



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Programa de Especialización en Química Aplicada

Saltillo, Coahuila a 16 de octubre de 2019

Coordinación de Posgrado Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS titulado Revestimientos de Conversión Anticorrosivos Basados en Circonio y Polímeros para Aplicaciones Automotrices: Una Perspectiva desde la Economía Circular el cual fue presentado el día 29 de agosto de 2019, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Ernesto Hernández Hernández
Presidente

Dr. José Manuel Mata Padilla

Secretario

Vo. Bo. del Asesor

Dr. José Antonio Sánchez Fernández

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



REVESTIMIENTOS DE CONVERSIÓN ANTICORROSIVOS BASADOS EN CIRCONIO Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES AUTOMOTRICES: UNA PERSPECTIVA DESDE LA ECONOMÍA CIRCULAR

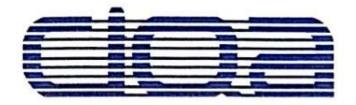
CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA: I.Q. MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



REVESTIMIENTOS DE CONVERSIÓN ANTICORROSIVOS BASADOS EN CIRCONIO Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES AUTOMOTRICES: UNA PERSPECTIVA DESDE LA ECONOMÍA CIRCULAR

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

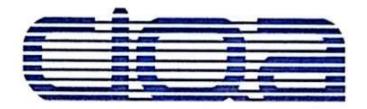
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

> PRESENTA: I.Q. MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS

> > ASESOR:

DR. JOSÉ ANTONIO SÁNCHEZ FERNÁNDEZ

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



REVESTIMIENTOS DE CONVERSIÓN ANTICORROSIVOS BASADOS EN CIRCONIO Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES AUTOMOTRICES: UNA PERSPECTIVA DESDE LA ECONOMÍA CIRCULAR

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

I.Q. MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS

EVALUADORES:

DR. ERNESTO HERNÁNDEZ

HERNÁNDEZ

DR. JOSÉ MANUEL MATA

PADILLA

INDICE GENERAL

N	DICE (GENEF	RAL	i
IN	DICE [DE FIG	URAS	iii
N(OMEN	NCLA	TURA Y GLOSARIO DE SÍMBOLOS	iv
١.	INT	RODU	JCCIÓN	1
ΙΙ.	RE\	/ISIÓN	I BIBLIOGRÁFICA	4
	2.1.	ECO	NOMÍA CIRCULAR EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ	6
	2.2.	PRO	CESO DE RECUBRIMIENTO AUTOMOTRIZ	8
	2.3.	CAR	ACTERÍSTICAS DE REVESTIMIENTO DE CONVERSIÓN A BASE DE CIRCONIO	9
	2.3	.1.	Proceso de la formación de revestimiento de circonio sobre el sustrato	11
Ш.	E	ESTAD	O ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	13
	3.1. C	OMPO	OSICIÓN DE BAÑO DE CONVERSIÓN BASADOS EN CIRCONIO (Zr)	14
	3.2.	MEG	CANISMO DE DEPOSICIÓN	16
	3.3.	PAR	ÁMETROS DE BAÑO DE CONVERSIÓN	20
	3.3	.1.	pH y tiempo de inmersión	20
	3.3	.2.	Temperatura	21
	3.3	.3.	Agitación de baño	21
	3.4.	ADI	TIVOS PARA BAÑO DE CONVERSIÓN	22
	3.4	.1.	Aditivos orgánicos	22
	3.4	.2.	Aditivos inorgánicos	23
	3.5.	EFE	CTO DEL SUSTRATO EN LA FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS	26
	3.5	.1.	Aleaciones de aluminio	
	3.5	.2.	Acero y Acero galvanizado	27
	3.6.	CAR	ACTERÍSTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN	27
	3.6	.1.	Composición	27
	3.6	.2.	Morfología y espesor	28
	3.7. SUSTF		DIMIENTO DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS SOBRE DIFERENT S PRETRATADOS CON CIRCONIO	
	3.7	.1.	Recubrimiento polimérico sobre aleación de aluminio	29
	3.7	.2.	Recubrimiento polimérico sobre acero galvanizado	31
	3.7	3	Recubrimiento nolimérico sobre acero	31

3	8.8. RES	ISTENCIA A LA ADHESIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS SOBRE DIFERENTES	
9	SUSTRATOS	S PRETRATADOS CON CIRCONIO	. 32
	3.8.1.	Adhesión del recubrimiento polimérico en aleación de aluminio	. 33
	3.8.2.	Adhesión del recubrimiento polimérico en acero galvanizado	. 36
	3.8.3.	Adhesión del recubrimiento polimérico en acero	. 37
IV.	CONC	LUSIÓN	. 39
V.	REFEREN	ICIAS	. 40

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparación de una economía lineal contra una economía circular	7
Figura 2. Capas de revestimiento automotriz y sus espesores	9
Figura 3. Proceso de pretratamiento químico de circonio	11
Figura 4. Mecanismo de deposición de ZCC sobre aleación de aluminio	18
Figura 5. Fuerza de adhesión de varias capas de epoxi pretratadas sobre aluminio	22
Figura 6. Representación esquemática de capas de conversión basadas en Zr en diferente sustratos	entes 24
Figura 7. Potencial de circuito abierto: muestra no tratada y muestra pretrata pH=4.5, <i>t</i> =3min, <i>T</i> =25 °C y <i>C</i> =100mg/l durante la exposición a una solución de Na 3.5% p/p	
Figura 8a. Micrografías AFM de muestra desengrasada (a), muestra preparada (limitaliana) (b) y muestra tratada con Zr (c)	pieza 33
Figura 8b. Valores de rugosidad obtenidos de imágenes AFM	34
Figura 9. Prueba de adhesión de extracción: (a) extracción en seco y (b) extracción recuperación para la muestra desengrasada (a_1, b_1) , muestra con limpieza alcalina (a_2, b_3)	
Figura 10. Aplicación de recubrimientos y la formación de películas sobre sustratos de a galvanizado. Zr (a), Zr + Ni (b) y Zr – Ni (c)	acero 36
Figura 11. El efecto del pretratamiento del revestimiento de conversión en los valores	es de
resistencia de adhesión de muestras tratadas con soluciones Zr, Zr + Ni y Zr - Ni	37

NOMENCLATURA Y GLOSARIO DE SÍMBOLOS

AA Aleaciones de aluminio

AA1050 Aleación de aluminio (% en peso: Al \geq 99.5, Fe \leq 0.3, Si \leq 0.2)

AA2024-T3 Aleación de aluminio (% en peso: Al 4.4, Cu 1.5, Mg 0.6, Mn 0.5, Fe

0.5, Si 0.25, Zn 0.10, Cr 0.15, Ti 0.15)

AA6014 Aleación de aluminio (% en peso: $Mg \le 0.8$, $Fe \le 0.35$, $Si \le 0.6$, $Cu \le 0.2$,

 $Mn \le 0.2$

AA6016 Aleación de aluminio (% en peso: Si 1.3, Fe 0.2, Cu 0.07, Mg 0.33, Cr

0.03, Zn 0.02)

AA6060 Aleación de aluminio (AlMg0.5Si0.4)

AA6063 Aleación de aluminio (% en peso: Al 98.2, Zn 0.10, Mn 0.1, Fe 0.35, Si

0.40, Cu 0.10, Mg 0.55, Cr 0.10, Ti 0.10)

AA7075 Aleación de aluminio (% en peso: Si 0.4, Fe 0.5, Cu 1.2-2, Mg 2.1-2.9, Cr

0.18-0.28, Zn 5.1-6.1, Ti 0.2)

CCC Recubrimientos de Conversión de Cromato

CSR Acero Laminado en Frio

Cu Cobre

ED Electrodeposición

EIS Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Galfan Revestimiento de aleación de zinc (95%) y aluminio (5%)

HF Ácido fluorhídrico

H₂ZrF₆ Ácido hexafluorozircónico

IMPs Partículas Intermetálicas

NaCl Cloruro de sodio

OCP Potencial de Circuito Abierto

PAA Ácido poliacrílico

PAM Poliacrilamida

QCM Microbalanza de cristal de cuarzo

SEM Microscopia Electrónica de Barrido

SKP Sonda Kelvin de Barrido

TecTalis Revestimiento inorgánico

UV Rayos Ultravioleta

XPS Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Zr Circonio

ZrOCl₂ Cloruro de zirconilo

ZrO(NO₃)₂ Nitrato de zirconilo

I. INTRODUCCIÓN

La aplicación de películas de conversión delgadas sobre sustratos metálicos se usa principalmente para mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie del metal y aumentar el rendimiento de adhesión de los recubrimientos orgánicos aplicados posteriormente. (1) Se han desarrollado investigaciones en los últimos años debido al notable aumento de la corrosión, principalmente cuando los vehículos manufacturados trabajan en entornos calientes y húmedos, zonas costeras o industriales. La permeabilidad al agua y la elasticidad del recubrimiento, las vías de difusión de oxígeno, la presencia de sales y la composición química del sustrato son los principales parámetros de control. Sin embargo, la interfaz de recubrimiento de metal es el punto crítico; luego, la composición química del sustrato, así como el tipo de limpieza química o el tipo de revestimiento de conversión química aplicada han demostrado ser aspectos fundamentales para la resistencia a la corrosión. (2)

Las superficies del sustrato con frecuencia reciben un pretratamiento de conversión con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión y establecer capas de unión para recubrimientos poliméricos. Hoy en día se sabe que recubrimientos poliméricos como la pintura tienen características de adhesión mejoradas debido a una superficie rugosa creada por los revestimientos de conversión. (3) Entre los diferentes revestimientos de conversión, los fosfatos y los cromatos (CCC) se han aplicado con éxito en estructuras metálicas durante mucho tiempo para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión a recubrimientos orgánicos y adhesivos. Los recubrimientos de conversión de cromato se han utilizado ampliamente durante muchos años, sin embargo, el recubrimiento Cr (VI) consiste en grandes cantidades de materiales cancerígenos. Por otra parte, los revestimientos de conversión de fosfato presentan algunos problemas que incluyen impactos ambientales negativos (eutrofización), lodos en el baño, puntos de vista de energía y procesos de larga duración. (4)

Los puntos mencionados anteriormente motivaron los estudios para desarrollar nuevos revestientos de conversión. Se han estudiado nuevas soluciones de tratamiento basadas en circonio, titanio, vanadio, cerio y molibdeno, solos e incorporados con algún polímero para promover la adhesión. Los recubrimientos de conversión de circonio se estudian activamente como una nueva alternativa para los recubrimientos de conversión convencionales debido a

su excelente resistencia a la corrosión. (5) La aleación de aluminio es ampliamente utilizada en diversas industrias debido a la combinación de buenas propiedades mecánicas y peso ligero. Sin embargo, la presencia de partículas intermetálicas y más aún la composición química de los sustratos de aluminio influyen fuertemente en el óxido de la capa superficial que se considera que afecta notablemente a la resistencia a la corrosión. (6)

El presente estudio es parte de un trabajo de investigación dirigido al desarrollo y la optimización de baños de conversión para el tratamiento previo de metales antes de proceder al proceso de pintado con el fin de aumentar la adherencia del recubrimiento orgánico y mejorar la resistencia ante la corrosión. Un caso muy particular y que de alguna manera ha motivado a realizar el presente caso de estudio, es el interés de una empresa de potencia mundial en el ramo automotriz sobre la implementación de un nuevo proceso de pintado con un revestimiento de conversión a base de circonio. El proceso depende de la transformación de la capa de oxido nativo sobre el material del sustrato en una película de revestimiento. En la industria de recubrimiento metálico este proceso de pretratamiento puede realizarse por medio de inmersión o aspersión. En este escrito se considera el proceso de inmersión.

OBJETIVO

Estudiar las propiedades de los revestimientos de conversión a base de circonio y polímeros sobre sustratos metálicos utilizados en la industria automotriz, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión y mejorar la adhesión sustrato/recubrimiento polimérico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1. Estudiar y comprender el proceso de pintado por inmersión; utilizando pretratamientos convencionales como fosfatos y pretratamientos de nueva generación a base de circonio.
- 2. Abordar las similitudes y diferencias entre los procesos de pintado a partir de los diferentes tipos de recubrimientos, con el propósito de implementar una economía circular al eliminar algunas etapas del proceso como el acondicionado y el sellado, además de reducir grandes cantidades de agua.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Desde que se fabricaron los primeros automóviles a finales del siglo XIX, se han realizado numerosos cambios en los avances de pintura para garantizar y embellecer estos dispositivos de transporte, desde productos naturales hasta polímeros de alta tecnología. En la primera parte del siglo XX, la tecnología de pintura automotriz se basó en los sistemas de barniz de secado al aire que se utilizaron para muebles de madera y carruajes. El principal inconveniente fue que la única opción de color ofrecida era el negro. Además, requerían una aplicación con brocha de varias capas y largos períodos de secado, lo que generó un cuello de botella en la producción. Los recubrimientos fueron protegidos principalmente mediante la aplicación de grasas animales y, posteriormente, se utilizaron ceras y aceites que debían aplicarse con frecuencia para mantener sus propiedades protectoras.

