



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE PASIVACIÓN QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA EN
ACERO INOXIDABLE 304**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

José Manuel Ramírez Herrera

MÉXICO, D.F.

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Carlos Rodríguez Rivera

VOCAL: Profesor: Carlos Rosendo Arganis Juárez

SECRETARIO: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

1er. SUPLENTE: Profesor: Edgar Onofre Bustamante

2° SUPLENTE: Profesor: José Hernández Espinoza

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: ANEXO FACULTAD DE QUÍMICA

EDIFICIO D METALURGIA

ASESOR DEL TEMA: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GONZALES

(nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): JOSÉ MANUEL RAMÍREZ HERRERA

(nombre (s) y firma (s))

Agradecimientos

Le agradezco a mis profesores y compañeros que de cierta forma me acompañaron,

A mi asesor el doctor Francisco Javier Rodríguez Gómez por toda su paciencia y sus consejos, al profesor Carlos Rodríguez Rivera que me proporciono todo lo necesario para la experimentación en el laboratorio.

A mis compañeros Francisco Magaña Zepeda, Francisco Maximino Camacho Hernández y Omar Sánchez Ballesteros, con los que curse las ultimas materias del semestre y siempre nos apoyamos entre nosotros en las asignaturas.

También a todos mis demás compañeros con los que conviví.

Dedicatorias

A mis padres les dedico este trabajo ya que sin ellos no sería lo que soy, y siempre me han apoyado. A mi hermano para que no se de por vencido ante las adversidades.

A mis primos con los cuales conviví, en especial a mi primo Oscar, gracias a él y a mi padre me interese en el área de las ciencias exactas y en especial a mi padre porque gracias a él conocí esta carrera.

A mi novia Karla que ha estado siempre a mi lado apoyándome en cualquier momento, gracias por estar conmigo y ayudarme a concluir los proyectos que me he planteado hasta ahora en mi vida a pesar de demorarme en cumplirlos.

A mis familiares que me apoyaron durante mi infancia y que llegaron a cuidarme.

Lo más importante de los sueños, es luchar por ellos hasta alcanzarlos, no importa cuanto esfuerzo y sudor nos cuesten o que tan lejanos estén de nuestro alcance, pueden llegar a parecernos imposibles, pero si nos rendimos y los dejamos en el olvido, seria como dejar de vivir.

Índice.

Capítulo I

Aceros inoxidables.

| | | |
|-----------|---|----|
| 1.1 | Introducción..... | 6 |
| 1.2 | Historia | 8 |
| 1.3 | Características generales de los aceros inoxidables..... | 9 |
| 1.3.1 | Propiedades de los aceros inoxidables..... | 9 |
| 1.3.2 | Elementos aleantes. | 10 |
| 1.3.3 | Tipos de aceros inoxidables. | 12 |
| 1.3.3.1 | Clasificación del acero inoxidable por su microestructura | 12 |
| 1.3.3.2 | Clasificación del acero inoxidable por AISI..... | 13 |
| 1.3.4 | Usos del acero inoxidable | 14 |
| 1.3.5 | Pasivación de los aceros inoxidables..... | 15 |
| 1.3.5.1 | Pasivación..... | 15 |
| 1.3.5.1.1 | Significado electroquímico de la pasivación..... | 17 |
| 1.3.5.1.2 | Condiciones para la pasivación..... | 19 |
| 1.3.5.2 | Formas de pasivación de los aceros inoxidables..... | 22 |
| 1.4 | Aceros inoxidables austeníticos (serie 300) | 24 |

Capítulo II

Corrosión en el acero inoxidable.

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1 | La corrosión en el acero inoxidable..... | 31 |
| 2.1.1 | Corrosión por picaduras..... | 33 |
| 2.1.2 | Mecanismos de la corrosión por picaduras..... | 33 |
| 2.1.3 | Medios que ocasionan la corrosión por picaduras y prevenciones..... | 38 |

Capítulo III

Técnicas electroquímicas.

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Polarización..... | 43 |
| 3.2 | Curvas de polarización..... | 45 |
| 3.2.1 | Curva anódica..... | 47 |
| 3.2.2 | Características en el estudio de la corrosión..... | 49 |
| 3.3 | Resistencia a la polarización (R_p) | 50 |
| 3.3.1 | Procedimiento experimental R_p | 52 |
| 3.3.2 | Ventajas y limitaciones..... | 53 |
| 4 | Desarrollo experimental..... | 55 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Resultados..... | 58 |
| 6 | Cálculos y análisis de resultados..... | 83 |
| 7 | Conclusiones..... | 90 |
| 8 | Bibliografía..... | 91 |

Capítulo I

Aceros inoxidables.

1.1 Introducción.

Un acero inoxidable es una aleación primordialmente de Fe – Cr, que se diferencia de las otras aleaciones base hierro gracias a su alta resistencia a la corrosión; este material puede tener otros elementos aleados que le ayudarán a mejorar su resistencia a la corrosión del medio en el que se encuentre el metal. Los elementos aleantes deben poseer una gran afinidad por el oxígeno, para que estos elementos al reaccionar con éste formen una capa de óxido que sea protectora y evite la corrosión del hierro, esta es la función principal del cromo en el acero inoxidable.

El hierro no es un elemento inerte a la mayoría de las condiciones atmosféricas o acuosas. Éste tenderá a volver a su estado basal, tal cual se encuentra en la naturaleza, donde su forma estable es el óxido, por lo cual tenderá a corroerse en cualquier medio y en la mayoría de las condiciones. La función de los elementos aleantes en el acero inoxidable es evitar que el hierro sea oxidado por el medio en el que se encuentra; estos elementos se oxidan y forman una capa que evita que el agente oxidante penetre para oxidar más al metal. Debido a esta característica

de los elementos aleantes que se encuentran en el acero inoxidable, lo vuelven inerte a la gran mayoría de los medios en los que se encuentra [7,13].

La máxima protección de la aleación se obtiene cuando se tiene una alta concentración de cromo en el acero, la cual debe ser un rango arriba del 30% en peso aproximadamente [12]. El acero inoxidable tiene diferentes concentraciones de cromo pero para que un acero sea inoxidable debe tener por lo menos 10% en peso de cromo; también se puede complementar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables con otros elementos aleantes como el níquel, molibdeno y manganeso [7].

La resistencia a la corrosión del acero inoxidable no depende solamente de los elementos aleantes que tiene éste, también afecta el tratamiento térmico, las condiciones de la superficie y el proceso de fabricación [12]. La pasivación del acero inoxidable se lleva a cabo habitualmente por medio de un agente oxidante el cual es el ácido nítrico, éste es un agente agresivo que oxidara al material pero también es agresivo para el ambiente y la seguridad de las personas que se encuentran en el proceso de pasivación ya que se lleva a cabo a una temperatura de 50°C y se liberan gases a la atmósfera los cuales son peligrosos, por lo cual en este trabajo se buscara una alternativa diferente para pasivar al acero inoxidable y que ésta nueva alternativa sea menos peligrosa para el ambiente como para el personal que esta cerca del área de pasivación.

1.2 Historia.

Los primeros aceros inoxidable datan del siglo XIX, en esta época se sabía que el hierro aleado con ciertos metales, como el cobre y el níquel, tenía una mejor resistencia a la corrosión que con el hierro sin alear.

J. Stodart y M. Faraday publicaron en Inglaterra un reporte en el año de 1820, en el cual se hablaba sobre la resistencia a la corrosión de diversas aleaciones de hierro que ellos habían preparado, en este reporte se menciona por primera vez la aleación Fe – Cr. En 1821 en Francia al francés Berthier le llamó la atención el trabajo de Stodart y Faraday, y descubrió que el hierro aleado con una cantidad considerable de cromo presentaba una alta resistencia a los ácidos a comparación del hierro sin alear [6].

En 1865 ya se fabricaba un acero resistente a la corrosión, pero éste no tuvo una demanda alta, por lo cual fue fabricado en cantidades muy pequeñas, eran aceros que contenían 25 y 35% en peso de níquel que resistían muy bien la humedad del ambiente; la fabricación de este tipo de aceros fue muy escasa por lo cual no se llegó a estudiar ni conocer muy bien este tipo de aceros. En 1872 Woods y Clark fabricaron aceros con 5% en peso de cromo que presentaban una mayor resistencia a la corrosión que los aceros ordinarios. Después en 1892 Hadfield

estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo y dio a conocer que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión de los aceros [7].

En 1904 a 1910 Leon Guillet y Albert M. Portevin realizaron en Francia diversos estudios de aceros aleados con cromo y níquel [7]. Los aceros inoxidable de hoy en día se conocieron a partir de la primera guerra mundial en Inglaterra y Alemania, en Inglaterra por Harry Brearly, quien encontró que al agregarle cromo a los aceros de bajo carbono obtenía aceros resistentes a la corrosión [13]. Y en Alemania Strauss y Maurer patentaron en 1912 los aceros inoxidable al Cr – Ni de bajo contenido de carbono, los aceros inoxidable austeníticos Cr – Fe – Ni fueron explorados por ellos. En 1930 la familia de los aceros inoxidable ha crecido considerablemente. Hoy en día se cuenta con una gran variedad y grados de aceros inoxidable [6].

1.3 Características generales de los aceros inoxidable

1.3.1 Propiedades de los aceros inoxidable.

Como en todos los metales y aleaciones se requiere de ciertas propiedades para su funcionamiento y el acero inoxidable no es una excepción, las propiedades buscadas en los metales se obtienen gracias a ciertos elementos aleantes y estos

le dan ciertas características al metal para su funcionamiento o su producción, como pueden ser su resistencia a la corrosión, dureza, maquinabilidad, etc.

Las propiedades otorgadas por cada elemento aleante dependerán conforme a la cantidad que se le alea al metal base, y se obtendrán diferentes resultados, aunque algunos elementos no son muy adecuados porque disminuyen las propiedades deseadas para el metal, se utilizan solo para facilitar su producción, tales como el caso de elementos que favorecen la maquinabilidad del metal.

1.3.2 Elementos aleantes.

Los elementos aleantes se utilizan en los metales para proveerlos de ciertas propiedades que no tiene un metal puro. Estos elementos se escogen de acuerdo al efecto que tendrán dentro del metal y la proporción que se usará depende de las funciones que éste realizará. En el acero inoxidable las principales características que se desean de sus elementos aleantes es que le de una buena resistencia a la corrosión, los elementos aleantes más comunes del acero inoxidable son:

- Cromo:

Este elemento es la base para el acero inoxidable, ya que es esencial para

la formación de la capa pasiva gracias a su gran afinidad por el oxígeno, otros elementos pueden influenciar en la eficiencia de la capa que forma el cromo, pero ninguno puede hacerlo sin el cromo. Conforme la concentración de cromo aumenta en el acero inoxidable la protección es mayor; con una concentración de 25 a 30% en peso de cromo la capa pasiva que se forma es eficaz para la protección del acero.

- **Níquel:**

El níquel es utilizado debido a que es un estabilizador de la forma austenítica del acero, este elemento es utilizado debido a que favorece la repasivación del metal en especial en medios alcalinos. La resistencia se incrementa conforme la concentración de níquel es incrementada.

- **Manganeso:**

Es un estabilizador de la fase austenítica, respecto a la resistencia a la corrosión no es un buen aleante ya que en la presencia de azufre éste formara sulfuros, la morfología y composición de estos sulfuros no tienen un efecto substancial en la resistencia a la corrosión.

- **Molibdeno:**

El molibdeno es un elemento que combinado con el cromo es muy efectivo en la estabilización de la capa pasiva en presencia de cloruros. El molibdeno es un buen elemento aleante ya que es bueno para la resistencia a la corrosión por picaduras y crevice.

- **Azufre y fósforo:**

El azufre y fósforo no son elementos que mejoren la resistencia a la corrosión en el acero, en sí incrementan la corrosión de éste en ácidos. El fósforo fragiliza al acero, y el azufre le da una mejor maquinabilidad [12,15].

1.3.3 Tipos de aceros inoxidables.

Debido a que se requieren diferentes características en los metales para un óptimo funcionamiento de éstos durante su operación, se tiene diferentes propiedades en éstos, estas propiedades varían dependiendo al medio de trabajo en el que serán expuestos. Debido a esto han surgido diferentes tipos y grados de aceros, ligeramente modificados, algunas veces para facilitar su producción. Esto ha ocasionado que aparezcan diversas aleaciones con diversas especificaciones y propiedades.

1.3.3.1 Clasificación del acero inoxidable por su microestructura.

El acero inoxidable se divide en tres tipos principales, se clasifican de acuerdo a su estructura metalúrgica, estos tipos son:

- Martensítico:

Este tipo de acero inoxidable se caracteriza primordialmente por que es magnético.

- Ferrítico:

- Austenítico:

Este tipo de acero inoxidable se caracteriza primordialmente por que no es magnético.

- Dúplex:

Este acero es una mezcla del acero inoxidable ferrítico y austenítico [12].

1.3.3.2 Clasificación del acero inoxidable por AISI.

Serie 300:

La serie 300 está conformada por los aceros inoxidables austeníticos, esta clase de aceros presenta una alta resistencia a la corrosión.

Serie 400:

La serie 400 está conformada por el acero inoxidable martensítico y ferrítico. Los aceros inoxidables martensíticos de esta serie son: 403, 410, 414, 416, 416Se, 420, 420F, 431, 440A, 440B y 440C. Estos tienen la mínima resistencia a la corrosión requerida para los aceros inoxidables; Los aceros inoxidables ferríticos de esta serie son: 405, 409, 429, 430, 430F, 430SeF, 434, 436, 442, y 446. Este tipo de

acero es casi igual en su resistencia a la corrosión como los austeníticos en algunos medios, pero al igual que los martensíticos de esta serie tienen la mínima resistencia a la corrosión que requieren los aceros inoxidable [6].

1.3.4 Usos del acero inoxidable.

Hoy en día en la industria se requiere de un estudio del ciclo de vida de los instrumentos y maquinaria, mientras se tenga una alta inversión de capital, se requerirá de un análisis donde se identifiquen y optimicen todos los costos relevantes dentro del ciclo de vida de un activo. La selección de un material depende del uso que se le dará dentro de la industria, un buen estudio del ciclo de vida de un material demostrará que dependiendo de las condiciones de operación un material de bajo costo puede ser más costoso a largo plazo que un material de alto costo. Estos estudios del ciclo de vida de un material analizan los costos a largo plazo, ya que no necesariamente por tener un bajo costo una herramienta, quiera decir que se tendrá un ahorro.

El acero inoxidable es un material que es muy resistente a algunos tipos de corrosión, y tiene diferentes características dependiendo del tipo de acero inoxidable que se emplee. Debido a su gran resistencia a la corrosión y otras propiedades el acero inoxidable es utilizado principalmente en:

- Arquitectura.
- Sistema de transporte.
- Mobiliario.
- Generación de energía.
- Equipo de lavandería.
- Procesamiento de alimentos y equipos de cocina.
- Agricultura.
- Textiles.
- Hospitales y equipos quirúrgicos.
- Plantas químicas y petroquímicas.
- Aplicaciones aeroespaciales.
- Monedas.
- Energía nuclear.
- Industria farmacéutica.
- Industria automovilística [17].

1.3.5 Pasivación de los aceros inoxidables.

1.3.5.1 Pasivación.

La pasivación es un proceso en el cual se busca que un metal se vuelva inerte al medio que lo rodea, es decir que no se corroa fácilmente con éste. Con esta pasivación el metal perderá su reactividad química y se protegerá por medio de una capa de óxido o capa pasiva, la cual es una capa muy delgada de óxido invisible, que protege al metal del medio actuando como una barrera que impide que el medio corrosivo penetre hacia éste; esta pequeña capa de óxido es el resultado de la pasivación. La mayoría de las aleaciones comerciales resistentes a la corrosión dependen de una capa pasiva para protegerse del medio corrosivo [11].

La pasivación es un tratamiento para mejorar la resistencia del metal, la cual se lleva a cabo por medio de un tratamiento que se puede dar con una polarización anódica o con diversos ácidos minerales oxidantes, los cuales realizan la pasivación de la siguiente manera.

