

Ensayos de Corrosión en Laboratorio: 100 Años de Progreso

Víctor Vega Reséndiz
Xperto Integral Systems, S.A. de C.V.

Q-Lab Corporation

- Fundada en 1956
- Se especializa en servicios y equipos para ensayar la durabilidad de los materiales



Cleveland, Ohio
Casa Central y División
de Instrumentos



Bolton, Inglaterra
Q-Lab Europe



Shanghai, China
Q-Lab China



Saarbrücken, Alemania

Sitios de Intemperismo Q-Lab



Temario

1. Ensayos Pasa/No Pasa, Comparativos, Tiempo de vida útil
2. Niebla Salina Neutra y Acidificada
 - Historia y Ciclos
 - Limitaciones
3. Ensayos cíclicos Húmedo/Seco
 - Desarrollo y Usos
 - Limitaciones
4. Primera Generación de Ensayos Cíclicos Automotrices
 - El problema de la sal en los caminos
 - Repetibilidad y Reproducibilidad
5. Métodos de Ensayos Modernos
 - Mejorando la Repetibilidad y la Reproducibilidad
 - ¿Cuáles son los requerimientos?

Tipos de Ensayos Acelerados

- Pasa/No Pasa
 - Control de Calidad (QC)
 - Verificación de Procesos
- Comparativo
 - Evaluación de nuevos procesos
 - Clasificación del desempeño del material
- Tiempo de Vida Útil
 - Factor numérico de Aceleración
 - Estimación del Tiempo de Vida Útil

Niebla Salina Continua (Neutra)

ASTM B117

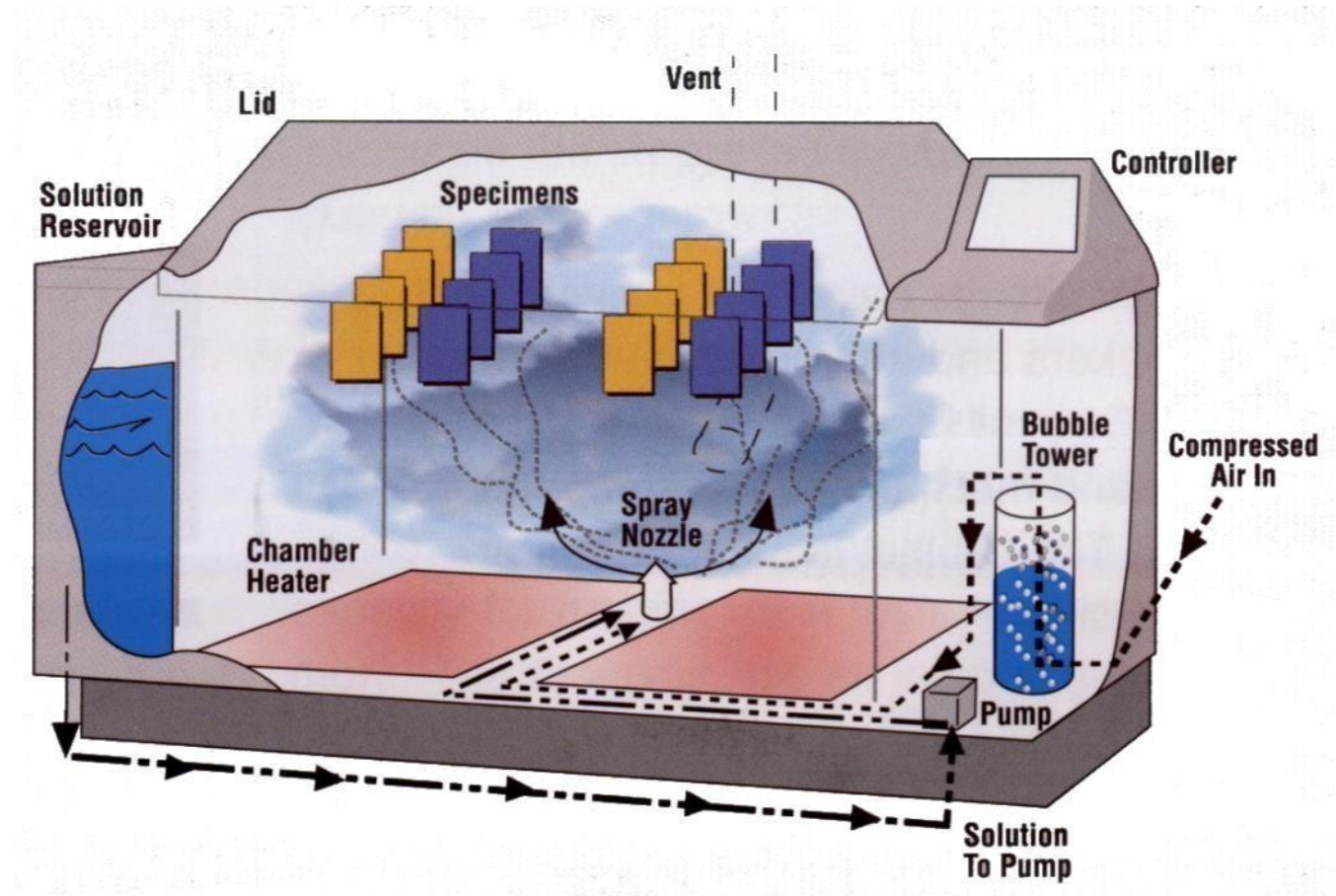
- Niebla salina (5% NaCl) a 35°C
- pH Neutro
- Niebla fina (atomizada con aire comprimido) rociada indirectamente sobre las muestras
- ISO 9227, contiene el mismo ensayo

Niebla Salina Continua (Neutra)

ASTM B117

- Método introducido por primera vez en 1914
- Primera publicación por ASTM en 1939
- Es la más ampliamente utilizada hoy en día
- Sigue siendo la más ampliamente utilizada para control de calidad y en recubrimientos metálicos

Ambiente para Niebla o Spray



Niebla Salina Acidificada

- Ácido Acético - Rocío Salino ASTM G 85
- CASS (ASTM B368; ISO 9227)

Niebla Salina Acética: NaCl , CH_3COOH , CuCl_2

- Recubrimientos con Cobre/Niquel/Cromo o Niquel/Cromo sobre acero, aleaciones de zinc o aluminio ASTM B 604, ASTM B 456
- Aluminio anodizado
- Control de calidad de sistemas de recubrimiento inorgánico (metálicos).