Actualmente, la pintura de laca de poliuretano acrílico a base de agua es la pintura más utilizada por razones que incluyen la disminución del efecto ecológico. Las lacas acrílicas ofrecieron una durabilidad mucho mayor y una gama más amplia de colores brillantes y agradables, especialmente los metálicos. Los esmaltes superaron a las lacas de nitrocelulosa al eliminar el pulido requerido después del secado para lograr un acabado de alto brillo que también brindaron una mejor resistencia al daño por los rayos ultravioleta (UV). La industria automotriz sigue innovando el proceso de pintura y hoy en día se utiliza un procedimiento llamado electrodeposición (ED), que incluye sumergir vehículos en una ducha preliminar y utilizar corrientes eléctricas para unir la cubierta al metal previo al pintado.

El método convencional para proteger las superficies metálicas de ambientes agresivos se basa en la aplicación de recubrimientos poliméricos. La pintura forma una barrera protectora contra la acción del oxígeno y otros elementos agresivos que provocan reacciones sobre el sustrato. Los metales con algún tipo de recubrimiento son menos propensos a sufrir alteraciones en sus propiedades cuando se encuentran expuestos a las inclemencias climáticas, principalmente en zonas húmedas. Sin embargo, para obtener el mayor beneficio del recubrimiento orgánico, se debe preparar adecuadamente la superficie, de lo contrario el recubrimiento no cumplirá su objetivo. Hoy en día se sabe que recubrimientos orgánicos como la pintura tienen características de adhesión mejoradas debido a una superficie rugosa creada por los recubrimientos de conversión. El recubrimiento de conversión es un

revestimiento formado durante las reacciones químicas basadas en la superficie que incluyen el metal base y otros iones presentes en la solución. Al ser una consecuencia directa de las reacciones de la superficie, se diferencia un recubrimiento de conversión de otros recubrimientos como la pintura. (3) Desde 1911, las composiciones de revestimiento de conversión ampliamente mejoradas han incluido varios elementos en la tabla periódica y ahora incluyen numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Los revestimientos de conversión más importantes utilizados para la protección contra la corrosión y la promoción de la adhesión de sustratos de metales ferrosos y no ferrosos son los recubrimientos de conversión de cromato (CCC) y los recubrimientos de fosfato. Los baños de conversión de cromato han desempeñado un papel importante para la protección contra la corrosión debido a su capacidad de auto reparación, aplicación simple y alta relación costo/eficiencia. Los recubrimientos resultantes son adecuados para la aplicación de pinturas y otras capas orgánicas y poseen una propiedad inhibidora de la corrosión debido a la presencia de iones cromato. No obstante, el uso de Cr (VI) ha sido identificado como carcinógeno y debido al alto impacto ambiental de estos compuestos, el Reglamento REACH de la Unión Europea decidió limitar/restringir el uso de cromo hexavalente. (2) Por lo tanto, los tratamientos basados en Cr (VI) se están eliminando gradualmente. (7) Por otro lado, los recubrimientos de fosfato son duros, insolubles y eléctricamente no conductores, se utilizan principalmente en la industria automotriz. Al igual que los recubrimientos de cromo, los fosfatados también presentan inconvenientes para la salud, el medio ambiente y la energía. Los recubrimientos de fosfato causan diferentes problemas; la descarga de baños de fosfato concentrado tiene un efecto perjudicial sobre las fuentes de agua subterránea debido a la eutrofización en lagos de agua dulce y embalses. Los baños de fosfatación funcionan por encima de la temperatura ambiente, de 30 a 99°C, típicamente alrededor de 50°C, lo que requiere una entrada de energía. Finalmente, los baños de fosfatación generan una gran cantidad de lodo que contiene iones metálicos, lo que requiere un desalojo frecuente para mantener el funcionamiento óptimo del baño. Por consiguiente, se han realizado considerables trabajos para desarrollar recubrimientos alternativos de conversión con el fin de reemplazar la fosfatación convencional en la industria automotriz, debido a varias ventajas que incluyen costos más bajos, control facilitado el proceso y tratamiento de aguas residuales.

(8) Entre los recubrimientos de conversión alternativos hasta ahora, se encuentran los basados en circonio, principalmente de ácido hexafluorozircónico (H₂ZrF₆). Se ha estudio que el baño de conversión puede contener polímeros orgánicos para obtener protección contra la corrosión y establecer una base para la pintura. Además, frecuentemente se agrega una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico (HF) para mejorar la disolución de la película de óxido de aluminio formada de forma natural. (9) Actualmente, la tecnología de película delgada basada en Zr reemplaza cada vez más a la fosfatación convencional debido a ventajas relacionadas con los costos, el control de procesos sencillos, menor consumo de energía y la eliminación de protocolos extensos de tratamiento de aguas residuales.

2.1. ECONOMÍA CIRCULAR EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

El aumento de la demanda de materias primas para satisfacer las necesidades de productos actuales y el sistema lineal "Crear-usar-tirar" está provocando un gran impacto negativo al medio ambiente. Por ello, la economía circular se presenta como una alternativa al sistema actual de muchos procesos que busca garantizar la existencia de recursos en el futuro y la conservación del entorno. Actualmente, suman los estudios en la industria automotriz por la implantación de un sistema circular que aboguen por la reutilización y aprovechamiento máximo de los recursos, con el objetivo mejorar la eficiencia de los procesos y poder reducir el daño al medio ambiente.

La economía circular se sustenta en 3 principios fundamentales que tienen el objetivo de cambiar el sistema actual para garantizar la conservación del medioambiente, mejorar la eficacia de nuestro sistema y evitar los puntos negativos para conseguir un funcionamiento correcto. (10) (11)

1. Preservar el capital natural

Partiendo de la comprensión de que los recursos son limitados y balanceando los flujos de recursos renovables;

2. Optimizar el rendimiento de los recursos

Uno de los principales problemas del modelo actual es la poca utilidad que se le da a los productos y recursos utilizados. Por ello, la economía circular propone un modelo basado en la reutilización de los productos con el fin de obtener el máximo provecho a los recursos utilizados;

3. Impulsar la efectividad de los sistemas de producción

La economía circular también se centra en la reducción de los efectos negativos de los sistemas, con el objetivo de conseguir el mejor funcionamiento posible, minimizando el impacto negativo.

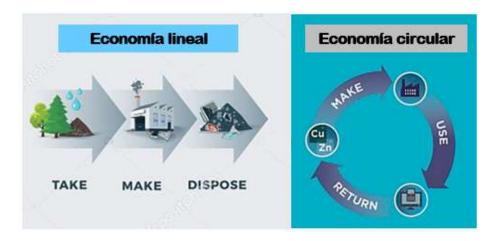


Figura 1. Comparación de una economía lineal contra una economía circular (11)

Como se mencionó anteriormente, para lograr una economía circular en una industria automotriz, es crucial mantener los productos, componentes y materiales en su máxima utilidad y valor durante todo el proceso. Por ello se han investigado nuevos procesos con el fin de aprovechar al máximo los recursos. Entre los nuevos sistemas se encuentra la sustitución de los revestimientos de conversión convencionales dentro del proceso de pintado, por ejemplo, hoy en día la industria automotriz utiliza un sistema de conversión a base de fosfato el cual dista mucho de ser sustentable, principalmente por las grandes cantidades de agua desechadas continuamente en las diferentes entapas (fosfatado y enjuagues) y las altas temperaturas utilizadas durante el proceso, en consecuencia se busca reemplazar dicho revestimiento por uno a base de circonio (H₂ZrF₆) con el fin de utilizar al máximo estos recursos, eliminando etapas del proceso y reduciendo las altas temperaturas que se manejan. El cambio de ácido fosfórico (revestimiento de fosfato) por el ácido hexafluorozircónico (revestimiento de circonio) involucra ahorros en costos de energía, en costos de mantenimiento y productos químicos. Además, esta nueva tecnología se encuentra libre de fosfatos y no contiene metales pesados indeseables, por lo cual utiliza una menor

cantidad de agua y una reducción en costos de tratamientos de aguas residuales. Se considera que el baño de conversión tiene aproximadamente de 3 a 6 meses más de tiempo de vida que los revestimientos convencionales debido a que la reacción es eficiente hasta en un 99%. Por lo anterior hoy en día ha sido una alternativa sustentable para muchas empresas en el ramo automotriz, entre las cuales se encuentra la empresa automotriz Ford Motor Company.

Cabe mencionar que el estudio de la economía circular se centró en el proceso pintado (make), específicamente en las etapas de conversión y enjuagues y no en el tiempo de vida del revestimiento de conversión a base de circonio.

2.2. PROCESO DE RECUBRIMIENTO AUTOMOTRIZ

En los procesos de la fabricación de un vehículo se encuentra el de estampado, el proceso de ensamblaje de la carrocería y el proceso de pintura. Uno de los principales factores de costo en la industria automotriz es el proceso de pintura, iniciado por un pretratamiento metálico y a su vez dando un recubrimiento orgánico ya sea por medio de polvos o por medio de electrodeposición. Para esto, el pretratamiento consta de etapas de limpieza por medio de desengrasantes, etapas de enjuagues, etapa de activación del metal (acondicionamiento) y fosfatizado (convencionalmente), y por último el recubrimiento con pintura. El proceso de pintura requiere el ajuste óptimo de una variedad de diferentes parámetros como la humedad, la temperatura y la consistencia de la laca en sí. (12). Este proceso inicia una vez que se ensambla el cuerpo del vehículo; el objetivo es dar una apariencia más atractiva a los vehículos al proporcionar una capa de protección contra la corrosión y la intemperie.

La figura 2 ilustra los recubrimientos que se aplican sobre un cuerpo automotriz durante el proceso de pintura, las capas de estos recubrimientos incluyen; Una capa superior o transparente, que consiste una cubierta lo suficientemente resistente como para oponerse a la abrasión y lo suficientemente estable para resistir la luz UV (1), una capa base o un color que se aplica después de la capa de imprimación y proporciona el color final del vehículo (2) y una imprimación que proporciona protección contra la corrosión, los rasguños y rayos UV (3); Estas cubiertas son típicamente de naturaleza orgánica. La capa 4 es un recubrimiento de electrodeposición (ED) o galvanizado, y la capa 5 es el recubrimiento de conversión lo que

proporciona una mejor adherencia de la pintura y de manera uniforme, además se obtiene una mejor resistencia contra la corrosión. (13)

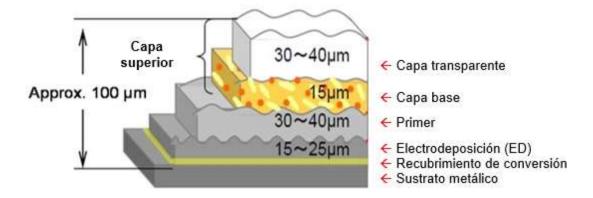


Figura 2. Capas de revestimiento automotriz y sus espesores (14)

Uno de los principales problemas en la industria automotriz se basa en los altos costos del proceso, debido a que son procesos continuos es necesario estar suministrando agua y productos químicos donde sean necesarios. En un proceso de inmersión siempre será necesario suministrar agua virgen a las etapas de enjuagues para poder mantener los parámetros óptimos. Además, dependiendo de los tiempos de operación y los volúmenes que se manejen en las etapas de desengrasado o de activación, deberán de ser desechadas para poder preparar estos baños con agua limpia. El pretratamiento metálico genera cantidades de aguas residuales, por lo cual se deben de llevar a una estación de tratamiento de aguas residuales. Cabe destacar que el volumen puede variar desde 1 200 galones a 55 000 galones por cada etapa en el pretratamiento.

2.3. CARACTERÍSTICAS DE REVESTIMIENTO DE CONVERSIÓN A BASE DE CIRCONIO

Los revestimientos de conversión a base de Zr se usan globalmente en una variedad de aplicaciones, se están convirtiendo rápidamente en una alternativa del tratamiento previo a los fosfatos de fierro y fosfatos de zinc. A continuación, se mencionas las diferencias físicas y químicas entre los revestimientos a base de circonio y los revestimientos de fosfato.

La Tabla 1 muestra las diferencias químicas entre los revestimientos de fosfato de fierro, fosfato de zinc y a base de circonio. El pH de operación de los revestimientos de fosfato de fierro varía entre 4.0 y 5.5, el cual es muy similar al pH de los revestimientos de circonio,

mientras que el pH de los revestimientos de fosfato de zinc es mucho más bajo. A pesar de ello, la primera ventaja importante de los recubrimientos de Zr es su capacidad para operar a temperatura ambiente. Esto proporciona ahorros significativos de energía.

Tabla 1. Comparaciones químicas de los procesos de recubrimiento.