Primero el ácido remueve partículas microscópicas de hierro que quedan en la superficie, las cuales quedan por las herramientas utilizadas en el trabajado mecánico que se le da a la pieza; estas partículas son contaminantes a partir de

las cuales se puede iniciar la corrosión del material. Después el ácido disuelve la mayoría del hierro a un nivel atómico en la superficie del metal para dejar solo el cromo y níquel en la superficie, y por último el ácido oxida al cromo y al níquel en una capa muy delgada pero muy tenaz y altamente inerte la cual es la capa pasiva. Esta está conformada por los óxidos del Cr^{3+} y Ni^{2+} [11].

Para que el metal tenga una buena resistencia a la corrosión se debe dar una buena pasivación, ya que si la pasivación es mala el metal será propenso a corroerse con facilidad y se tendrá una falla prematura en el material durante su funcionamiento, con las impurezas de la superficie se tiene zonas propensas al inicio de la corrosión, pero con la pasivación estas impurezas son retiradas. La pasivación es una buena protección superficial del material ante la corrosión, pero si es deficiente, es decir, incompleta o tiene alguna imperfección, no se logró que sea homogénea, se tendrán zonas propensas a la corrosión, por las cuales seguramente se iniciara y se propagara la corrosión del metal [2,3].

1.3.5.1.1 Significado electroquímico de la pasivación.

Cuando un metal se expone a un medio acuoso en el cual se encuentran iones disueltos de este mismo metal, en la superficie del metal ocurren los fenómenos de oxidación del metal a iones metálicos y la reducción de los iones metálicos en

metal. Esta reacción se lleva a cabo en el potencial de equilibrio (E_M^0) del metal a una rapidez que está determinada por el cambio de la densidad de corriente (j_M^0). Si se le aplica una corriente al electrodo metálico, su potencial (E) cambiará, y el electrodo será polarizado. La relación que hay entre el potencial (E) y la densidad de corriente (j) es conocida como la curva de polarización.

En la figura 1.1 se muestra una curva de polarización en la cual se puede apreciar que el metal puede ser pasivado, se pueden ver las diferentes zonas por las cuales pasa el metal al ser polarizado. La densidad de corriente en la zona anódica es proporcional a la velocidad de corrosión del metal, a bajos potenciales el metal se corroerá a cierta velocidad, pero si este potencial es incrementado la velocidad de corrosión del metal se incrementará rápidamente. Esta zona es conocida como la zona activa del metal, ya que se encuentra el metal activado. Si se continúa incrementando el potencial, la velocidad de corrosión se irá a valores muy bajos j_p , donde la densidad de corriente se volverá constante en un amplio rango del potencial, esta zona es conocida como la zona pasiva. La pasivación del metal requiere que el potencial de pasivación (E_p) esté en un rango amplio, para que se pueda llevar a cabo el proceso. Si el potencial se incrementa hasta rebasar el potencial de transpasivación (E_{tr}), la velocidad de corrosión se incrementará nuevamente, la capa pasiva que se había formado será disuelta, y el metal vuelve a ser corroído por el medio.

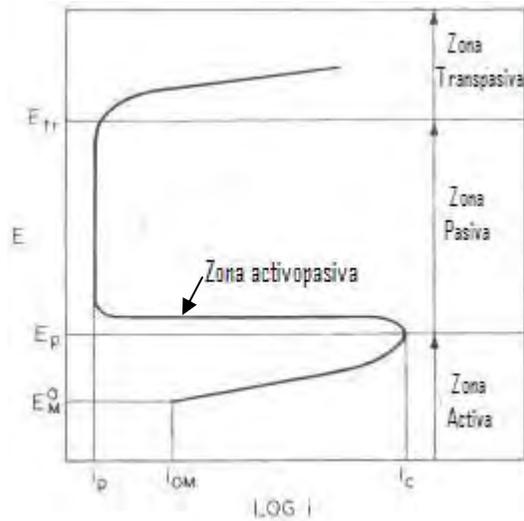


Figura 1.1: Curva de polarización anódica.

Los valores críticos que se presentan dentro de la curva de polarización son: E_p , j_c , j_p y E_{tr} , y se ven afectados por la temperatura y el pH de la solución como se puede apreciar en la figura 1.2; en esta figura se puede notar que al incrementar la temperaturas y disminuir el pH la j_c incrementara, pero el potencial E_p y j_p se ven muy poco afectadas por este cambio.

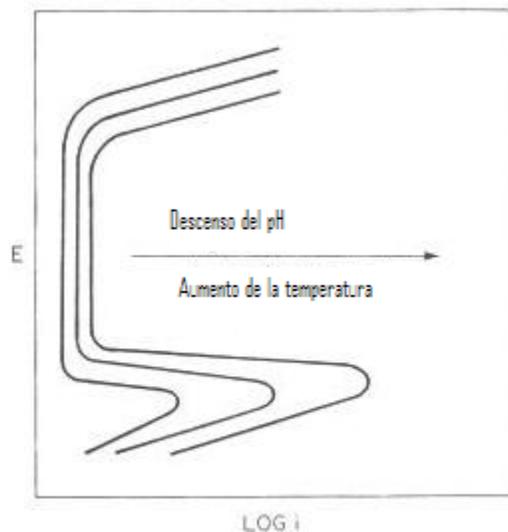


Figura 1.2: Efecto del pH y la temperatura en una curva de polarización anódica.

1.3.5.1.2 Condiciones para la pasivación.

En la superficie metálica al corroerse ocurren dos procesos de electrodo, los cuales son: la corrosión del metal que representa la parte anódica del proceso y es balanceada por una parte catódica. La pasivación de un metal se lleva a cabo por la oxidación de este mismo [20].

Además de las impurezas o partículas metálicas antes mencionadas que son capaces de provocar la corrosión de los aceros, existen otras impurezas como son: los aceites, grasas, lubricantes y cualquier residuo orgánico y metálico no deseados dejados por el medio de su fabricación y del trabajo mecánico, por lo cual se debe realizar una limpieza antes de pasivar una pieza. Para tener una buena pasivación se deben seguir dos pasos:

1. La limpieza de la pieza.
2. El tratamiento de pasivación (baño pasivante).

La limpieza de la pieza.

Hay que eliminar las impurezas de la superficie del material provenientes del maquinado, posteriormente retirar los aceites y grasas empleando desengrasantes o limpiadores comerciales. Finalmente se procede a pasivar la pieza en unos baños adecuados para este fin.

En algunas ocasiones se tiene la idea errónea de que con la pasivación en el ácido es más que suficiente, ya que éste limpia las impurezas y pasiva la pieza simultáneamente, lo cual es falso ya que el aceite que se encuentre en la superficie del metal reaccionará con el ácido formando burbujas de gas, las cuales se quedarán en la superficie del metal e interferirán con la pasivación. De esta manera, están quedando sobre la superficie zonas susceptibles a ser corroídas, debido a que no fueron pasivadas.

Baño pasivante

Después de la limpieza la pieza está lista para ser pasivada dentro de un baño ácido. Para la pasivación habitualmente se utilizan tres diferentes soluciones ácidas, las cuales son: ácido nítrico, ácido nítrico con dicromato de sodio y ácido

cítrico. El uso de estos ácidos depende del grado del acero inoxidable para tener una mejor resistencia.

En los baños pasivantes se acomodan las piezas de tal manera que el baño toque todo el metal y pueda circular el fluido alrededor de toda la pieza; en éstos baños se requiere cierta temperatura, que debe ser controlada, ya que si no fuese así se produciría un ataque localizado y no se tendría una buena resistencia a la corrosión. Estos baños pasivantes varían su composición de acuerdo al acero inoxidable que se piense pasivar, por ejemplo los aceros más resistentes con grados de cromo y níquel pueden ser tratados con una concentración de 20% en volumen de ácido nítrico, pero aceros inoxidables menos resistentes pueden ser pasivados con la adición de dicromato de sodio al baño de ácido nítrico; el dicromato de sodio vuelve más oxidante a la solución y aumenta la capacidad de formar una capa pasiva en la superficie metálica. Otra opción podría ser aumentar la concentración del ácido.

Después de haber sido pasivada la pieza, se debe limpiar con agua potable caliente para remover los residuos que queden de ácido nítrico, ya que si se permitiera que la pieza quedara con estos residuos, la superficie metálica sería atacada por estos residuos, y la pasivación sería ineficiente [3].

1.3.5.2 Formas de pasivación de los aceros inoxidables.

El tipo de acero inoxidable que se utiliza tiene diferentes tratamientos para ser pasivado, estos tratamientos son seleccionados para obtener una mejor resistencia a la corrosión del acero inoxidable, estos baños pasivantes varían su temperatura, tiempo de estancia, concentración y la solución puede ser diferente para tener un mejor resultado. Los baños pasivantes adecuados darán un buen resultado y buen desempeño de la pieza en su utilización. Si se escoge un baño pasivante erróneo para la pieza se obtendrán resultados no satisfactorios y la pieza puede sufrir picaduras extremas. En los aceros inoxidables se emplean diferentes condiciones para la pasivación dependiendo del caso. Los aceros inoxidables que comúnmente utilizan ácido nítrico para su pasivación son:

- Aceros inoxidables de grado cromo – níquel (serie 300).
- Aceros inoxidables con 17% Cr o más (excepto serie 400).
20% en volumen ácido nítrico a 120 – 140°F (49 – 60°C) por 30 minutos.
- Aceros inoxidables con 12 – 14% Cr.
- Aceros inoxidables al alto carbono altos niveles de cromo (serie 400).
- Aceros inoxidables endurecidos por precipitación.
20% en volumen de ácido nítrico + 3oz/galón (22g/L) de dicromato de sodio a 120 – 140°F (49 – 60°C) por 30 minutos o 50% en volumen de ácido nítrico a 120 – 140°F (49 – 60°C) por 30 minutos.

En la tabla 1.1 se muestran algunas de las familias de los aceros inoxidable y las condiciones en el proceso de pasivación de estos mismos. El tratamiento más común es en el que se utiliza el ácido nítrico como:

- Concentración de ácido nítrico: 20 – 40% en volumen.
- Temperatura: 55 – 70°C para los aceros austeníticos y los aceros que contengan 17% Cr o más.
- Tiempo: 30 – 60 minutos para todas las concentraciones, el tiempo se puede reducir para la facilitación de operaciones continuas.
- El material debe ser inmerso completamente.

| Familia de acero inoxidable | Ejemplos de aceros inoxidables | Pasivado en 10% p ácido cítrico por 30 minutos | | | Pasivado por 30 minutos en ácido nítrico a 120-140°F (49-60°C) | |
|-----------------------------|---|--|--------|---------------|---|---------------|
| | | °F | pH (a) | Proceso 1 (b) | % volumen ácido (c) | Proceso 2 (b) |
| Austenítico | Clase 304/304L, 316/316L 305 endurecido por nitrógeno. | 150 | | 1 | 20% | 1 |
| Martensítico-PH | 630 (17%Cr-4%Ni), 450, 455 y 465 15%Cr-5%Ni | 150 | | 1 | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 1 |
| Ferrítico | Clase 430 | 150 | | 1 | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 1 |
| Ferrítico | Clase 409Cb | 180-200 | | 2 | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 1 |
| Martensítico | Clase 410 y 420 | 120-130 | | 2 | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 1 |
| Austenítico FM | Clase 303 | 150 | | 2 | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 2 |
| Ferrítico FM | Clase 430F, 430FR | NA | NA | NA | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 2 |
| Ferrítico FM | Clase 409Cb-FM | 110 | 5 | 2 | 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 2 |
| Martensítico FM | Clase 416 | 110 | 5 | 2 | preferentemente contra ácido cítrico 20% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 2 |

Donde (a) pH ajustado con NaOH, (b) proceso 1 limpiado y desengrasado con agua, pasivado según la tabla, enjuagado con agua y secado, proceso 2 limpiado y desengrasado con 5% en peso de NaOH a 160-180°F (70-80°C) por 30 min., enjuagado con agua, pasivado según la tabla, enjuagado con agua, neutralizado con NaOH como al inicio, enjuagado con agua y secado, (c) adición de 3oz/gal (22.5g/L) de Na₂Cr₂O₇ en 20% v. HNO₃.

Tabla 1.1: Diferentes tratamientos para la pasivación de los aceros inoxidables.

1.4 Aceros inoxidables austeníticos (serie 300).

Los aceros inoxidables austeníticos (serie 300) son aquellos aceros inoxidables que tienen una composición mínima de 8% Ni y 17% Cr. Estos aceros inoxidables

pueden estar aleados con otros elementos que mejoren su resistencia a la corrosión como lo son: el cobre, nitrógeno, molibdeno, titanio y aluminio [11].

Este tipo de acero inoxidable es llamado austenítico debido a que la fase que presenta a temperatura ambiente es la austenita, la cual es estable en el acero de 910 – 1400°C. Pero gracias al níquel que es un estabilizador de la fase austenítica se presenta esta misma a temperatura ambiente; también se pueden colocar otros elementos aleantes que sean estabilizadores de la fase austenítica, para obtener fácilmente el metal para conseguir este efecto. Esta fase es cúbica centrada en las caras, no magnética [17,20].

Este acero presenta una resistencia a la corrosión mayor que los aceros inoxidables martensíticos, ferríticos o los endurecidos por precipitación. A la vez existe una gran variedad con respecto a la resistencia a la corrosión en la clase de los aceros inoxidables austeníticos. Éstos pueden ser divididos en 4 clases (A, B, C y D):

Clase A:

En la clase A se encuentran los aceros inoxidables: 301, 302, 303, 303Se, 304, 304L, 304N, 321, 347 y 348. En esta clase no hay una gran diferencia en la resistencia a la corrosión de cada uno de los tipos de aceros. Aquellos aceros que

tienen un contenido de aleación mayor son muy poco mejores que los que tienen una menor concentración.

Clase B:

Solo en esta clase se encuentran el 305 y 384. Estas dos aleaciones tienen un alto contenido de níquel (12 y 15%, respectivamente).

Clase C:

En esta clase se encuentran las aleaciones: 302B, 308, 309, 309S, 310, 310S y 314.

Clase D:

La clase D está conformada por: 304L, 316, 316L, 316F, 316N, 317 y 317L [6].

La serie 300 de aceros inoxidable viene de la clase de acero inoxidable 18/8 (18% Cr – 8% Ni), el cual fue uno de los aceros más populares por su resistencia a la corrosión durante unos 70 años. A este acero clásico se le hicieron algunas modificaciones de su composición para obtener la actual serie 300 de aceros inoxidables. Las más importantes modificaciones a su composición que mejoran su resistencia a la corrosión son:

- a) La adición del molibdeno o molibdeno más nitrógeno para mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras o crevice.

- b) Bajando la concentración de carbono o estabilizándolo con titanio o niobio más tantalio para reducir la corrosión intergranular.
- c) Adición de níquel y cromo para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.
- d) La adición de níquel para mejorar la resistencia a la corrosión por fatiga.

En la figura 1.3 se muestran algunas de las aleaciones que conforman a los aceros inoxidable austeníticos y cómo se forman algunos otros aceros inoxidable con la adición de elementos aleantes. En la tabla 1.2 se muestran las composiciones de los aceros inoxidable austeníticos.

El acero inoxidable austenítico es considerado el acero inoxidable más resistente a atmósferas industriales y medios ácidos [12,13].

