



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

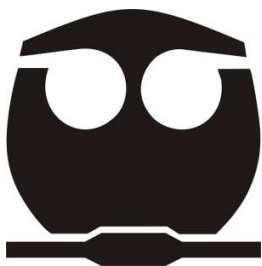
---

**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**ESTUDIO DE PASIVACIÓN QUÍMICA Y**  
**ELECTROQUÍMICA EN ACERO AL CARBÓN 1018**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**OMAR SÁNCHEZ BALLESTEROS**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



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:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO "D" METALURGIA**

---

**ASESOR DEL TEMA:** **FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ**

**SUSTENTANTE:** **OMAR SÁNCHEZ BALLESTEROS**

---

**Agradecimientos:**

A mis *padres* (Noemí Ballesteros Gómez, Juan Sánchez Badillo) y *hermanos* (Israel, Jennifer y Nancy) principalmente ya que sin su apoyo tanto emocional como económico no hubiese sido posible este trabajo.

Claro que a mis dos Abuelitas (Celia y Lolita) y a mis Abuelos (Roberto y Juan) que hicieron de mis padres unas personas excepcionales, y sin olvidar a mi familia en general que siempre se ofrecieron en cualquier momento a apoyarme (primos, tíos).

A mis profesores por su dedicación y conocimientos que impartieron a lo largo de mi formación como ingeniero: Dr. Francisco Javier, Carlos Arganis, Dra. Pily (super Pily), Carlos Rodríguez,

A mis amigos y compañeros de vida que gracias a todas las vivencias juntos han forjado en mi un sentimiento real de bienestar: Bianca Paola (FlakPower), Don Ramón (Chaverra), Morquecho (pelón), Yosafat (pelón), Erika (Zeeshan), Toñin, Alejandra, Belem, Erbin, Manuel (Mane), Rodrigo (Roro), Francisco (Shiskok), Manuel (chino), Maximino (Monki), Vale (Sixto), Roberto (Deniro), Rubí (quesadilla), Cesar (pelón), Viridiana (Rosita), Beto (Zaurio), Daniel, Agustín, Memo, Araceli, José (Josue), Luis (guaguaras), Ulises, Ivan, Karina , Mary (Itzyack), Orta, Pepe, Sandy, Lulú, Tocayo, Fabiola (Burundiz), , Ale, Mario (torcho), Olga, Aide, Yolotli, Bar Rafaeli, Megan  
.....  
Esperando no haya cometido la grosería de omitir a alguno.

Al programa de apoyo de proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT) por otorgarme una beca para la realización de esta tesis.

Dedicado a:

*A Mi Mamá que en todo momento ha sabido de mí y de mis hermanos.*

*Quiero expresarte Ma que siempre te he admirado por tu fortaleza ante todas las circunstancias que se te presentan en la vida, y por aguantar todas mis locuras. Sé que puedo contar contigo en momentos difíciles, sé que contigo puedo compartir mis alegrías, tristezas y logros. Que seas mi M.A.M.A y A.M.F.G.A es el más preciado tesoro, que agradeceré toda mi vida. G.R.A.C.I.A.S.*

*A mi Padre:*

*Te fuiste de mi lado y en silencio fue tu partida. Mi corazón se ha maltratado por tan súbita despedida, pero sé que velando por nosotros estás. Quisiera poderte ahora abrazar pero..... . .*

*Sé que en el cielo habitas y al lado de Dios has de estar, aguardare paciente el día en que nos volvamos a encontrar y no temeré cuando llegue el momento pues tu presencia me confortará.*

*Mientras tanto, guía mis pasos como siempre lo hiciste al igual que mi Ma (porfis).*

## *A mis hermanos:*

*Este trabajo se lo dedico a ustedes hermanos (Israel, Jennifer y Nancy), porque siempre que he hecho algo importante en mi vida (o no tan importante) me han ayudado de una u otra forma. Gracias por escucharme y regañarme cuando se debe (bueno no abusen ehhl!!! ji ji ji), vamos por más en la vida y siempre hay que apoyarnos como lo hemos venido haciendo todo este tiempo y si he fallado yo en hacerlo por favor un tirón de orejas que se los agradeceré. GRACIAS.*