	Revestimiento de fosfato de fierro	Revestimiento de fosfato de zinc	Revestimiento a base de circonio (Zr)
pH de operación	4.0 - 5.5	2.8 - 3.2	4.5 - 5.5
Temperatura	38-60 °C	52 − 66 °C	Ambiente
Fosfatos	Si	Si	No típicamente
Acondicionamiento	No	Si	No
Aceleradores	Si	Si	No
Peligroso	Si	Si	No típicamente

La mayoría de las formulaciones de Zr en el mercado se encuentran libres de fosfato y de cualquier metal tradicional pesado o regulado (Zn, Ni y Mn) son procesos más cortos que el proceso actual de fosfato de zinc, y generan grandes ahorros de energía y agua. El proceso del revestimiento de fosfato de zinc a diferencia de los demás revestimientos requiere un paso de acondicionamiento para iniciar la formación de cristales. Sin este paso, el recubrimiento de fosfato de zinc sería muy escaso y la estructura cristalina muy grande.

La Tabla 2 muestra algunas de las principales diferencias físicas entre los tres tipos de revestimientos.

Tabla 2. Comparaciones físicas de los procesos de recubrimiento

	Revestimiento de fosfato de fierro	Revestimiento de fosfato de zinc	Revestimiento a base de circonio (Zr)
Forma	Polvo/Líquido	Líquido	Líquido
Aspecto de la capa	Azul/Gris	Gris	Marrón/Dorado
Tipo de recubrimiento	Amorfo	Cristalino	Amorfo
Lodo	Si	Si	No típicamente
Peso de la capa	$20 - 80 \text{ mg/ft}^2$	$150 - 350 \text{ mg/ft}^2$	$5-25 \text{ mg/ft}^2$
Metal revestido	Ferroso	Ferroso,	Ferroso, galvanizado
		galvanizado y	y aluminio.
		aluminio.	

El proceso de pretratamiento a base de circonio a diferencia de los pretratamientos de fosfato produce muy poco o ningún lodo en las plantas de tratamiento de aguas residuales, debido a que la reacción química del Zr es eficiente en un 99 %, lo que permite una larga

vida útil del baño. A la inversa, los procesos de pretratamiento de fosfato de fierro como de zinc son muy ineficientes y producen cantidades significativas de lodo. Los pesos del revestimiento de circonio son típicamente muy bajos: 5-25 mg/ft², por lo que a menudo se les conoce como recubrimientos de película delgada, nanocoatings o nanotecnologías. (15)

2.3.1. Proceso de la formación de revestimiento de circonio sobre el sustrato

En general, la formación del recubrimiento procede en 5 etapas: Limpieza, enjuague, recubrimiento, enjuague y secado (Fig. 3). A diferencia de un proceso de fosfato de zinc, el cual necesita la etapa de acondicionamiento y sellado. El baño de fosfato de zinc convencional debe durar de uno a tres meses, un baño de fosfato de fierro de tres a seis meses y un baño de circonio de seis a 12 meses o más. (15) Cabe mencionar que los procedimientos dentro de las etapas individuales varían de un estudio a otro. La primera etapa de limpieza consiste en un tratamiento previo de las muestras para preparar adecuadamente la superficie para la formación posterior de la capa de conversión. El tratamiento previo puede incluir un tratamiento mecánico y químico, un paso de enjuague intermedio, seguido de la formación de recubrimiento, enjuague y secado. Por lo general, todos los pasos se incluyen en el procedimiento, sin embargo, son posibles algunas variaciones. El tratamiento previo mecánico en forma de esmerilado y/o pulido puede preceder al tratamiento previo químico, pero no viceversa. En algunos casos, la superficie no se trata previamente de forma mecánica, sino que se limpia con etanol o acetona, seguido del enjuague y recubrimiento.

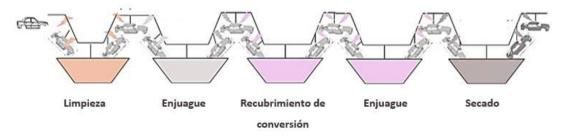


Figura 3. Proceso de pretratamiento químico de circonio (14)

El pretratamiento químico puede incluir: desengrase o grabado alcalino, desengrase o grabado alcalino seguido de desmutación o desoxidación ácida, y limpieza o activación con ácido. Para el enjuague, generalmente se usa agua desionizada, aunque también se aplica

agua potable para simplificar el procedimiento de procesamiento industrial. Debido a las preocupaciones ambientales y de salud relacionadas con la toxicidad y la carcinogenicidad de los cromatos, se introdujeron procedimientos que reducen la exposición del trabajador y su descarga al medio ambiente. Estos se denominan tratamientos de cromo "sin enjuague" o "secado in situ". Para estos, la etapa de enjuague se excluye entre la formación del recubrimiento y el secado, de modo que se minimiza el uso de agua y la carga de desechos. La superficie química resultante de la etapa de limpieza afecta la etapa posterior de recubrimiento. Por ejemplo, la limpieza alcalina seguido de un decapado ácido ha sido más efectiva que la limpieza alcalina como un pretratamiento para los recubrimientos de fluorozirconato. (16)

III. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

Los metales utilizados en la construcción de productos e instalaciones en la mayoría de las aplicaciones, incluyendo el área industrial, infraestructura, transporte, construcción, bienes de consumo, etc., se seleccionan principalmente de tres grupos: aceros, aceros recubiertos de zinc (galvanizados) y aleaciones de aluminio (AA). Todos estos materiales requieren protección para evitar la degradación del medio ambiente, y el enfoque más común para la protección contra la corrosión es un sistema de revestimiento multicapa. Los componentes metálicos se tratan mediante una serie de procesos para crear este sistema de recubrimiento: limpieza, pretratamiento de la superficie y aplicación de capas de recubrimiento orgánico, incluyendo imprimación y capa superior (Fig. 2). Los recubrimientos de conversión se forman por inmersión de un componente en un baño químico y reacción del sustrato metálico con los componentes en el baño para formar una capa que recubre la superficie. Estas capas proporcionan cierta protección contra la corrosión al actuar como una barrera para el medio ambiente o al liberar especies que inhiben la corrosión. Sin embargo, su función principal es mejorar la adhesión de las capas de pintura aplicadas posteriormente.

Anteriormente se mencionaron los recubrimientos de conversión convencionales y sus inconvenientes, y por tal motivo se introdujo como una alternativa el recubrimiento a base de circonio (H₂ZrF₆), que actúa al mismo tiempo como fuente de Zr y como fuente de flúor. El baño químico puede contener polímeros orgánicos para obtener una mejor protección contra la corrosión y establecer una base para la pintura. (9) Resch et al. formularon un mecanismo óxido-reducción (redox) en el que el Al se oxida mientras que Zr⁴⁺ y H⁺ se reducen. En el segundo mecanismo, el óxido de aluminio se hidrata hasta cierto punto, por lo que la superficie exterior se convierte en Al (OH)₃. El H₂ZrF₆ reacciona sucesivamente con los iones OH⁻ para dar un compuesto complejo en la superficie exterior. Según Newhard, el espesor de la capa de conversión basada en circonio varía entre 20 y 25 nm. (17) Los pesos de recubrimiento en general son mucho más delgados en comparación con un recubrimiento de fosfato de zinc, los pesos oscilan en un rango de 20 a 200 mg/m², dependiendo de la química, el sustrato y el tiempo de aplicación. Esto se compara con pesos de recubrimiento de fosfato de zinc que son 10-200 veces más altos. Los pesos de recubrimiento más bajos significan recubrimientos más finos, lo que ayuda a explicar los tiempos de procesamiento más cortos. (18)

La primera generación de recubrimientos de conversión de Zr se introdujo en la industria automotriz en 2005. Se han logrado ahorros significativos en los costos operativos (30%), abordando las áreas de energía, consumo de agua, eliminación de lodos en el tratamiento de aguas residuales sin ignorar la resistencia a la corrosión o la adhesión de la pintura en comparación con los recubrimientos de fosfato de zinc. El rendimiento de la primera generación fue comparable para sustratos de metales no ferrosos, pero no para materiales ferrosos, es decir, acero laminado en frío. La segunda generación de recubrimientos de Zr, que es 2.5 veces más gruesa que la primera generación, se introdujo en 2010 y también logró un rendimiento comparable para los sustratos de acero laminados en frío. (19).

3.1. COMPOSICIÓN DE BAÑO DE CONVERSIÓN BASADOS EN CIRCONIO (Zr)

Los revestimientos de conversión a base de circonio se forman mediante una inmersión relativamente breve del sustrato en una solución ácida, que contiene comúnmente ácido hexafluorurozircónico (H₂ZrF₆). Para ajustar el pH, se pueden agregar diferentes ácidos, generalmente fosfóricos, ácido bórico y ácido nítrico. El NaOH o HCl también se pueden agregar. En algunos casos, se agregan NaF, KF o HF para intensificar la activación. Los iones fluoruro atacan la superficie con más fuerza que los iones hexafluoro. Se han utilizado compuestos de hexafluoro dipotásico en lugar de compuestos de hexafluoro de dihidrógeno. Para dar paso al revestimiento de circonio (Zr), debe existir una activación de la superficie en el baño y la posterior deposición del revestimiento.

Tabla 3. Recubrimientos no comerciales a base de circonio (Zr) en diferentes sustratos.

Baño de conversión	Sustrato	Referencia	
H ₂ ZrF ₆	Aleaciones	(20) (7) (5) (21) (22)	
K ₂ ZrF ₆	Aleaciones	(23)	
$K_2ZrF_6 + Cr_2(SO_4)_3$	Aleaciones	(24)	
Zr(NO ₃) ₄ + NaF	Alabama	(25)	
$\mathbf{ZrO}(\mathbf{NO_3})_3 + \mathbf{H_2O_2}$	Aleaciones	(26)	
H ₂ ZrF ₆	Aleaciones de Mg	(27) (28)	
K ₂ ZrF ₆	Aleaciones de Mg	(29) (30)	
ZrOCl ₂	Aleaciones de Mg	(31)	
H ₂ ZrF ₆	Aceros Zn y Zn revestidos	(32) (33) (34) (35)	
H ₂ ZrF ₆	Aceros	(36) (37) (38) (39) (40)	
Amonio Zr carbonato	Aceros	(41)	

Los cationes de circonio (Zr) se suministran generalmente como compuestos hexafluoro junto con H₂SiF₆, Zr(NO₃)₄ y NaF, ZrOCl₂, ZrO(NO₃)₃ y carbonato de circonilamonio C₂H₁₀N₂O₈Zr. Los baños de conversión pueden contener aditivos orgánicos para aumentar la adhesión de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre el recubrimiento de conversión, los surfactantes o aditivos inorgánicos como el cobre, manganeso, fosfato, etc., con el objetivo de aumentar la cinética de la formación del recubrimiento, afectar la estructura del recubrimiento. o agregar una habilidad funcional como la autocuración.

La tabla 4 lista recubrimientos comerciales con sus respectivos nombres, composición y sustratos, listados cronológicamente. Las composiciones exactas de baños de recubrimiento comerciales son patentadas. La mayoría de los recubrimientos comerciales se probaron en sustratos de aleación de Al. Se pueden encontrar un porcentaje menor de estudios para recubrimientos en aceros, acero galvanizado en caliente (HDG) y aleaciones a base de magnesio

Tabla 4. Composición básica de recubrimientos comerciales a base de Zr en diferentes sustratos.

Nombre comercial	Composición	Sustrato	Referencia
(fabricante)			
Alodine NR 6217/18 (Gerhard	H ₂ ZrF ₆ ácido poliacrílico	AlMg0.5	(42)
Collardin GmbH)			
Alodine 2840 (Henkel Surface	H ₂ ZrF ₆ +H ₂ TiF ₆ ácido	AA6060	(9)
Technologies)	poliacrílico		
Alodine 1453R (Henkel)	Oxyfluoro Ti, Zr, Si	AA5182	(43)
	polímero orgánico		
Alodine 5700 (Henkel)	Zr oxido y fluoruro de Ti	AA2024	(44)
TecTalis (Henkel Corp)	$H_2ZrF_6 + Cu$	CRS	(45)
TecTalis 1800 (Henkel Corp)	$H_2ZrF_6 + Cu$	Acero al carbono	(46) (39)
		AA6061	
Henkel AG & Co. KGaA	$H_2ZrF_6 + Cu$	AA6014, CRS,	(8) (47) (48)
		HDG, AA6014	(49) (1)
		AA6014,	
		AA1050,	
		AA6016	

Bonderite NT-1 (Henkel)	H ₂ ZrF ₆ , partículas de	CRS acero suave	(50) (51)
	óxido de metal		(52)
	nanocerámico, ajustador		
	de pH		
Bonderite MNT 5200 (Henkel)	$H_2ZrF_6+H_2TiF_6$ (1:3)	AA2024	(53)
Alodine 4830 (Henkel)	H ₂ ZrF ₆ +H ₂ TiF ₆	AA6061	(54)
Bonder D6800 (Chemetall)	H_2ZrF_6	HDG y acero	(55)
		recubierto de	
		Galfan.	
Gardobond X4705	(Zr(OBu ⁿ) ₄) + ácido	AA1050	(56)
(Chemetall)	acético + ZrO (NO ₃)		
TCP (Navair)	Fluoruro de Zr y sulfato	AA2024	(44)
	de Cr (III)		
NCP (Navair)	$H_2ZrF_6 + ZnSO_4$	AA2024,	(57)
		AA6061,	
		AA7075	
Surtec 650 (Surtec	$H_2ZrF_6 + Cr(III)$	AZ31, ZE10A	(58)
International)			
MAVOMcoat 1742 CC	H_2ZrF_6	CRS	(59)
(MAVOM Chemie BV)			
PreCoat A32	$H_2ZrF_6 + Cr$ (III)	AA2024-T3,	(60)
		AA2024-T81	

3.2. MECANISMO DE DEPOSICIÓN

El proceso de deposición de circonio (Zr) comienza durante las etapas iniciales de inmersión del sustrato metálico en el baño de conversión, donde, la capa de óxido formada de manera natural en el sustrato es atacada químicamente por los iones de fluoruros presentes en la solución como se muestra en la figura 4.