Limitaciones de la Niebla Salina Neutra

- No es una buena simulación de la mayoría de los ambientes de trabajo
- Típicamente se producen diferentes tipos de corrosión a la exposición natural
- Una pobre correlación con la corrosión a la intemperie
 - Recubrimientos orgánicos sobre metal

Limitaciones de la Niebla Salina Acidificada

- Las mismas limitaciones de la niebla salina neutra
- Repetibilidad/Reproducibilidad

ASTM B368, NOTE 20—En ensayos tipo “Round robin”, revelaron la imposibilidad de exhibir repetibilidad en la pérdida de masa, según los requerimientos del punto 8.7.4. Otros ensayos están en progreso para clarificar las raíces de este problema

SSPC

Society for Protective Coatings
(Sociedad para Recubrimientos
de Protección)

- 15 sistemas diferentes
- Intemperie vs. acelerado
 - 31 meses
- Ensayos acelerados
 - Niebla Salina (Salt spray) 5%
 - Prohesion
 - 2 tipos de ensayos cíclicos de inmersión
 - Combinación de ensayos de corrosion y envejecimiento



SSPC: Resultados de los ensayos

Método de ensayo de laboratorio	Correlación con ambientes marinos severos
Niebla salina convencional	-0.11
Ciclo combinado de corrosion/envejecimiento	0.71

La calificación indicada es el coeficiente de Spearman

1.0 = correlación perfecta

0.0 = aleatorio

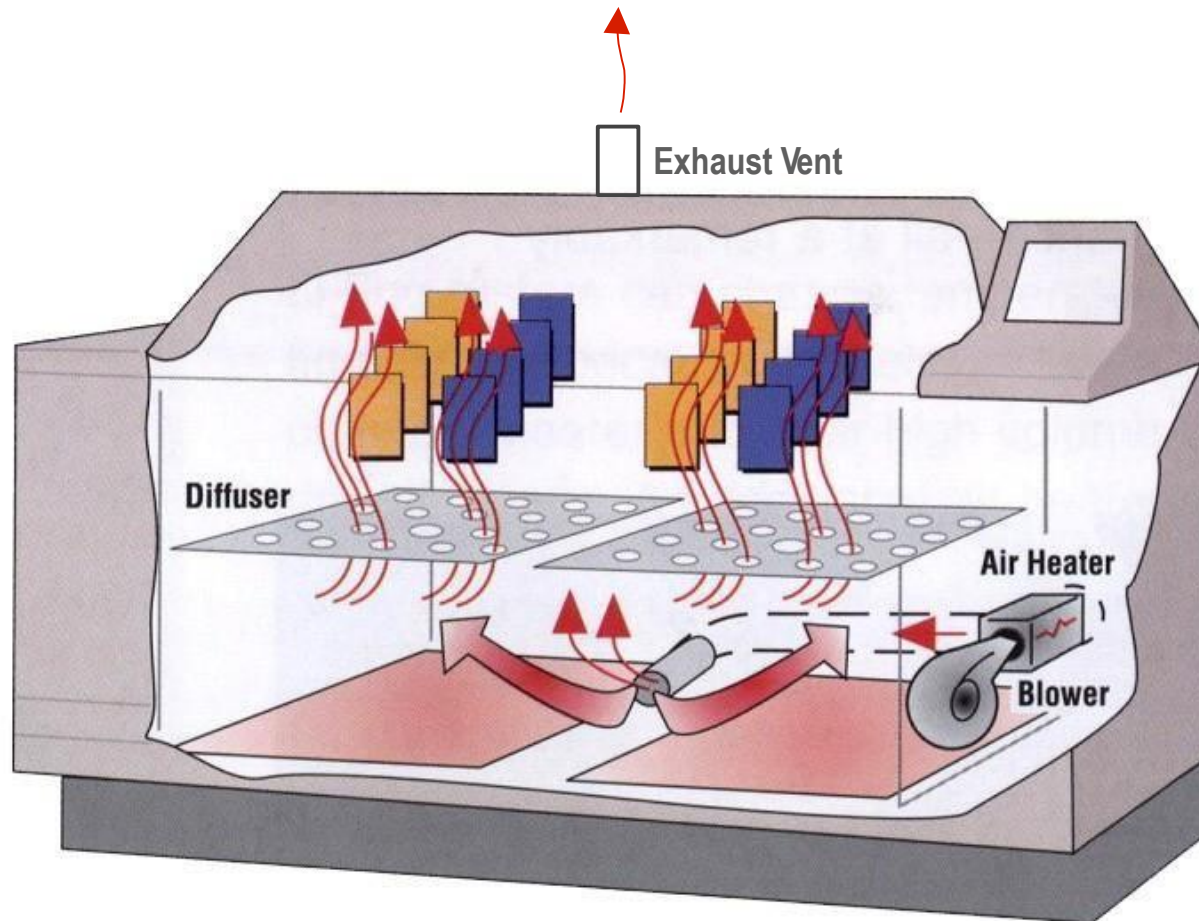
-1.0 = Resultado totalmente opuesto a la realidad

¡El resultado de la Niebla Salina convencional fue peor que aleatorio!

Mojado/Seco, ensayos cíclicos

- Alternando entre niebla y secado
- Prohesión (***Protección es Adhesión***)
 - Desarrollo iniciado en Inglaterra en los 60
 - Dilución de NaCl y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - ASTM G85 Anexo 5
 - La asociación “American Architectural Manufacturers” recientemente reemplazó la B117 con este ensayo en AAMA 2605, “Superior” en recubrimientos sobre aluminio

Ambiente de Secado



Limitaciones de Mojado/Seco (wet/dry)

- Sin Control de humedad relativa (1980's-2000's) necesitaba de varios “caminos alternativos”
 - Fondo humedo: se retiene agua en el fondo de la cámara con el objetivo de aletargar el proceso de secado
 - Control de temperatura por medio de una Torre de burbujas (Bubble tower)
 - A veces esta torre no era utilizada, p. ej. En Prohesion
- Pobre correlación en algunos casos,
 - Industria Automotriz
 - Recubrimientos para aceros de mantenimiento industrial

Resultados de los ensayos bajo SSPC

Método de ensayo de laboratorio	Correlación con un ambiente marino severo
Niebla Salina Convencional	-0.11
Prohesion	0.07
Procedimientos de Inmersión Cíclica	0.48
Procedimientos de inmersión con UV	0.61
Ciclos combinados de Corrosión/envejecimiento	0.71

La calificación indicada es el coeficiente de Spearman

1.0
0.0
-1.0

= correlación perfecta

= aleatorio

= Resultado totalmente opuesto a la realidad

Ciclo combinado de corrosión/ envejecimiento

- Desarrollado en los 80s por Sherwin Williams
- ASTM D5894
- ISO 11997-2



Ciclo combinado de corrosión/ envejecimiento

- Como la exposición al UV degrada el recubrimiento, su capacidad de protección contra la corrosión se ve reducida



Corrosión / Envejecimiento

Condiciones del ensayo –

- 1 semana Prohesión:
 - 1 hora de aplicación de niebla salina a 25°C (o ambiente)
 - 1 hora de secado a 35°C
- 1 semana de exposición en la QUV:
 - 4 horas de exposición al UV, UVA 340 a 60°C
 - 4 horas de condensación (agua pura) a 50°C
- Las muestras son trasladadas manualmente entre las cabinas



Sherwin Williams, Corrosión/Envejecimiento

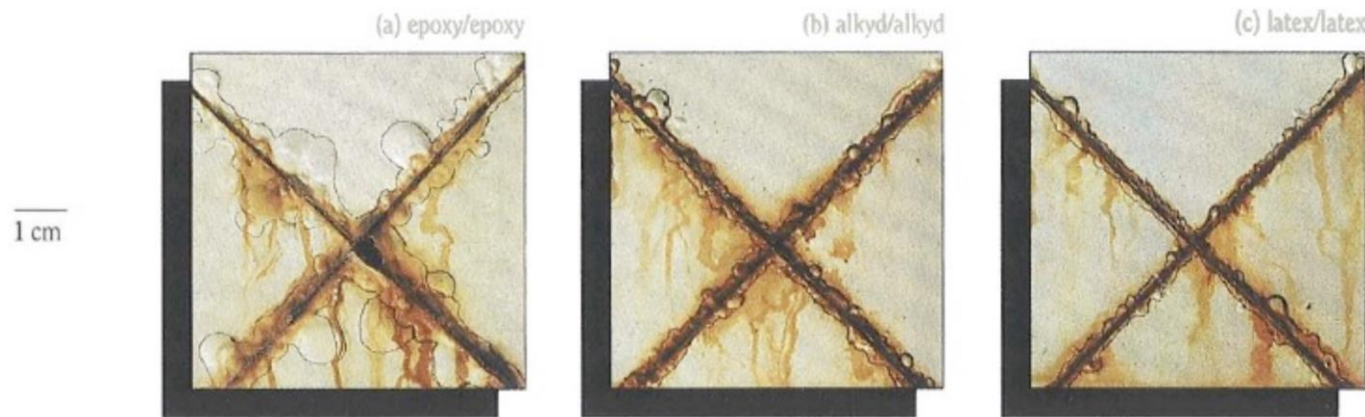


Fig. 3 Scribed regions of panels after combined corrosion/weathering testing (2,000 hours)

