se denomina transmitancia  $T$ , definida por:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

La cantidad de luz absorbida es proporcional al número de moléculas capaces de absorber energía, por tanto, la transmitancia disminuye a medida que aumenta la concentración del soluto en solución. Un parámetro más ampliamente utilizado que la transmitancia es la absorbancia  $A$ , la cual se define como el logaritmo del recíproco de la transmitancia:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log \frac{P}{P_0}$$

Obsérvese que a diferencia de la transmitancia, la absorbancia de una solución aumenta a medida que aumenta la atenuación del haz luminoso.

### **Ley de Lambert-Beer**

A medida que un haz de fotones pasa por un sistema de una especie absorbente, el grado de absorción con respecto a la distancia atravesada  $x$  es directamente proporcional al poder del haz de fotones  $P$  (la intensidad se mide en unidades de energía por unidad de tiempo o bien potencia). Así la reducción de la intensidad,  $-dP$ , puede enunciarse matemáticamente como:

$$-\frac{dP}{dx} = kP$$

donde  $k$  es una constante de proporcionalidad característica de la especie absorbente y de la energía de los fotones, y  $P$  representa el poder de radiación a cualquier distancia  $x$ , entonces:

$$-\frac{dP}{P} = -d(\ln P) = kdx$$



Si consideramos que  $P_0$  es el poder de radiación si  $x=0$  y que  $P$  es el poder radiante de la radiación transmitida que emerge del medio absorbente si  $x=\delta$ , entonces la ecuación anterior podrá integrarse con respecto al total del trayecto de la radiación.

$$\int_{P_0}^P d \ln P = k \int_0^{\delta} dx$$

Obteniendo:

$$-(\ln P - \ln P_0) = -\ln \frac{P}{P_0} = k\delta$$

Por tanto:

$$-\ln \frac{P}{P_0} = k k' b C$$

Convirtiendo  $\ln$  a  $\log_{10}$  y agrupando constantes:

$$-\log \frac{P}{P_0} = abC$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores tenemos:

$$A = abC$$

La ecuación anterior se conoce como Ley de Lambert-Beer, la cual establece que la concentración de una especie molecular en solución es directamente proporcional a su absorbancia.

Si la longitud de trayecto de la muestra  $b$ , se expresa en centímetros y la concentración en gramos de absorbente por litro de solución, la constante  $a$ , llamada absorbancia relativa específica o coeficiente de absorción específica, tiene unidades litro  $\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Con frecuencia la concentración  $C$ , se expresa en términos de concentraciones molares, manteniendo  $b$  en unidades de centímetros, entonces la ecuación final se escribe como:

$$A = \epsilon b C$$

Donde  $\varepsilon$  se denomina coeficiente de absorptividad molar o coeficiente molar de absorción y se expresa en unidades de  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Una gráfica de la absorbancia en función de la concentración será una línea recta que pasa por el origen, tal y como se muestra en la Figura 4.13, y cabe hacer mención que esta técnica solo es válida a concentraciones bajas.

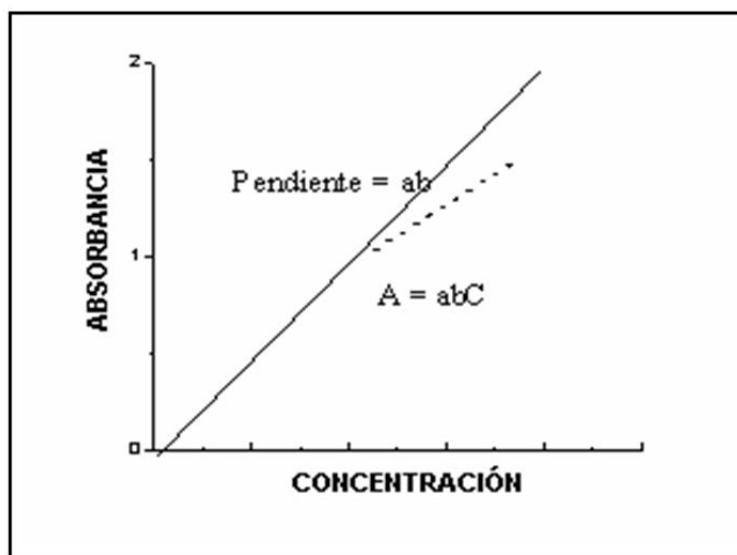
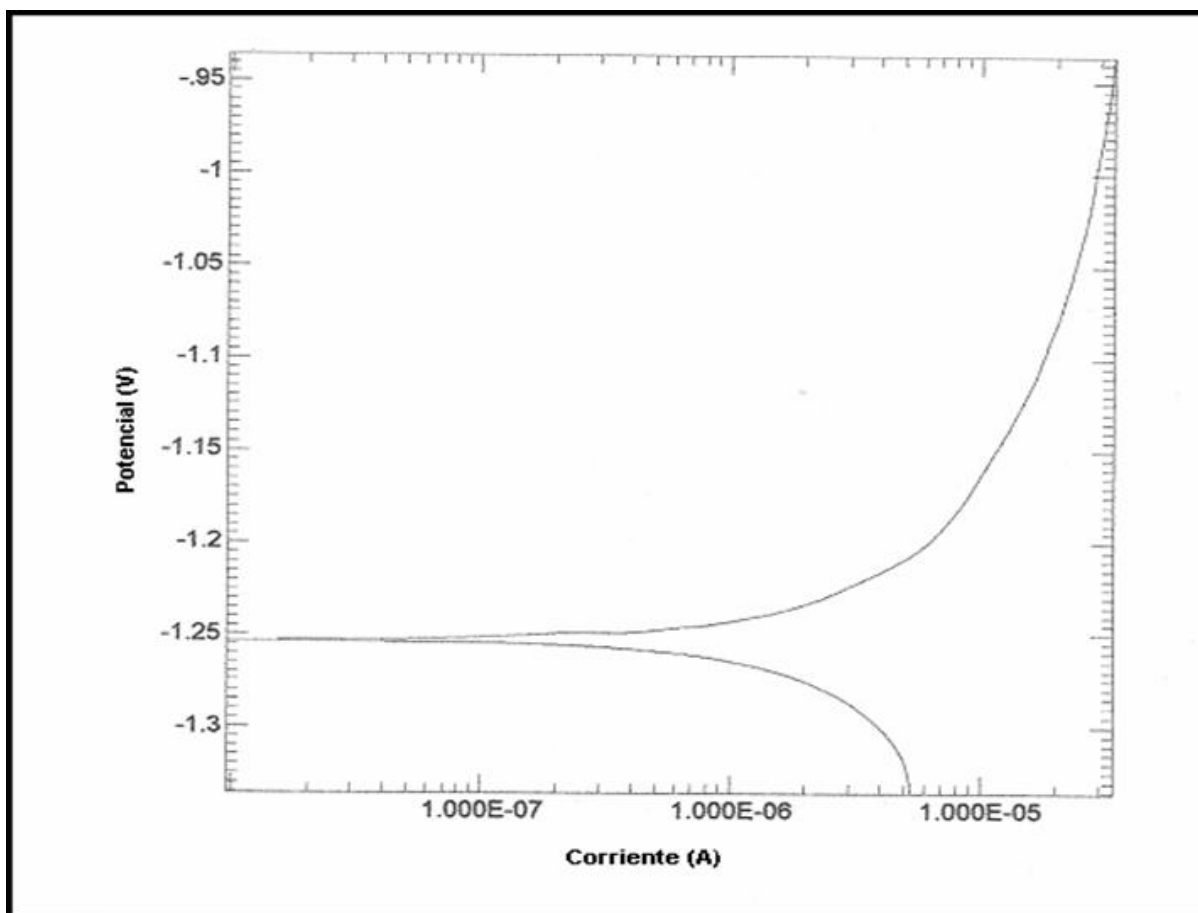