Los iones fluoruros presentes en el baño disuelven la capa de óxido nativo en aluminio y zinc de acuerdo con:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$

$$Al_2O_3 + 6H^+ + 6F^- \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2O$$
 R2

$$Al^{3+} + ZrF_6^{2-} \rightarrow Al F_6^{3-} + Z r^{4+}$$
 R3

$$3Zn^{2+} + ZrF_6^{2-} \rightarrow 3ZnF_2 + Zr^{4+}$$
 R4

Por lo tanto, la disolución química de la capa de óxido por los iones hexafluoruro libres en el baño representa la primera etapa de formación de una capa de conversión. (6)

Las reacciones catódicas que ocurren de manera predominante en las partículas intermetálicas, son reducción de oxígeno y evolución del hidrogeno:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
 R5

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 R6

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}$$
 R7

La deposición de Zr se desencadena por un aumento local del pH en la interfaz metal/solución debido a la evolución del hidrógeno y las reacciones de reducción de oxígeno. Un aumento en el pH provoca que la hidrólisis de los fluorometalatos forme capas de óxido de metal hidratado precipitado. Por lo tanto, la deposición preferencial se produce debido al aumento del pH en las ubicaciones favorecidas de las reacciones catódicas. (61) (62) La deposición es el resultado de la alcalinización local en estos sitios catódicos. Las reacciones de deposición pueden presentarse generalmente como:

$$ZrF_6^{2-}(aq) + 4OH^- \rightarrow ZrO_2 \cdot 2H_2O(s) + 6F^-(aq)$$
 R8

$$Zr^{4+} + 3H_2O \rightarrow ZrO_2 \cdot 2H_2O + 4H^+$$
 R9

Cabe señalar que el producto precipitado también puede contener óxidos, oxihidróxidos y otros compuestos como los fluoruros.

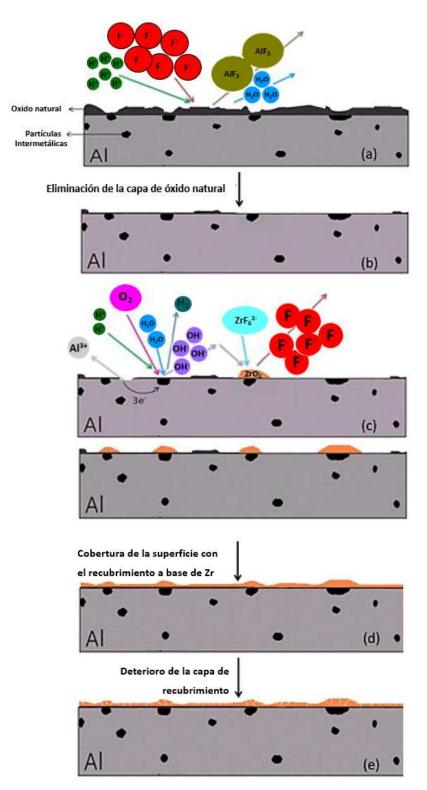


Figura 4. Mecanismo de deposición de ZCC sobre aleación de aluminio (21)

Debido a las diferencias en el potencial de Volta en comparación con la matriz, las partículas intermetálicas (IMPs) o las fases catódicas son los sitios donde tiene lugar la reacción catódica. (63) (48) (59) (64) El consiguiente aumento del pH crea las condiciones para la deposición de óxidos, que comienza preferentemente en la ubicación de los sitios

catódicos. (65) El proceso de conversión es autolimitado, es decir, cuando la fuerza motriz (potencial) disminuye, el proceso cesa. Para las aleaciones de aluminio, la eficacia del proceso de deposición de circonio (Zr) está altamente determinada por la química de la superficie de la capa de óxido. En particular, depende en gran medida de las condiciones de cualquier preacondicionamiento de la superficie, generalmente se tratan mediante limpieza en ácidos, neutros o alcalinos, que suelen ser parte de los procesos de fabricación industrial y se aplican comúnmente para eliminar contaminantes orgánicos. (48) En ese punto, la superficie del sustrato está cubierta por un óxido formado naturalmente que se forma inmediatamente después de la exposición al aire. Con ello, las películas de oxido envejecidas se eliminan mediante capas de oxido recién formadas que muestran una reactividad especifica hacia el recubrimiento de conversión posterior.

Cerezo et al. recientemente sugirieron que las altas fracciones de hidroxilo en AA6014 favorecen la disolución química de la capa de óxido y afectan significativamente la composición de cualquier recubrimiento de conversión basado en Zr precipitado posteriormente. Para las aleaciones de aluminio, varios autores informaron que las reacciones de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno son predominantes en las partículas intermetálicas catódicas y, en consecuencia, la deposición comienza en estos sitios. Una vez que se logra una película de recubrimiento, se produce un aumento en el espesor durante tiempos de inmersión más prolongados. Adhikari et al. usaron la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) con el fin de probar que la tasa de crecimiento del recubrimiento a base de Zr en diferentes metales se acelera mediante la adición de iones de cobre a la disolución del baño de conversión. El mecanismo de aceleración se basa en la deposición de Cu por reacciones de desplazamiento, que proporcionan sitios catódicos adicionales para la alcalinización local en la superficie. Cerezo et al. informaron que la cantidad de Cu dentro de la película de conversión depende en gran medida del tipo de sustrato sobre el cual se forma el recubrimiento. En un trabajo reciente, Sarfraz et al. investigaron el papel de los compuestos intermetálicos y de los iones de cobre presentes en una solución de ácido hexafluorozircónico para la deposición de recubrimientos a base de óxido de circonio en superficies alcalinas preacondicionadas de AA6014. Se demostró una deposición preferencial de Cu sobre los compuestos intermetálicos presentes en la superficie y se destacó la estructura localmente no homogénea de las capas de conversión sobre el aluminio. (48)

3.3. PARÁMETROS DE BAÑO DE CONVERSIÓN

3.3.1. pH y tiempo de inmersión

El pH del baño afecta fuertemente la uniformidad del revestimiento formado durante la conversión y las propiedades de recubrimiento resultantes. El pH de 4.0 se utiliza en la gran mayoría de los informes, sin embargo, la conversión se lleva a cabo a pH entre 1,5 y 6. El revestimiento Gardabond X4707 en AA6060, muestra una formación de revestimiento más extensa y gruesa a pH 4.0 que a pH 2.9. El recubrimiento formado a pH 4.0 mostró una menor densidad de corriente catódica en comparación con la formada a pH 2.9. La concentración de Zr en el recubrimiento aumentó con el pH del baño de conversión. (6) Por otra parte, también se estudió el efecto al aumentar el pH de 2.5 a 4.5 durante la formación de recubrimientos de conversión a base de Zr sobre la aleación de aluminio 1050 (AA1050), lo cual dio como resultado una disminución en los valores del potencial de circuito abierto (OCP) en regiones de activación de superficie y conversión de Zr. (22)

El efecto del tiempo de inmersión se ha investigado en numerosos estudios con el fin de obtener los parámetros de recubrimiento óptimos en términos de morfología, composición, espesor y resistencia a la corrosión. El tiempo de inmersión de los sustratos metálicos en baños de conversión oscila entre menos de 3 minutos, y entre 3 y 6 minutos. Tiempos de inmersión más largos, desde 10 hasta 25 min, también han sido estudiados. Se han observado tiempos de inmersión mayores a 10 min en baños que no contienen F⁻, por ejemplo, cloruro de zirconilo (ZrOCl₂) y nitrato de zirconilo (ZrO(NO₃)₃) (Ver Tabla 3). En general, un tiempo de inmersión más largo produce capas de conversión más uniformes y gruesas. En algunos estudios, se observa que, aunque los recubrimientos eran más gruesos en un tiempo de inmersión más largo, aparecían grietas, probablemente como resultado del estrés interno en películas gruesas a medida que la capa se secaba. Khun et al. midieron la rugosidad de la superficie en función del tiempo de inmersión durante la formación del recubrimiento TecTalis en AA6061 y acero bajo en carbono (Ver Tabla 4). Khun concluye que la rugosidad aumenta con el tiempo de inmersión hasta 60 s como resultado de la nucleación, agrupación y crecimiento de los nódulos de Zr. Para tiempos de inmersión más largos, la rugosidad de la superficie disminuye a través de la uniformidad mejorada de la capa de óxido. El aumento en la rugosidad de la superficie de los revestimientos de Zr con el tiempo de inmersión es beneficioso para mejorar la resistencia de adhesión de los recubrimientos orgánicos mediante interacciones físicas. (46)

3.3.2. Temperatura

En la mayoría de los estudios, el proceso de conversión se llevó a cabo a temperatura ambiente (20–25 °C), lo que minimiza los costos de energía para los procesos industriales. También se han reportado estudios a temperaturas elevadas, es decir, entre 30 y 55°C. La temperatura del baño de conversión se varió en diferentes estudios con el objetivo de determinar el valor óptimo en términos de morfología, composición y resistencia a la corrosión. Las condiciones óptimas variaron en los diferentes recubrimientos. En HDG y acero recubierto con Galfan (recubrimiento de aleación de zinc y aluminio), se encontró que 40 °C era óptimo en términos de la concentración de Zr en el recubrimiento. Para otros tipos de recubrimientos a base de Zr depositados en acero laminado en frío (CRS) y AA1050, la temperatura óptima fue de 20 °C al exhibir una menor densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en comparación con los recubrimientos formados a 30 °C y 40 °C.

3.3.3. Agitación de baño

Estudios recientes han demostrado que la convección afecta significativamente las propiedades del recubrimiento. Para revestimientos de circonio (Zr) en AA6014 y CRS, el espesor aumentó varias veces como resultado de la agitación a 400 rpm. La convección afecta la cinética de conversión del recubrimiento al suministrar concentraciones más altas de fluoruros en la superficie del sustrato como resultado del transporte masivo acelerado. Esto reduce el tiempo requerido para la disolución del óxido y aumenta el tiempo disponible que el circonio puede depositar en la matriz activada. Además, el contenido de cobre en el recubrimiento, proveniente del Cu²⁺ agregado al baño de conversión para aumentar el número de sitios catódicos en las superficies, se enriquece en la superficie con agitación. (1)

El resumen, los parámetros del baño de conversión (composición, pH, temperatura y agitación del baño) afectan fuertemente las propiedades del recubrimiento, como la composición del recubrimiento, la morfología, el espesor y la resistencia a la corrosión, como se explicará más adelante. Las condiciones óptimas son típicamente pH 4, tiempo de inmersión entre 2 y 5 minutos y temperatura entre temperatura ambiente y 50°C.

3.4. ADITIVOS PARA BAÑO DE CONVERSIÓN

3.4.1. Aditivos orgánicos

Entre los objetivos de los aditivos de polímeros orgánicos se encuentra, mejorar la adhesión al sustrato subyacente, mejorar la homogeneidad del recubrimiento y establecer una base para los posteriores recubrimientos orgánicos. Los primeros estudios incorporaron principalmente poli(ácido acrílico) (NIKNA) y polímeros a base de pirrolidina. La elección del polímero es fundamental para garantizar un buen rendimiento del recubrimiento, por ejemplo, una mayor adherencia de pintura. Se observo que cuando se trata en baños de conversión sin aditivos poliméricos, los recubrimientos no son homogéneos y muestran una baja resistencia a la corrosión.

Niknahad at al. estudiaron la influencia de varias mezclas de pretratamiento con ácido hexafluorozircónico (H₂ZrF₆), ácido poliacrílico (PAA) y poliacrilamida (PAM) sobre el rendimiento de un sustrato de aluminio recubierto con epoxi. La adición de PAA y PAM al revestimiento a base de circonio mejoró la resistencia a la adhesión y el rendimiento a la corrosión como se puede observar en la figura 5.