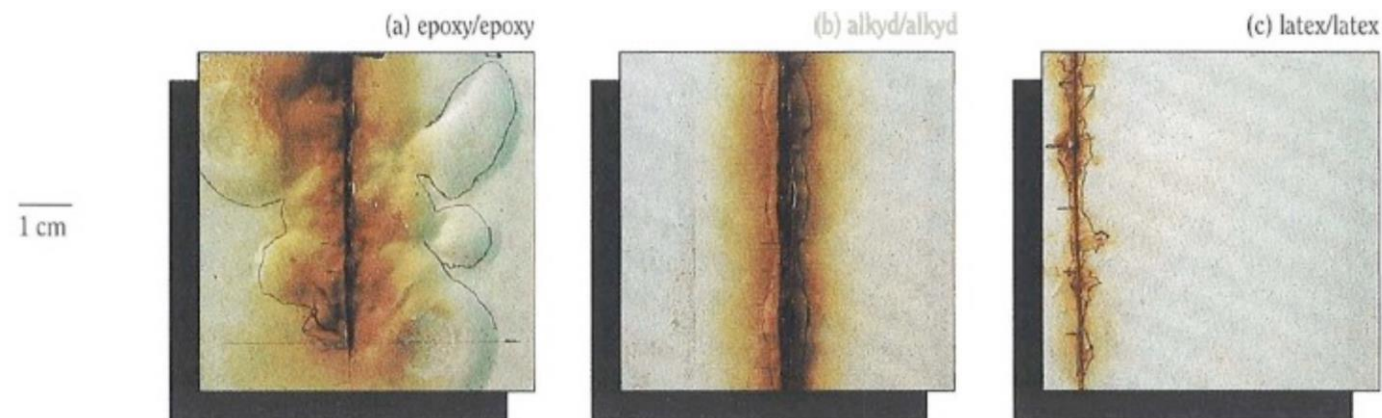


Fig. 4 Scribed regions of panels after 27 months' marine exposure (21 months for latex)

Primera Generación de Ensayos Cíclicos Automotrices

Niebla Salina Secado Mojado (Humedad)

GM 9540P

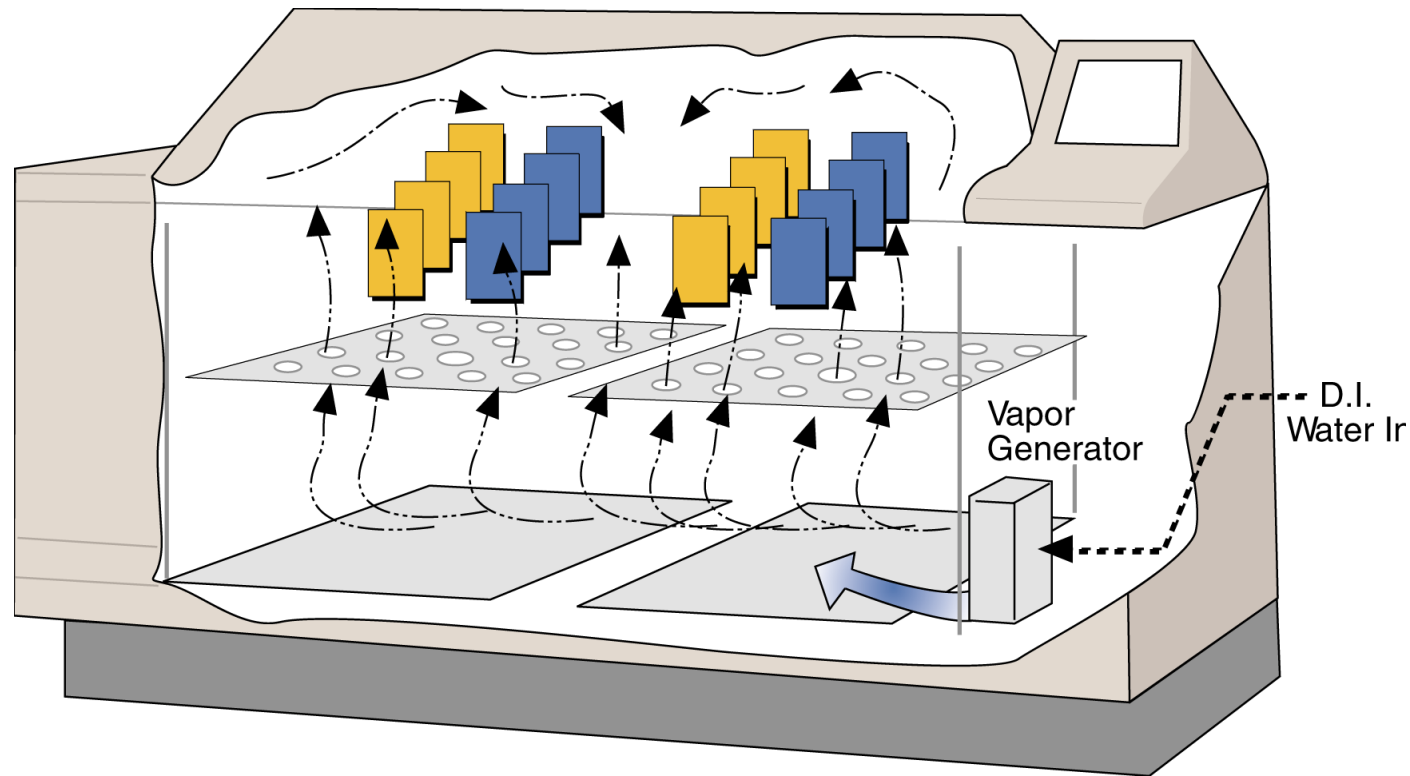
- NaCl y CaCl_2 para simular la sal de los caminos
- La solución es aplicada por rociado directo, no Niebla
- El rociado Salino es aplicado intermitentemente en “condiciones ambientales”
- Uso de **probetas de pérdida de masa**, para minimizar la variabilidad entre
- ensayos

La SAE y el American Iron & Steel Institute eligieron este método como el mejor ensayo para predecir el comportamiento de los materiales al exterior en 1991

JASO M609/M610

- NaCl, 5%, pH Neutro
- Hace énfasis en rápidas transiciones para minimizar las variables del ensayo
- Publicada en 1991

Ambiente Húmedo



Humedecer las muestras luego del secado, reinicia la corrosion

Limitaciones de la primera generación de CCT

- Pobre repetibilidad y reproducibilidad
 - “¡La pérdida de masa por corrosión de los coupons fuera de especificación está
 - Diferentes cabinas de corrosión dan diferentes resultados
- Las capacidades limitadas de las cabinas resulta en mayores “caminos alternativos”
 - JASO M609: Transiciones rápidas fueron desarrolladas para compensar la pérdida de HR y el control del tiempo de transición
 - GM 9540P: Rociado manual y exposición en condiciones ambiente porque la niebla humedece las muestras demasiado lento y la HR, dentro de la cabina, no es controlada