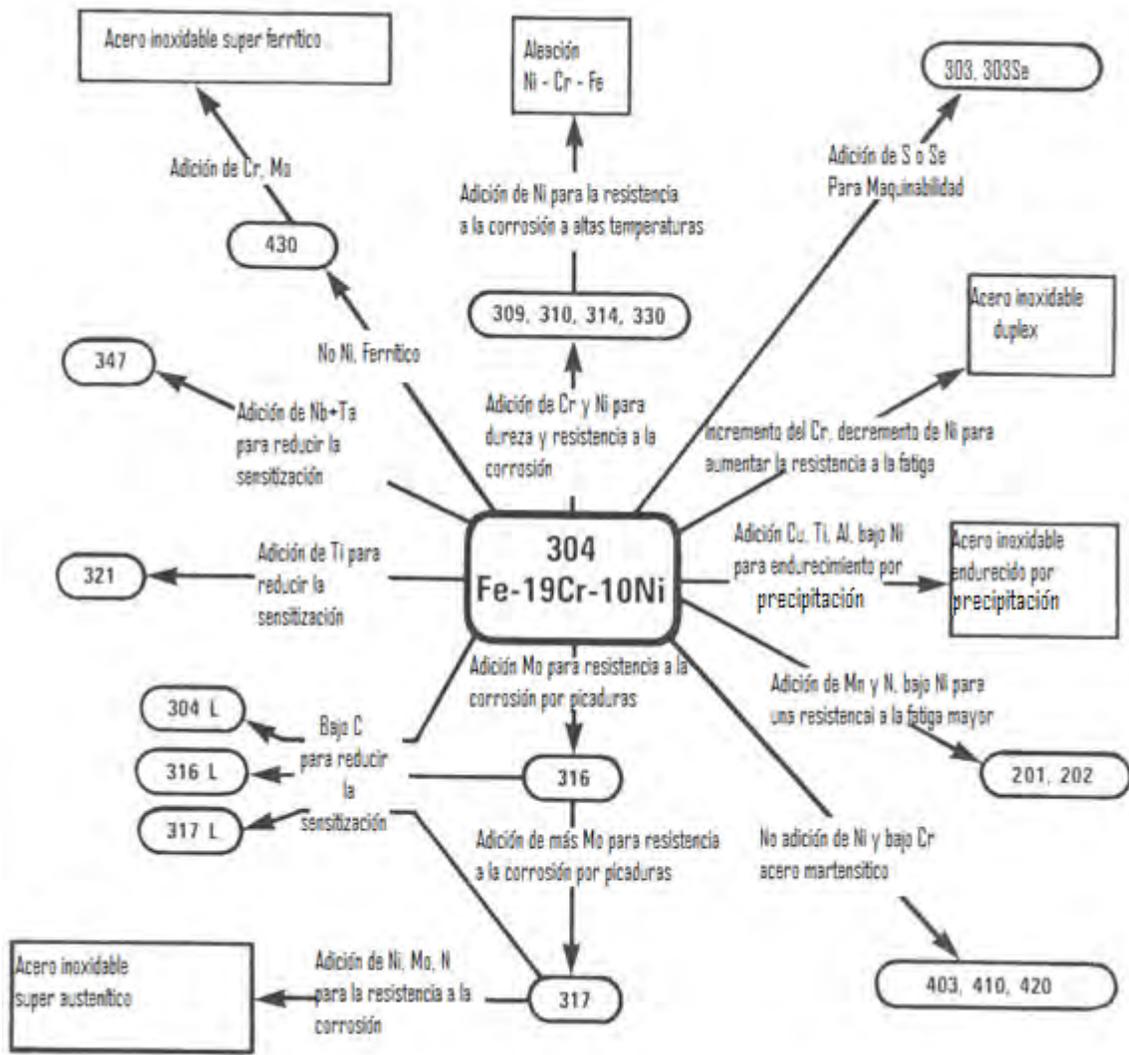


Figura 1.3: Diferentes aleaciones de los aceros inoxidables. [16]

| Numero UNS | Nombre | Composición (%) | | | | | | | |
|---------------|--------|-----------------|-----------|------|-----|----------|-------|-------|----------------------------------|
| | | Cr | Ni | C | Mn | Si | P | S | |
| S30100 | 301 | 16-18 | 6-8 | 0.15 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30200 | 302 | 17-19 | 8-10 | 0.15 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30215 | 302B | 17-19 | 8-10 | 0.15 | 2.0 | 2-3 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30300 | 303 | 17-19 | 8-10 | 0.15 | 2.0 | 1.0 | 0.20 | 0.15 | Mo 0.60 |
| S30323 | 303Se | 17-19 | 8-10 | 0.15 | 2.0 | 1.0 | 0.20 | 0.060 | Se 0.15 |
| S30400 | 304 | 18-20 | 8-10 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30403 | 304L | 18-20 | 8-12 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30430 | 302Cu | 17-19 | 8-10 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Cu 3-4 |
| S30451 | 304N | 18-20 | 8-10.5 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | N 0.1-0.16 |
| S30453 | 304LN | 18-20 | 8-12 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | N 0.1-0.16 |
| S30500 | 305 | 17-19 | 10.5-13 | 0.12 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30800 | 308 | 19-21 | 10-12 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30900 | 309 | 22-24 | 12-15 | 0.20 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S30908 | 309S | 22-24 | 12-15 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S31000 | 310 | 24-26 | 19-22 | 0.25 | 2.0 | 1.5 | 0.045 | 0.030 | — |
| S31008 | 310S | 24-26 | 19-22 | 0.08 | 2.0 | 1.5 | 0.045 | 0.030 | — |
| S31400 | 314 | 23-26 | 19-22 | 0.25 | 2.0 | 1.5-3.0 | 0.045 | 0.030 | — |
| S31600 | 316 | 16-18 | 10-14 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Mo 2-3 |
| S31620 | 316F | 16-18 | 10-14 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.20 | 0.10 | Mo 1.75-2.5 |
| S31603 | 316L | 16-18 | 10-14 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Mo 2-3 |
| S31651 | 316N | 16-18 | 10-14 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Mo 2-3, N 0.1-0.16 |
| S31653 | 316LN | 16-18 | 10-14 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Mo 2-3, N 0.1-0.16 |
| S31700 | 317 | 18-20 | 11-15 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Mo 3-4 |
| S31703 | 317L | 18-20 | 11-15 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Mo 3-4 |
| S31726 | 317LMN | 18-20 | 13.5-17.5 | 0.03 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.030 | Mo 4-5, Cu 0.75 N 0.1-0.2 |
| S32100 | 321 | 17-19 | 9-12 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Ti 5 × C |
| N08330 | 330 | 17-20 | 34-37 | 0.08 | 2.0 | 0.75-1.5 | 0.040 | 0.030 | — |
| S34700 | 347 | 17-19 | 9-13 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Nb + Ta 10 × C |
| S34800 | 348 | 17-19 | 9-13 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | Nb + Ta 10 × C Ta 0.1, Co 0.2 |
| S38400 | 384 | 15-17 | 17-19 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.030 | — |

Tabla 1.2: Composiciones de los aceros austeníticos (serie 300).

Capítulo II

Corrosión en el acero inoxidable.

2.1 La corrosión en el acero inoxidable.

La corrosión es una reacción indeseable de los metales, que se da entre el metal y el medio que los rodea, este medio puede ser gaseoso o líquido. El mecanismo de corrosión involucra una reacción redox la cual está constituida por una reacción de oxidación y una de reducción. En este proceso existe un incremento de la valencia del metal que se corroe, esta es la reacción de oxidación; también se tiene una disminución de la valencia de los constituyentes del medio corrosivo (electrolito) esta es la reacción de reducción, estas reacciones están sujetas a las leyes de la química, mientras que la reacción de oxidación involucra la liberación de electrones en la superficie del metal que se corroe y la reacción de reducción involucra el consumo de electrones, por lo cual debe haber un movimiento de electrones en los procesos corrosivos, por lo cual los fenómenos corrosivos están sujetos a las leyes eléctricas. Por lo antes dicho, todos los procesos corrosivos pueden ser considerados electroquímicos en su naturaleza [17].

El acero inoxidable presenta diferentes tipos de corrosión de acuerdo al medio y las condiciones en que se encuentra éste mismo. Los tipos de corrosión que se presentan no dependen solo del medio, sino también de la micro estructura del

acero; del tratamiento térmico y de los procesos de manufactura. Los diferentes tipos de corrosión que puede sufrir un acero inoxidable son:

- Por picaduras.
- Intergranular.
- Por fatiga.
- Por crevice.
- Galvánica.
- Por erosión.

La propiedad de poder ser pasivado el acero inoxidable es lo que lo vuelve resistente a la corrosión en diversos medios. Pero paradójicamente también es su debilidad. En la gran mayoría de los casos la pasivación le da al acero una gran resistencia a la corrosión generalizada y galvánica. Pero en otros casos en condiciones especiales, la capa pasiva que se forma en el acero inoxidable se romperá localmente formando un área catódica muy grande (capa pasiva) y entonces se acelerará la corrosión de un área muy pequeña anódica (picaduras pequeñas, metal activado) [18].

2.1.1 Corrosión por picaduras.

La corrosión por picaduras es la corrosión más común de los aceros inoxidable, debido a que estos tienen una capa pasiva que se romperá bajo ciertas circunstancias y comenzará una corrosión localizada. Para aumentar la resistencia del acero a este tipo de corrosión, se adiciona a la aleación molibdeno por arriba del 2% en peso y para medios altamente agresivos que ocasionan picaduras se requiere un alto contenido de níquel y molibdeno.

Para que la corrosión por picaduras se lleve a cabo se requiere indispensablemente que se tenga una capa de óxido, una solución capaz de disolver esta capa y un agente oxidante que mantenga la superficie metálica pasivada [18].

2.1.2 Mecanismos de la corrosión por picaduras.

La corrosión por picaduras es un tipo de corrosión localizada y es un ataque extremo hacia la pieza metálica, ya que da como resultado agujeros en el metal. Este tipo de corrosión es muy peligrosa ya que con este ataque puede ser perforado rápidamente el metal. Este tipo de corrosión es destructiva para algunos equipos cuando llega a perforar al material, pero puede ser tolerada cuando es

ligero el daño que causa debido a motivos económicos. Sin embargo esta última situación ocurre rara vez.

La corrosión por picaduras representa una limitante importante en el uso seguro de algunas aleaciones. Esto se debe a que este tipo de corrosión es muy seria ya que perfora al metal volviéndolo inservible rápidamente. La manera espontánea de surgir y la impredecible propagación de las picaduras complica su consideración en el diseño ingenieril para tomarla en cuenta [15,19-20].

Como se había comentado anteriormente los metales que sufren la corrosión por picaduras son aquellos que tienen una capa pasiva. Esta corrosión ocurre en metales con una capa pasiva (capa de óxido), ejemplo de los cuales puede ser aluminio, níquel y cromo. El acero inoxidable es característico del mecanismo de varios de estos metales.

Este tipo de corrosión es ocasionada por ciertos halógenos siendo uno de los más comunes los cloruros. Estos halógenos penetran la capa pasiva y la destruyen en puntos débiles, esta destrucción produce unos ánodos muy pequeños de metal activo rodeados por un área catódica muy grande que es el metal pasivado. Este rompimiento de la capa pasiva favorece que las picaduras nucleen en la superficie metálica y se forme una celda electrolítica. La resistencia

a la corrosión del metal pasivo que está rodeando al ánodo y la activación que es causada por los productos de corrosión que se encuentran en la picadura ocasionan que esta corrosión perfora al metal; dentro de los ánodos se encuentran los cloruros, los cuales evitan la repasivación del metal, pero también se requiere que el electrolito contenga una suficiente cantidad de agente oxidante para mantener la capa pasiva de la superficie catódica [19].

Una vez que la picadura ha iniciado, ésta continuará creciendo por sustento propio o por un proceso auto catalítico, el incremento de la corrosión en la superficie del metal dentro de la picadura permite al electrolito tener una alta concentración de iones metálicos. Estos iones positivos (cationes) son extraídos de la picadura por los iones negativos (aniones) los cuales migran hacia la picadura por medio de una corriente galvánica. Si el electrolito contiene cloruros, estos migrarán por su propia cuenta hacia la picadura gracias a su alta movilidad. En el caso de los cloruros, el electrolito dentro de la picadura consistirá en una solución concentrada de cloruros metálicos la cual es hidrolizada en un hidróxido insoluble y ácido clorhídrico libre. Este proceso se muestra en la figura 2.1. Debido a la alta movilidad de los cloruros dentro de la picadura, se puede decir que este fenómeno es un proceso auto catalítico.

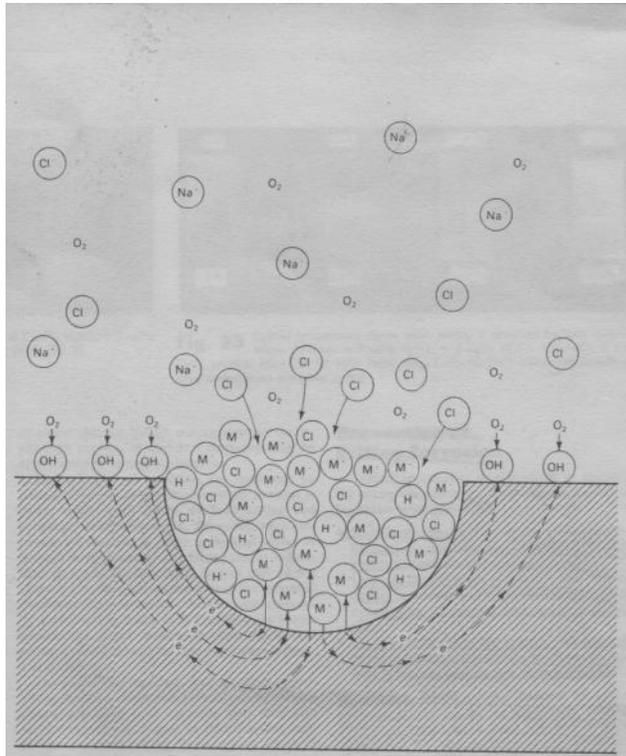


Figura 2.1: Proceso de la corrosión por picaduras.

La propagación de la picadura tiene que ver con la disolución del metal y el mantenimiento de una acidez alta dentro de la picadura como se mencionó anteriormente. La reacción anódica que se lleva dentro de la picadura es $M \rightarrow M^{n+} + ne$, balanceada por la reacción catódica $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ que se lleva a cabo sobre la superficie adyacente. El incremento de la concentración de M^{n+} dentro de la picadura da como resultado la migración de cloruros para mantener la neutralidad de cargas. El cloruro metálico que se forma (MCl_n), es hidrolizado por el agua a hidróxido y libera ácido $MCl_n + H_2O \rightarrow MOH_n + HCl$, cuya generación baja considerablemente el pH dentro de la picadura generando un pH aproximadamente de 1 a 1.5 , mientras que en el seno del fluido el pH

permanece neutro. Para que la picadura esté activa se requiere una solución concentrada de cloruros dentro de ésta.

Las picaduras habitualmente crecen hacia abajo debido a la fuerza de gravedad, por lo tanto las picaduras son más propensas a ocurrir en una zona horizontal que en una vertical, ya que en la vertical no se permite que se estanque el fluido. Existen diversas teorías que explican el mecanismo con el que se lleva a cabo las picaduras. Está la teoría cinética, la cual explica el rompimiento de la capa pasiva en términos de la competencia de absorción entre los iones de cloro y oxígeno; también está la teoría termodinámica, la cual considera el potencial de la picadura como el potencial en el cual los cloruros están en equilibrio con la capa de óxido (la capa pasiva).

Como se mencionó anteriormente las picaduras son muy propensas a ocurrir en medios que contengan cloruros, combinado con un despolarizador como el oxígeno o sales oxidantes que mantengan la pasividad de la superficie fuera de la picadura, para lograr formar picaduras por medio de una celda activa – pasiva. Algunos de los factores que afectan para que se presente la corrosión por picaduras tienen que ver con la superficie del metal, algunas impurezas que ésta pueda presentar, o con algún tratamiento térmico o trabajado mecánico.

Si el ataque es confinado a un área relativamente pequeña del metal actuando como un ánodo, las picaduras resultantes son descritas como profundas, y si el área atacada es relativamente larga pero no muy profunda, las picaduras son conocidas como superficiales [20].

2.1.3 Medios que ocasionan la corrosión por picaduras y prevenciones.

Para que se presente la corrosión por picaduras es necesario un metal con una capa pasiva que pueda ser disuelta como se mencionó anteriormente, pero esta capa pasiva no puede ser disuelta por cualquier solución, las soluciones capaces de disolver esta capa pasiva son comúnmente los cloruros pero también los bromuros, fluoruros y yoduros pueden disolver esta capa pasiva, aunque los últimos ocasionan un menor daño que los cloruros.