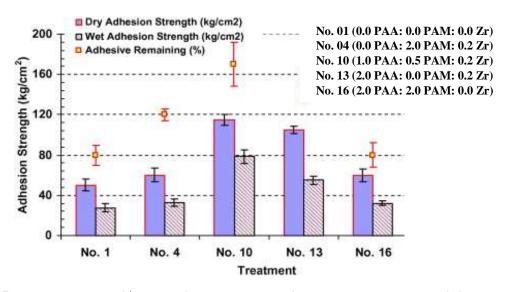


Figura 5. Fuerza de adhesión de varias capas de epoxi pretratadas sobre aluminio (20)

Aditivos como el fosfato de polivinilfenol, silano y polipirrol también se han agregado a los baños de conversión. Cabe mencionar que se ha confirmado que la aplicación de polímeros en combinación con un compuesto de circonio causa reticulación en la superficie de aluminio. (20)

Además de los polímeros, también pueden usarse diversos agentes quelantes para enriquecer la composición de revestimiento. El ácido amino trimetilenfosfónico (ATMP) es un potente agente quelante y se utiliza para mejorar la adherencia de la laca y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos a base de Zr depositado en AA6061. El ácido tánico (TA), C₇₆H₅₂O₄₆, un tipo de polifenol, se ha utilizado para mejorar la adherencia sobre acero y el zinc desde el siglo XIX. Los tanatos metálicos y los complejos de tanato formados con metal y óxidos metálicos mejoran la adhesión al sustrato, aunque el nivel de protección no es sustancial. El TA ha sido recientemente considerado como un inhibidor de corrosión para varios metales y aleaciones.

Los aditivos orgánicos son beneficiosos para reducir el agrietamiento del recubrimiento, para aumentar la densidad del recubrimiento y mejorar la adhesión a la capa orgánica.

3.4.2. Aditivos inorgánicos

3.4.2.1. Cobre (Cu)

Los iones cúpricos se pueden agregar al baño de conversión con el objetivo de formar depósitos de Cu en la superficie del metal, los cuales sirven como sitios catódicos adicionales para la reacción de reducción durante la conversión y, por lo tanto, aceleran el aumento del pH y promueven la deposición Zr-Hidróxidos. En varios estudios, se investigaron los baños comerciales a base de ácido hexafluorozircónico que contenían cierta cantidad de cobre. Cuando se activa correctamente, incluso si la aleación en sí misma no contiene cobre (por ejemplo, en AA1050), las partículas ricas en Cu se depositan en la superficie y promueven la formación de un revestimiento a base de Zr.

Se observaron áreas con diferentes concentraciones de Cu en AA6014, con depósitos de cobre (0.2 a 2 µm) más grandes que las observadas para los aceros CR y HDG (Fig. 6). Las partículas de Cu fueron visibles después de solo 5 s de deposición y luego crecieron en tamaño y densidad al aumentar el tiempo de conversión. El cobre estaba presente tanto en forma metálica como en CuO. La presencia de CuO en la superficie y en el interior del recubrimiento sugiere que el Cu se deposita en forma metálica, pero luego se oxida, ya sea en el baño de conversión o en contacto con el aire. La nucleación es, por lo tanto, instantánea, preferentemente en los límites de los intermetálicos y es seguida por el crecimiento de partículas ricas en Cu en la dirección lateral. (8)



Figura 6. Representación esquemática de capas de conversión basadas en Zr en diferentes sustratos (8)

El acero HDG tratado es más rico en elementos de sustrato y más pobre en los elementos del baño de conversión de Zr que la superficie de Al tratada. En el acero, la concentración de elementos de sustrato fue relativamente constante en todo el recubrimiento, mientras que aumentaron gradualmente hacia el sustrato para Al. Esta diferencia se atribuye a una interfaz más difusa en acero recubierto con Zn que en Al, lo que lleva a una mayor diferenciación laminar de revestimiento. Esto puede estar relacionado con el efecto de diferentes conductividades iónicas y electrónicas del sustrato de óxido metálico. El aumento de la conductividad mejora las reacciones de disolución anódica y, en consecuencia, el espesor del recubrimiento, que fue el mayor para el acero HDG y el más pequeño en la aleación Al. Teniendo en cuenta que esto es diferente de lo que se encontró para los metales puros, como se mencionó anteriormente.

3.4.2.2. Zinc (Zn) y manganeso (Mn)

El recubrimiento de proceso sin cromo (NCP) desarrollado por NAVAIR (Naval Air Systems Command) es un recubrimiento a base de Zn y Zr libre de cromo que se utiliza como imprimación para aleaciones de aluminio en una forma lista para usar. Tanto los depósitos de Zr como los de Zn se forman alrededor de partículas intermetálicas (IMPs) ricas en Cu y Zn, presentes en todo el recubrimiento en aproximadamente 10% en peso, pero está elevado en la interfaz externa. En una prueba de corrosión agresiva, el recubrimiento NCP tuvo un menor desempeño que un recubrimiento basado en el cromo (III) del proceso de cromo trivalente comercial (TCP), que se atribuyó a la mayor solubilidad de Zr(OH)₄ y Zn(OH)₂ y una menor fuerza de adhesión en comparación a

Cr(OH)₃ en el recubrimiento TCP. Los aniones de molibdeno (Mo) y manganeso (Mn) son muy solubles y se reducen a productos insolubles, lo que podría proporcionar una protección adicional durante la formación de recubrimientos de conversión. Se estudió el efecto de la concentración de sulfato de manganeso en baños de conversión basados en Zr en el recubrimiento formado sobre acero al carbono. Solo la concentración más baja de Mn²⁺ mejoró las características de corrosión en comparación con el recubrimiento de un baño a base de Zr no modificado. Se sugirió que el Mn²⁺ redujo las grietas en el recubrimiento y dio como resultado una cobertura superficial más uniforme cuando estaba presente en una concentración baja, pero desestabilizó la formación de la capa en una concentración más alta.

3.4.2.3. Níquel (Ni), molibdeno (Mo)

El efecto de Ni y Mo añadidos como sulfatos en baños de recubrimiento de conversión se estudió sobre acero laminado en frio (CSR). Los recubrimientos modificados por Ni mostraron una densidad de corriente de corrosión más baja y una mayor resistencia a la polarización que los recubrimientos modificados por Mo o los recubrimientos no modificados. Por otro lado, una capa gruesa agrietada que contiene Mo en ambos estados de oxidación Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺ precipita en la superficie del CSR. La formación de grietas se atribuye a la liberación de hidrógeno a partir de la deshidratación del revestimiento.

Al agregar Ni en recubrimientos a base de Zr en acero galvanizado, los iones de Zr⁴⁺ y Ni²⁺ compiten por la deposición en los sitios catódicos y dan como resultado una capa no homogénea. Andreatta et al. informaron que la adición de fosfatos mejora fuertemente las propiedades de barrera de los recubrimientos debido a la deposición de especies de fosfato sobre el sustrato.

Los aditivos inorgánicos afectan la cinética de deposición al proporcionar sitios de reacción catódica (Cu) adicionales, bloqueando los sitios activos por la formación de óxidos insolubles (Mn, Mo) creando sitios de nucleación para el fluoruro de Al (Mn), mejorando las propiedades de barrera (Ni), promoviendo la adhesión (fosfato), y proporcionando un agente de autocuración (V, Ce, Cr).

3.5. EFECTO DEL SUSTRATO EN LA FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

El mecanismo de deposición de recubrimiento de conversión depende del sustrato debido a que este debe activarse, es decir, disolverse, para iniciar el proceso de conversión. Los iones metálicos disueltos pueden entonces precipitarse e incorporarse en el recubrimiento de conversión en la región interfacial o en todo el recubrimiento. A continuación, se discutirán las reacciones que tienen lugar en diferentes sustratos durante la formación del recubrimiento.

3.5.1. Aleaciones de aluminio

La eliminación de la aleación, que se produce en y alrededor de la mayoría de las partículas intermetálicas en la matriz de Al durante la limpieza ácida o alcalina, da como resultado la formación de partículas y agrupaciones ricas en Cu. La cantidad de partículas ricas en Cu es mayor después del pretratamiento con ácido. (48) Durante la conversión, las partículas ricas en Cu crecen en tamaño y, en y alrededor de estas zonas ricas en Cu, el grosor del recubrimiento a base de Zr es al menos dos veces mayor que el obtenido sin depósitos de Cu. Cuando la superficie tiene un pretratamiento térmico, es decir, se cubre con una capa de óxido y no se activa, la presencia de Cu en el baño de conversión no puede estimular la formación del proceso de deposición de Zr, consecuentemente, la activación de la superficie es crucial para la posterior deposición del recubrimiento. La fracción de hidroxilo en la superficie tiene un efecto importante en la formación de recubrimiento posterior. Para fracciones bajas de OH-, se forman revestimientos de conversión menos desarrollados, mientras que la formación del revestimiento es promovida en muestras con alta fracción de OH⁻. Esto se relaciona con la primera etapa de la formación del recubrimiento, la disolución del óxido de la interacción del fluoruro libre con el grupo hidroxilo y la formación del complejo Al-F. Para muestras con una alta fracción de hidroxilo, esto ocurre fácilmente, en una etapa anterior de la formación del recubrimiento, lo que permite más tiempo para la etapa de deposición dentro del marco temporal de la formación del recubrimiento.

Diferentes reacciones pueden ocurrir cuando la aleación de Al se expone a un baño de conversión, lo que lleva a la formación de varios compuestos a diferentes concentraciones, por ejemplo, Al₂O₃ y AlOF, AlF₃ y AlOOH, Al₂O₃ y AlF₃, Al₂O₃ y Na₃AlF₆ y AlPO₄. (66)

3.5.2. Acero y Acero galvanizado

Existen diversos aceros de zinc o recubiertos con aleación de zinc (galvanizados en caliente, galvanizados, electro-galvanizados) que son utilizados como sustratos para recubrimientos de conversión. El proceso de corrosión del zinc en los baños de conversión de Zr es una combinación de la disolución anódica del zinc y la evolución del hidrógeno catódico o la reducción de oxígeno, que es el proceso de determinación de la velocidad. (7) Durante la etapa inicial de formación de la capa de conversión, la capa primaria de zinc se graba y se reemplaza por una capa delgada de óxido/hidróxido basada en Zr. (67) Se produce la evolución de hidrógeno y se forman óxidos hidratados de Zr, y Zn, acompañados de la evolución de HF y H₂. El HF puede disolver Zn y ZnO para formar ZnF₂. La capa de óxido de Zn nativo también se puede disolver mediante hexafluoruros o fluoruros "libres":

$$Zn(OH)_2 + xF^- \rightarrow ZnF_X^{(2-x)} + 2OH^-$$
 R10

El zinc se identifica en la capa de conversión como ZnO, Zn(OH)₂, y ZnF₂. (32) (68) (67) El compuesto Zn(OH)₂ es más protector que el ZnO debido a su baja conductividad electrónica. Se ha informado que la cantidad de ZnO/Zn(OH)₂ en la capa interfacial entre el sustrato y la capa de conversión está entre 5 y 10%. La formación de recubrimientos de conversión basados en Zr afecta la diferencia de potencial Volta (potencial eléctrico) entre el óxido de Zr y el metal base de zinc (Zn), lo que provoca un cambio catódico. (34)

3.6. CARACTERÍSTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN

El papel de la reacción catódica en el mecanismo de deposición de los revestimientos de conversión basados en Zr puede ocasionar variaciones en la composición del revestimiento, la morfología y el espesor según las condiciones.

3.6.1. Composición

La composición de los recubrimientos de conversión depende en gran medida de la composición del baño de conversión, incluidos los aditivos, así como del tipo de sustrato y su química de superficie.