Ensayos Cíclicos Automotrices

El problema de la sal en los caminos

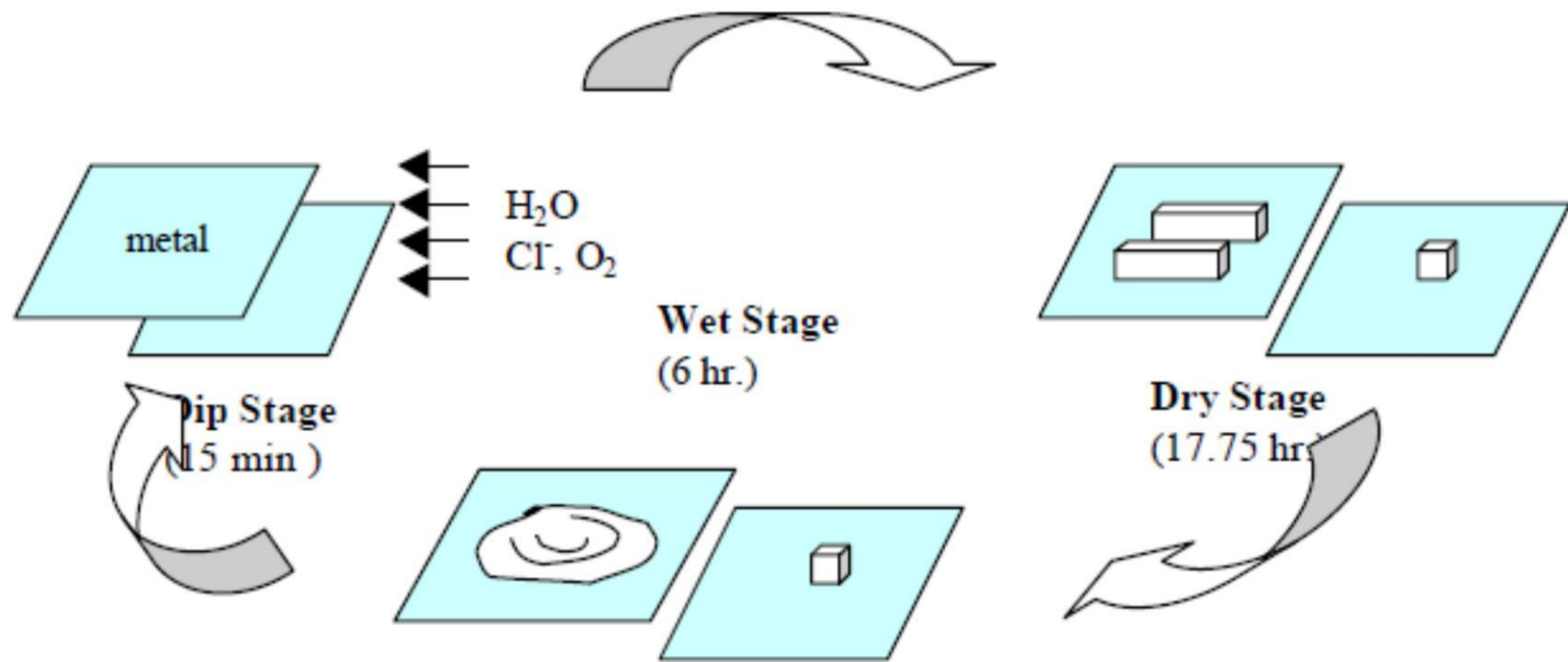
- **Delicuescencia**, es el proceso mediante el cual una sustancia absorbe humedad de la atmósfera hasta que se disuelve en el mismo **liquido absorbido, formando así una solución**. Todas las sales solubles se disolverán si el aire tiene humedad suficiente.

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/156605/deliquescence>

- La mezcla de sales (p. ej. $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) baja el punto en el que ocurre la delicuescencia

Controlar la humedad relativa y el tiempo de transición de seco a húmedo, es crítico para la repetibilidad y reproducibilidad en los ensayos de corrosión automotriz.

SAE J 2334



Repetibilidad/Reproducibilidad

La norma JASO M609 comenta sobre el tiempo de transición en esta nota aclaratoria: “Mientras más corto, mejor, para minimizar la influencia en los resultados del ensayo.”

- Una fuente de variabilidad es que algunas cámaras les toma más tiempo que otras cambiar de una fase del ensayo a la siguiente, afectando los grados de corrosión.
- El método JASO busca hacer las transiciones lo más rápido posible para minimizar la variabilidad.
- Esto es un “camino alternativo” para compensar la falta de control de HR y de los tiempos de transición

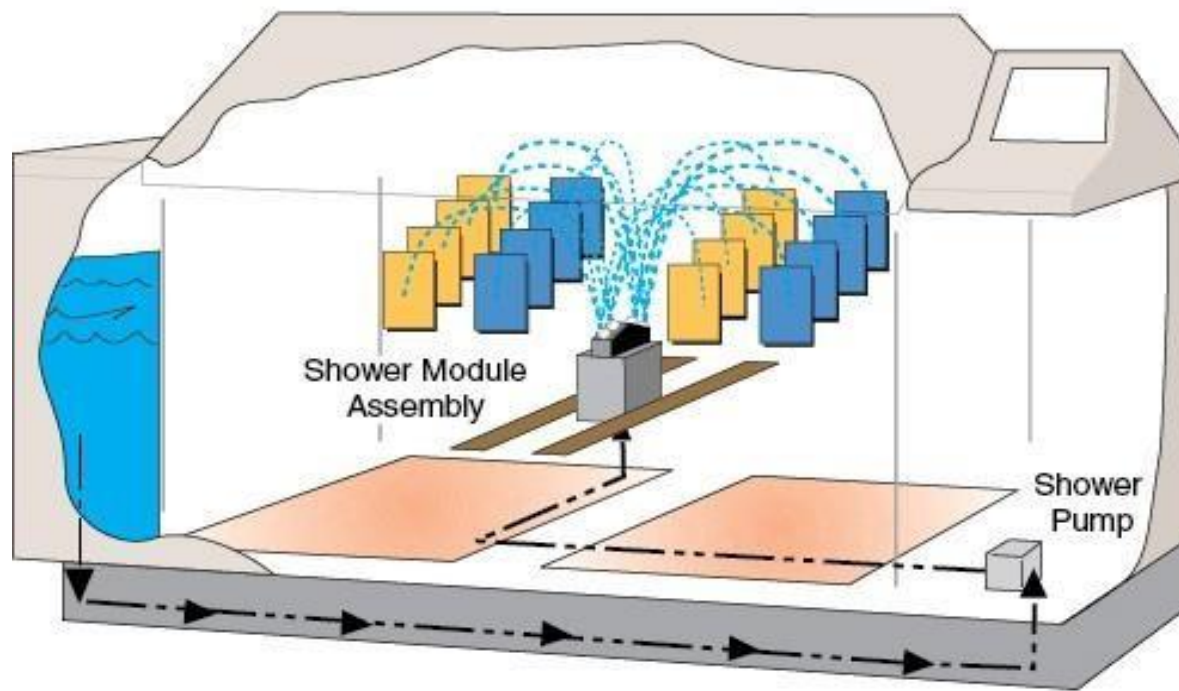
Ensayos modernos de corrosión en la Industria Automotriz