Para prevenir o minimizar los daños que ocasiona la corrosión por picaduras se pueden realizar o tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Reducir la agresividad del medio (por ejemplo: reducir la concentración de los cloruros; la temperatura, la acidez, y los agentes oxidantes).
- Mejorar los materiales (por ejemplo: la adición de Molibdeno/Tungsteno)

- Modificar el diseño del sistema (por ejemplo: evitar hendiduras, circular la solución para evitar que se estanque y asegurar un apropiado desagüe.

Para evitar este tipo de corrosión que es muy perjudicial para los aceros inoxidable se puede realizar algunas modificaciones al medio donde se encontrará la aleación como:

Medio:

1. Evitar concentraciones de iones de halógenos.
2. Asegurar uniformidad del oxígeno o soluciones oxidantes. Agitar la solución.
Evitar que se estanque el líquido.
3. Incrementar el pH. Apreciablemente en soluciones alcalinas los cloruros forman menos picaduras o ninguna a comparación de un medio neutro.
4. Trabajar a bajas temperaturas.
5. Agregar pasivantes al medio corrosivo.

La aleación:

1. Homogenizar la aleación.
2. Pasivar la aleación en 10 a 20%v HNO₃ a 55 a 60°C por 15 a 30 minutos.
3. Limpiar y pulir la superficie periódicamente.

Variables que afectan a la corrosión por picaduras.

La aleación.

En el acero inoxidable austenítico lo que lo vuelve resistente a la corrosión por picaduras son sus elementos aleantes ya anteriormente mencionados y se puede implementar su resistencia con molibdeno y nitrógeno.

Se ha encontrado que la micro estructura del acero inoxidable ayuda a la formación de la corrosión por picaduras, ya que se ha encontrado que las inclusiones provén una zona favorable para el inicio de las picaduras, especialmente los sulfuros y la ferrita δ . También cuando no se presenta homogéneamente distribuido el cromo en la aleación se presentan las picaduras en zonas donde el cromo se encuentra escasamente alrededor de carburos precipitados.

Sulfuros de manganeso.

El sulfuro de manganeso es un iniciador de este tipo de corrosión de acuerdo a cálculos termodinámicos. En el diagrama de predominancia para un sistema $MnS - H_2O - Cl^-$ que se muestra en la figura 2.2, se observa el comportamiento

que tiene el MnS con respecto al pH; se puede observar que con un pH menor de 4.8 aproximadamente el MnS es disuelto en H_2S y Mn^{2+} . Una conclusión importante que se puede observar gracias al diagrama es que las inclusiones de MnS en un acero inoxidable son zonas anódicas activas en la presencia de una solución de cloruros ya que se crea dentro de la picadura un pH bajo como se mencionó antes y como se mostró en el diagrama de predominancia el MnS en un medio ácido se disuelve, y esto ayuda a la propagación de la picadura dentro del acero.

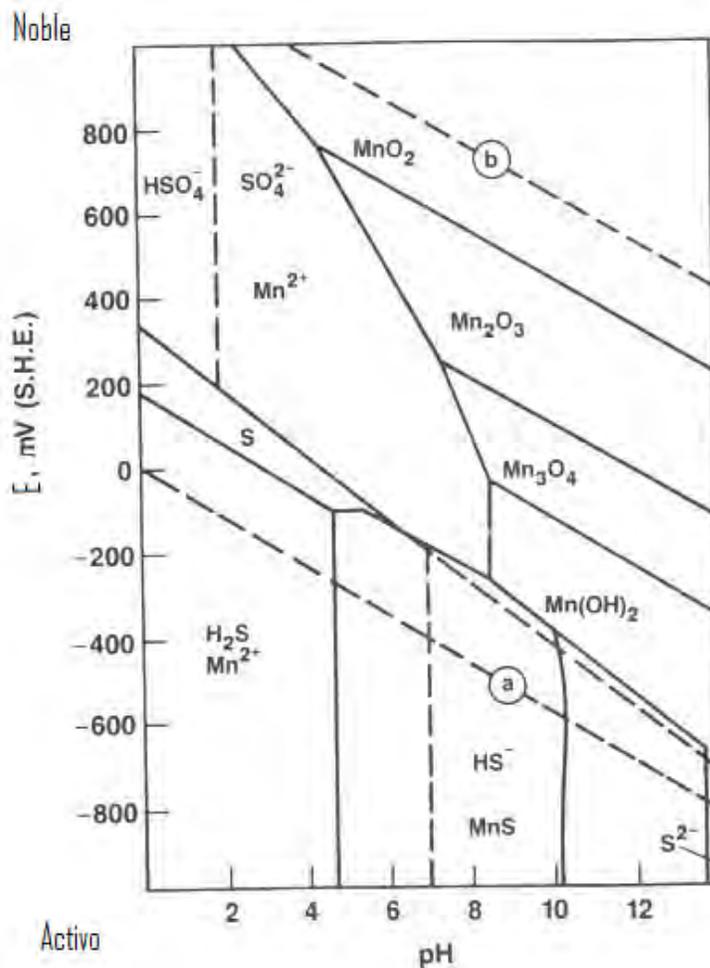


Figura 2.2: Diagrama de predominancia del MnS .

Efecto del medio.

La corrosión por picaduras se ve afectada por los reactantes catódicos (O_2, H^+, M^{n+}), cloruros, compuestos de azufre, ($SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, H_2S$), iones de inhibidores, la temperatura, la presencia de ciertos microorganismos, gases disueltos, etc.

La concentración de cloruros en la solución es un parámetro muy importante en este tipo de corrosión, ya que estos son capaces de disolver la capa pasiva que tienen estos aceros y gracias a su alta movilidad las picaduras se desarrollan rápidamente. Si la concentración de los iones cloruro es mayor la probabilidad de sufrir picaduras en el material se incrementará considerablemente [19,20].

Capítulo III

Técnicas electroquímicas.

3.1 Polarización.

Cuando se pone en contacto un metal con algún medio que sea un fluido conductor se presenta una interfase, que es conocida como la doble capa electroquímica, en la cual habrá intercambio de electrones entre el fluido y el metal, esto da lugar a una reacción de oxido – reducción (redox). En cuanto el metal es sumergido en una solución acuosa se establece un equilibrio entre los potenciales: el del metal y de la solución en cuestión lo cual se conoce como potencial de corrosión (ΔE_{corr}). El potencial de corrosión puede ser visto como:

$$\Delta E_{corr} = E_{metal} - E_{solución} \quad (1)$$

La reacción electroquímica de oxidación que da lugar a la disolución del metal modifica el potencial de corrosión del sistema. Este potencial puede ser medido con ayuda de un voltímetro y un electrodo de referencia y se puede ver su evolución del potencial en el sistema metal – solución.

La disolución del metal da lugar al desarrollo de un proceso de corrosión, esto se observa al alejarse del potencial mixto (corrosión).

$$\text{Corrosión} = [E_{\text{metal}} + \eta] - E_{\text{solución}} \neq \Delta E_{\text{corr}} \quad (2)$$

Donde η es el desplazamiento que se tuvo del potencial, conocido como sobre potencial; cuando se aplica un sobre potencial al sistema se saca a este mismo del equilibrio y el metal sufrirá cambios en su superficie, dependiendo la dirección en la que se aplique el potencial, la cual puede ser catódica donde se llevará a cabo una reducción del metal y la anódica donde se llevará a cabo la oxidación (corrosión) de éste [4,9-8,14].

3.2 Curvas de Polarización.

Las curvas de polarización son un registro del cambio del logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente con respecto al potencial. Estas curvas presentan dos zonas: una anódica y una catódica como se muestra en la figura 3.1.

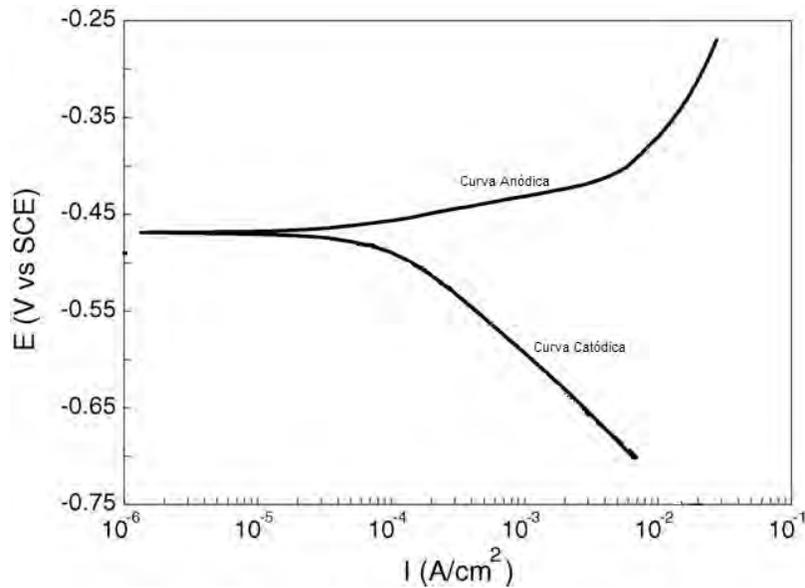


Figura 3.1: Curva de Tafel.

Estas curvas de polarización son de gran ayuda ya que indican si un metal es susceptible a sufrir una corrosión uniforme o localizada, también dan información del comportamiento del metal con el medio al que está siendo expuesto, diciéndonos cómo evoluciona la corrosión de éste. Para poder tener una curva de polarización legible es necesario esperar cierto tiempo para que el potencial entre el metal y la solución se estabilice y poder tener una lectura apropiada de la variación del potencial y la densidad de corriente al perturbar al sistema, ya que si no es de esta forma la curva estará con ruido y no se podrá distinguir sus zonas ni el comportamiento del metal con el medio [8,16].

3.2.1 Curva anódica.

Las curvas anódicas son aquellas que se trazan desde el potencial de corrosión hacia potenciales más altos; la velocidad con la que se efectúa el barrido influencia en el resultado que se obtendrá de la curva, debido a que se requiere cierto tiempo para que el sistema responda con el cambio de corriente; en la figura 3.2 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en una curva anódica.

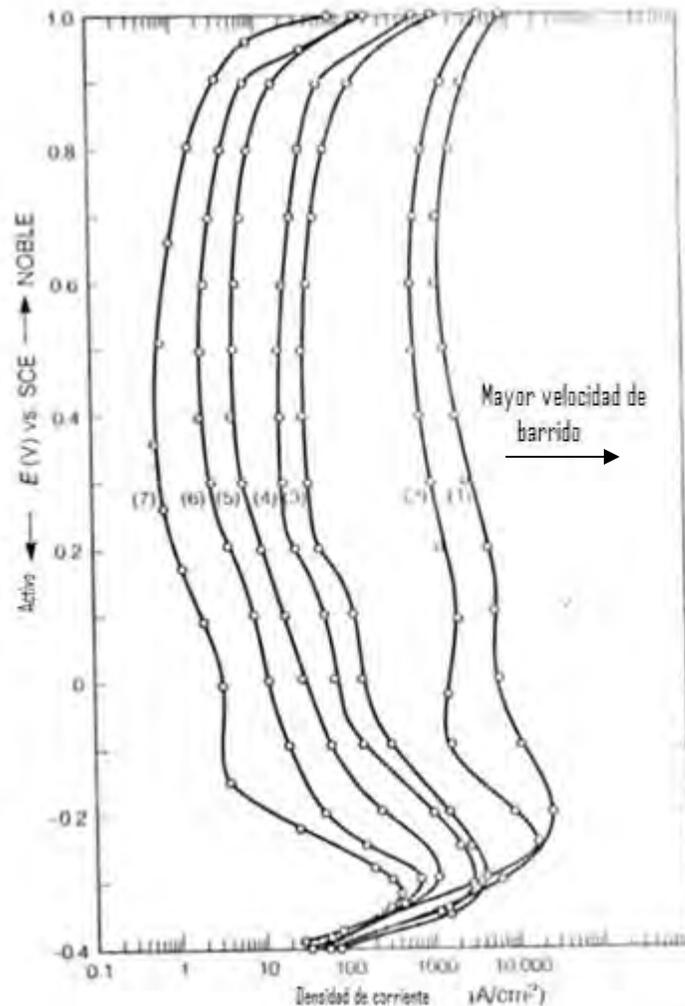


Figura 3.2: Influencia de la velocidad de barrido en la medición del potencial.

Estas curvas son obtenidas en poco tiempo, y este tiempo depende del estudio que se quiera realizar. Las curvas anódicas se pueden utilizar para comparar la resistencia a la corrosión de los metales, en la figura 3.3 se muestra un ejemplo de esta aplicación.

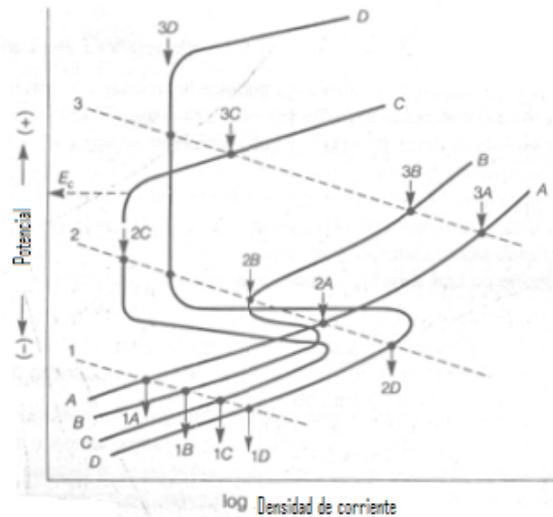


Figura 3.3: Comportamiento de aleaciones con respecto a algunos medios corrosivos.

Se observa que para un medio reductor 1 para las aleaciones A y B se tiene una velocidad de corrosión menor que las otras dos; para una solución 2 la aleación que mejor resistirá será la aleación C ya que se encuentra dentro de una zona pasiva en la aleación B no se presenta un rango grande de pasivación por lo cual no se puede asegurar una buena resistencia a la corrosión, en la aleación D se presenta en la zona pasiva por lo cual se tendrá una resistencia a la corrosión aceptable. Por último para una solución tres, la aleación que resistirá mejor la corrosión de todas es la D ya que se encuentra en la zona pasiva, la aleación C

está en una zona de reactivación la cual significa que el metal comenzó a corroerse nuevamente [4,16].

3.2.2 Características en el estudio de la corrosión.

Las curvas de polarización dan una idea de cómo se realiza el fenómeno de la corrosión en los metales; estas pruebas dan resultados del comportamiento del metal en poco tiempo y con estas curvas se puede observar la evolución de la corrosión, por ejemplo en la figura 3.4 se muestra en la curva anódica la corrosión por picaduras donde se observa una zona pasiva, un potencial de picadura (E_p), que corresponde al punto donde la corrosión por picaduras comenzará en el material, el crecimiento y su propagación, esto se observa porque existe un incremento en la densidad de corriente el cual significa que existió un incremento en la superficie del material. En la intercepción de la gráfica se observa que es en una zona donde la densidad de corriente no varía conforma al potencial, esto nos dice que la pieza se repasiva a si misma, pero si la intersección se llegara a dar más abajo por la zona en la que se encuentra la parte catódica, el material no se repasivara y la corrosión de este mismo continuara.

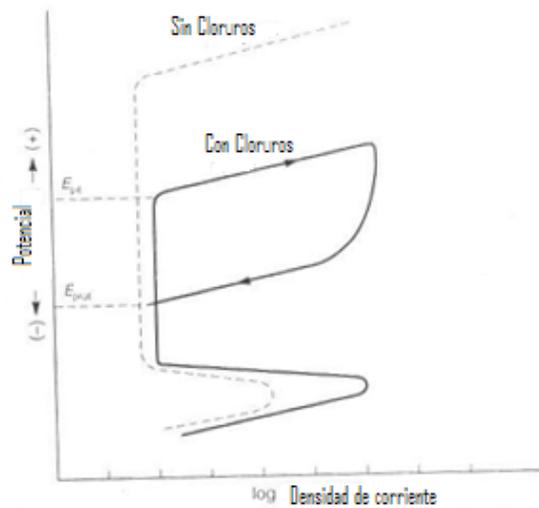


Figura 3.4: Curva anódica con cloruros y sin cloruros.