Los recubrimientos comerciales contienen una mezcla de óxidos de Zr, así como fluoruros, fosfatos y otros compuestos orgánicos e inorgánicos, según la composición del baño (Ver Tabla 4). Entre los baños de conversión no comerciales descritos en la literatura se encuentran más variaciones en la composición y la proporción entre los reactivos (Ver Tabla 3). En revestimientos basados en Zr, este se encuentra presente principalmente como ZrO₂ o como ZrO_{2-x}(OH)_{2x}·nH₂O. En algunos estudios, se detectó fluoruro dentro del recubrimiento, y en otros estudios no se detectó. La concentración de H₂ZrF₆ en un baño de conversión afecta tanto la concentración de circonio (Zr) como la de flúor (F) en el recubrimiento. El aumento de la concentración de H₂ZrF₆ de 0,001 M a 0,1 M en baños de conversión resulta en una disminución del contenido de recubrimiento de Zr de 10 a 1.3%. La disminución en la concentración de Zr en la capa depositada de los baños más concentrados está acompañada por una mayor concentración de flúor (F). Estos cambios en la composición del recubrimiento están relacionados con el pH más bajo de las soluciones más concentradas y el hecho de que a una mayor concentración los iones fluoruro se volvieron demasiado agresivos hacia el sustrato y, por lo tanto, afecta negativamente a la formación de la capa. Las concentraciones de H₂ZrF₆ bajas favorecen la formación de una capa protectora de Zr. Se ha observado un rendimiento óptimo de corrosión a una concentración de 100 mg/L H₂ZrF₆ y 0,01 M H₂ZrF₆. (21) (38)

3.6.2. Morfología y espesor

La morfología del recubrimiento cuando se analiza por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) sigue la morfología del sustrato subyacente pretratado, sin embargo, muestra un aspecto algo menos áspero. Los recubrimientos tienen una estructura globular con partículas de tamaño nanométrico. El depósito en partículas intermetálicas es más grueso, en comparación con el resto de la superficie. El recubrimiento puede no ser uniforme debido al hecho de que comienza en las IMPs en aleaciones de Al o en diferentes fases en la superficie de aceros, y luego se extiende a través de la superficie. Después de un tiempo suficiente de inmersión, el recubrimiento cubre la superficie uniformemente en las aleaciones de Al, acero HDG, y CRS. En algunos casos, los revestimientos no cubren la superficie uniformemente incluso después de una inmersión prolongada debido a que el recubrimiento se vuelve más grueso. En base a la literatura, se han observado grietas en la superficie de los recubrimientos, especialmente después de largos tiempos de inmersión. Las grietas pueden formarse durante la exposición al vacío de una cámara SEM debido a la deshidratación y la contracción, pero también pueden formarse antes de

introducirse en el vacío SEM durante la exposición en aire seco o durante una etapa de curado a 70°C. También se han observado agrietamientos en recubrimientos depositados en baños de conversión de temperatura más alta (40°C).

La mayoría de los revestimientos de conversión basados en Zr se encuentran en la categoría de recubrimientos delgados, entre 10 nm y 50–80 nm. El grosor está relacionado con otros parámetros como el sustrato, el pH, el tiempo de inmersión y la agitación, como se describe en los parámetros del baño de conversión y el efecto del sustrato en las secciones de formación de revestimiento. Como se mencionó anteriormente, la deposición del revestimiento comienza en los intermetálicos y crece progresivamente sobre y alrededor de ellos, cubriendo toda la superficie, por lo que el recubrimiento es considerablemente más grueso en las IMPs. Esto es diferente de los recubrimientos de cromato, que se forman por la reacción redox del cromo hexavalente de la solución en la superficie y son más gruesos en la matriz y más delgados en las IMPs. (6)

3.7. RENDIMIENTO DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS PRETRATADOS CON CIRCONIO

El mecanismo de formación del revestimiento y las propiedades posteriores del revestimiento, como la morfología, la composición y el espesor, dependen del sustrato. En consecuencia, el rendimiento de la corrosión depende del tipo de sustrato y del tipo de recubrimiento. En general, la presencia de recubrimientos causa un aumento en la resistencia a la polarización, R_p , reducción de la densidad de corriente catódica y, especialmente, anódica acompañada de un cambio en el potencial de corrosión (E_{corr}), y el establecimiento de comportamiento pasivo en la parte anódica.

3.7.1. Recubrimiento polimérico sobre aleación de aluminio

Los aditivos para baño de conversión pueden afectar en gran medida el rendimiento final. Por ejemplo, se obtuvieron buenos resultados electroquímicos para los revestimientos a base de Zr que contienen PAA y PAM depositados en AA1050 recubiertos con resina epoxi, ya que exhibieron una capacitancia constante durante más de 30 días de exposición a NaCl al 3.5% (Fig. 7). (20) Cuando se probó en una cámara de niebla salina durante

1500 h, el recubrimiento con Zr tuvo un desempeño ligeramente menos eficiente que el CCC comercial pero más eficiente que el recubrimiento sin Cr.

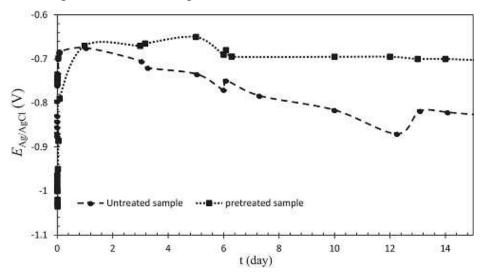


Figura 7. Potencial de circuito abierto: muestra no tratada y muestra pretratada a pH=4.5, t=3min, T=25 °C y C=100mg/l durante la exposición a una solución de NaCl al 3.5% p/p (20)

Se observo que durante una prueba de inmersión total de 14 días en Na₂SO₄+NaCl el recubrimiento también proporciono una excelente protección contra la corrosión para las aleaciones AA2024-T3, AA6061-T6 y AA7075-T6. Sin embargo, durante las pruebas de niebla salina neutra y de capa fina, el NCP proporcionó poca protección independiente a las aleaciones de Al y fue inferior a un recubrimiento TCP. Después de una exposición de una semana en la playa, los recubrimientos NCP en AA2024-T3, AA6061-T6 y AA7075-T6 mostraron mayores niveles de picaduras, manchas y daños en la superficie que los recubrimientos TCP. Estos resultados demostraron que la evaluación electroquímica en condiciones de inmersión no siempre refleja el rendimiento del recubrimiento durante la degradación acelerada o la exposición ambiental. (57)

Los recubrimientos a base de Zr que contienen vanadato en AA6063 promovieron la autocuración según lo indicado por los espectros de impedancia electroquímica (EIS) en NaCl al 3.5%. El revestimiento de conversión a base de Zr depositado en AA2024 mejora la resistencia a la corrosión solo de forma limitada. Sin embargo, cuando se agrega Ce(NO₃)₃, los resultados a largo plazo mejoraran enormemente. La acción de autocuración del cerio se refleja en un aumento continuo en la resistencia de transferencia de carga durante la inmersión. En un informe se expuso el recubrimiento a base de Zr con y sin cerio a una prueba de niebla salina durante 168 h, el recubrimiento de Zr sufrió un

fuerte ataque, mientras que el recubrimiento con Zr-Ce mostró sólo una decoloración de la superficie después de 168 h de exposición con solo unos pozos aislados, que era un comportamiento comparable al de los recubrimientos de cromato. (26)

Resumiendo, algunos recubrimientos a base Zr que contienen varios aditivos orgánicos e inorgánicos lograron un rendimiento en aleaciones de aluminio. Por ejemplo, los recubrimientos a base de Zr que contiene fosfato depositados en AA5083 mostraron resultados similares en una cámara de rociado de sal a los de CCC. Los recubrimientos epoxis sobre el sustrato mostraron una mayor resistencia a la corrosión al añadir PAM y PAA al baño de conversión. (69)

3.7.2. Recubrimiento polimérico sobre acero galvanizado

Actualmente se han investigado recubrimientos a base de Zr que contienen Cu o Fe en acero HDG. También se han investigado recubrimientos a base de Zr con diferentes aditivos. (33) Cuando existen iones de Ni presentes en un baño de conversión de Zr, el rendimiento de la corrosión no mejora en comparación con el recubrimiento a base de Zr sin Ni. Sin embargo, cuando se forma un recubrimiento de Ni sobre un recubrimiento a base de Zr, se logra un rendimiento superior. (70) Algunos recubrimientos que contienen aditivos como manganeso (Mn) y vanadio (V) mostraron un buen rendimiento en los aceros galvanizados y obtuvieron un rendimiento similar al de los CCC. Existen posibilidades de mejoras adicionales, especialmente en términos de aditivos y agentes de autocuración, así como de postratamiento químico.

3.7.3. Recubrimiento polimérico sobre acero

Los revestimientos basados en Zr que contienen MnSO₄ depositados en acero al carbono en NaCl al 3,5% en peso fueron similares a las muestras no recubiertas, pero con una densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) aproximadamente 2 veces más pequeña y un ligero cambio negativo en el potencial de corrosión (E_{corr}). (36) Se logró un mejor desempeño del acero al carbono revestido con Zr en Na₂SO₄. (39) A mayor tiempo de inmersión en el baño de conversión, la resistencia aumentó debido a la formación de una capa de ZrO₂ más uniforme. Se obtuvieron resultados similares para acero bajo en carbono y acero al carbono suave en solución de NaCl. (38)

3.8. RESISTENCIA A LA ADHESIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS PRETRATADOS CON CIRCONIO

La superficie modificada debe unirse a la capa orgánica aplicada posteriormente y conservar propiedades mecánicas superiores. Un sistema de recubrimiento no puede proporcionar protección contra la corrosión a menos que permanezca adherido a la superficie. Cuando se aplican, los recubrimientos de conversión suelen ser parte de un sistema de recubrimiento completo, es decir, un sustrato, recubrimiento de conversión, imprimación y una o más capas de acabado. Los recubrimientos orgánicos aplicados a los recubrimientos de conversión suelen ser epóxicos, pero también se pueden aplicar otros polímeros, como poliéster, poliuretano, etc. Su grosor puede oscilar entre 20 y 90 µm. Las capas finales bloquean el acceso de electrolito a la superficie del sustrato. Sin embargo, el agua puede penetrar a través del recubrimiento orgánico, que puede fallar a través de la corrosión debajo de la película, lo que lleva a la formación de ampollas y la consiguiente pérdida de protección de la matriz subyacente (46)

La evaluación de un tratamiento previo en un sustrato sin recubrimiento adicional no proporciona una indicación de cómo se realizará el tratamiento previo como parte de un sistema de revestimiento completo. Dos procesos relacionados son importantes: la adhesión y la deslaminación catódica. Además de la adhesión en seco, es decir, la resistencia de la unión adhesiva entre el recubrimiento de conversión y la capa superior orgánica generalmente se mide mediante un método de extracción, debe probarse la resistencia de adhesión en húmedo luego de una inmersión prolongada en un electrolito agresivo. Cuando los recubrimientos protectores corrosivos se dañan físicamente por impacto, rasguños o desgaste durante el servicio, el sustrato subyacente puede entrar en contacto directo con el medio ambiente, y las reacciones electroquímicas pueden tener lugar en la interfaz de recubrimiento polimérico/sustrato. (64) La disolución anódica del sustrato puede tener lugar en áreas defectuosas, que liberan electrones a los sitios catódicos debajo de los recubrimientos donde se reduce el oxígeno y se producen los iones hidroxilo. Una acumulación de iones OH⁻ bajo recubrimientos puede resultar en la alcalinización, y da lugar a una débil adherencia entre el recubrimiento y el sustrato. Este proceso es seguido por el transporte de cationes a lo largo de la interfaz entre el defecto anódico y el extremo catódico. Este proceso, que se denomina deslaminación catódica, se reconoce como uno de los principales mecanismos de falla de revestimiento en el acero. La deslaminación catódica disminuye drásticamente al aumentar la rugosidad de la superficie del sustrato de acero subyacente, como lo demuestra la técnica SKP. (71)

3.8.1. Adhesión del recubrimiento polimérico en aleación de aluminio

Se han probado diferentes capas de acabado en aleaciones de aluminio (AA), incluyendo poliéster, acrílico y epoxi. Sharifi at al. estudiaron el recubrimiento a base de circonio depositado en AA1050 recubierta con una resina epoxi (Fig. 8) y reportaron la mejora de la adherencia de extracción de una capa de acabado. Esto se atribuye a un aumento de la rugosidad de la superficie y la energía de la superficie, lo que promueve la humectabilidad del sustrato y uniones adhesivas más fuertes. En la figura 8a se muestra el estudio de la topografía de la superficie de las muestras tratadas con Zr mediante el análisis de Microscopia de Fuerza Atómica.

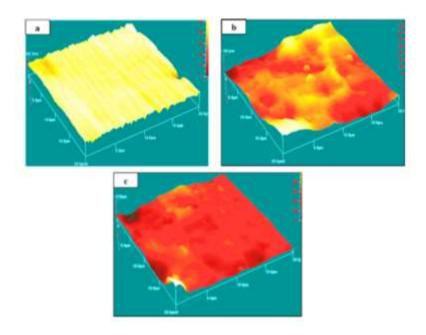


Figura 8a. Micrografías AFM de muestra desengrasada (a), muestra preparada (limpieza alcalina) (b) y muestra tratada con Zr (c) (22)

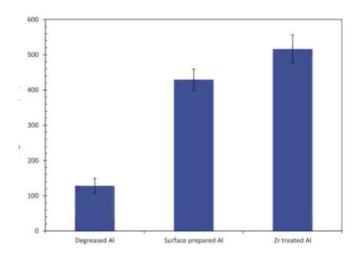


Figura 8b. Valores de rugosidad obtenidos de imágenes AFM (22)

De acuerdo con la fig. 8b la rugosidad de la superficie aumentó después del ataque químico del sustrato. Esto puede demostrar que la capa de óxido, presentada en la superficie de aluminio, fue destruida y eliminada después de la limpieza alcalina. Se puede ver que el tratamiento con Zr de la muestra grabada químicamente aumentó aún más la rugosidad de la superficie. El aumento de la rugosidad de la superficie es un evento apropiado que ayuda al recubrimiento epóxico a realizar interacciones físicas con la superficie de aluminio. Los óxidos metálicos del revestimiento de Zr pueden producir fuertes enlaces químicos existente en el revestimiento orgánico. Por ejemplo, el recubrimiento epoxi incluye grupos hidroxilos que pueden producir fuertes enlaces químicos con los hidrógenos activos del recubrimiento de conversión.