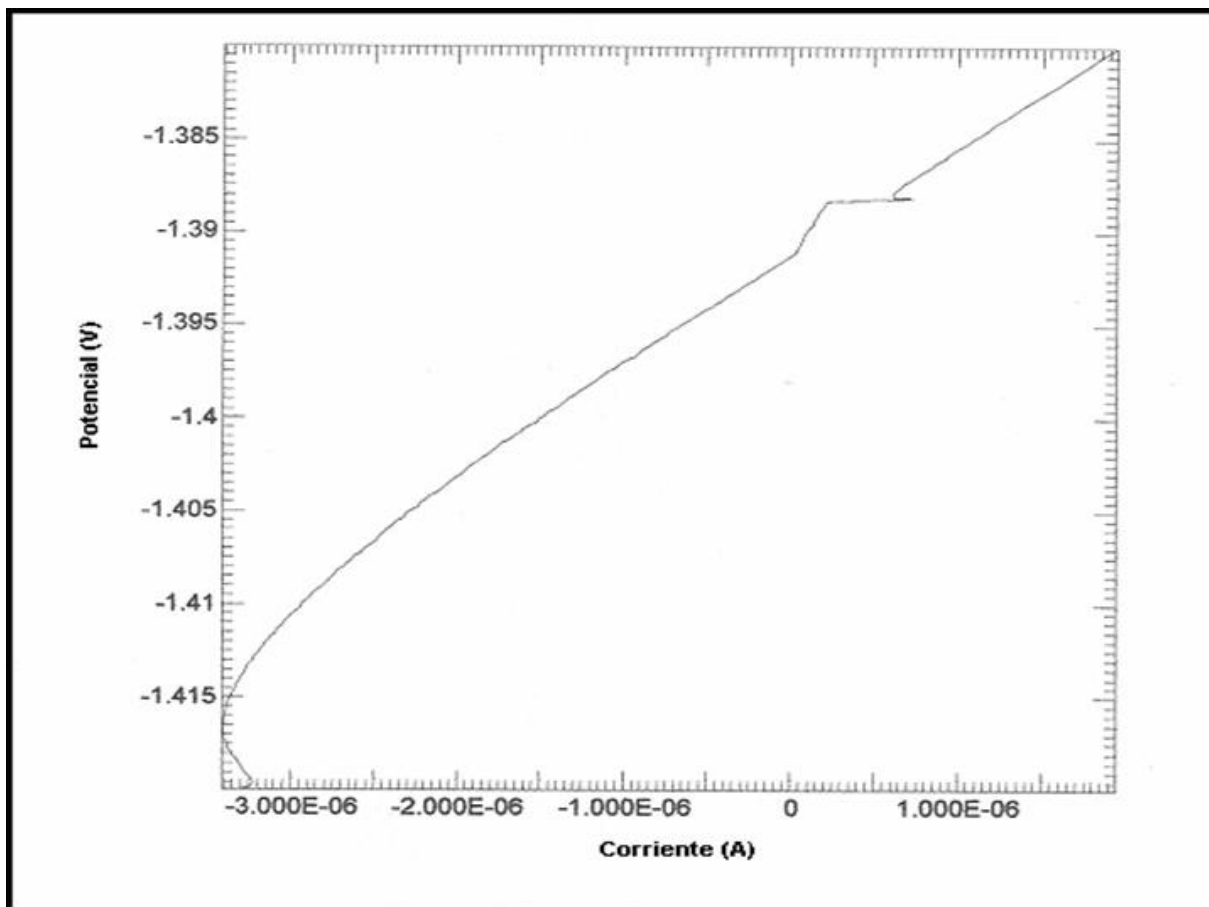
Figura 4.13 Representación de la Ley de Beer.

**ANEXO B****Resultados de Pruebas electroquímicas (Tafel y Rp) por semana****NaOH**

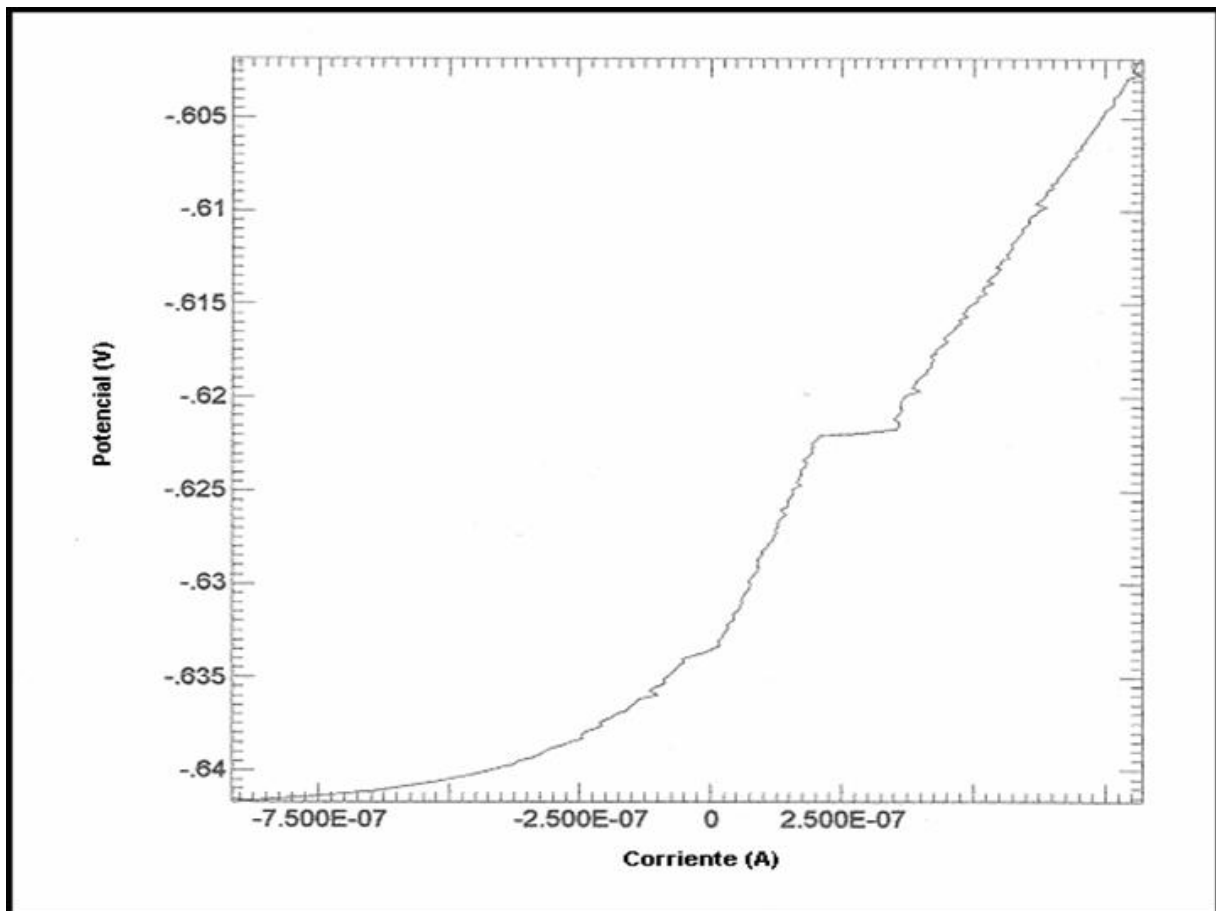
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 08-09-04 Inicial Pot: -200 mV Final Pot: 200 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	TAFEL CALCULATIONS: NaOH 1  Corrosion Rate: NA Icorr: Beta Anodic: 0.56 V/DEC Beta Cathodic: 0.36 V/DEC