La aplicación de la técnica de polarización ha sido muy exitosa en la evaluación de la corrosión de los metales y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Éstos son populares debido a que son unos estudios que se pueden obtener rápidamente y con la ayuda de los ordenadores se obtienen las curvas con facilidad y no es difícil la manipulación de los datos.

3.3 Resistencia a la polarización (R_p).

La resistencia a la polarización (R_p) es una técnica electroquímica que se ha utilizado en los últimos 50 años. Todo método electroquímico tiene sus limitaciones, pero el conocer estas limitaciones permitirá tener un buen uso e interpretación de los resultados que se obtengan de la prueba. Esta técnica es una

técnica no destructiva ya que es de bajo campo, es decir, se emplean voltajes muy pequeños que no perturban demasiado al sistema, esto la vuelve también una técnica rápida, los resultados que arroja esta prueba tienen un comportamiento lineal en la medición del potencial contra la corriente, como se muestra en la figura 3.5.

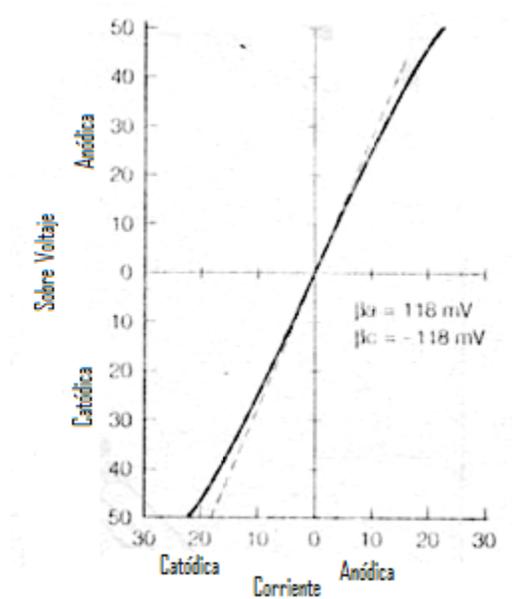


Figura 3.5: Comportamiento lineal de la prueba de Rp.

La técnica de resistencia a la polarización fue desarrollada por Stern – Geary. Esta técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de corrosión (E_{corr}), a otro valor de potencial, comenzando desde la zona catódica a la anódica, se debe tomar registro de las variaciones de potencial (ΔE) y de la corriente (ΔI). La ecuación que dará el cálculo de la velocidad de corrosión se obtiene de la ley de Ohm donde se despeja la resistencia (R), como se muestra a continuación:

$$V = IR \quad (3)$$

Donde V es el voltaje lo que es igual en electroquímica que el potencial (E) y la corriente se representa por I por lo tanto:

$$E = IR \quad (4)$$

$$R = \frac{E}{I} \quad (5)$$

La resistencia a la polarización se puede definir en función del desplazamiento del potencial:

$$R_p = \frac{E}{I} \rightarrow \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (6)$$

Los investigadores Stern – Geary desarrollaron la ecuación:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (7)$$

Donde j_{corr} es la velocidad de corrosión como densidad de corriente, b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. De lo cual se puede obtener de la ecuación (6) y la ecuación (7) despejando la R_p .

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left[\frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)j_{corr}} \right] \quad (8)$$

Por lo tanto $\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B}{j_{corr}}$

$$Rp = \frac{B}{j_{corr}} \quad (9)$$

3.3.1 Procedimiento experimental R_p .

Para realizar un estudio experimental de resistencia a la polarización se debe acudir a la norma ASTM G 59-91, donde se menciona cómo se debe llevar adecuadamente la prueba de R_p .

Los pasos a seguir de acuerdo con la norma son los siguientes:

- Usar un puente salino que acerque electrodo de referencia a 2 o 3mm de la superficie del electrodo de trabajo.
- Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.

- Aplicar un potencial de 30mV más negativo que el potencial registrado.
- Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódico a 0.6V/h (10mV/min), registrando el potencial y la corriente continuamente.
- Terminar el barrido cuando se alcanza un valor de 30mV más positivo que el potencial de corrosión.
- Graficar la curva de polarización.
- Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E=0$).

3.3.2 Ventajas y limitaciones.

Ventajas de la R_p :

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones (bajo campo).
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada.
- Es una técnica sencilla para su aplicación.

Limitaciones de la R_p :

- Es necesario que el potencial sea estable.

- Presenta caída óhmica en sistemas altamente resistivos.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada [4,14].

Desarrollo experimental.

En la realización del experimento se utilizó una placa de acero inoxidable 304, la cual fue cortada en piezas de 2 X 2cm. Una de estas piezas se usó para llevar a cabo un análisis que permitiera conocer la composición del material. Para ello se requirió de la ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB), por medio de las energías dispersivas de rayos X (EDS) cuya finalidad fue identificar si el metal en cuestión, cumplía con las características de un acero inoxidable 304.

Dado lo anterior, se procedió con el desbaste haciendo uso de lijas: 200, 320, 400 y 600, para efectuar la pasivación del acero en 4 diferentes medios: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KMnO_4 , O_2 disuelto y HNO_3 . El estudio se realizó con dos pasivaciones diferentes: una electroquímica y otra química.

Pasivación electroquímica con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

En la pasivación electroquímica se utilizó el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borato de sodio); con el cuál el material fue pasivado en una solución 0.1M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, así mismo, con la ayuda de una curva anódica que fue trazada con un potencióstato Gill-AC, se encontró que en el material podía ser pasivado en la solución indicada, con la aplicación de un potencial de 600mV.

Posteriormente se procedió a pasivar las piezas en una celda electroquímica vertical, manteniendo el mismo potencial con la ayuda del potencióstato galvanostato PG-EV Vimar, para ello, se conto con un electrodo de referencia de calomel saturado y un contra electrodo de grafito. El material se pasivo con la solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en dos lapsos de tiempo; uno por 15 y otro por 30 minutos respectivamente. Una vez pasivada la pieza se procedió a limpiarla para eliminar cualquier residuo de la solución empleada. Después se llevo a cabo la prueba de R_p con una solución de 3% Cl^- , para esta solución se empleó el KCl, tomando mediciones conforme al tiempo de reposo del material que estaba en contacto con la solución, los registros fueron tomados por intervalos de: 0, 15, 30, 60 y 120 minutos de inmersión en la solución.

Para la toma del valor de corriente que respondería al cambio de potencial se esperó a que el sistema se estabilizara. Con la finalidad de minimizar los errores y tener resultados confiables las pruebas se realizaron por triplicado, una vez concluidas estas pruebas se continuó con la pasivación química.

Pasivación química con KMnO_4 .

En la pasivación química se empleó el KMnO_4 con tres diferentes concentraciones de: 0.1, 0.01 y 0.001M. Se mantuvo la pieza sumergida en cada solución y se midió el cambio del potencial con respecto a un periodo de tiempo, para identificar el momento donde el potencial permanecía estable, el cual fue en un tiempo de 120 minutos.

Las piezas fueron pasivadas en cada una de las concentraciones en un lapso de 120 minutos; de nueva cuenta se efectuó la prueba de R_p por triplicado, realizando cada inmersión en la solución de cloruros por los tiempos establecidos.

Pasivación química con oxígeno disuelto.

La pasivación con oxígeno disuelto se realizó con el agua del grifo, la cual fue saturada con oxígeno con una bomba de aire que contaba con las siguientes características: 120V AC/60Hz/1.2W P.S.I. 1.5. La concentración de oxígeno en el agua del grifo al inicio fue de 7.5 ppm y con la ayuda de la bomba de aire, la concentración de oxígeno se elevó a 7.9 ppm esto se realizó a una temperatura de 19°C. La concentración de oxígeno disuelto se registró empleando un kit para la medición del oxígeno disuelto fabricado por HANNA instruments. La pasivación de

las piezas se llevo a cabo bajo el burbujeo de la bomba por un tiempo de dos horas, este tiempo fue tomado arbitrariamente. Una vez pasivadas las piezas se procedió a efectuar la prueba de R_p como en las anteriores piezas.

Pasivación química con HNO_3 .

Por último se realizó una pasivación de tipo industrial, empleando una solución de 50% v. HNO_3 a $50^\circ C$ por 30 minutos, procurando que la pieza estuviera completamente sumergida en la solución. Terminada la pasivación, se procedió a efectuar la prueba de R_p de igual manera que en las anteriores pruebas.

Asimismo, con las piezas pasivadas en cada medio se efectuó una curva anódica cíclica, la cual se realizó en una solución al 3% Cl^- . Esta curva se trazó con ayuda de un potencióstato Gill-AC a una velocidad de barrido de 60mV/min desde el potencial de corrosión hasta alcanzar un sobrepotencial de 600mV.

Resultados.

5.1 Caracterización.

5.1.1 Metalografía.



Figura 5.1: Metalografía de la pieza estudiada a 500x vista con ayuda del MEB con un ataque electroquímico con ácido oxálico al 10.

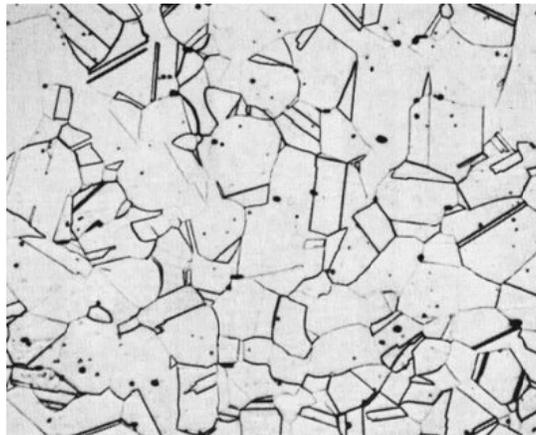


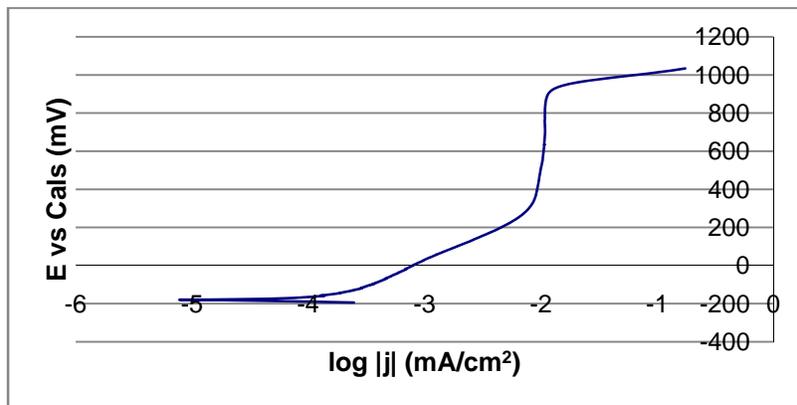
Figura 5.2: Metalografía acero inoxidable 304 atacado electroquímico con ácido oxálico al 10% a 500x.

5.1.2 Composición química.

| | % Cr | % Ni | % Mn | % Si |
|------------|-------|-------|------|------|
| Muestra | 17.84 | 10.76 | 1.46 | 0.45 |
| AISI (304) | 18-20 | 8-10 | 2 | 1 |

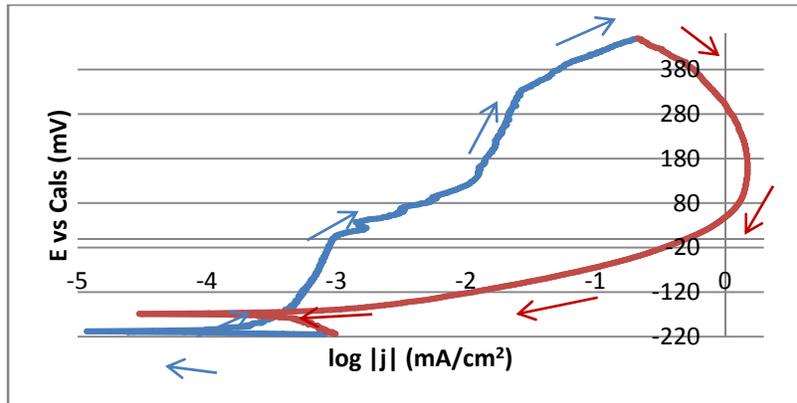
Tabla 5.1: Composición química del acero inoxidable de acuerdo a la AISI y del acero bajo estudio que fue analizado con el MEB con la herramienta EDS.

5.2 Pasivación electroquímica.

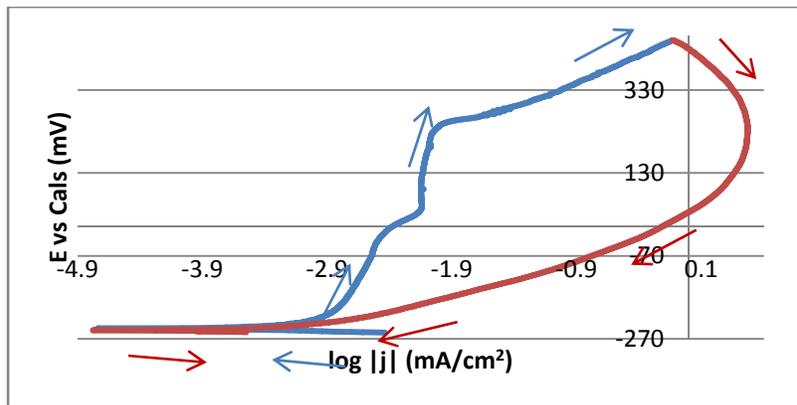


Gráfica 5.1: Curva anódica acero 304 en $0.1\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

5.2.1 Curvas anódicas pasivación en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.



Gráfica 5.2: Curva anódica cíclica en 3% Cl^- pieza pasivada por 15 minutos en 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.



Gráfica 5.3: Curva anódica cíclica en 3% Cl^- pieza pasivada por 30 minutos en 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

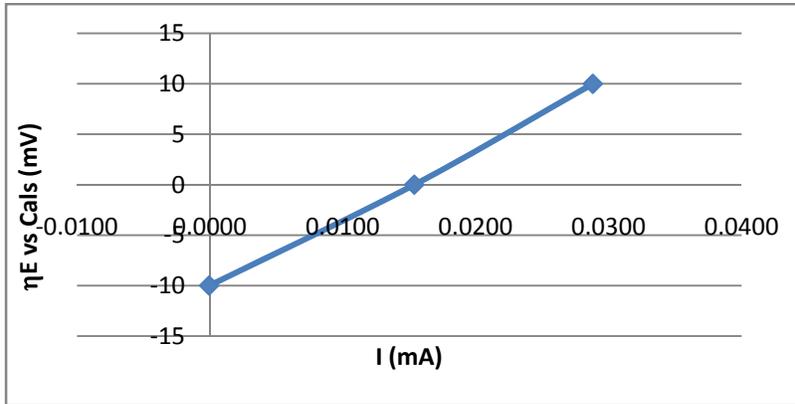
5.2.2 Resistencia a la polarización piezas pasivadas en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

5.2.2.1 Piezas pasivadas en 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ por 15 minutos

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|---------------------|---------------------|---------|
| anódica | -38 | 28.8 | 10 | 0.0288 |
| reposo | -48 | 15.4 | 0 | 0.0154 |
| catódica | -58 | -0.1 | -10 | -0.0001 |

| | |
|----------------|--------------------------------------|
| R (Ω) | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| 692.840647 | 919.623254 |

Tabla 5.2: Resultados R_p en 3% Cl^- t=0min.

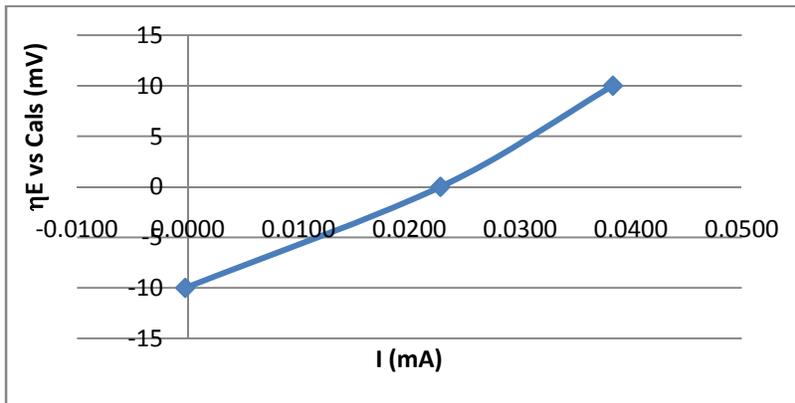


Gráfica 5.4: Rp en 3%Cl⁻ t=0min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|---------|
| anódica | -143 | 38.4 | 10 | 0.0384 |
| reposo | -153 | 22.8 | 0 | 0.0228 |
| catódica | -163 | -0.2 | -10 | -0.0002 |

R (Ω) Rp (Ω*cm²)
 518.134715 687.732071

Tabla 5.3: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=15min.