- GMW 14872
- Toyota TSH1555G
- VDA 621-415
- Volvo VCS-1027, 14 & 149
- ISO 16701
- SAE J2334
- Ford CETP 00.00-L-467
- Renault D17 2028

Ensayos modernos de corrosión en la Industria Automotriz

- La Niebla Salina, a veces, es reemplazada por el rociado directo (Shower)
 - Una rápida aplicación de la solución corrosiva versus la niebla
 - El rociado directo lava las sales precipitadas de ciclos previos
- Humedad Relativa controlada durante la fase “ambiente”
- Tiempos de transición controlados

Función “Ducha” (Shower)



- Alto volumen de rociado que humedece las muestras más rápido que la niebla tradicional
- El volumen de rociado puede ser ajustado para controlar los grados de corrosión

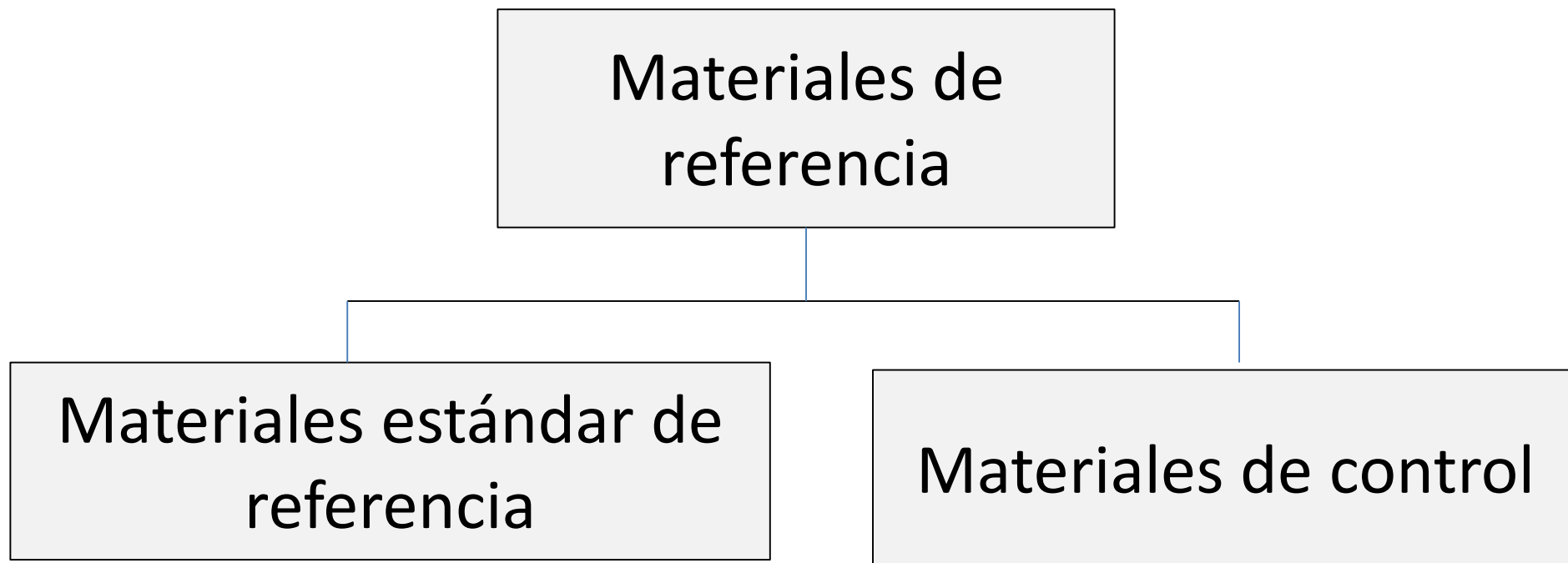
GMW 14872

- Globalmente es la norma más importante sobre corrosión con HR controlada
 - Ampliamente usada mundialmente, no solo en GM
 - Especifica la HR durante la fase ambiente
 - Especifica los tiempos de transición entre fases
 - Requiere de una pérdida de masa específica (coupons)
 - Utiliza “lluvia” en lugar de “niebla”
 - Las muestras quedan totalmente empapadas
 - Enjuaga las sales de aplicaciones previas
 - Para permitir el secado completo se requiere 1 hora entre rociados, mínimo

GMW 14872

1	SUB-CICLO REPETIR PASOS 2-4 4X	Temp	HR	Tiempo	Rampa	
2	HR	25°C	45%	0:27	auto	
3	SHOWER 15 sec on / 15 sec off	25°C		0:03		
4	HR	25°C	45%	1:30	auto	
5	HR	49°C	100%	7:30	lineal 1:00	~1 hora para cambiar de condicion "ambiente" a "mojado"
6	HR	49°C	95%	0:30	auto	
7	HR	60°C	25%	8:00	lineal 3:00	~3 horas para cambiar de condicion "mojado" a "seco"

Control y materiales de referencia



- Desempeño conocido en ambientes de prueba
- No necesariamente similar a las muestras
- El desempeño puede no coincidir con el de las muestras
- Verificar que la máquina de prueba esté operando apropiadamente

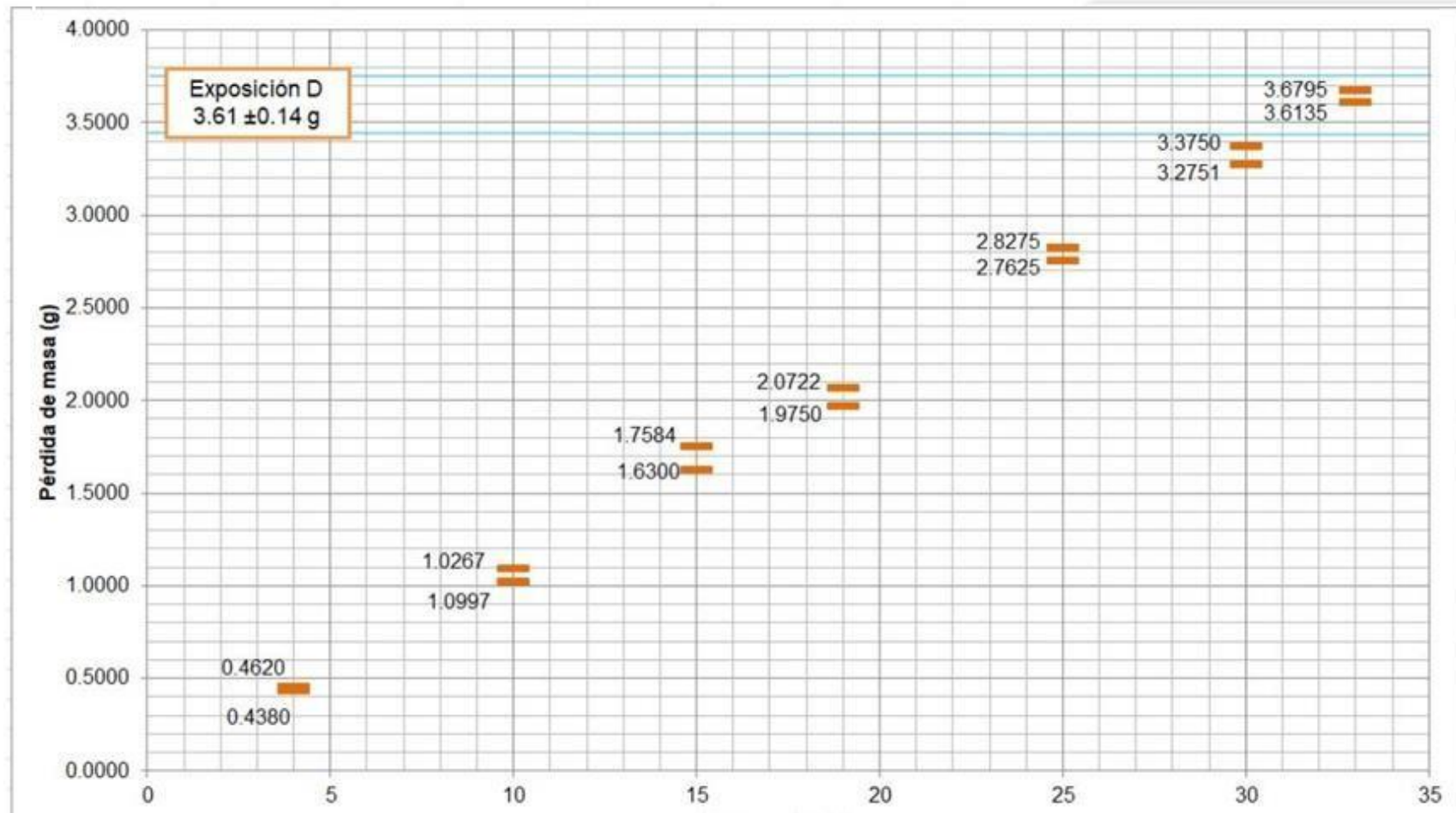
- Características similares a las muestras de prueba
- Pueden ser sus productos o los de sus competidores
- Da confianza a las exposiciones en laboratorio