# ÍNDICE:

---

<b>RESUMEN</b> .....	(3)
<b>INTRODUCCIÓN:</b> .....	(4)
I <i>Reacción electroquímica</i> .....	(4)
II <i>Celda electroquímica</i> .....	(5)
III <i>Serie electroquímica</i> .....	(7)
IV <i>Diagrama de Pourbaix</i> .....	(8)
V <i>Boro</i> .....	(9)
VI <i>Cloro</i> .....	(10)
<b>OBJETIVO(S)</b> .....	(11)
<b>CAPÍTULO 1. .... FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ELECTROQUÍMICA:</b>	
1.1 <i>Conceptos teóricos</i> .....	(11)
1.1.1 <i>Termodinámica de la corrosión</i> .....	(11)
1.1.2 <i>Cinética electroquímica</i> .....	(12)
1.2 <i>¿Qué es la corrosión?</i> .....	(16)
1.3 <i>Tipos de corrosión</i> .....	(16)
1.3.1 <i>Atmosférica</i> .....	(16)
1.3.1.a <i>Industrial</i> .....	(16)
1.3.1.b <i>Marino</i> .....	(17)
1.3.1.c <i>Rural</i> .....	(17)
1.3.2 <i>Crevice</i> .....	(17)
1.3.3 <i>picaduras</i> .....	(18)
1.3.4 <i>Microbiológica</i> .....	(20)
1.3.5 <i>Filiforme</i> .....	(21)
1.3.6 <i>Asistida por esfuerzos</i> .....	(21)
1.4 <i>Aspectos que afectan a la corrosión</i> .....	(23)
1.5 <i>Protección de los materiales contra la corrosión</i> .....	(23)
1.6 <i>Pasivación</i> .....	(25)
1.7 <i>Principales tipos de óxidos y sus propiedades</i> .....	(27)
1.8 <i>El papel de los iones cloruro en electroquímica</i> .....	(27)



**CAPÍTULO 2. . . . . TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN:**

2.1	Preparación de las piezas bajo estudio. . . . .	(29)
2.2	Resistencia a la polarización ( $R_p$ ). . . . .	(30)
2.3	Curvas de polarización. . . . .	(33)
2.4	$E$ Vs $t$ . . . . .	(36)
2.5	Microscopia electrónica de barrido (MAPEO DE LOS ELEMENTOS-MORFOLOGIA) . . . . .	(36)
2.6	Ensayo de impacto. . . . .	(37)

**CAPÍTULO 3. . . . . DESARROLLO EXPERIMENTAL:**

3.1	Análisis metalográfico. . . . .	(40)
3.2	Preparación de las muestras. . . . .	(40)
3.3	Montaje de la celda electrolítica . . . . .	(41)
3.4	Pasivación Electroquímica. . . . .	(42)
3.5	Pasivación Química. . . . .	(42)
3.6	Ensayo de $E$ (mV) vs $t$ (s) . . . . .	(43)
3.7	Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y curvas de polarización.. . . .	(43)
3.8	Microscopia electrónica de barrido. . . . .	(44)
3.9	Pruebas de impacto. . . . .	(44)

**CAPÍTULO 4. . . . . RESULTADOS (Y ANÁLISIS DE RESULTADOS):**

4.1	Análisis metalográfico. . . . .	(45)
4.2	Preparación de las muestras. . . . .	(46)
4.3	Curvas $E$ (mV) Vs. $t$ (s). . . . .	(48)
4.4	Diferentes curvas para el material sin ser pasivado (blanco). . . . .	(51)
4.5	Pasivación Electroquímica. . . . .	(54)
4.6	Pasivación Química. . . . .	(58)
4.6.1	Comentario rama catódica. . . . .	(61)
4.7	Resistencia a la polarización ( $R_p$ ). . . . .	(62)
4.8	Microscopia electrónica de barrido. . . . .	(64)
4.9	Ensayos de impacto. . . . .	(69)