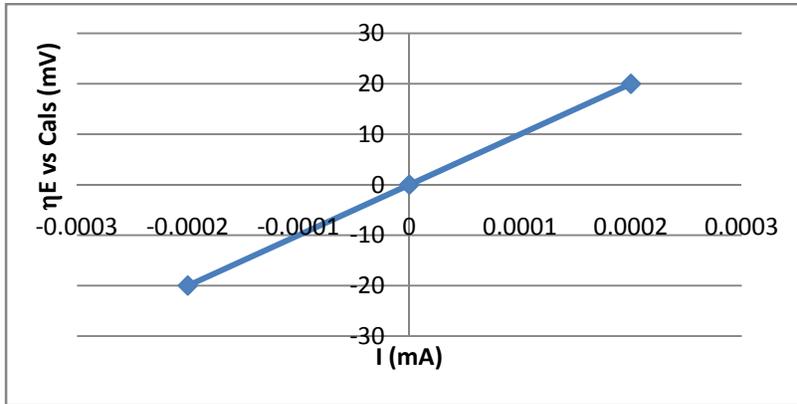


Gráfica 5.5: Rp en 3%Cl⁻ t=15min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -165.5 | 0.1 | 20 | 0.0001 |
| reposo | -185.5 | 0 | 0 | 0 |
| catódica | -205.5 | -0.15 | -20 | -0.00015 |

R (Ω) Rp (Ω*cm²)
 160000 212371.663

Tabla 5.4: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=30min.



Gráfica 5.12: Rp en 3%Cl⁻ t=60min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|---------|
| anódica | -198 | 0.2 | 20 | 0.0002 |
| reposo | -218 | 0 | 0 | 0 |
| catódica | -238 | -0.2 | -20 | -0.0002 |

R (Ω)

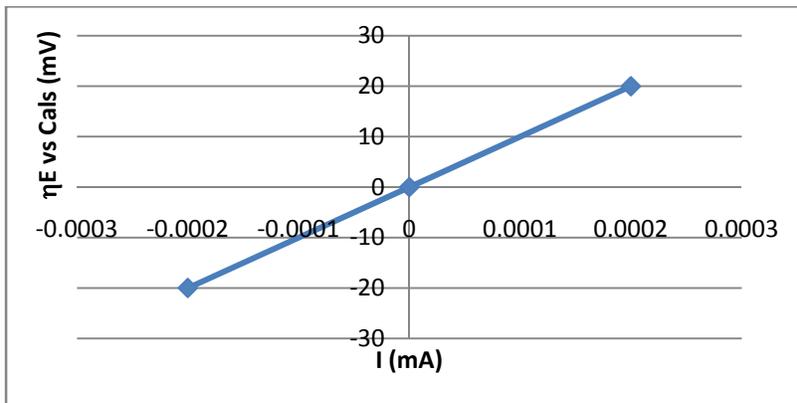
100000

Rp

(Ω*cm²)

132732.29

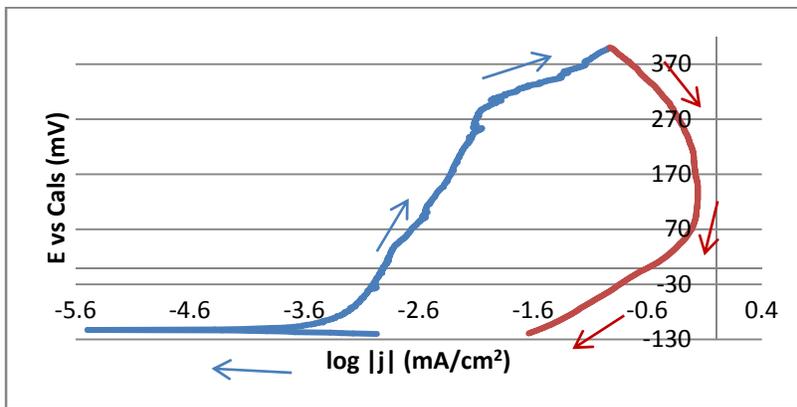
Tabla 5.11: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=120min.



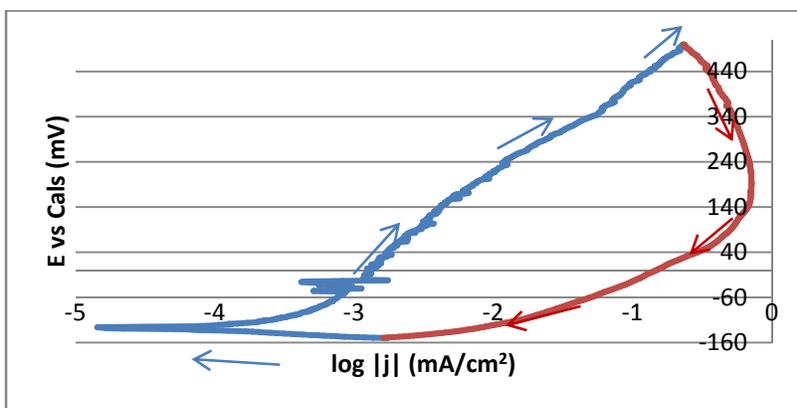
Gráfica 5.13: Rp en 3%Cl⁻ t=120min.

5.3 Pasivación química.

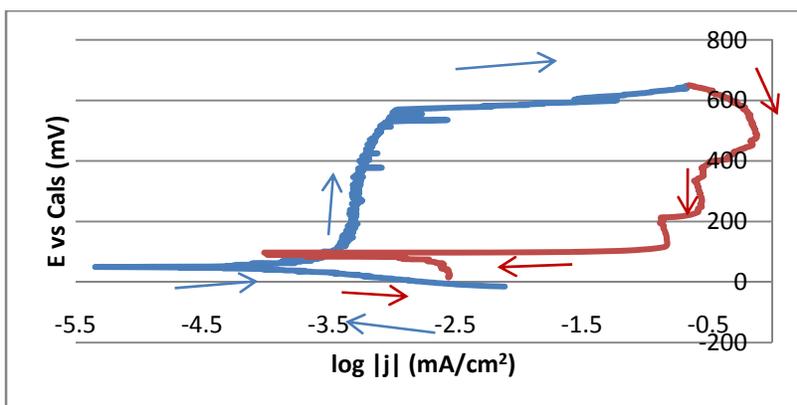
5.3.1 Curvas anódicas, pasivación en KMnO_4 .



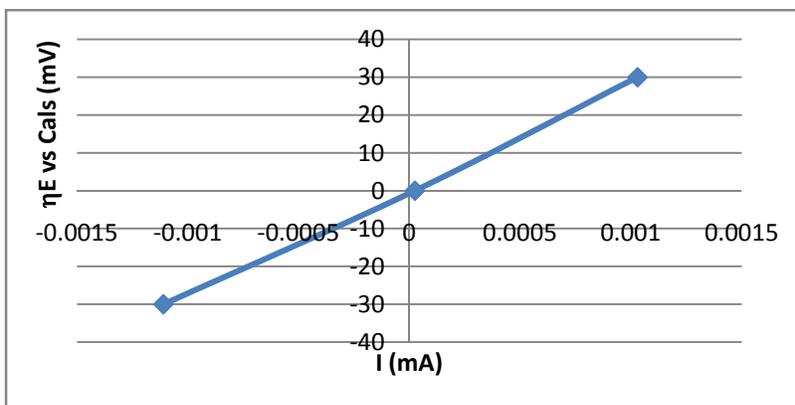
Gráfica 5.14: Curva anódica cíclica en 3% Cl^- pieza pasivada en 0.001M KMnO_4 .



Gráfica 5.15: Curva anódica cíclica en 3% Cl^- pieza pasivada en 0.01M KMnO_4 .



Gráfica 5.16: Curva anódica cíclica en 3% Cl^- pieza pasivada en 0.1M KMnO_4 .

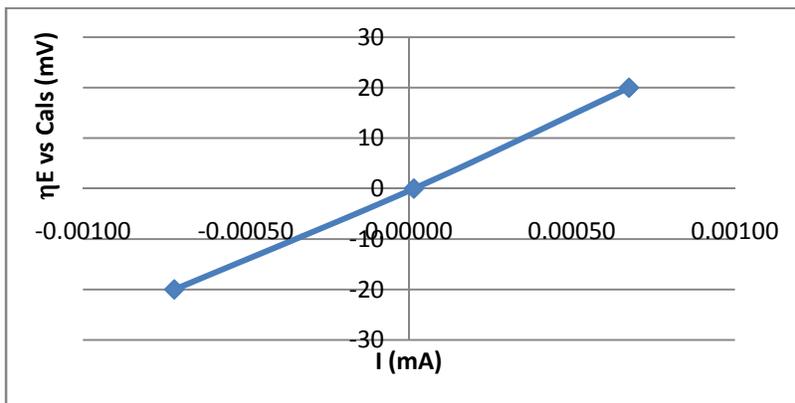


Gráfica 5.20: Rp en 3%Cl⁻ t=60min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -143 | 0.68 | 20 | 0.00068 |
| reposo | -163 | 0.02 | 0 | 0.00002 |
| catódica | -183 | -0.72 | -20 | -0.00072 |

| | |
|------------|-------------------------|
| R (Ω) | Rp (Ω*cm ²) |
| 28673.8351 | 38059.4379 |

Tabla 5.16: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=120min.



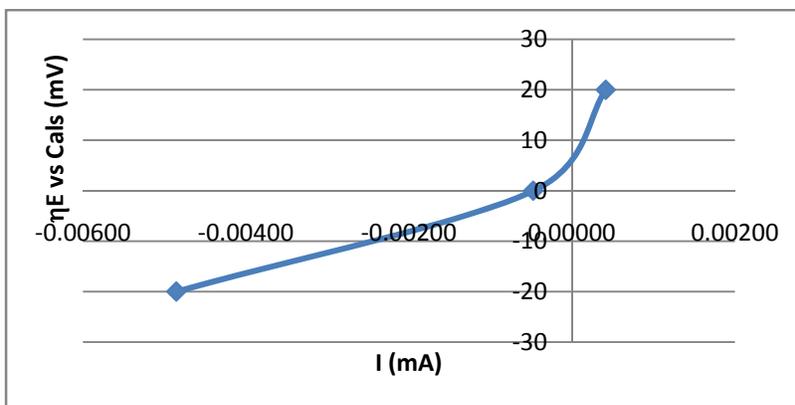
Gráfica 5.21: Rp en 3%Cl⁻ t=120min.

5.3.2.2 Pasivadas en 0.01M KMnO₄.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | 452 | 0.42 | 20 | 0.00042 |
| reposo | 432 | -0.48 | 0 | -0.00048 |
| catódica | 412 | -4.86 | -20 | -0.00486 |

| | |
|------------|-------------------------|
| R (Ω) | Rp (Ω*cm ²) |
| 7590.13283 | 10074.5571 |

Tabla 5.17: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=0min.

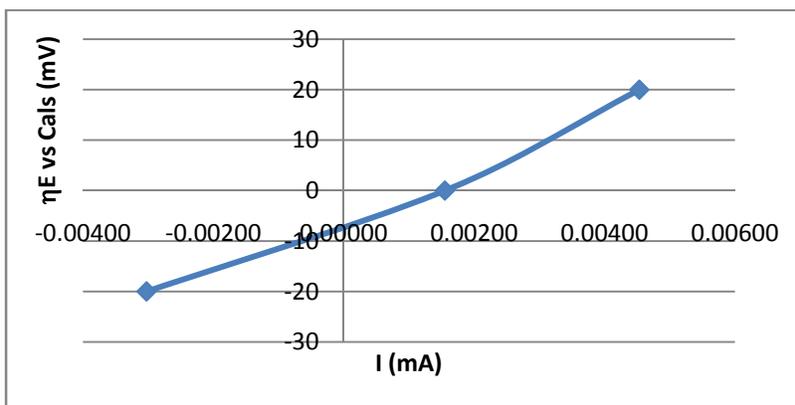


Gráfica 5.22: Rp en 3%Cl⁻ t=0min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -28 | 4.53 | 20 | 0.00453 |
| reposo | -48 | 1.55 | 0 | 0.00155 |
| catódica | -68 | -3.03 | -20 | -0.00303 |

| | |
|------------|-------------------------|
| R (Ω) | Rp (Ω*cm ²) |
| 5291.00529 | 7022.87247 |

Tabla 5.18: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=15min.

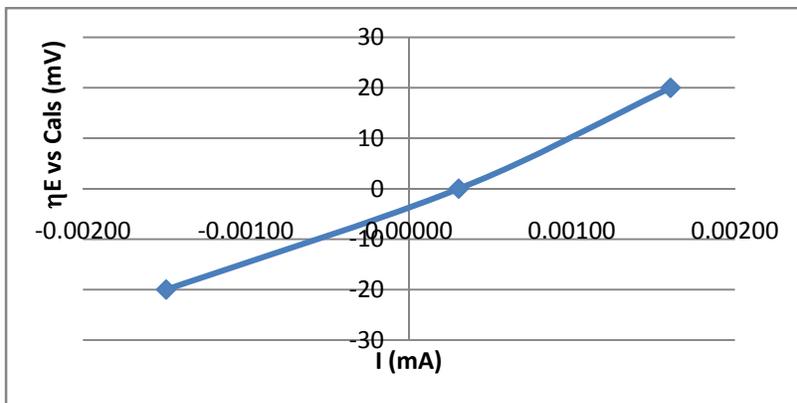


Gráfica 5.23: Rp en 3%Cl⁻ t=15min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -82 | 1.61 | 20 | 0.00161 |
| reposo | -102 | 0.31 | 0 | 0.00031 |
| catódica | -122 | -1.49 | -20 | -0.00149 |

| | |
|------------|-------------------------|
| R (Ω) | Rp (Ω*cm ²) |
| 12924.0711 | 17154.4155 |

Tabla 5.19: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=30min.

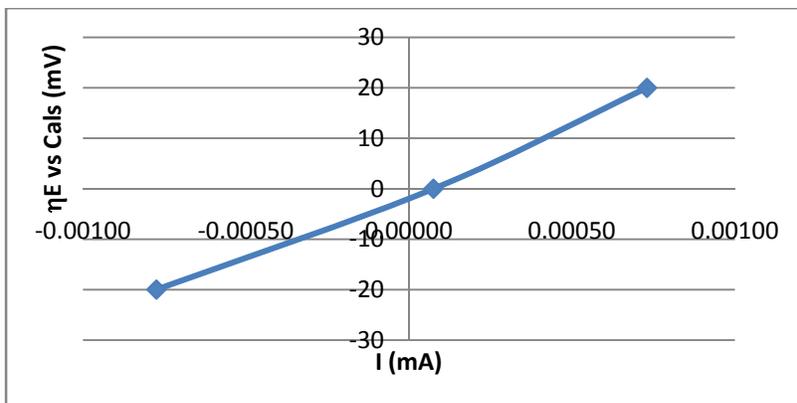


Gráfica 5.24: Rp en 3%Cl⁻ t=30min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -110 | 0.73 | 20 | 0.00073 |
| reposo | -130 | 0.08 | 0 | 0.00008 |
| catódica | -150 | -0.78 | -20 | -0.00078 |

R (Ω) Rp (Ω*cm²)
 26578.0731 35277.6849

Tabla 5.20: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=60min.