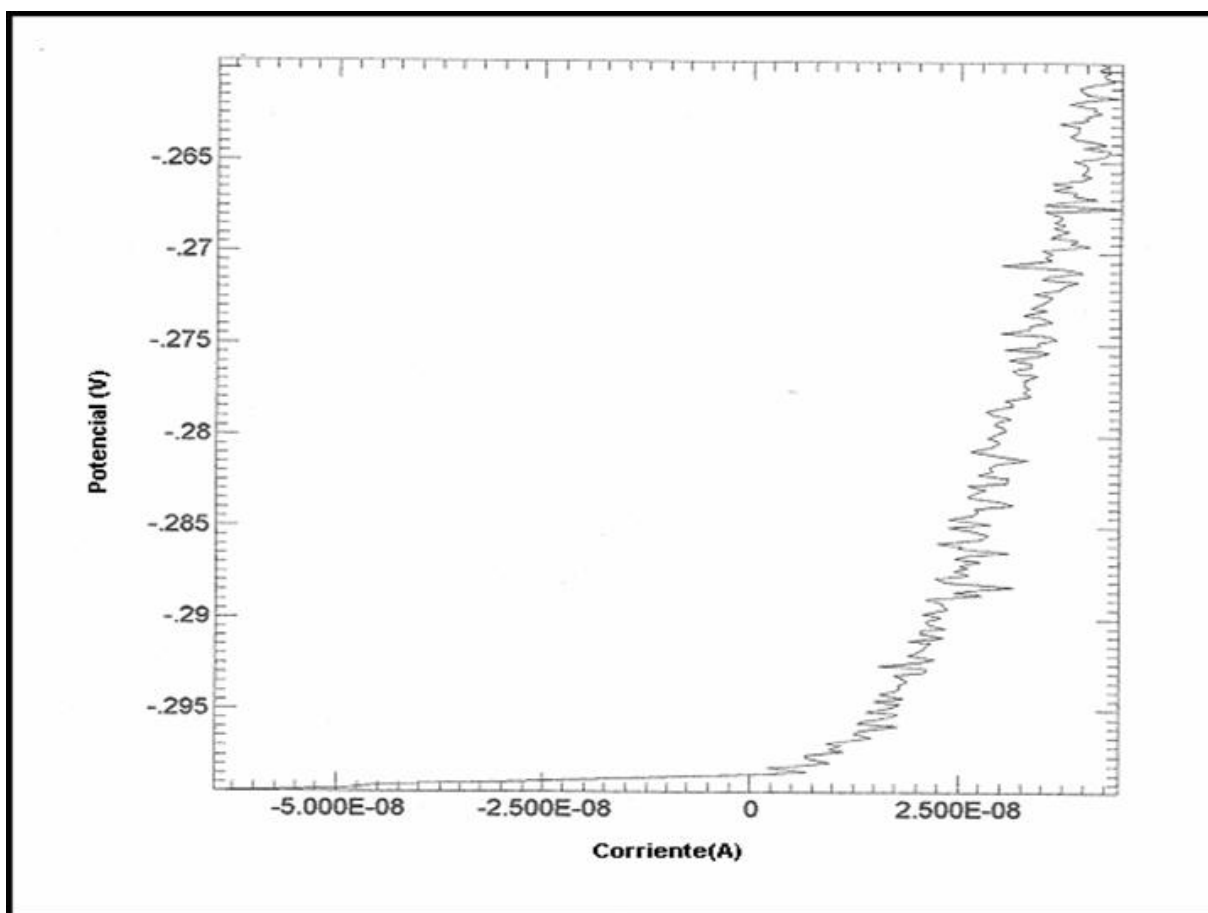
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 08-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: NaOH 1  Corrosion Rate: 5.04 mpy Icorr: 1.541 E -5 Beta Anodic: 0.56 V/DEC Beta Cathodic:0.36 V/DEC



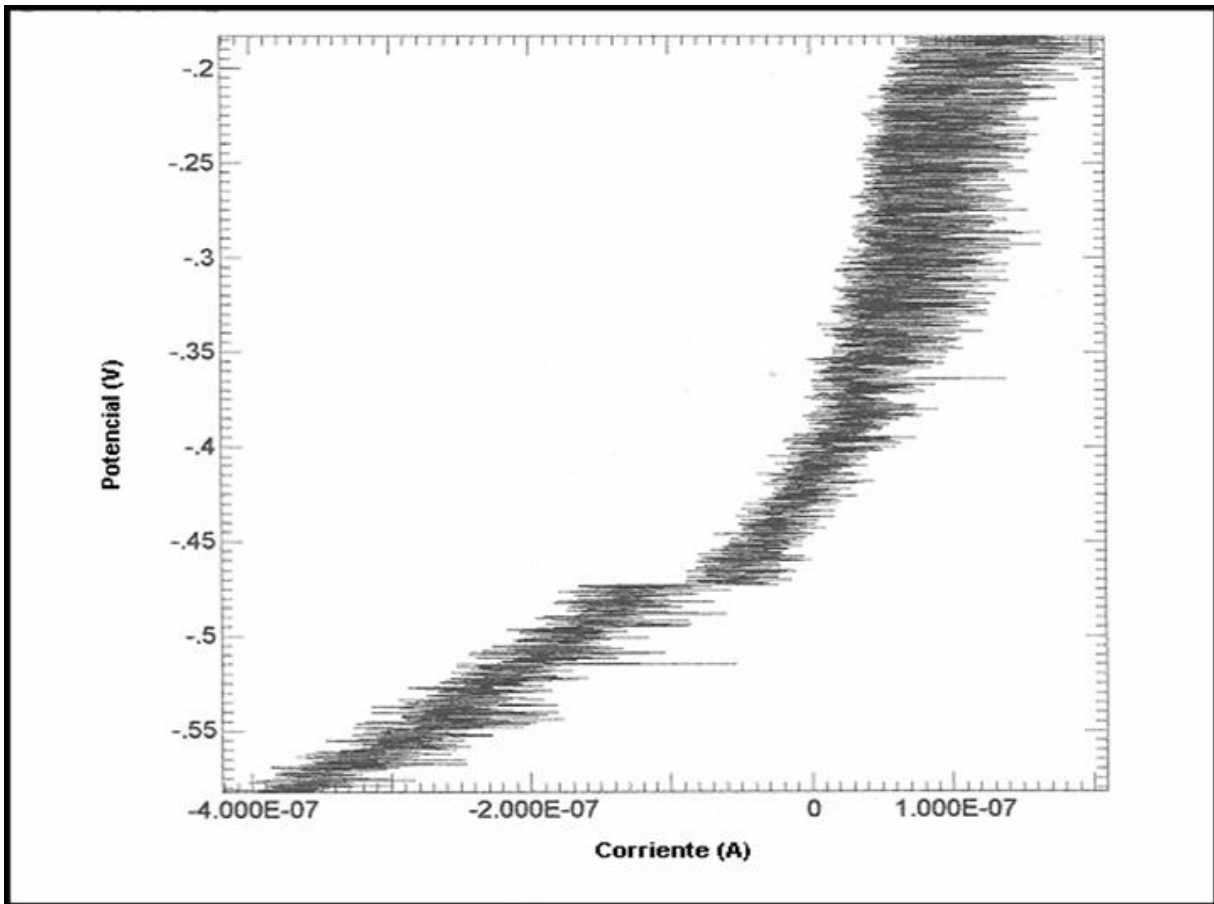
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 15-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: NaOH 2  Corrosion Rate: 1.13 mpy Icorr: 7.294 E -6 Beta Anodic: 0.61 V/DEC Beta Cathodic: 0.48 V/DEC



ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 22-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: NaOH 3  Corrosion Rate: 1.04 mpy Icorr: 2.759 E -8 Beta Anodic: 0.23 V/DEC Beta Cathodic: 0.17 V/DEC