**CAPÍTULO 5. . . . . CONCLUSIONES: . . . . . (79)****BIBLIOGRAFÍA: . . . . . (80)**



## RESUMEN:

---

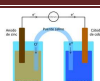
El proyecto se hace pensando en las necesidades que se tiene en la sociedad de ocupar envases de metal (latas), en los cuales los alimentos son guardados para su posterior traslado y en ocasiones es por mucho tiempo, por lo tanto se necesita estudiar el acero al carbón para saber el tipo de protección adecuado para garantizar un buen producto envasado. El proyecto se divide en dos partes: en pasivación química y pasivación electroquímica. Cabe mencionar que en general el alimento no está en contacto directo con el metal pasivo, solamente en las discontinuidades del recipiente.

El material a investigar se analizó por dos métodos para conocer la forma en la cual se comporta, en un medio alcalino el cual es borato de sodio a cierta concentración y tiempo; así mismo se analizó también en cloruros (al 3 %). Estos electrolitos fueron escogidos ya que en los alimentos es muy común encontrar cloruros en las salmueras y los boratos son iones poco agresivos con el sustrato.

**Pasivación química:** Consiste en someter el material (acero al carbón) en un medio oxidante el cual oxidará la superficie, para formar una capa protectora de óxido que mantenga separado al medio agresivo del metal.

**Pasivación electroquímica:** Consiste en someter al material (acero al carbón) a diferentes potenciales y a diferentes tiempos para formar una capa protectora de óxido.

Se compararon estas dos pruebas para poder escoger qué método de pasivación es el óptimo para el material (acero al carbón -1018-).



# INTRODUCCIÓN:

---

## I Reacción electroquímica

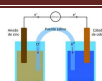
El daño que sufren las superficies metálicas, mediante un proceso de corrosión, se debe a reacciones electroquímicas que ocurren entre el metal y el medio al que está expuesto.

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interfase entre un electrodo y un electrolito.

Los componentes mínimos requeridos para una celda electroquímica, son un ánodo, un cátodo, contacto iónico entre los electrodos (electrolito), y un contacto eléctrico entre ellos, es decir, un circuito eléctrico externo <sup>(1)</sup> como se muestra más adelante en la (fig. 1).

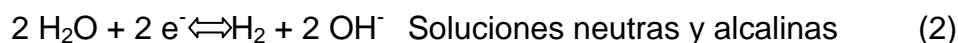
Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en una celda electroquímica (fig. 1) son de oxidación y reducción. La primera ocurre en el ánodo, y se caracteriza por ser la parte en la cual ocurre la pérdida de electrones y como consecuencia de esto la disolución (o pérdida) del material. Por el contrario, la segunda reacción ocurre en el cátodo, donde se ganan los electrones perdidos por el ánodo.

La reacción general anódica para un metal puede ser representada como:



Las tres reacciones catódicas que se presentan con mayor frecuencia son:

1) Evolución de hidrógeno gaseoso a partir de las soluciones acuosas:



2) Reducción del oxígeno disuelto en la solución:

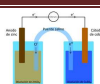


3) Reducción de un oxidante disuelto en el medio:



### II Celda electroquímica.

Todos los fenómenos antes descritos no tendrían lugar si entre el ánodo y el cátodo no existe una diferencia de potencial ( $\Delta E$ ), que es una medida de la energía de los electrones contenidos en un conductor. No existe un potencial absoluto, solo se puede medir las diferencias de potencial, sin embargo existe un estándar, y se escogió por convención, el electrodo de hidrógeno a cuyo potencial se le asignó un valor de cero.