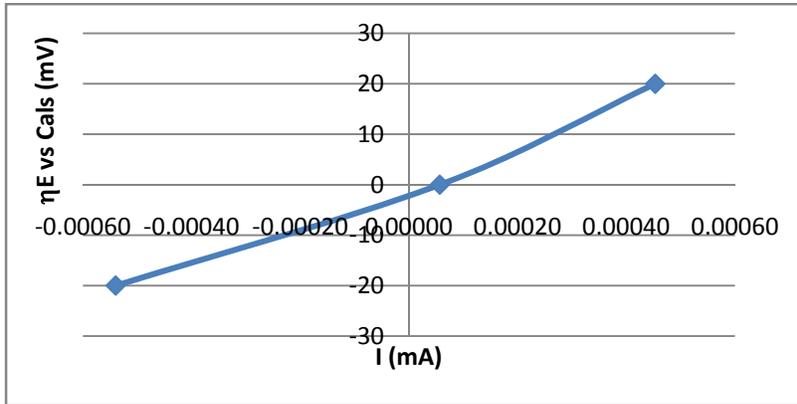


Gráfica 5.25: Rp en 3%Cl⁻ t=60min.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -98 | 0.45 | 20 | 0.00045 |
| reposo | -118 | 0.06 | 0 | 0.00006 |
| catódica | -138 | -0.54 | -20 | -0.00054 |

R (Ω) Rp (Ω*cm²)
 40268.4564 53449.2441

Tabla 5.21: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=120min.



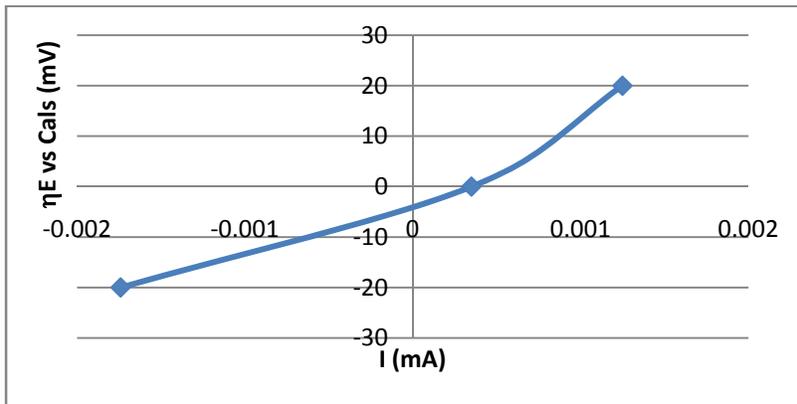
Gráfica 5.26: Rp en 3%Cl⁻ t=120min.

5.3.2.3 Pasivadas en 0.1M KMnO₄.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | 284 | 1.25 | 20 | 0.00125 |
| reposo | 264 | 0.35 | 0 | 0.00035 |
| catódica | 244 | -1.74 | -20 | -0.00174 |

$R (\Omega)$ R_p
 $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
13377.9264 **17756.828**

Tabla 5.22: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=0min.

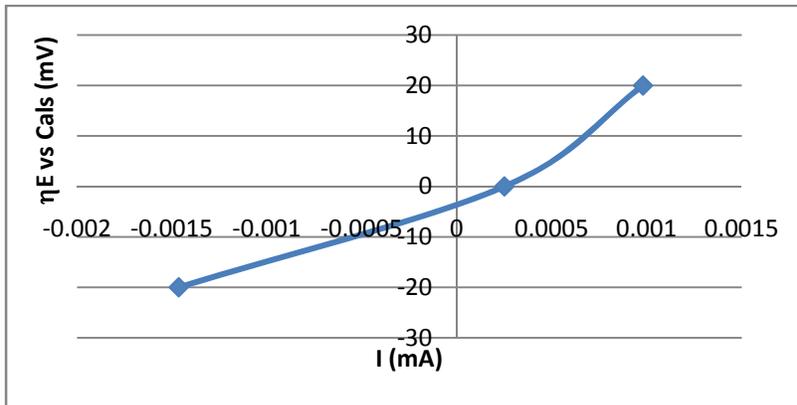


Gráfica 5.27: Rp en 3%Cl⁻ t=0min.

| | E (mV) | I (μ A) | η E (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------------|---------------|----------|
| anódica | 239.5 | 0.98 | 20 | 0.00098 |
| reposo | 219.5 | 0.25 | 0 | 0.00025 |
| catódica | 199.5 | -1.465 | -20 | 0.001465 |

R (Ω) R_p
($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
 16359.9182 21714.894

Tabla 5.23: Resultados R_p en 3% Cl^- $t=15\text{min}$.

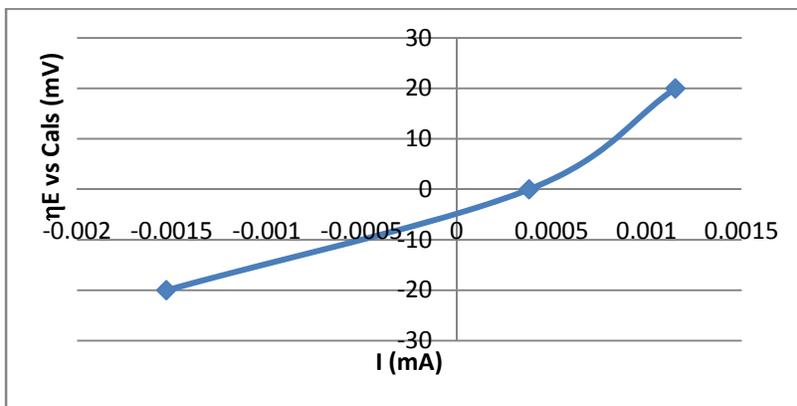


Gráfica 5.28: R_p en 3% Cl^- $t=15\text{min}$.

| | E (mV) | I (μ A) | η E (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------------|---------------|----------|
| anódica | 95 | 1.15 | 20 | 0.00115 |
| reposo | 75 | 0.38 | 0 | 0.00038 |
| catódica | 55 | -1.53 | -20 | -0.00153 |

R (Ω) R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
 14925.3731 19810.7895

Tabla 5.24: Resultados R_p en 3% Cl^- $t=30\text{min}$.

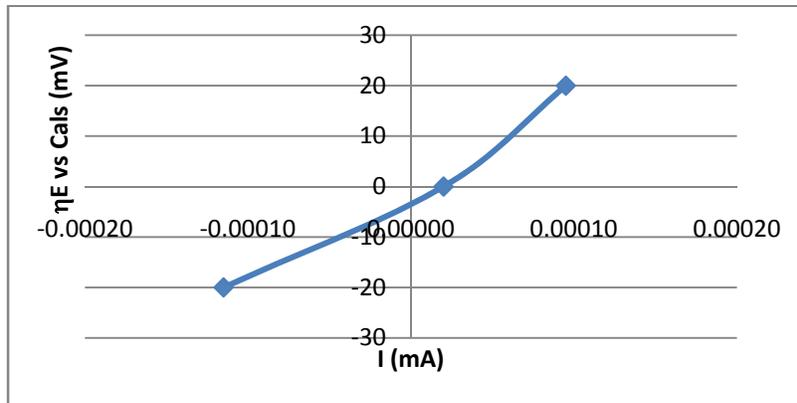


Gráfica 5.29: R_p en 3% Cl^- $t=30\text{min}$.

| | E (mV) | I (μ A) | η E (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------------|---------------|----------|
| anódica | -27 | 0.10 | 20 | 0.00010 |
| reposo | -47 | 0.02 | 0 | 0.00002 |
| catódica | -67 | -0.12 | -20 | -0.00012 |

R (Ω) Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
190476.19 252823.409

Tabla 5.28: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=15min.

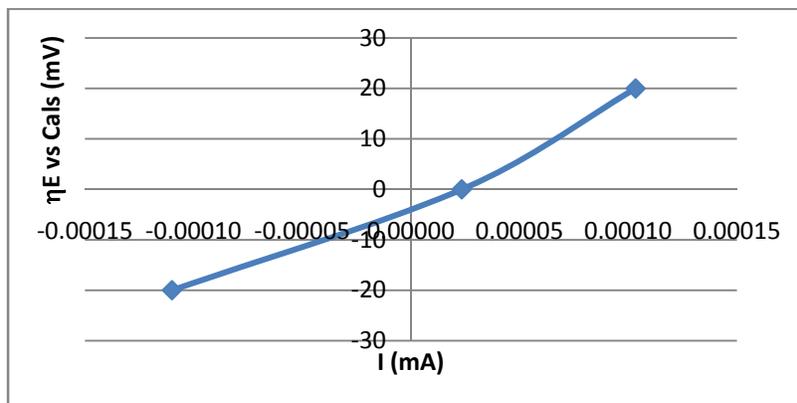


Gráfica 5.34: Rp en 3%Cl⁻ t=15min.

| | E (mV) | I (μ A) | η E (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------------|---------------|----------|
| anódica | -70 | 0.10 | 20 | 0.00010 |
| reposo | -90 | 0.02 | 0 | 0.00002 |
| catódica | -110 | -0.11 | -20 | -0.00011 |

R (Ω) Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
187500 248873.043

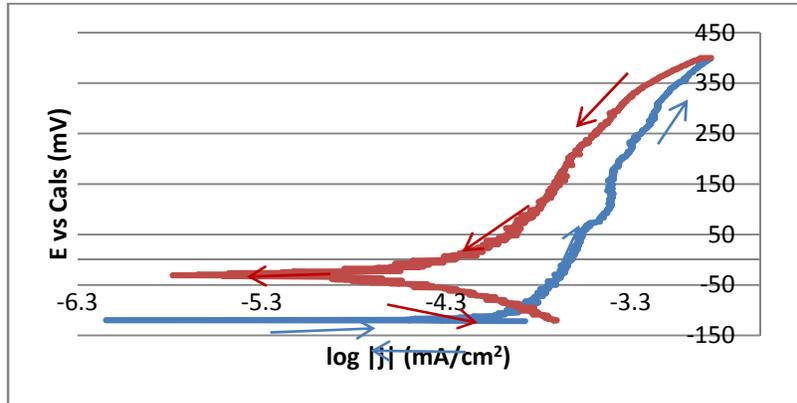
Tabla 5.29: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=30min.



Gráfica 5.35: Rp en 3%Cl⁻ t=30min.

5.4 Pasivación industrial.

5.4.1 Curvas anódicas pasivación en HNO₃.



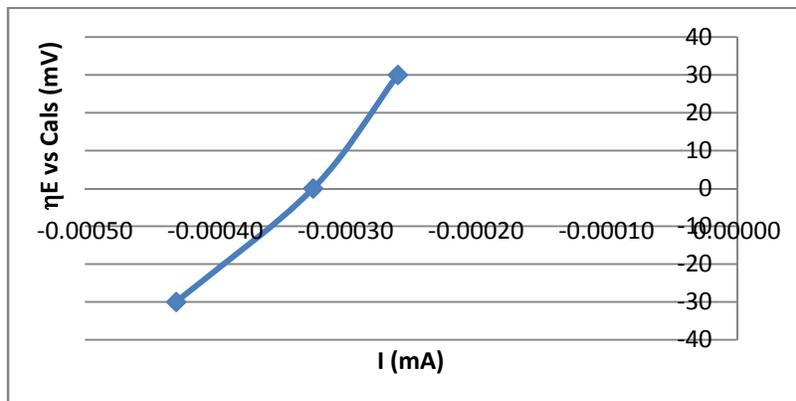
Gráfica 5.38: Curva anódica cíclica en 3% Cl⁻ pieza en HNO₃.

5.4.2 Resistencia a la polarización piezas pasivadas industrialmente.

| | E (mV) | I (μA) | ηE (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------|---------|----------|
| anódica | -43 | -0.26 | 30 | -0.00026 |
| reposo | -73 | -0.33 | 0 | -0.00033 |
| catódica | -103 | -0.43 | -30 | -0.00043 |

| | |
|------------|-------------------------|
| R (Ω) | Rp (Ω*cm ²) |
| 352941.176 | 468466.905 |

Tabla 5.32: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=0min.

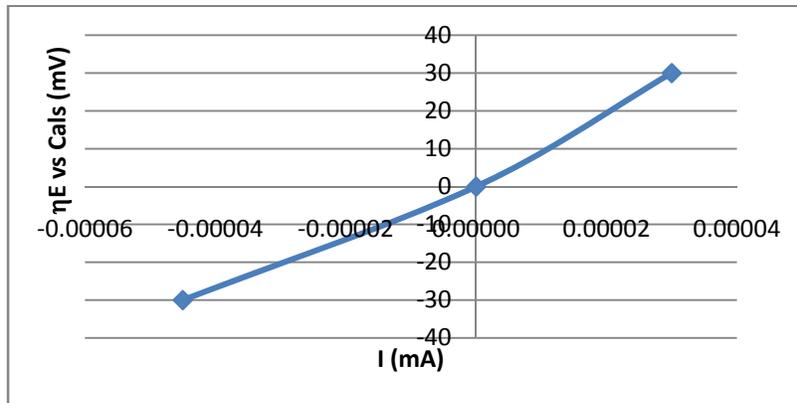


Gráfica 5.39: Rp en 3%Cl⁻ t=0min.

| | E (mV) | I (μ A) | η E (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------------|---------------|----------|
| anódica | -28 | 0.03 | 30 | 0.00003 |
| reposo | -58 | 0 | 0 | 0 |
| catódica | -88 | -0.05 | -30 | -0.00005 |

R (Ω) Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
800000 1061858.32

Tabla 5.35: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=60min.

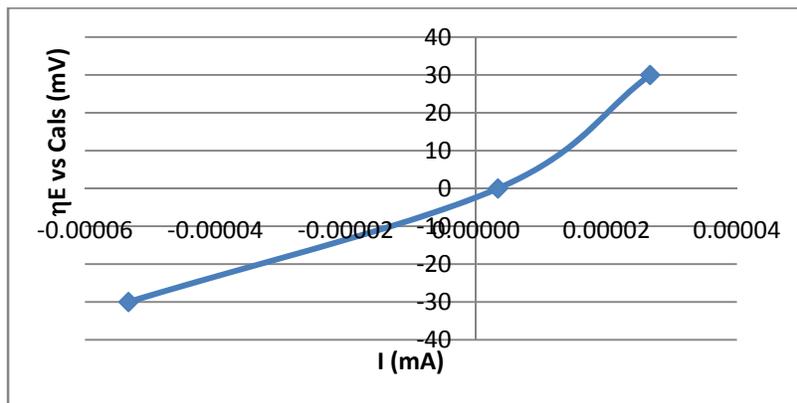


Gráfica 5.42: Rp en 3%Cl⁻ t=60min.

| | E (mV) | I (μ A) | η E (mV) | I (mA) |
|----------|--------|--------------|---------------|----------|
| anódica | -76 | 0.03 | 30 | 0.00003 |
| reposo | -106 | 0 | 0 | 0 |
| catódica | -136 | -0.05 | -30 | -0.00005 |

R (Ω) Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
750000 995492.172

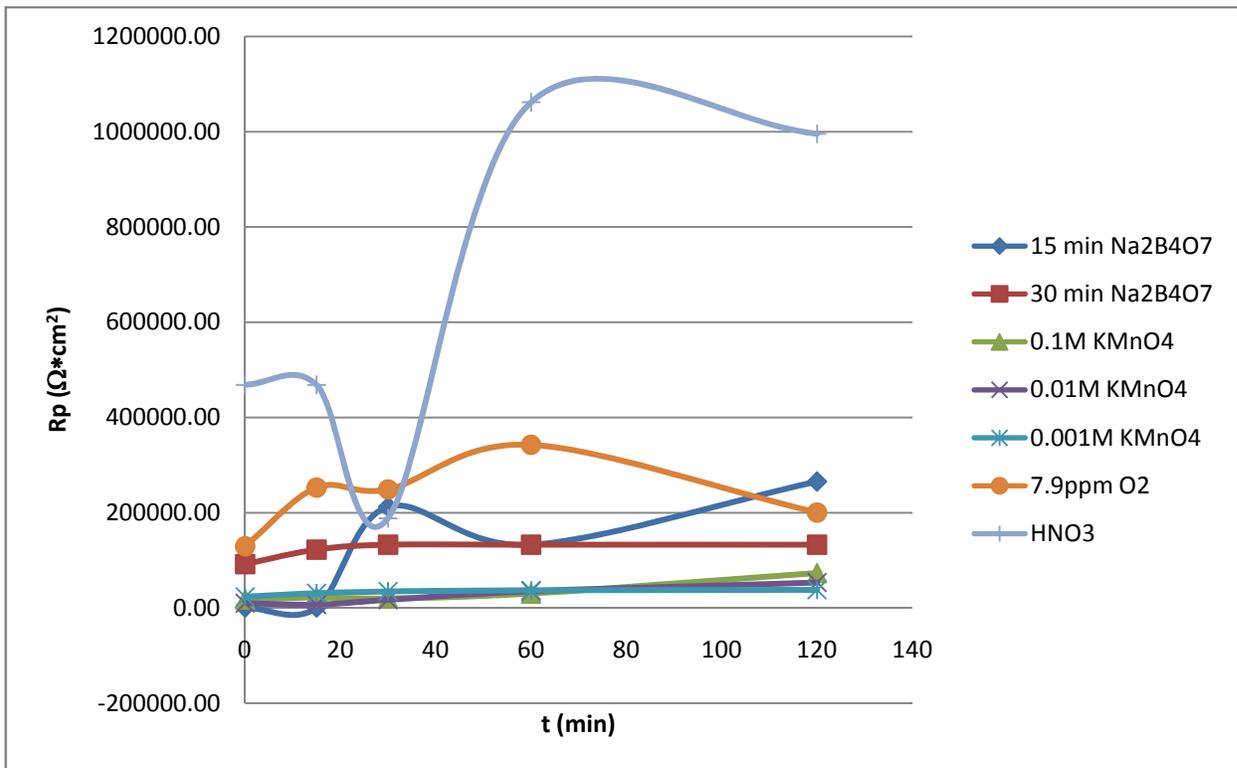
Tabla 5.36: Resultados Rp en 3% Cl⁻ t=120min.