Probetas para perdida de masa (Coupons)

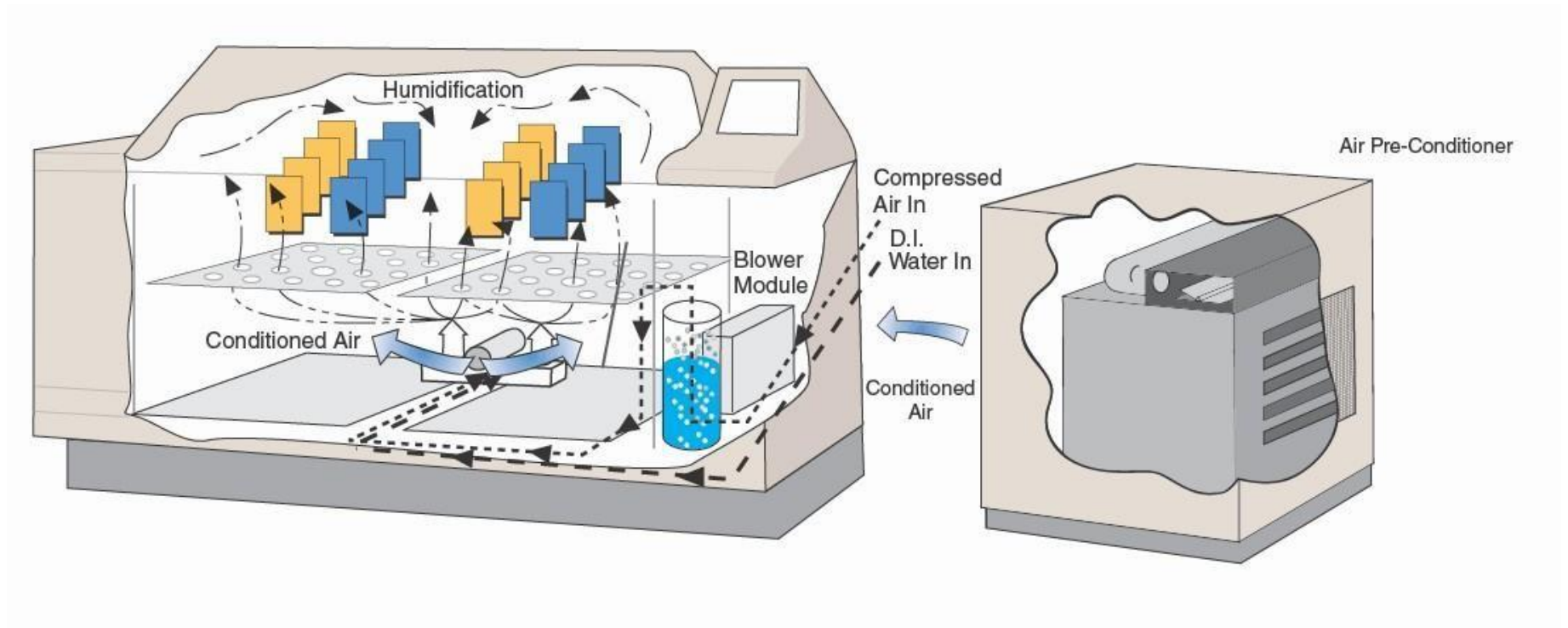


- Muestras estandarizadas de metal
- La pérdida de masa, debida a la corrosion, es medida durante el ensayo
- La Norma GMW 14872 require un grado específico de pérdida de masa a lo largo del ensayo
- Asegura que el equipo de ensayo de corrosion, mantenga su condición de funcionamiento apropiadamente y que el operador realice el ensayo correctamente

La pérdida de masa, debida a la corrosividad de la prueba GMW 14872



Humedad Relativa Controlada (CRH)



Preguntas habituales acerca de los requerimientos de la cabina

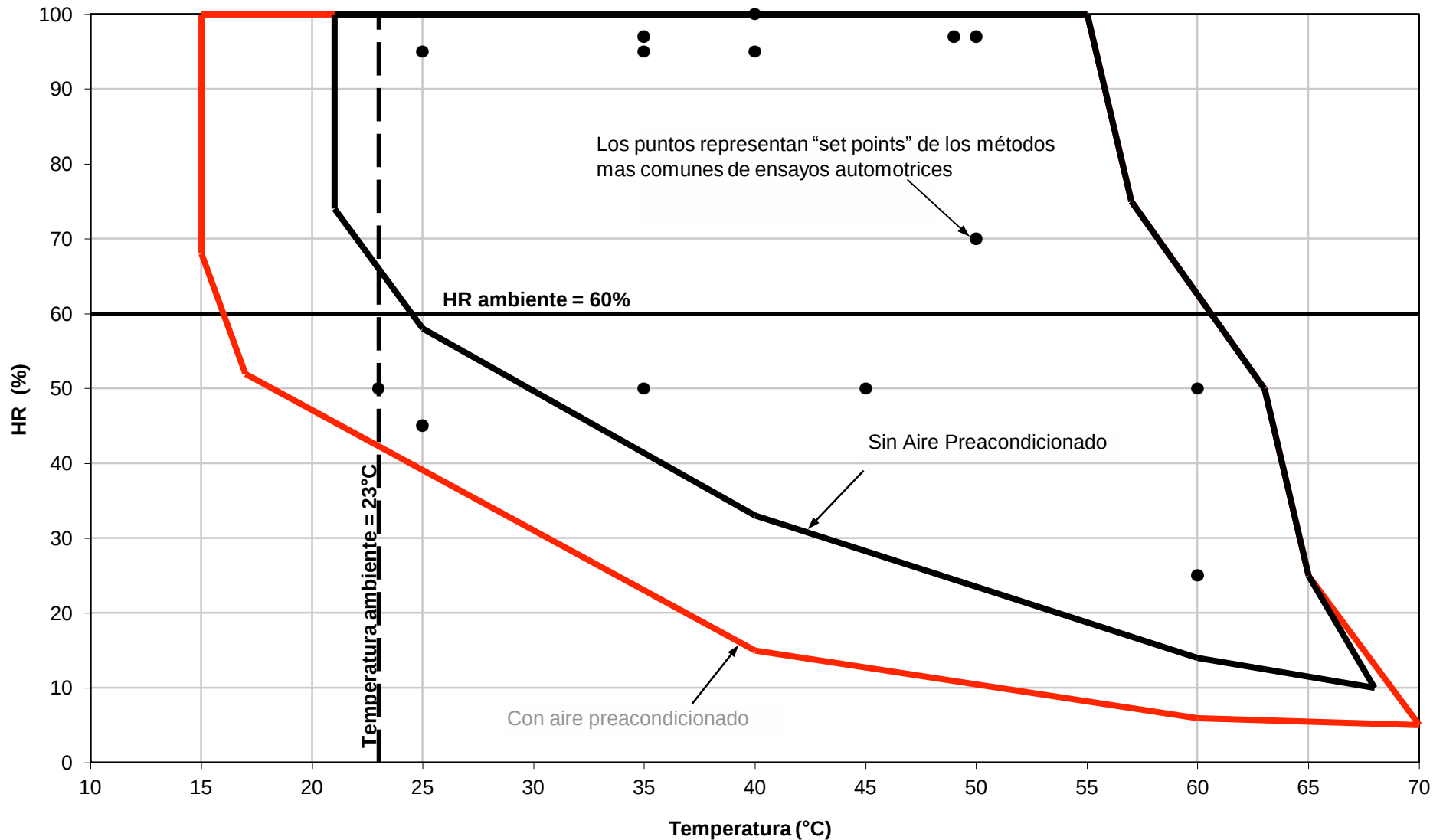
1. ¿Puedo hacer un ensayo sin HR controlada si el Laboratorio mantiene condiciones ambientales apropiadas (p. ej. 23°C, 50% HR)?