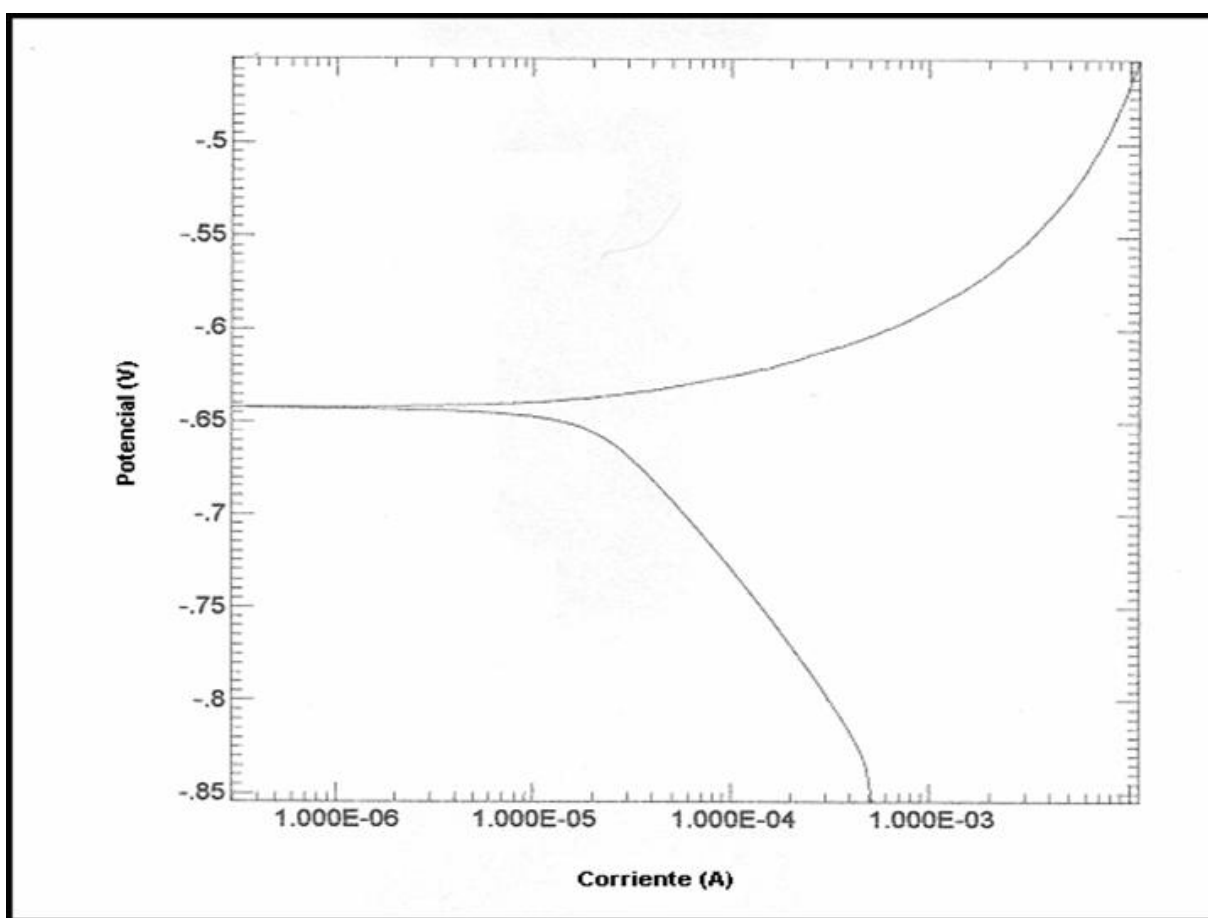


ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 29-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	R <sub>p</sub> CALCULATIONS: NaOH 4  Corrosion Rate:    mpy I <sub>corr</sub> : Beta Anodic: Beta Cathodic:



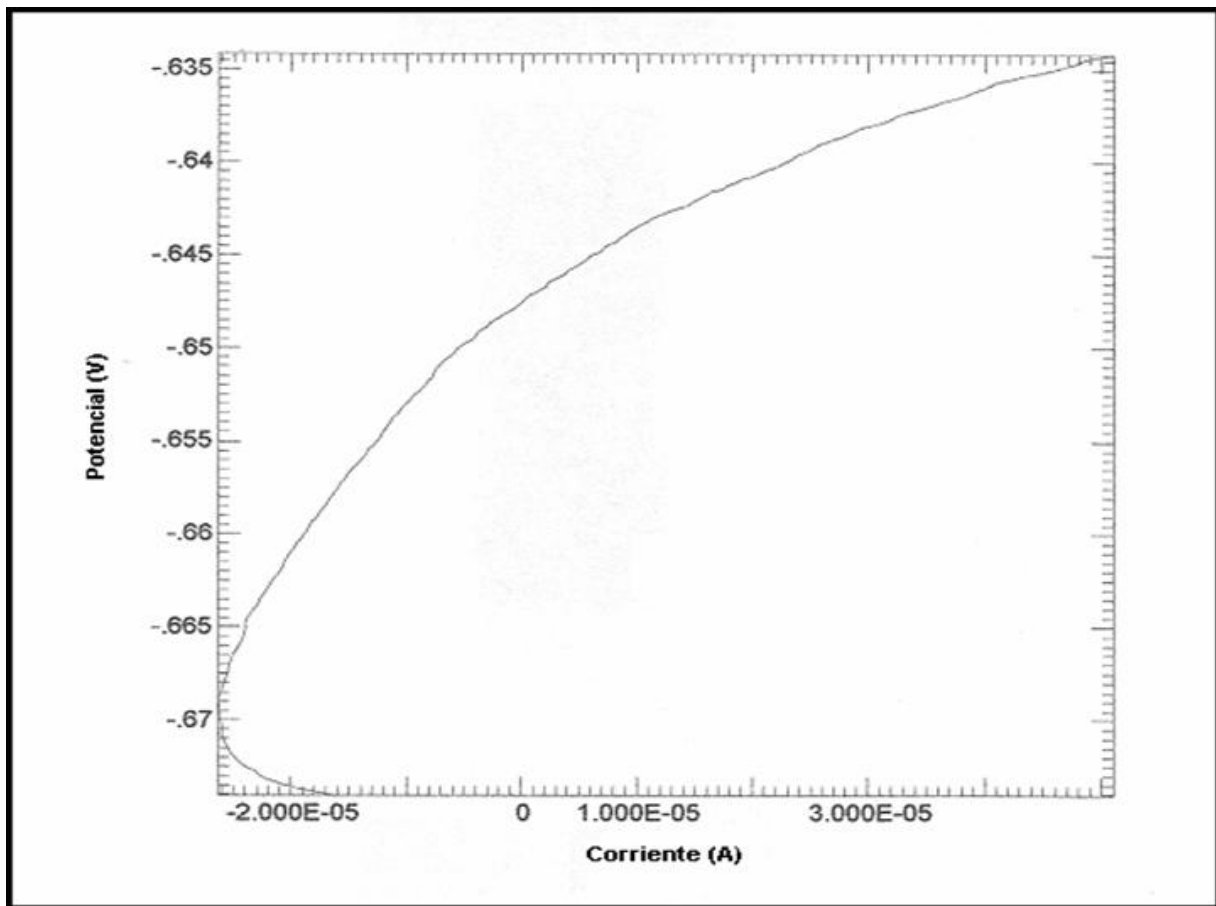
**HCl**

ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 08-09-04	TAFEL CALCULATIONS:
Inicial Pot: -200 mV	HCl 1
Final Pot: 200 mV	
Scan Rate: 10 mV/m	Corrosion Rate: NA
Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup>	Icorr:
Equiv. Wt: 8.99 g	Beta Anodic: 0.68 V/DEC
Density: 2.7 g/ml	Beta Cathodic: 0.23 V/DEC
Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	