El recubrimiento epoxi se aplicó sobre las muestras de aluminio antes y después del tratamiento con Zr. Se estudiaron los efectos del tratamiento con Zr sobre la adhesión del revestimiento epoxídico a la superficie del aluminio. La fuerza de adhesión en seco y de recuperación (después de 30 días de inmersión en NaCl) se midieron mediante un ensayo de adhesión de extracción. Como resultado la resistencia de adhesión de la capa superior de epoxi aplicada en una muestra recubierta con Zr fue mayor que la medida en un sustrato no recubierto (Fig. 9). La pérdida de adherencia fue la más baja para la muestra recubierta con Zr. La excelente adherencia se reflejó también en un alto rendimiento de corrosión durante 30 días de inmersión en 3.5% en peso de NaCl. (22)

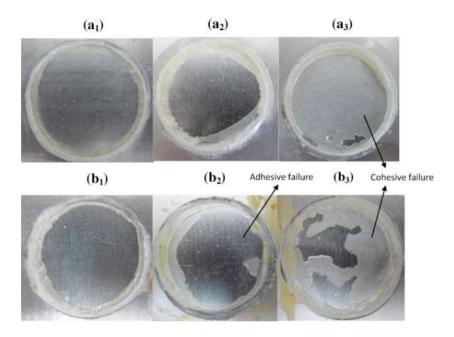


Figura 9. Prueba de adhesión de extracción: (a) extracción en seco y (b) extracción de recuperación para la muestra desengrasada (a₁, b₁), muestra con limpieza alcalina (a₂, b₂) y muestra pretratada con Zr (a₃, b₃). (22)

El recubrimiento de conversión mejora la resistencia a la corrosión y aumenta la adhesión de la pintura por dos mecanismos: (1) cambio químico en la superficie, y (2) cambio en la topografía. (22) (71) El aumento de la humectabilidad al aumentar la energía de la superficie para las muestras recubiertas por conversión ayuda a producir fuertes enlaces de adhesión con el recubrimiento orgánico a través de sus grupos polares. La mayoría de los óxidos metálicos, que son los principales constituyentes de los recubrimientos de conversión, pueden producir fuertes enlaces químicos con grupos altamente polares de capas orgánicas, como los hidroxilos. Un estudio reciente demostró que la unión entre los recubrimientos de conversión de Zr en diferentes metales y las moléculas funcionalizadas con amida se debe a diferentes mecanismos de unión: el aumento de la densidad de hidróxido de superficie después del recubrimiento basado en Zr en Al y Zn promueve las interacciones de Bronsted, mientras que el Mg se caracterizó por una rápida cinética de deposición de Zr acompañada de eliminación de hidróxido. (72)

La mayor rugosidad de la superficie gracias al tratamiento de conversión por recubrimiento permite que el recubrimiento orgánico aplicado por líquido penetre en los poros de la superficie mejorando la adhesión a través del enclavamiento mecánico. La fuerza de adherencia aumenta con la rugosidad debido a un aumento en el área disponible

para la unión en la interfaz de imprimación/sustrato, la tortuosidad de la propagación de grietas en el camino y un aumento en la deformación plástica. (71)

3.8.2. Adhesión del recubrimiento polimérico en acero galvanizado

Se investigó la adhesión de una capa superior de epoxi en un revestimiento a base de Zr que contenía Ni y se depositó sobre acero galvanizado (Fig. 10). La adición directa de Ni en el baño de recubrimiento de Zr tuvo un efecto negativo en la resistencia de adhesión, sin embargo, se encontró la mayor resistencia de adhesión cuando se depositó una capa de Ni sobre el recubrimiento de Zr. Esta mejora se atribuyó a una mayor rugosidad de la superficie, lo que permitió el enclavamiento mecánico entre el revestimiento y la capa superior y en consecuencia mejoro la adhesión entre el recubrimiento polimérico y el sustrato metálico (Fig. 11). (70)

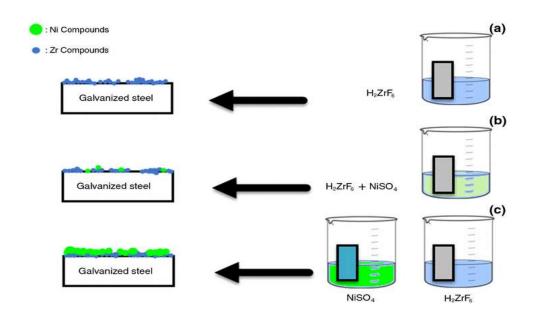


Figura 10. Aplicación de recubrimientos y la formación de películas sobre sustratos de acero galvanizado. Zr (a), Zr + Ni (b) y Zr - Ni (c) (70)

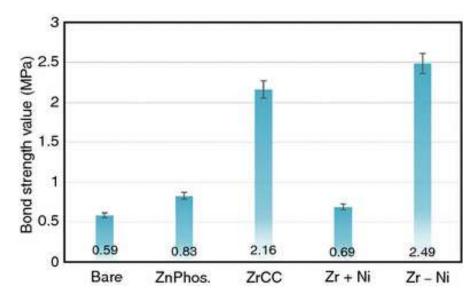


Figura 11. El efecto del pretratamiento del revestimiento de conversión en los valores de resistencia de adhesión de muestras tratadas con soluciones Zr, Zr + Ni y Zr – Ni (70)

3.8.3. Adhesión del recubrimiento polimérico en acero

Se investigaron las propiedades de adhesión en seco y en húmedo de los revestimientos comerciales a base de Zr recubiertos con epoxi en acero al carbono. Aunque la impedancia disminuyó con el aumento del tiempo de exposición (hasta 250 h), no hubo una segunda constante de tiempo en el ángulo de fase, lo que indicaría un cambio de comportamiento capacitivo a predominantemente resistivo. Tanto la adhesión en seco como la húmeda fueron mayores que para el acero al carbono sin tratar, incluso después de 70 días de exposición a NaCl 0,1 M. De manera similar, se logró un buen rendimiento con muestras de acero CR revestidas y pintadas (e-coat) TecTalis (basadas en Zr y que contienen Cu) hasta 120 días de inmersión en NaCl 0.5 M. Las pruebas de extracción, las pruebas de desunión catódica y las mediciones EIS indicaron que un recubrimiento a base de Zr en acero suave mejoró significativamente la adhesión de una capa superior epoxi. (73) El revestimiento de Zr aumentó la rugosidad de la superficie (de 70 a 98 nm), lo que mejoró la adhesión de una capa superior orgánica y la resistencia de desunión catódica medida por EIS durante 192 h en un 3,5% en peso de NaCl.

Algunos aditivos inorgánicos a pesar de mejorar la resistencia a la corrosión pueden degradar la adhesión. Por ejemplo, la adición de iones Mn²⁺ mejoró la resistencia a la corrosión de los recubrimientos a base de Zr depositados sobre acero al carbono, pero el recubrimiento sin Mn²⁺ mostró la mayor resistencia de adhesión. (36) Por lo tanto, si bien Mn puede modificar las características del recubrimiento de conversión, no

necesariamente puede mejorar el rendimiento de corrosión y la adhesión en un sistema con recubrimiento orgánico.

IV. CONCLUSIÓN

Los recubrimientos de conversión basados en los óxidos de Zr ya se han implementado parcialmente en la industria automotriz logrando buenos resultados tanto en sustratos ferrosos como no ferrosos. Las ventajas de los recubrimientos de conversión a base de circonio incorporan un método relativamente rápido y simple, la posible metodología "secado in situ", la baja temperatura de operación, recubrimientos libres de compuestos de cromato carcinogénicos y compuestos de fosfato eutróficos, y su baja concentración de especies iónicas, lo que evita problemas con la formación de lodos. El rendimiento de corrosión de los recubrimientos depende del material del sustrato y de la química del sustrato. Los parámetros de conversión óptimos (composición, pH, tiempo de inmersión, temperatura y agitación) se deben determinar para cada sistema individualmente. La posibilidad de utilizar los mismos recubrimientos en diferentes sustratos es una ventaja para aplicaciones industriales. Se han realizado estudios sobre la optimización de los parámetros del baño de conversión, sin embargo, estudios adicionales serían beneficiosos especialmente en términos de la composición del baño y la posterior composición del recubrimiento y su rendimiento frente a la corrosión.

Para los recubrimientos que contienen aditivos orgánicos, las interacciones entre las fases orgánicas e inorgánicas deben investigarse con más detalle, siendo esto una amplia área de oportunidad. Las reacciones químicas de la fase orgánica afectan la estructura del recubrimiento, así como la composición química de la superficie. Este último determina la adhesión posterior de la capa orgánica, que es muy importante para el rendimiento en aplicaciones industriales. Añadir aditivos orgánicos a los baños de conversión de Zr ofrecen principalmente protección de barrera al aumentar la adhesión del revestimiento orgánico a la superficie metálica y en consecuencia aumentar la resistencia a la corrosión. Por otro lado, los aditivos inorgánicos generan sitios catódicos aumentando la velocidad de deposición.

Se requiere una mayor comprensión de las interacciones entre los recubrimientos de conversión y las capas superiores orgánicas para mejorar tanto las propiedades de adhesión como las propiedades de deslaminación catódica. En resumen, lo aditivos orgánicos e inorgánicos añadidos al baño de conversión de circonio tienen un gran potencial para un mayor desarrollo en la industria automotriz.

V. REFERENCIAS

- 1. Cerezo, J., Posner, R., Vandendael, I., De Wit, J. H. W., Terryn, H., & Mol, J. M. C. (2016). The effect of conversion bath convection on the formation of Zr-based thin-film coatings on multi-metal surfaces. Materials and Corrosion, 67(4), 361–367. https://doi.org/10.1002/maco.201508597
- Carreira, A. F., Pereira, A. M., Vaz, E. P., Cabral, A. M., Ghidini, T., Pigliaru, L., & Rohr, T. (2017). Alternative corrosion protection pretreatments for aluminum alloys. Journal of Coatings Technology and Research, 14(4), 879–892. https://doi.org/10.1007/s11998-017-9922-9
- 3. Doerre, M., Hibbitts, L., Patrick, G., & Akafuah, N. (2018). Advances in Automotive Conversion Coatings during Pretreatment of the Body Structure: A Review. *Coatings*. 8(11), 405. https://doi.org/10.3390/coatings8110405
- 4. Ghanbari, A. and Attar, M. (2016), Self-limiting film formation mechanism of zirconium based conversion coating on mild steel, *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 63(2), 137-144. https://doi.org/10.1108/ACMM-04-2014-1371
- 5. Zhong, X., Wu, X., Jia, Y., & Liu, Y. (2013). Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys. Applied Surface Science, 280, 489–493. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.015
- 6. Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., & Nisancioglu, K. (2004). Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. Surface and Coatings Technology, 184(2–3), 278–290. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.003
- 7. George, F. O., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2012). Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, 65, 231–237. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.031
- 8. Cerezo, J., Vandendael, I., Posner, R., Lill, K., de Wit, J. H. W., Mol, J. M. C., & Terryn, H. (2013). Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 236, 284–289. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.059
- 9. Nordlien, J. H., Walmsley, J. C., Østerberg, H., & Nisancioglu, K. (2002). Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. Surface and Coatings Technology, 153(1), 72–78. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01663-2

- 10. Geng, Y., Sarkis, J. & Bleischwitz, R. (2019). Globalize the circular economy. Nature. 565. 153-155.
- 11. Stahel, W. R. (2016). Circular economy. Nature. 531. 435-438.
- 12. Farid, M.F., & Fathil, M. (2008). Painting process improvement for automotive industry.
- 13. Mishra, S. & Rizvi, I. A. (2018). Study of Different Painting Process Improvement in Automotive Industry. IJRMEE, 5(6), 8-11.
- 14. Akafuah, N. K., Poozesh, S. & Salaimeh, A. (2016). Evolution of the Automotive Body Coating Process A Review. *Coatings*, 6(2), 24. https://doi.org/10.3390/coatings6020024
- 15. Mancini, S. (2018). Conversion Coatings: Phosphate vs. Zirconium. PF Products Finishing.
- 16. Fedrizzi, L., Bianchi, A., Deflorian, F., Rossi, S., & Bonora, P. L. (2002). Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys. *In Electrochimica Acta*. Vol. 47, pp. 2159–2168. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00092-0
- 17. Schram, T., Goeminne, G., Terryn, H., Vanhoolst, W., & Van Espen, P. (2017). Study of the Composition of Zirconium based Chromium free Conversion Layers on Aluminium. Transactions of the IMF, 73(3), 91–95. https://doi.org/10.1080/00202967.1995.11871066
- 18. Giles, T. R., Goodreau, B. H., Fristad, W. E., Kroemer, J., & Frank, M. (2010). An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry. SAE International Journal of Materials and Manufacturing, 1(1), 575–581. https://doi.org/10.4271/2008-01-1153
- 19. Giles T. R., Vonk D. R. & Favero S.L. (2012). The Next Generation of Conversion Coatings. Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan USA. p. 172
- 20. Niknahad, M., Moradian, S., & Mirabedini, S. M. (2010). The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy. Corrosion Science, 52(6), 1948–1957. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.014
- 21. Golru, S. S., Attar, M. M., & Ramezanzadeh, B. (2015). Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the