Respuesta: Solamente si usted puede asegurar que su Laboratorio de Corrosión mantiene SIEMPRE las condiciones apropiadas. También, las cabinas sin HR controlada, secarán sus muestras demasiado rápido.

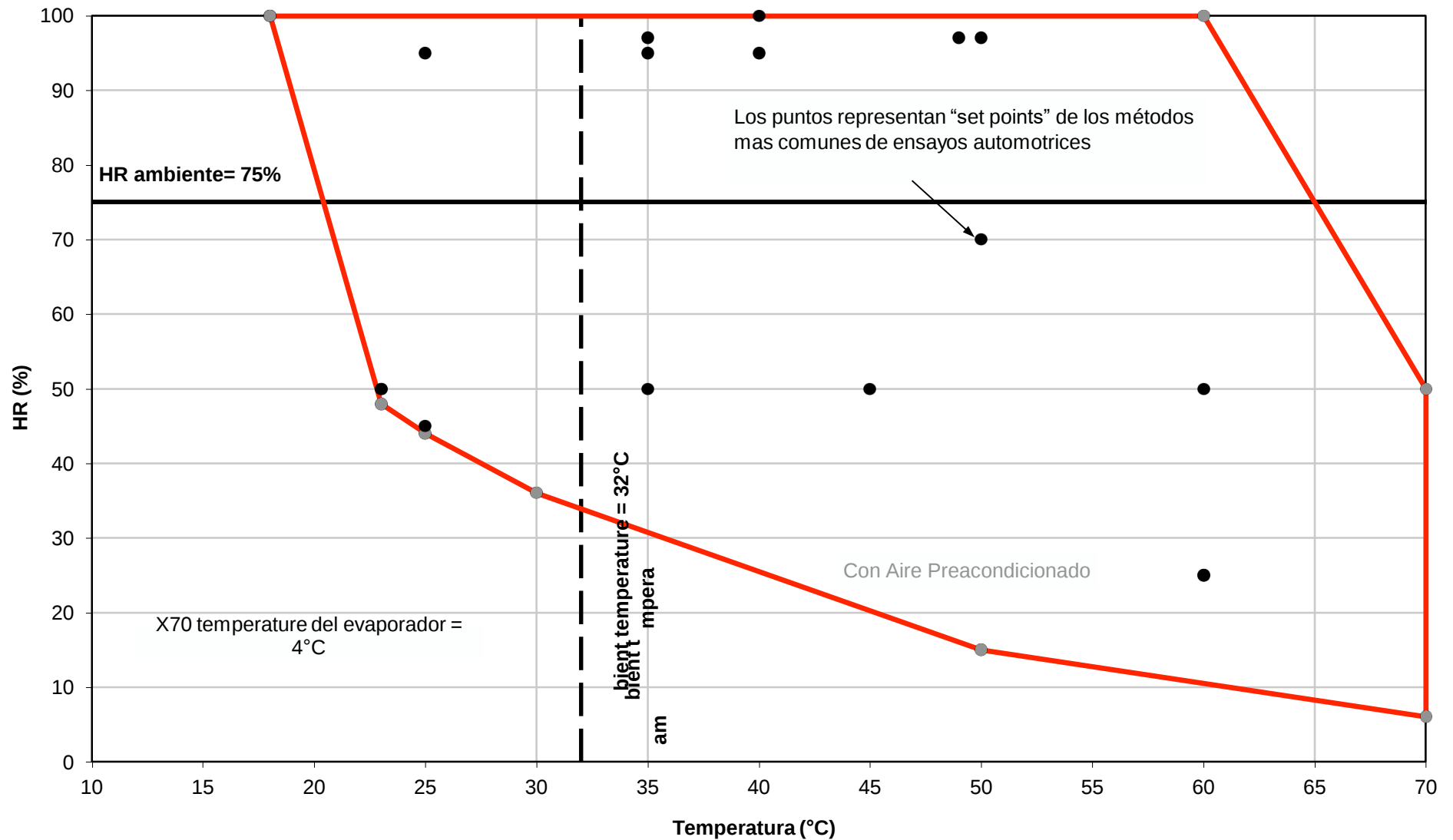
2. ¿Es necesario deshumidificar el aire de la cabina para mantener las condiciones del ensayo?

Respuesta: Sí, a menos que la HR y la temperatura de su Laboratorio nunca sean demasiado altas.

Rangos de Temperatura y Humedad Relativa (RH) en una Cabina Fog CRH, 23°C, 60% RH Laboratory (para pasos con HR)



Rangos de Temperatura y Humedad Relativa (RH) en una Cabina Q-Fog CRH, 32°C, 75% HR en Laboratorio (para pasos con HR)