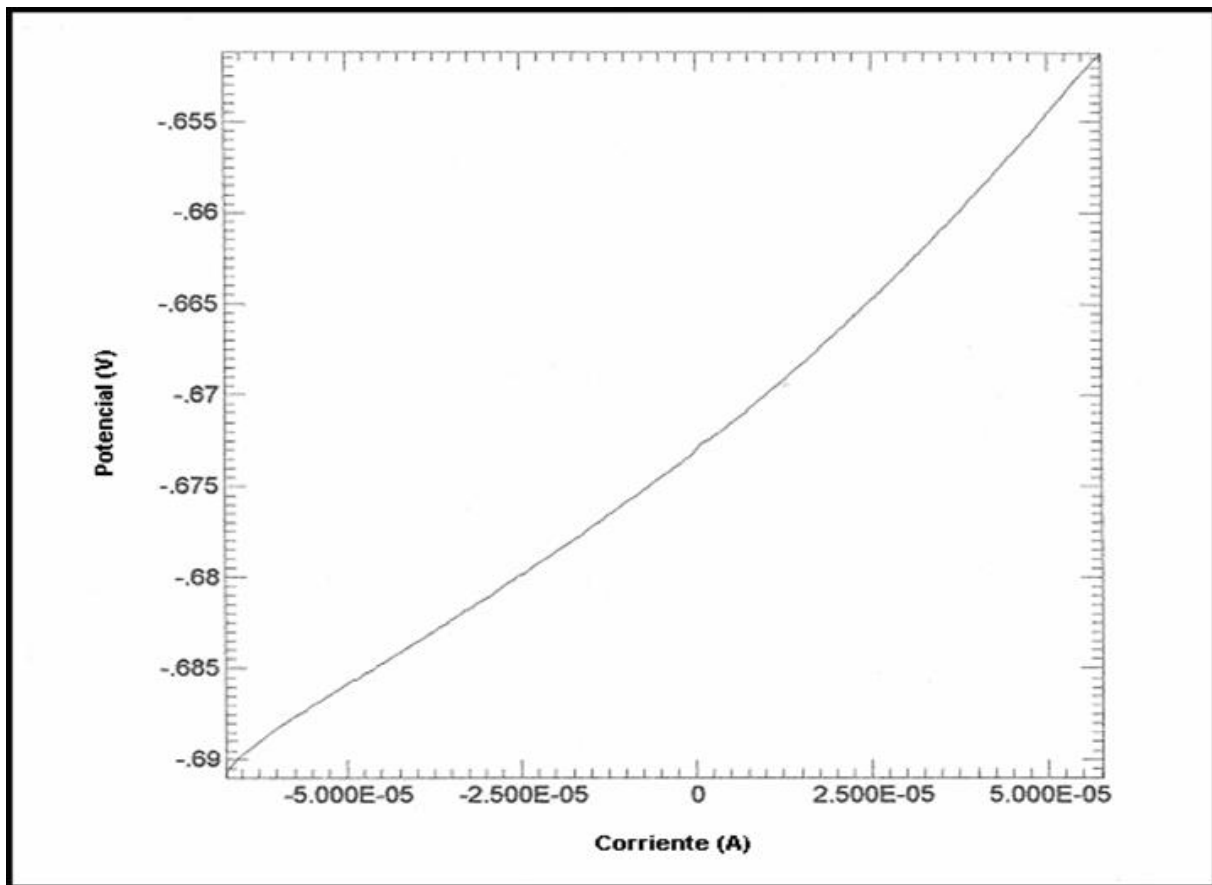




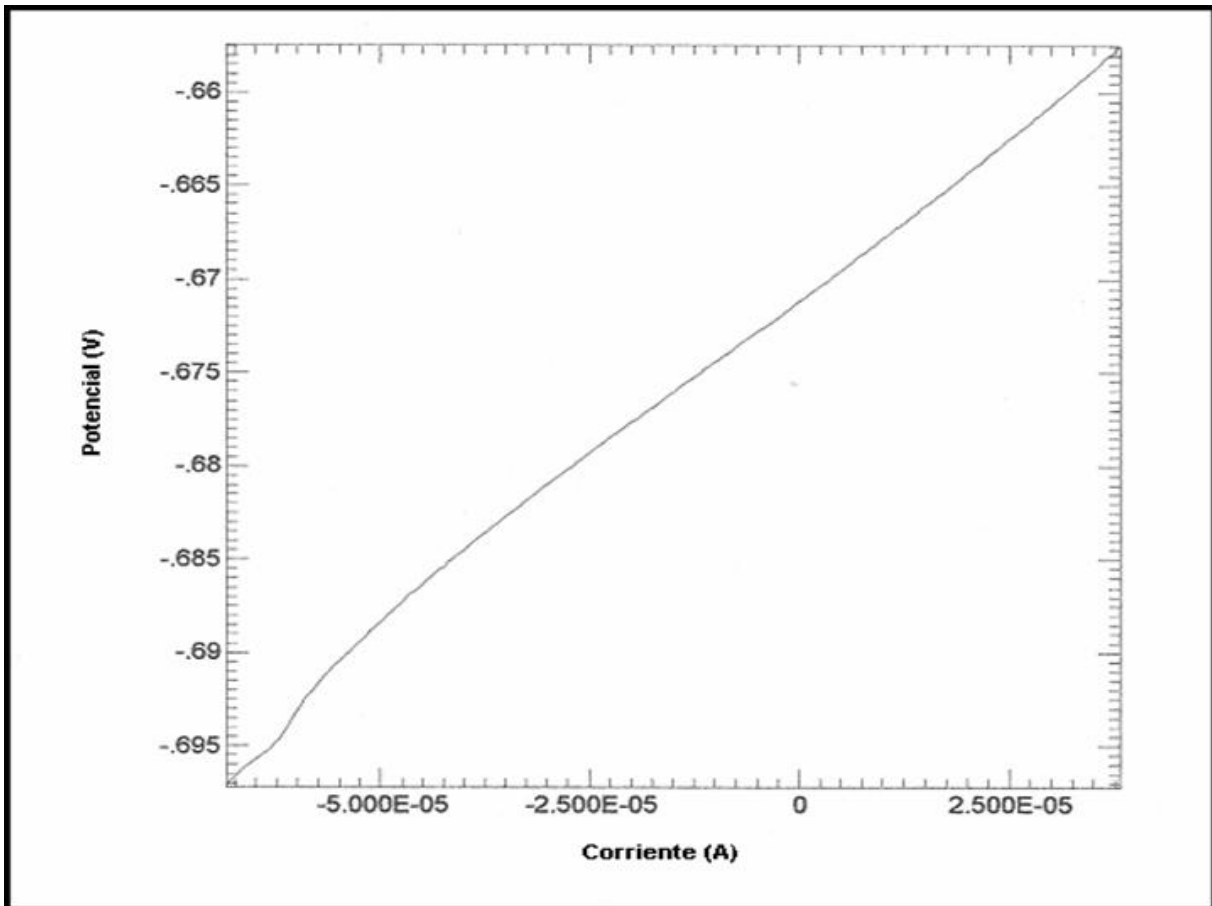
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 08-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: HCl 1  Corrosion Rate: 0.88 mpy Icorr: 2.384 E -4 Beta Anodic: 0.68 V/DEC Beta Cathodic:0.23 V/DEC