- aluminum alloy 1050. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24, 233–244. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.036
- 22. Sharifi Golru, S., Attar, M. M., & Ramezanzadeh, B. (2015). Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating. Applied Surface Science, 345, 360–368. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.148
- 23. Liu, Y., Yang, Y., Zhang, C., Zhang, T., Yu, B., Meng, G., ... Liu, L. (2016). Protection of AA5083 by a Zirconium-Based Conversion Coating. Journal of The Electrochemical Society, 163(9), C576–C586. https://doi.org/10.1149/2.1021609jes
- 24. Cai, C., Liu, X. Q., Tan, X., Li, G. D., Wang, H., Li, J. M., & Li, J. F. (2017). A Zr- and Cr(III)-containing conversion coating on Al alloy 2024-T3 and its self-repairing behavior. Materials and Corrosion, 68(3), 338–346. https://doi.org/10.1002/maco.201609067
- 25. Oki, M. (2007). Studies on Chromium-free Conversion coatings on Aluminum. J. Appl. Sci. Reinar. Manag. 11(2), 187. http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v11i2.55038
- 26. Yoganandan, G., Pradeep Premkumar, K. & Balaraju, J.N. (2015). Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium—cerium conversion coating developed on AA2024 alloy. Surface and Coatings Technology, 270, 249-258. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.049.
- 27. Verdier, S., Delalande, S., Van Der Laak, N., Metson, J., & Dalard, F. (2005). Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. Surface and Interface Analysis, 37(5), 509–516. https://doi.org/10.1002/sia.2042
- 28. Verdier, S., van der Laak, N., Dalard, F., Metson, J., & Delalande, S. (2006). An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. Surface and Coatings Technology, 200(9), 2955–2964. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.139
- 29. Chen, X., Li, G., Lian, J., & Jiang, Q. (2008). An organic chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy. Applied Surface Science, 255(5 PART 1), 2322–2328. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.092
- 30. Chen, X., Li, G., Lian, J., & Jiang, Q. (2009). Study of the formation and growth of tannic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy. Surface and

Coatings Technology, 204(5), 736–747. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.022

- 31. Hamdy, A. S., & Farahat, M. (2010). Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. Surface and Coatings Technology, 204(16–17), 2834–2840. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.063
- 32. Taheri, P., Lill, K., De Wit, J. H. W., Mol, J. M. C., & Terryn, H. (2012). Effects of zinc surface acid-based properties on formation mechanisms and interfacial bonding properties of zirconium-based conversion layers. Journal of Physical Chemistry C, 116(15), 8426–8436. https://doi.org/10.1021/jp209422d
- 33. Lostak, T., Krebs, S., Maljusch, A., Gothe, T., Giza, M., Kimpel, M., ... Schulz, S. (2013). Formation and characterization of Fe³⁺-/Cu²⁺- modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. Electrochimica Acta, 112, 14–23. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.161
- 34. Lostak, T., Maljusch, A., Klink, B., Krebs, S., Kimpel, M., Flock, J., ... Schuhmann, W. (2014). Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets: Insights into the formation mechanism. Electrochimica Acta, 137, 65–74. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.163
- 35. Costa, J. S., Agnoli, R. D., & Ferreira, J. Z. (2015). Corrosion behavior of a conversion coating based on zirconium and colorants on galvanized steel by electrodeposition. Tecnologia Em Metalurgia Materiais e Mineração, 12(2), 167–175. https://doi.org/10.4322/2176-1523.0852
- 36. Mohammad Hosseini, R., Sarabi, A. A., Eivaz Mohammadloo, H., & Sarayloo, M. (2014). The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating. Surface and Coatings Technology, 258, 437–446. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.056
- 37. A. Salmasifar., A. A. Sarabi. & H. Eivaz Mohammadloo. (2015). Anticorrosive performance of epoxy/clay nanocomposites pretreated by hexafluorozirconic acid based conversion coating on St12. Corrosion Engineering, Science and Technology, 50:5, 372-379. https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000233
- 38. Asemani, H. R., Ahmadi, P., Sarabi, A. A., & Eivaz Mohammadloo, H. (2016). Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. Progress in Organic Coatings, 94, 18–27. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.015

- 39. Khun, N. W., & Frankel, G. S. (2015). Effect of hexafluorozirconic acid pretreatment on cathodic delamination of epoxy coatings from steel substrates. Corrosion, 71(3), 277–284. https://doi.org/10.5006/1407
- 40. Ghanbari, A., & Attar, M. M. (2014). The effect of zirconium-based surface treatment on the cathodic disbonding resistance of epoxy coated mild steel. Applied Surface Science, 316(1), 429–434. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.178
- 41. Khun, N. W., Adhikari, S., Li, Y. Y., Frankel, G. S., McGee, J., Smith, T., ... Zimmerman, J. (2017). Corrosion protection of galvanized steel by a thin hybrid coating with zr-rich inorganic matrix and organic polymer beads. Corrosion, 73(4), 339–346. https://doi.org/10.5006/2252
- 42. Hubert, H., Puderbach, H., Pulm, H., & Roland, W. A. (1989). Investigations on zirconium-containing conversion layers on aluminium. Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie, 333(4–5), 304–307. https://doi.org/10.1007/BF00572309
- 43. Smit, M. A., Hunter, J. A., Sharman, J. D. B., Scamans, G. M., & Sykes, J. M. (2004). Effects of thermal and mechanical treatments on a titanium-based conversion coating for aluminium alloys. Corrosion Science, 46(7), 1713–1727. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.009
- 44. Smith P., Miller C., (2007).
- 45. Adhikari, S., Unocic, K. A., Zhai, Y., Frankel, G. S., Zimmerman, J., & Fristad, W. (2011). Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. In Electrochimica Acta. 56(4), pp. 1912–1924. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.037
- 46. Khun, N. W., Frankel, G. S., & Zimmerman, J. (2013). Investigation of surface morphology, wear resistance, and adhesiveness of AA6061-T6 treated in a hexafluorozirconic acid-based solution. Corrosion, 69(3), 259–267. https://doi.org/10.5006/0798
- 47. Cerezo, J., Taheri, P., Vandendael, I., Posner, R., Lill, K., de Wit, J. H. W., ... Terryn, H. (2014). Influence of surface hydroxyls on the formation of Zr-based conversion coatings on AA6014 aluminum alloy. Surface and Coatings Technology, 254, 277–283. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.030
- 48. Cerezo, J., Vandendael, I., Posner, R., De Wit, J. H. W., Mol, J. M. C., & Terryn, H. (2016). The effect of surface pre-conditioning treatments on the local composition of Zr-based conversion coatings formed on aluminium

- alloys. Applied Surface Science, 366, 339–347. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.106
- 49. Sarfraz, A., Posner, R., Lange, M. M., Lill, K., & Erbe, A. (2014). Role of Intermetallics and Copper in the Deposition of ZrO₂ Conversion Coatings on AA6014. Journal of The Electrochemical Society, 161(12), C509–C516. https://doi.org/10.1149/2.0121412jes
- Eivaz Mohammadloo, H., Sarabi, A. A., Sabbagh Alvani, A. A., Sameie, H., & Salimi, R. (2012). Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. Surface and Coatings Technology, 206(19–20), 4132–4139. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.009
- 51. Mohammadloo, H. E., Sarabi, A. A., Alvani, A. A. S., Salimi, R., & Sameie, H. (2013). The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. Materials and Corrosion, 64(6), 535–543. https://doi.org/10.1002/maco.201106384
- 52. Ramanathan, E., & Balasubramanian, S. (2016). Comparative study on polyester epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel. Progress in Organic Coatings, 93, 68–76. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.007
- 53. Li, L., Whitman, B. W., & Swain, G. M. (2015). Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3. Journal of The Electrochemical Society, 162(6), C279–C284. https://doi.org/10.1149/2.0901506jes
- 54. Peng, D., Wu, J., Yan, X., Du, X., Yan, Y., & Li, X. (2016). The formation and corrosion behavior of a zirconium-based conversion coating on the aluminum alloy AA6061. Journal of Coatings Technology and Research, 13(5), 837–850. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9789-1
- 55. Puomi, P., Fagerholm, H. M., Rosenholm, J. B., & Sipilä, R. (1999). Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. Surface and Coatings Technology, 115(1), 79–86. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00171-1
- 56. Gusmano, G., Montesperelli, G., Rapone, M., Padeletti, G., Cusmà, A., Kaciulis, S., ... Maggio, R. D. (2007). Zirconia primers for corrosion resistant coatings. Surface and Coatings Technology, 201(12), 5822–5828. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.036

- 57. Li, L., Whitman, B. W., Munson, C. A., Estrada, R., Matzdorf, C. A., & Swain, G. M. (2016). Structure and Corrosion Performance of a Non-Chromium Process (NCP) Zr/Zn Pretreatment Conversion Coating on Aluminum Alloys. Journal of The Electrochemical Society, 163(13), C718–C728. https://doi.org/10.1149/2.0451613jes
- 58. Brady, M. P., Joost, W. J., & Warren, C. D. (2017). Insights from a recent meeting: Current status and future directions in magnesium corrosion research. Corrosion, 73(5), 452–462. https://doi.org/10.5006/2255
- 59. Sababi, M., Terryn, H., & Mol, J. M. C. (2017). The influence of a Zr-based conversion treatment on interfacial bonding strength and stability of epoxy coated carbon steel. Progress in Organic Coatings, 105, 29–36. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.016
- 60. Carreira, A. F., Pereira, A. M., Vaz, E. P. et al. (2017). Alternative corrosion protection pretreatments for aluminum alloys. J Coat Technol Res, 14(4) p. 879-892. https://doi.org/10.1007/s11998-017-9922-9
- 61. Li, L., Desouza, A. L., & Swain, G. M. (2013). In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024). Analyst, 138(15), 4398–4402. https://doi.org/10.1039/c3an00663h
- 62. Li, L., Whitman, B. W., & Swain, G. M. (2015). Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3. Journal of The Electrochemical Society, 162(6), C279–C284. https://doi.org/10.1149/2.0901506jes
- 63. Le Manchet, S., Landoulsi, J., Richard, C., & Verchère, D. (2010). Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium. Surface and Coatings Technology, 205(2), 475–482. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.009
- 64. Khun, N. W., & Frankel, G. S. (2013). Effects of surface roughness, texture and polymer degradation on cathodic delamination of epoxy coated steel samples. Corrosion Science, 67, 152–160. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.014
- 65. Andreatta, F., Turco, A., de Graeve, I., Terryn, H., de Wit, J. H. W., & Fedrizzi, L. (2007). SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. Surface and Coatings Technology, 201(18), 7668–7685. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.039

- 66. Lunder, O., Lapique, F., Johnsen, B., & Nisancioglu, K. (2004). Effect of pretreatment on the durability of epoxy-bonded AA6060 aluminium joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, 24(2), 107–117. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2003.07.002
- 67. Stromberg, C., Thissen, P., Klueppel, I., Fink, N., & Grundmeier, G. (2006). Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. Electrochimica Acta, 52(3), 804–815. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.014
- 68. Le Manchet, S., Verchère, D., & Landoulsi, J. (2012). Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study. Thin Solid Films, 520(6), 2009-2016. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.064.
- 69. Santa Coloma, P., Izagirre, U., Belaustegi, Y., Jorcin, J. B., Cano, F. J., & Lapeña, N. (2015). Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications. Applied Surface Science, 345, 24–35. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.179
- 70. Asemani, H. R., Sarabi, A. A., Eivaz Mohammadloo, H., & Sarayloo, M. (2016). Electrochemical and morphological properties of zirconium conversion coating in the presence of nickel ions on galvanized steel. Journal of Coatings Technology and Research, 13(5), 883–894. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9800-x
- 71. Rincon Troconis, B. C., & Frankel, G. S. (2013). Effect of Roughness and Surface Topography on Adhesion of PVB to AA2024-T3 using the Blister Test. Surface and Coatings Technology, 236, 531–539. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.046
- 72. Fockaert, L. I., Taheri, P., Abrahami, S. T., Boelen, B., Terryn, H., & Mol, J. M. C. (2017). Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules. Applied Surface Science, 423, 817–828. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.174
- 73. Ghanbari, A., & Attar, M. M. (2014). Surface free energy characterization and adhesion performance of mild steel treated based on zirconium conversion coating: A comparative study. Surface and Coatings Technology, 246, 26–33. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.057