Tiempo de Rampa

Lineal

Especificar el tiempo

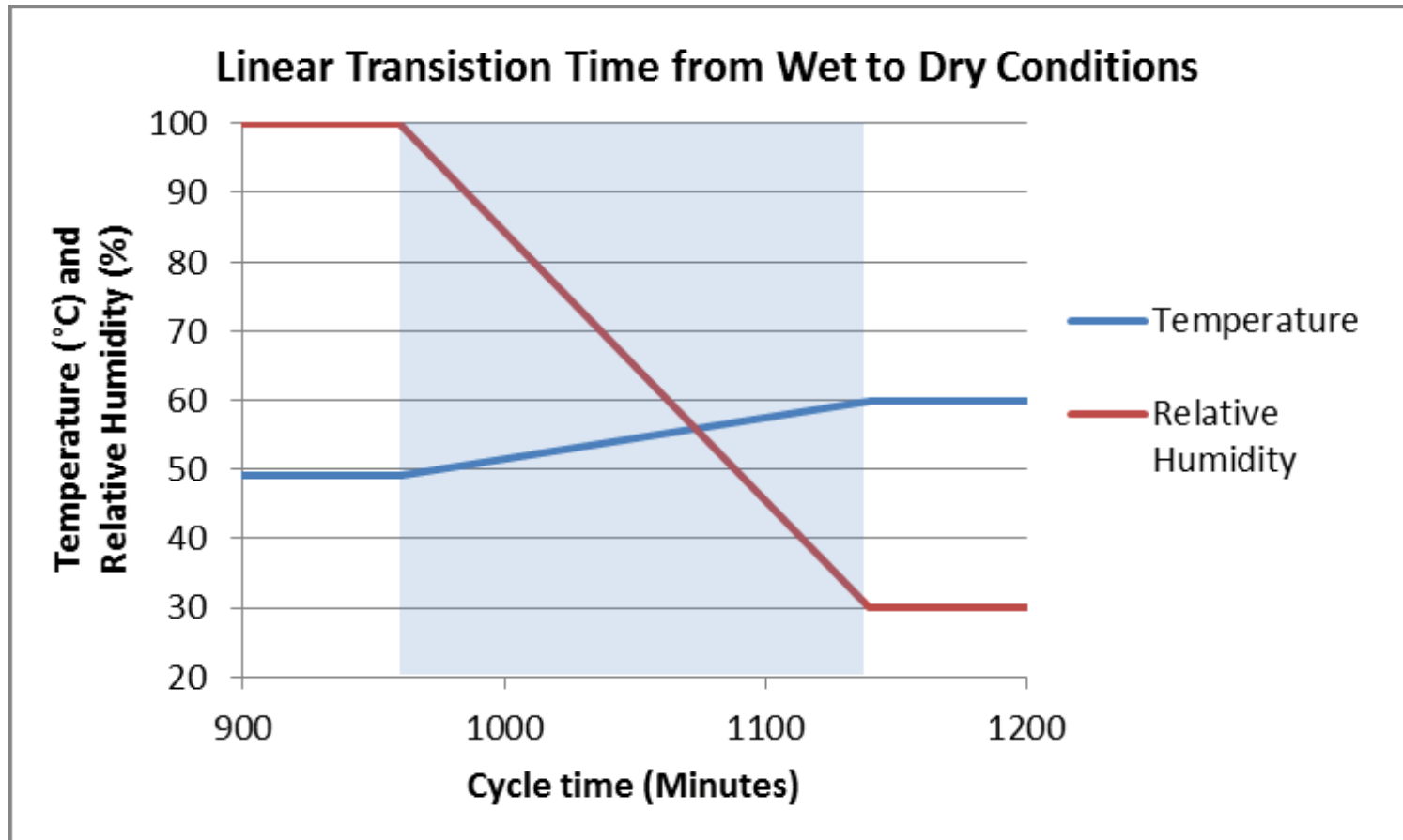
El controlador ajusta la temperatura y la humedad relativa (RH) para una transición lineal desde el inicio hasta el final del tiempo especificado

Menor a

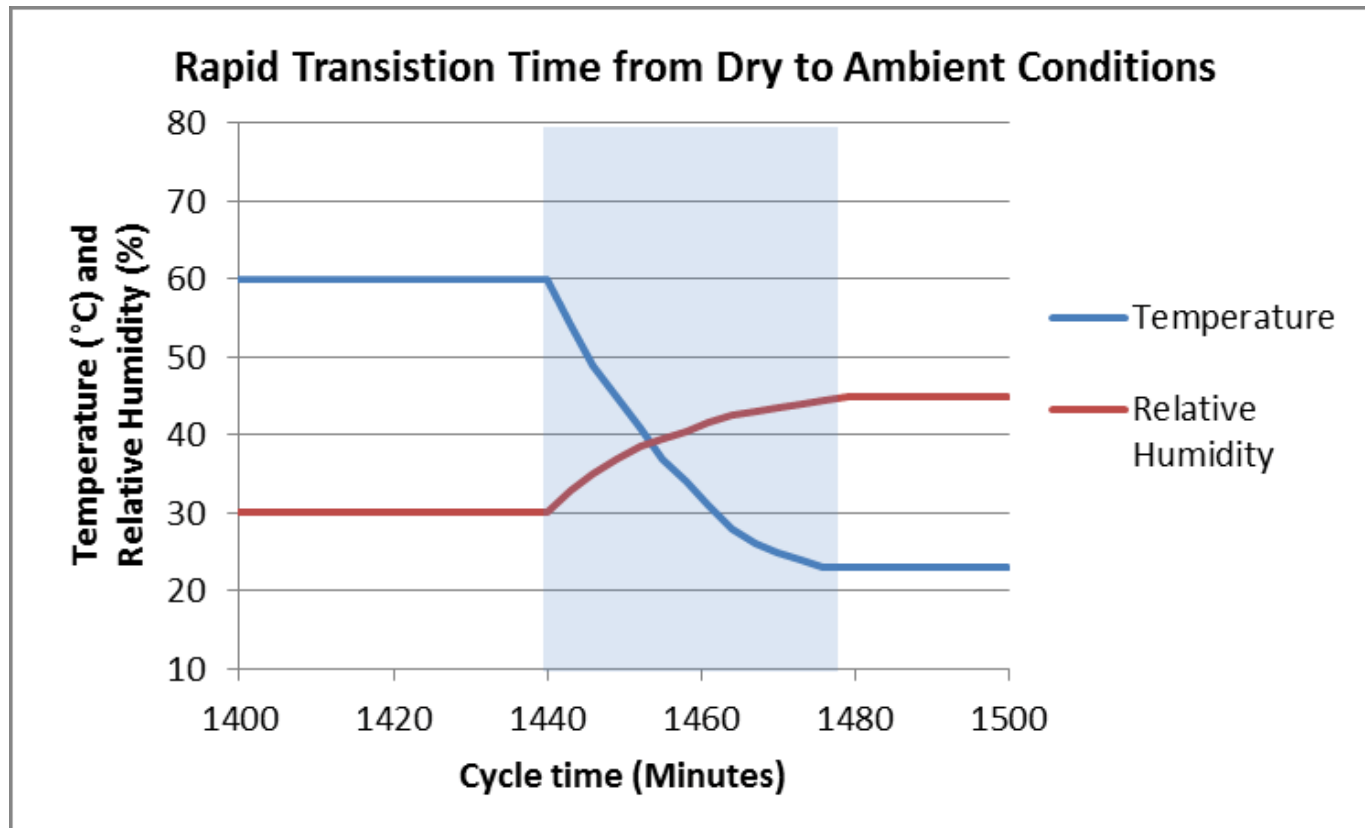
Especificar Tiempo

El controlador tratá de alcanzar ciertas condiciones antes que el tiempo especificado

Tiempo de rampa: Lineal



Tiempo de rampa: Menor a



Conclusiones

- Después de 100 años, los ensayos de corrosión de laboratorio están madurando
- El control de la humedad relativa y los tiempos de transición permiten mejores ensayos
 - El operador a cargo del ensayo, tiene ahora el control de la severidad y la tasa de corrosión dado que se determina con la pérdida de masa de los coupons.
 - Repetibilidad y Reproducibilidad

Presentación terminada.

¡Gracias por su atención! ¿Preguntas?

Víctor Vega Reséndiz

www.xperto.com.mx

www.q-lab.com