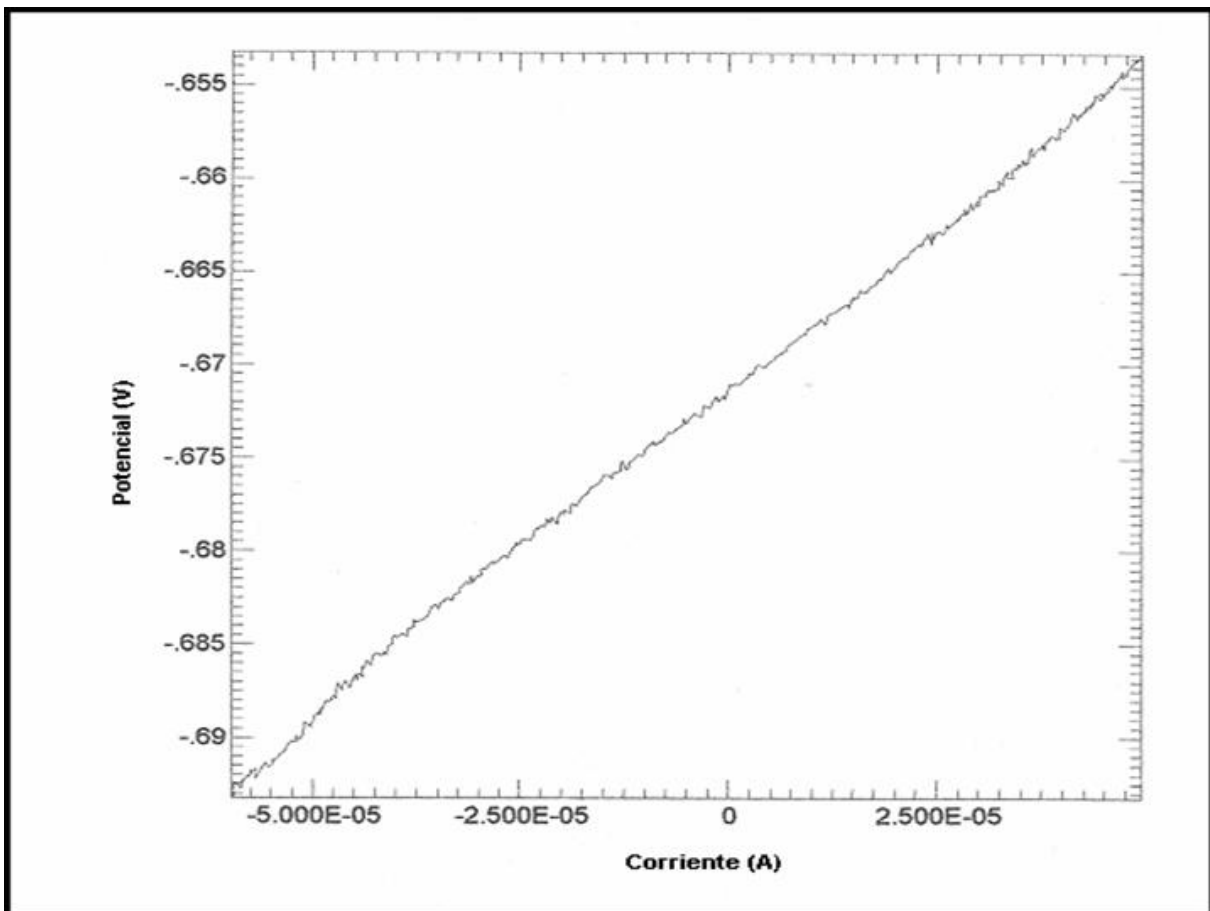
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 15-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: HCl 2  Corrosion Rate: 0.59 mpy Icorr: 5.664 E -4 Beta Anodic: 0.49 V/DEC Beta Cathodic:0.46 V/DEC



ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 22-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: HCl 3  Corrosion Rate: 0.44 mpy Icorr: 5.993 E -4 Beta Anodic: 0.56 V/DEC Beta Cathodic:0.44 V/DEC

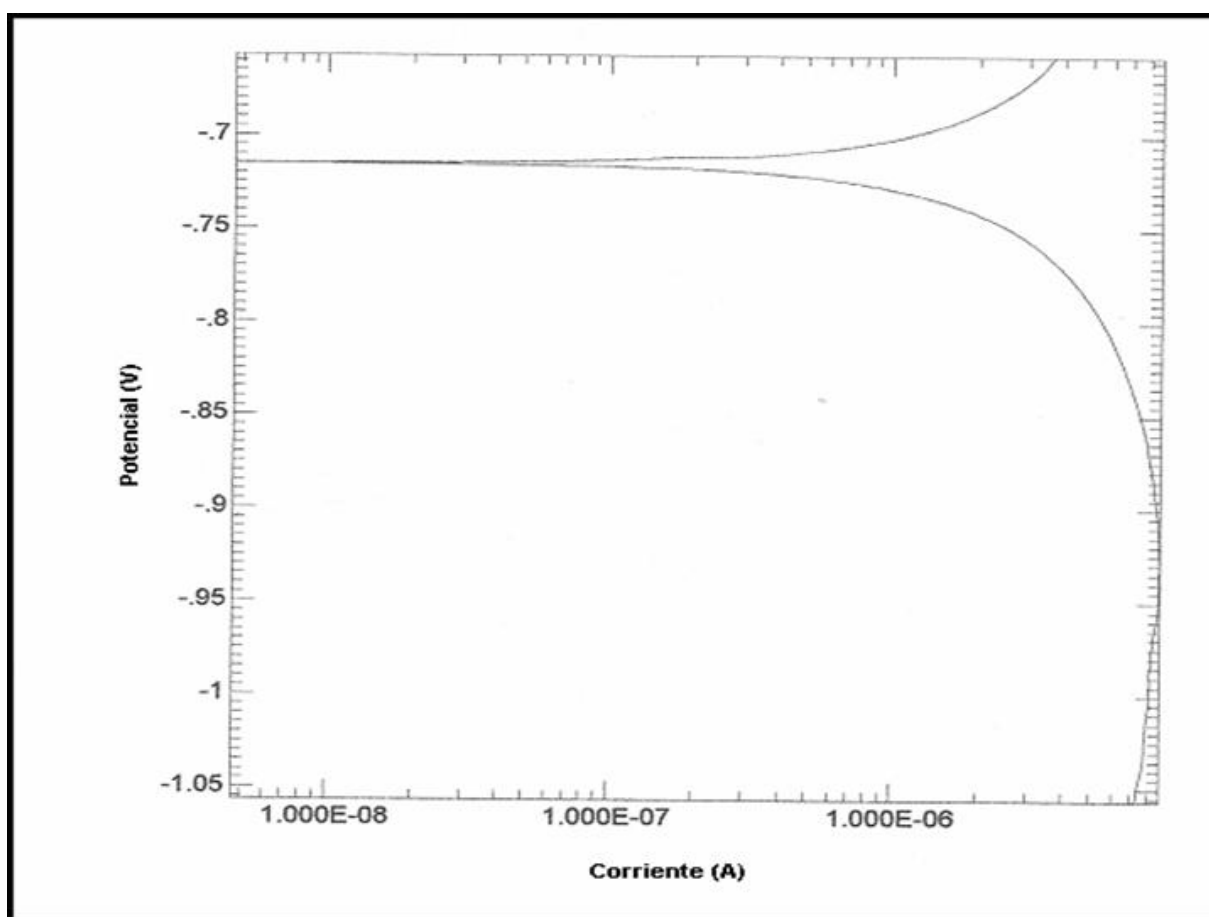


ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 29-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: HCl 4  Corrosion Rate: 0.48 mpy Icorr: 6.786 E -4 Beta Anodic: 0.54 V/DEC Beta Cathodic:0.45 V/DEC