Gráfica 5.43: Rp en 3%Cl⁻ t=120min.

| Soluciones/t (min) | 0 | 15 | 30 | 60 | 120 |
|---|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| 15 min 0.1M Na ₂ B ₄ O ₇ | 919.62 | 687.73 | 212371.66 | 132732.29 | 265464.58 |
| 30 min 0.1M Na ₂ B ₄ O ₇ | 92131.82 | 122522.11 | 132732.29 | 132732.29 | 132732.29 |
| 0.1M KMnO ₄ | 17756.83 | 21714.89 | 19810.79 | 30166.43 | 73231.61 |
| 0.01M KMnO ₄ | 10074.56 | 7022.87 | 17154.42 | 35277.68 | 53449.24 |
| 0.001M KMnO ₄ | 23457.84 | 30867.97 | 34701.25 | 37214.66 | 38059.44 |
| 7.9ppm O ₂ | 129494.92 | 252823.41 | 248873.04 | 342534.94 | 200350.63 |
| HNO ₃ | 468466.90 | 468466.90 | 188124.50 | 1061858.32 | 995492.17 |

Tabla 5.37: Valores de Rp con respecto al tiempo para cada medio.



Gráfica 5.44: Rp vs tiempo.

Análisis de resultados.

En la tabla 5.1 se presenta la composición química del acero empleado, comparada con la composición de la AISI para un acero 304. La concentración de los elementos (Cr, Ni, Mn y Si) presentes en la muestra, dieron un resultado cercano del intervalo establecido para esta aleación, lo que arroja que el experimento realizado con la muestra fue la correcta. Aunque se presentaron algunos elementos que están un poco arriba y otros debajo de la composición establecida por la AISI, pero esta diferencia es pequeña, aun así se considera que los resultados son aceptables.

En la pasivación electroquímica del metal se planteo buscar si ésta es pasivable con el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en algún intervalo del potencial, para lo cual se graficó la curva anódica con la solución. Se trazó la curva anódica desde el potencial de corrosión, con base a la teoría del potencial mixto, ya que si se realizaba la curva completa no se podía apreciar la zona pasiva, debido a que el material sufría una reacción de reducción en la zona catódica y se alteraba el resultado de la zona anódica.

La curva que se muestra en la gráfica 5.1 se encontró un intervalo donde el potencial varía, pero la densidad de corriente permanece constante, la cual se ubicó en 400 y 800mV, valores donde se lleva a cabo la pasivación del material en

estudio; pero si se pasa de ese potencial, el material continuará corroyéndose. Se eligió trabajar bajo el potencial de 600mV, como se mencionó anteriormente, debido a que se encontraba en el centro y dentro de la zona de pasivación establecida en la gráfica, ya que si se seleccionaba un valor cerca del límite superior o inferior de la zona pasiva, lo más probable era que no se pasivara adecuadamente el material, en virtud de que se encontraría muy cerca del cambio de una zona pasiva a una de corrosión o activa.

En las gráficas 5.2 y 5.3 se presenta una curva anódica cíclica en cloruros sobre la pieza pasivada con la solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, la cual permite observar el comportamiento de la pieza y da por resultado que el material sufrió una corrosión localizada, la cual es posible que sea una corrosión por picaduras debido a la presencia de cloruros; esta observación se dio porque la curva de reversa no paso por el mismo lugar (histéresis), debido a un incremento en el área de la pieza. De hecho se puede corroborar observando la pieza físicamente, buscando en su superficie alguna picadura.

Para tener una idea de qué tan grande sería la resistencia que presentaría la pieza ante esta corrosión localizada, se empleó la técnica de resistencia a la polarización (R_p). Esta técnica solo aporta una idea, debido a que da información de una corrosión generalizada.

En la tabla 5.37 se muestra la evolución de la R_p conforme al tiempo, con base en los dos periodos que se pasivó el material con la solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, por otro lado, en la gráfica 5.44, se ve claramente como la pasivación efectuada por 30 minutos no sufrió una gran variación en su valor de R_p con respecto al tiempo, la cual permanece dentro de un rango de $100,000\Omega\text{cm}^2$, mientras que la pieza de menor tiempo de pasivación ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ por 15 minutos) mostró una R_p cercana a $200,000\Omega\text{cm}^2$, éste valor es mayor que el valor de la pieza pasivada durante 30 minutos con este mismo medio.

La pieza pasivada por 15 minutos en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, tiene una mayor resistencia que la pasivada por 30 minutos en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ de acuerdo con los valores obtenidos, lo cual pudo ser debido a que después de un cierto tiempo de pasivación, el medio realizó un ataque a la superficie o disolvió la capa pasiva. Pero para dar una conclusión se deben realizar otras pruebas, haciendo uso de diferentes concentraciones con las cuales se podría dar una explicación para este comportamiento.

En las gráficas 5.4 a la 5.13 se muestra la R_p , donde se aprecia que el sistema presentó cierta histéresis, pero aun así se refleja el comportamiento lineal que debe presentar una prueba de R_p .

En la pasivación con KMnO_4 se emplearon las mismas concentraciones mencionadas anteriormente. Las gráficas 5.14 a la 5.16 muestran que la pieza sufrió una corrosión localizada, que fue ocasionada debido al incremento del área en la superficie de la pieza, así lo reflejan las curvas anódicas, que presentaron un incremento en su densidad de corriente.

En la gráfica 5.44 se observa que el valor de la R_p no tiene una variación significativa entre las concentraciones utilizadas. Se puede considerar que la concentración no afecta mucho, en virtud de que al emplear la concentración más baja que se usó en el experimento se tendrían resultados similares, ya que los valores de las concentraciones fueron: 0.001M se obtuvo $38,059\Omega\text{cm}^2$; de 0.01M fue de $53,449\Omega\text{cm}^2$ y en la última concentración (0.1M) se tuvo $73,231\Omega\text{cm}^2$; la diferencia entre estos valores, como se puede observar no es muy grande, comparándola con la diferencia de los valores obtenidos con el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pero en la tabla 5.37 se ve que conforme decrece la concentración de MnO_4^- , el valor de la R_p decrece conforme al tiempo, en esta tabla se puede apreciar que entre la concentración más alta y la más baja de KMnO_4 se presenta una diferencia del doble, lo cual es considerable.

Si se utiliza la concentración más baja de KMnO_4 , el material ofrece una resistencia menor. Por lo tanto comparando la pasivación en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ con la de KMnO_4 , se obtiene que la pasivación con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ es mayor.

La pasivación con O_2 disuelto mostró valores alrededor de $200,000\Omega\text{cm}^2$, los cuales son valores mayores en comparación de los anteriores ya mencionados.

Para el caso de la tabla 5.37, se observa que el valor de la R_p oscila entre varios rangos y no muestra una tendencia muy clara, Esto puede ser probablemente a la oxigenación, ya que solo se burbujeó el aire y no se llevo a cabo en forma homogénea. Por otro lado la fuerza del burbujeo, pudo realizar la homogeneidad de concentraciones en el fluido, pero la pasivación se vio dificultada por la posición de las piezas, ya que el burbujeo no fue reproducible para cada pieza utilizada. Así mismo, se presento cierta dificultad para colocar la muestra en la misma posición, lo que evito que el aire burbujeado llegara de forma homogénea, afectando la pasivación del metal, este motivo pudo haber ocasionado la diferencia de los valores de R_p que no mostraron una tendencia muy clara en los valores obtenidos en esta prueba.

Aunque la tendencia no fue muy clara, se puede apreciar que el oxígeno le dio cierta resistencia a la polarización al acero inoxidable, mayor que cualquier concentración de $KMnO_4$, y mostro cierta semejanza al valor que se obtuvo en la pasivación por 15 minutos en $Na_2B_4O_7$, lo cual indica que podría ser igual la pasivación entre éstas dos soluciones, pero para poder asegurar si son semejantes o una será mayor, se requeriría realizar otro experimento, que pudiera

controlar las condiciones de pasivación con el oxígeno, ya que con los resultados obtenidos con este experimento se observó que son semejantes, pero no se puede corroborar debido a que las pruebas con el oxígeno disuelto no fueron reproducibles.

La pasivación que se realiza comúnmente en la industria, se usa el HNO_3 , la cual se utilizó para hacer una comparación entre las pasivaciones propuestas, y así buscar una alternativa para pasivar al acero inoxidable, dónde se consideren factores de riesgo y contaminación ambiental.

En la gráfica 5.44, la pasivación industrial es por lo menos 5 veces mayor que los valores obtenidos con los medios anteriores, por otro lado, en la gráfica 5.38 se muestra que esta pasivación no tuvo el mismo efecto en la curva cíclica anódica como en las anteriores, ya que ésta se regresó cerca de la curva inicial (de ida), no como todas las anteriores que al regresar la curva se observó un incremento considerable en la densidad de corriente, lo cual indica que el HNO_3 es un buen agente pasivante, y que le da una gran resistencia al material como se puede observar en la tabla 5.37, en ésta se observa como evoluciona la R_p con respecto al tiempo y se incrementa considerablemente, lo que da a entender que presenta una mejor resistencia.

Para que esta capa pasiva falle, se necesitará de un tiempo mayor o incrementar las condiciones del ataque o se requerirá de un medio más agresivo y pueda corroer al material. La efectividad de la pasivación industrial puede deberse a que el HNO_3 es un medio mucho más agresivo que los anteriores empleados, este medio logra crear una capa pasiva mucho más eficiente y resistente, debido a que esta pasivación se lleva a una temperatura elevada que le permite a la solución atacar al material, como se hizo mención en los primeros capítulos de este trabajo. La reacción que lleva a cabo el HNO_3 consiste en disolver al hierro que se encuentra en la superficie metálica a nivel atómico y a algunas impurezas que puedan estar presentes, las cuales facilitarían la corrosión de la pieza, lo cual deja una superficie rica en níquel y cromo [11], éste forma la capa pasiva que está compuesta por el óxido de cromo (Cr_2O_3).

Por lo tanto, el cromo es el elemento más importante en el acero inoxidable, como se indicó en el capítulo I. La superficie rica en níquel y cromo es la que permite que la capa pasiva sea más eficiente que en los anteriores casos, debido a que ninguno de estos casos estudiados disuelve al hierro que se encuentra a nivel atómico en la superficie o ninguna de las impurezas. Estas impurezas le facilitan a los cloruros penetrar a la pieza y corroerla, esto ocurre debido a que ciertas impurezas son solubles a un pH ácido y como se mencionó anteriormente en los capítulos de este trabajo, los cloruros crean un pH ácido en la zona donde se lleva a cabo la corrosión del material.

Conclusiones.

- El acero inoxidable 304 es pasivable con los medios que se emplearon.
- Este acero puede ser pasivado químicamente y electroquímicamente.
- Cada pasivación arrojó resultados diferentes sobre la reacción del metal que se evaluó, con uno de los medios más agresivos al acero inoxidable como son los cloruros.
- Se encontró que la pasivación electroquímica le da cierta resistencia al metal (alrededor de $200,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$), la cual fue mayor que la pasivación química con cualquiera de las concentraciones utilizadas de KMnO_4 (aproximadamente $50,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$).
- La mayor resistencia en las piezas pasivadas con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, se obtuvo con la pasivación de menor tiempo, la cual fue de 15 minutos, esta es semejante a la que se obtuvo en la pasivación química con oxígeno disuelto.
- Al comparar los resultados de la pasivación química y electroquímica con la pasivación que se realiza comúnmente en la industria, se observó que la resistencia que tiene el metal al medio agresivo en el que fue sometido es mucho mayor que cualquiera de las obtenidas en los experimentos con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, oxígeno disuelto, y KMnO_4 , por lo cual es mejor la pasivación química que se efectúa en la industria la cual se encuentra alrededor de los $1,000,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y da un resultado satisfactorio para la protección de las piezas.

Bibliografía.

1. Annual Book of ASTM standars, vol 03.02, 1999, EE.UU. G 59-97.
2. David S. Peterson. "Parts cleaning clinic". October 2005. 30p
3. Debold, Terry A. Martin, James W. "Modern Machine Shop"; Oct 2003, Vol. 76 Issue 5, p98, 7p.
4. Jones, Denny A. "Principles and prevention of corrosion". 2^a ed. Ed. Macmillan. EE.UU. 1992. 116, 126-130, 146-148p.
5. Englenbert, Dan "Products Finishing"; Nov 98, Vol. 63 Issue 2 72p
6. Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie. "Corrosion and corrosion control". 3^{ra} ed. Ed. John Wiley & Sons. E.E.U.U.. 1985. 299-301p
7. http://es.wikipedia.org/wiki/Acero_inoxidable
8. <http://www.ing.unlp.edu.ar/quimica/QCACOR3.htm>
9. ingenierías, enero-marzo 2005, vol. VIII, No26 23-24p.
http://ingenierias.uanl.mx/26/pdfs/26_evaluacion.pdf
10. John H. Magee y Robert K. Mohr. "Making Stainless Steel Stainless choosing a passivating or electropolishing preoces for your parts". Carpenter Technology Corp.
11. Products Finishing, "Painting Clinic" february 2008 Carl Izzo. 44p
12. "Handbook of corrosion data". Ed. Metals park. EE.UU. 1989. 8-9, 12-13 p.
13. Shreir, L. L. "Corrosion". Ed. Newnes-butterworths. Inglaterra. 1976 V. 1. 3:31, 3:32, 3:36 p.

14. Llongueras, Juan Genesca, et al. "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". Ed. UNAM, Facultad de Química. México. 2002. 9-11, 28-33p.
15. Uhlig, Herbert Henry. "The Corrosion handbook". Ed. J. Wiley. EE.UU. 1958. 140, 158, 165-173p
16. Sedriks, A. John. "Corrosion of stainless steels". Ed. J. Wiley. EE.UU. 1996. 13, 102, 104-105p.
17. Lula, R.a. "Stainless steel". Ed. Metals park. EE.UU. 1986. 3, 8-12, 119-120p.
18. Peckner, Donald. "Handbook of stainless steels". Ed. McGraw-Hill. EE.UU. 1977. 15-2, 15-3, 16-2, 16-6, 16-78, 16-81p.
19. American Society for Metals. "Metals handbook". Ed. Metals park. EE.UU. 1978. V. 13 113-114p.
20. "Alloy digest sourcebook : stainless steels". Ed. ASM International. EE.UU. 2000. 13, 126, 127p
21. Annual Book of ASTM standards, vol 03.02, 1999, EE.UU. G 61-86.