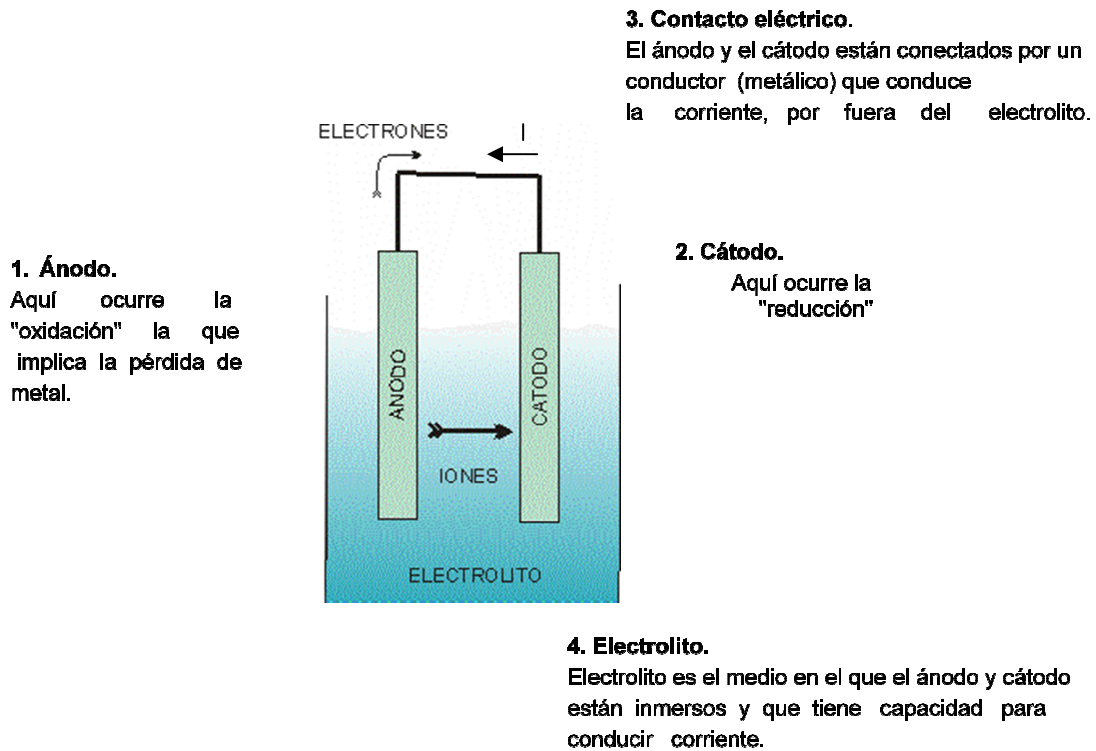
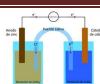


Figura (1): Esquema básico de una celda electroquímica.

Sin embargo, tras describir los fenómenos principales que ocurren en una celda electroquímica *fig.1*, ¿cuál es la relación que guardan con el proceso de corrosión?: Cuando la corrosión ocurre en un medio acuoso, la naturaleza de este fenómeno es de tipo electroquímico por lo que en una celda electroquímica se dan los procesos de corrosión, el ánodo es susceptible de una reacción de oxidación, mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción.

Existen dos tipos de celdas, una de ellas es la galvánica y la otra es la celda electrolítica.

La celda galvánica consta de dos diferentes metales los cuales actúan como ánodo y cátodo. En este tipo de celdas, se produce una corriente eléctrica que se obtiene de la energía química la cual fluye del cátodo al ánodo a través del conductor eléctrico. Este flujo de corriente eléctrica se debe a la reacción REDOX que se presenta espontáneamente en estas celdas sin necesidad de una corriente externa. Esta reacción espontánea es determinada por el potencial de reducción que tiene cada especie. Para tener una idea más clara de este fenómeno, es necesario consultar la serie electroquímica ver *fig.2*.