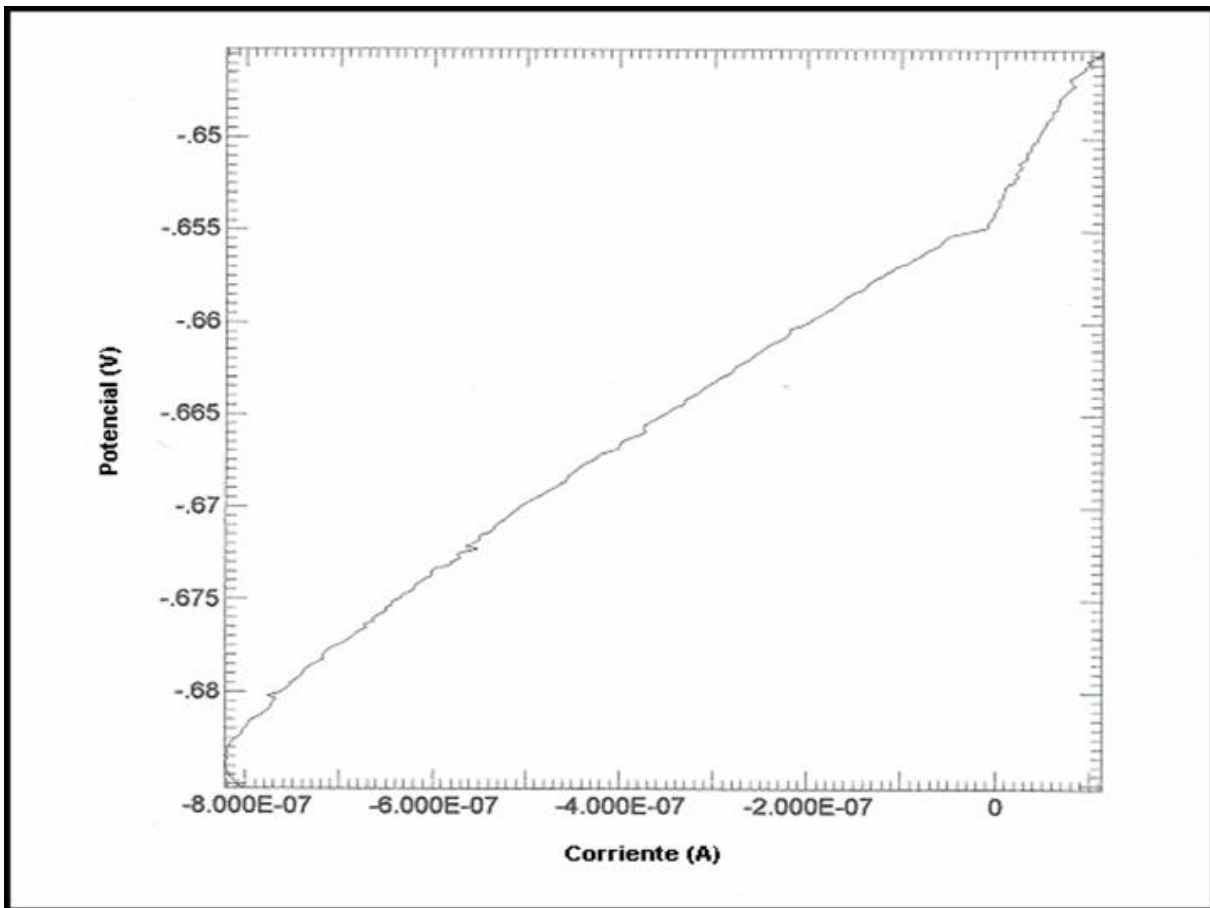


### Agua de Reactor

ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 08-09-04 Inicial Pot: -200 mV Final Pot: 200 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	TAFEL CALCULATIONS: AReact 1  Corrosion Rate: NA Icorr: Beta Anodic: 0.76 V/DEC Beta Cathodic: 0.59 V/DEC



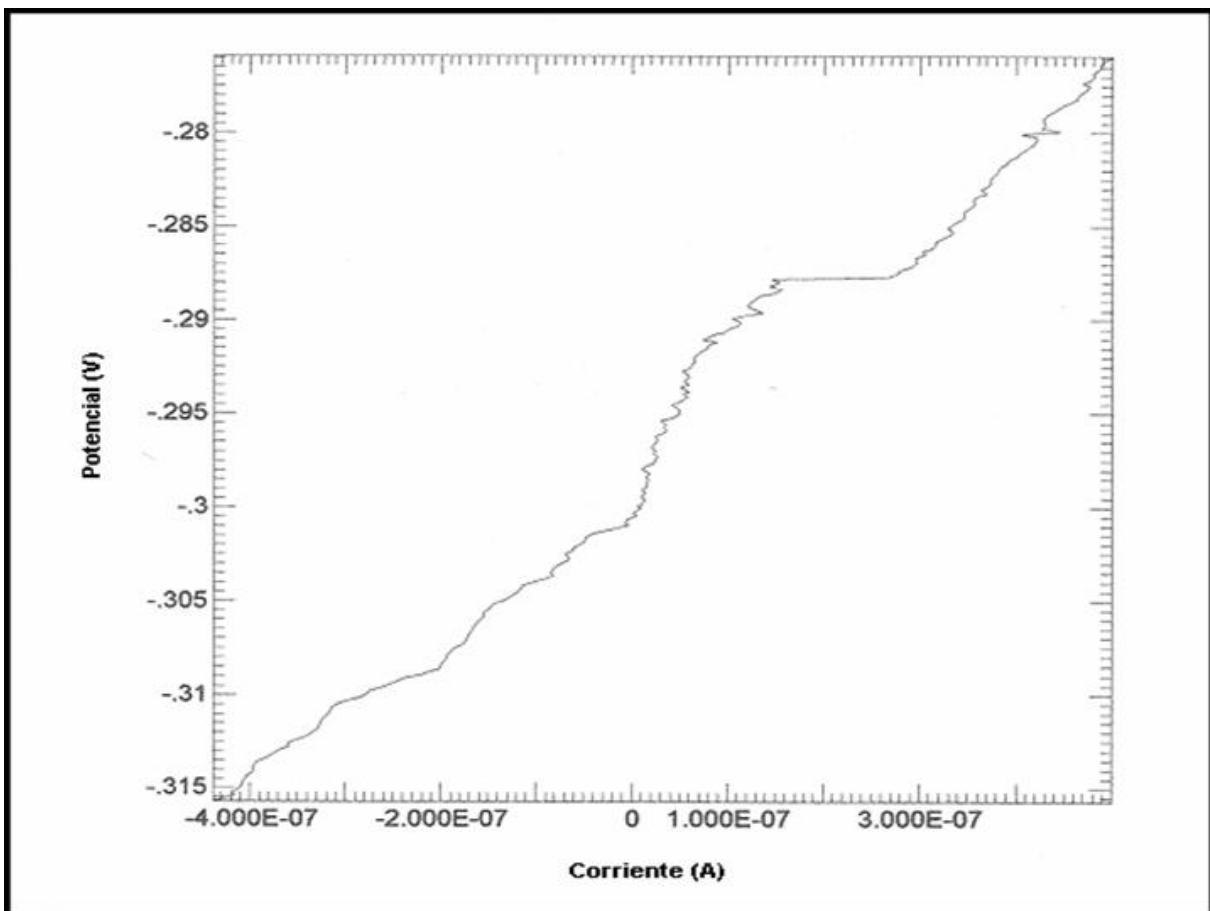
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 08-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	Rp CALCULATIONS: AReact 1  Corrosion Rate: 0.019 mpy Icorr: 8.129 E -6 Beta Anodic: 0.76 V/DEC Beta Cathodic:0.59 V/DEC



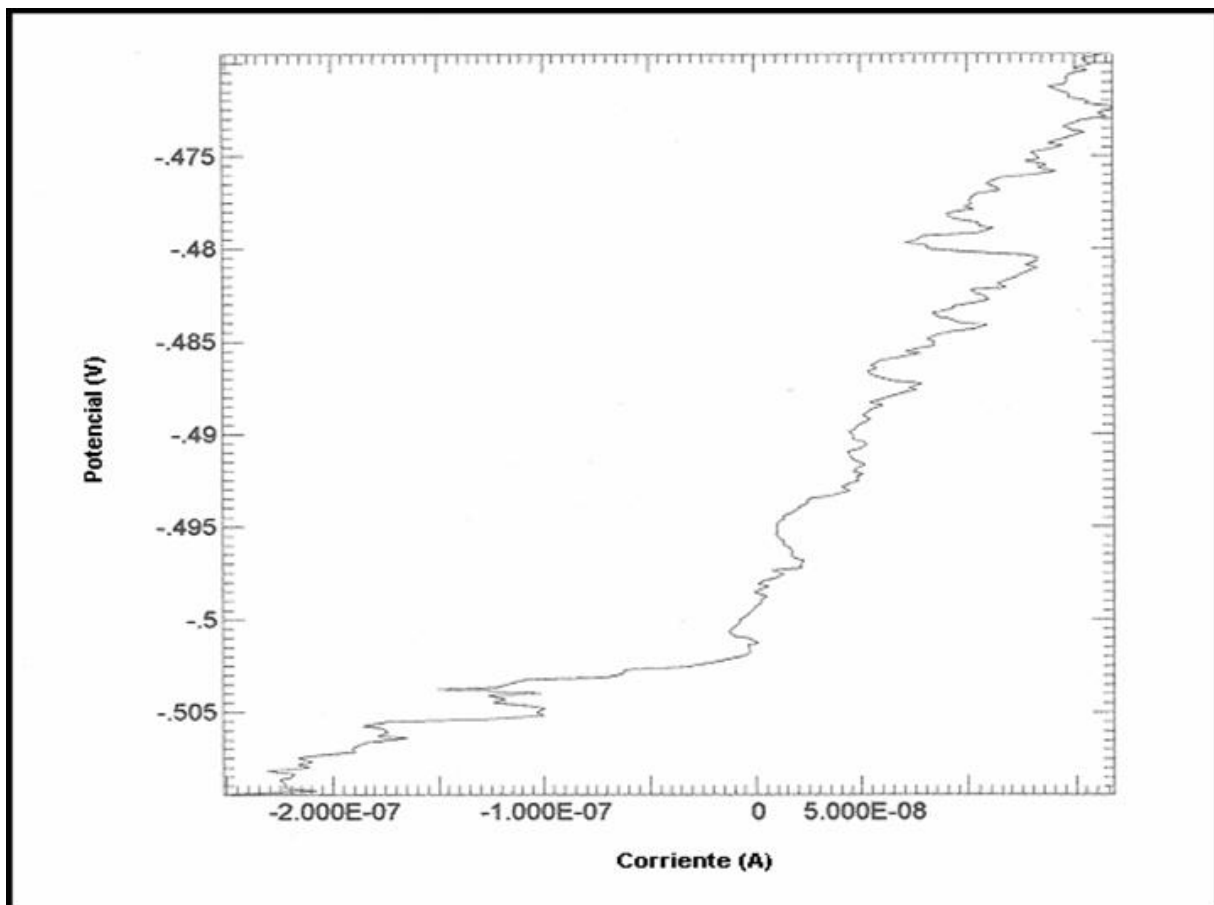
## ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato

Date Run: 15-09-04  
Inicial Pot: -20 mV  
Final Pot: 20 mV  
Scan Rate: 10 mV/m  
Sample Area: 15.41 cm<sup>2</sup>  
Equiv. Wt: 8.99 g  
Density: 2.7 g/ml  
Ref. Elec: SCE 241.5E-3V

Rp CALCULATIONS:  
AReact 2  
Corrosion Rate: 0.022 mpy  
Icorr: 6.408 E -6  
Beta Anodic: 0.82 V/DEC  
Beta Cathodic: 0.72 V/DEC



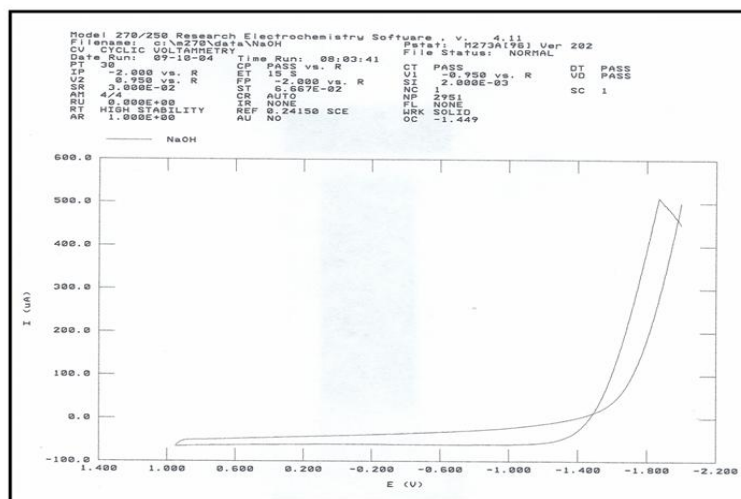
ACM Instruments Gill AC Potenciostato/Galvanostato	
Date Run: 22-09-04 Inicial Pot: -20 mV Final Pot: 20 mV Scan Rate: 10 mV/m Sample Area: 15.41 cm <sup>2</sup> Equiv. Wt: 8.99 g Density: 2.7 g/ml Ref. Elec: SCE 241.5E-3V	R <sub>p</sub> CALCULATIONS: A <sub>React</sub> 3  Corrosion Rate: 0.029 mpy I <sub>corr</sub> : 8.335 E -6 Beta Anodic: 0.38 V/DEC Beta Cathodic: 0.29 V/DEC



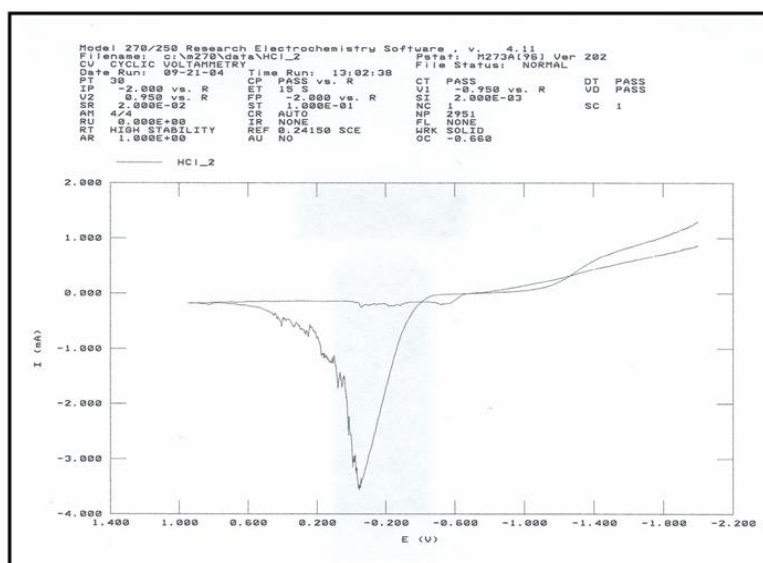


## ANEXO C

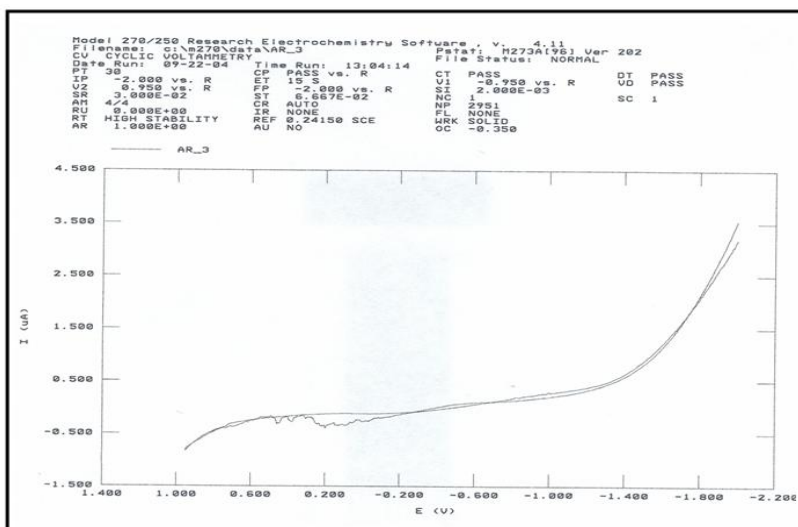
### Resultados de Voltametría Cíclica



Ciclo obtenido en una solución de NaOH 0.01 N con recubrimiento de fosfato de cromo a una velocidad de barrido de 30 mV/s E=1.40



Ciclo obtenido en una solución de HCl 0.1N con recubrimiento de fosfato de cromo a una velocidad de barrido de 30 mV/s E=0.80



Ciclo obtenido en agua del reactor con recubrimiento de fosfato de cromo a una velocidad de barrido de 30 mV/s E=0.55