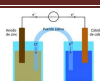


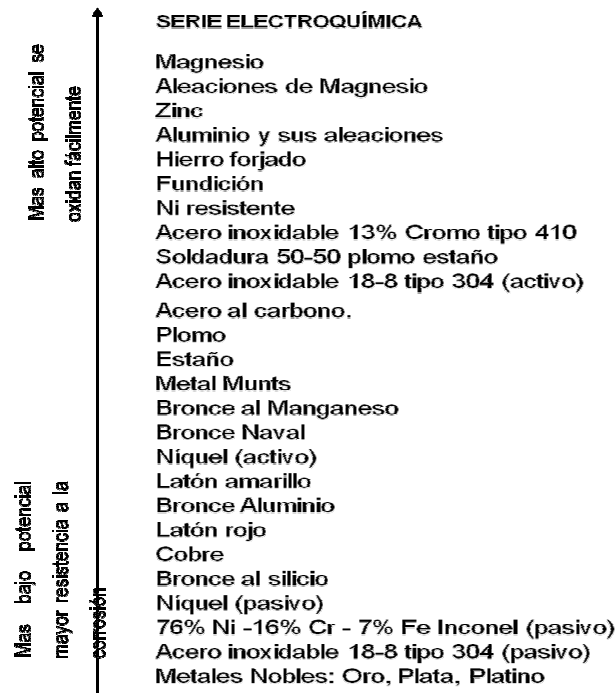
A diferencia de una celda galvánica, en una celda electrolítica se utiliza una fuente de poder externa para que se lleve a cabo dicha reacción REDOX.

### III Serie electroquímica.

Los metales tienen una tendencia natural a la corrosión, unos más que otros. Esta diferencia hace que existan metales "nobles" que no se corroen naturalmente y metales muy reactivos, que incluso no pueden existir en estado metálico porque se corroen con mucha facilidad en el aire o en agua. Es por ello que se muestra en la *fig.2* la tendencia de ciertos materiales en relación a su potencial.

Si el potencial de reducción de una especie metálica es más negativo que la otra especie metálica, la especie con el potencial más negativo se comportará como ánodo y por lo tanto la otra especie metálica se comportará como cátodo.



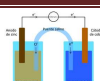


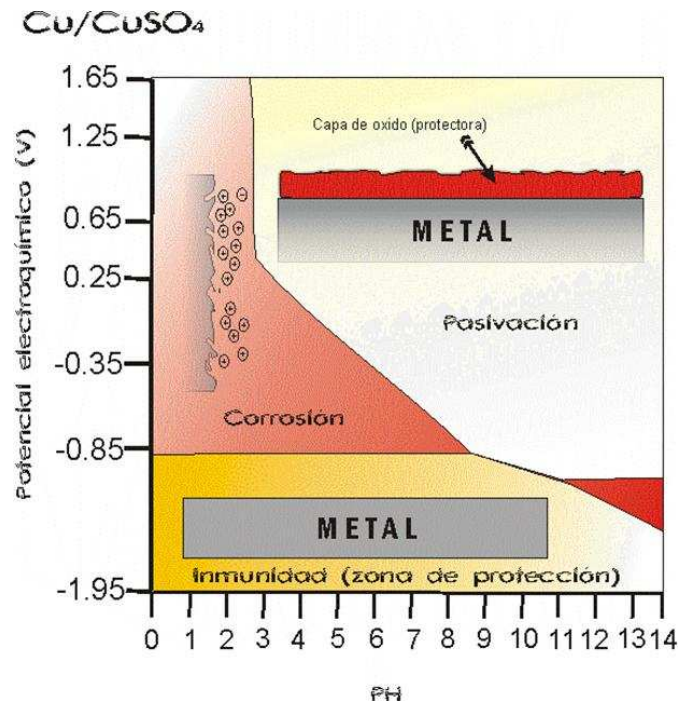
**Figura (2):** Tendencia de los materiales o elementos más comunes a la corrosión según su potencial.

**IV Diagrama de Pourbaix.**

Una buena aproximación para el estudio del comportamiento de los distintos materiales en medio acuoso la constituye los diagramas de Potencial de reducción ( $\Delta E$ ) contra Acidez (pH), o también llamados de Pourbaix *fig.3*, en honor a quien los introdujo. En éstos, se observan distintas zonas de estabilidad, entre las que cabe distinguir las de INMUNIDAD, de CORROSIÓN activa y de PASIVIDAD.

La zona de inmunidad, o zona de predominio de las reacciones de reducción, corresponde a la zona donde el material se encuentra en condiciones estables y esta zona se puede observar en la *fig.3* en la zona baja del diagrama.



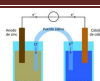


**Figura (3):** Diagrama de Pourbaix (muy similar para el hierro).

La zona de corrosión activa se caracteriza por el predominio de las reacciones de oxidación, que causan la destrucción por combinación o disolución continuada del material. El límite entre la zona de inmunidad y la de corrosión activa es gradual, al igual que con la de pasividad. La zona de Pasivación corresponde a una zona de corrosión, donde la fase formada constituye una película protectora, que evita el avance del proceso de corrosión. La formación de imperfecciones en la misma (pasivación imperfecta) conlleva la aparición de corrosiones locales (por ejemplo, corrosión por picaduras).

### V Boro:

El boro está presente en casi todo lo que nos rodea: en el suelo y en el agua, en las plantas y en los animales. Aunque el elemento boro no se encuentra por sí solo en la naturaleza, existe en combinación con el oxígeno y con otros elementos en sales denominadas comúnmente "boratos".



El boro en los alimentos:

Como las plantas toman los boratos del suelo, el boro se distribuye por los tallos, las hojas, las raíces y otras estructuras vegetales. Cuando las personas comen los alimentos derivados de plantas (como fruta, verduras, nueces y legumbres), absorben pequeñas cantidades de boro. Estudios realizados indican que en una diversa variedad de culturas las personas consumen aproximadamente entre uno y tres miligramos de boro al día gracias a la combinación de los alimentos que ingieren y al agua que beben como parte de la dieta propia de su región.<sup>(2)</sup>

El uso de boratos en esta tesis se justifica dado que es un ion poco agresivo que imparte conductividad a la solución, permitiendo la medición electroquímica y que sí existe en algunos alimentos.

#### VI Cloro:

El cloruro se puede encontrar en la sal de cocina o en la sal de mar como cloruro de sodio, al igual que en muchas verduras. Los alimentos con mayores contenidos de cloruro son, entre otros, las algas marinas, el centeno, los tomates, la lechuga, el apio y las aceitunas. Es por ello que se analizó el material pasivado en cloruros al 3% en peso.





## OBJETIVO(S):

---

Conocer qué tipo de pasivación es la óptima, para el caso de un acero (1018) y así ayudar a evitar la corrosión en latas de conservas, comparando la pasivación química contra la pasivación electroquímica.

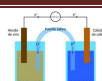
## 1. . . . FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ELECTROQUÍMICA:

---

### **1.1** *Conceptos teóricos*

#### **1.1.1** *Termodinámica de la corrosión*

La ecuación básica que relaciona la termodinámica con la electroquímica, parte de la ley de Joule, que indica que un trabajo eléctrico es efectuado cuando un flujo de corriente  $Q$ , se da a través de una resistencia debido a una diferencia de potencial aplicado ( $\Delta E$ ), tal que  $W = Q \cdot E$ . De las leyes de Faraday se sabe que por cada equivalente que reacciona  $q$ , se libera un faradio de energía ( $F = 96500$  coulombs) y que por tanto, cuando reaccionan  $n$  equivalentes,  $Q$  que es igual al producto de  $n$  y  $F$ , y que al substituirse en la ley de Joule se obtiene  $W = nFE$ .



Cuando un metal se oxida se produce un cambio en la energía libre (G) del sistema que es igual al trabajo realizado o absorbido durante el proceso. El cambio en la energía libre del sistema es la fuerza impulsora de la reacción y representa la fracción máxima de energía que puede convertirse en trabajo. Este trabajo debe estar acompañado por una disminución de la energía libre del sistema ( $-\Delta G$ ), ya que, de lo contrario, la reacción no podría tener lugar. <sup>(3)</sup>

Por otra parte, se sabe que cuando el trabajo eléctrico es máximo y si la celda opera reversiblemente, entonces la disminución en la energía libre de Gibbs ( $-\Delta G$ ) es igual a:

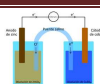
$$\Delta G = -nFE$$

Cuando el cambio en la energía libre de Gibbs para una reacción química asume un valor negativo, significa que la reacción es espontánea.

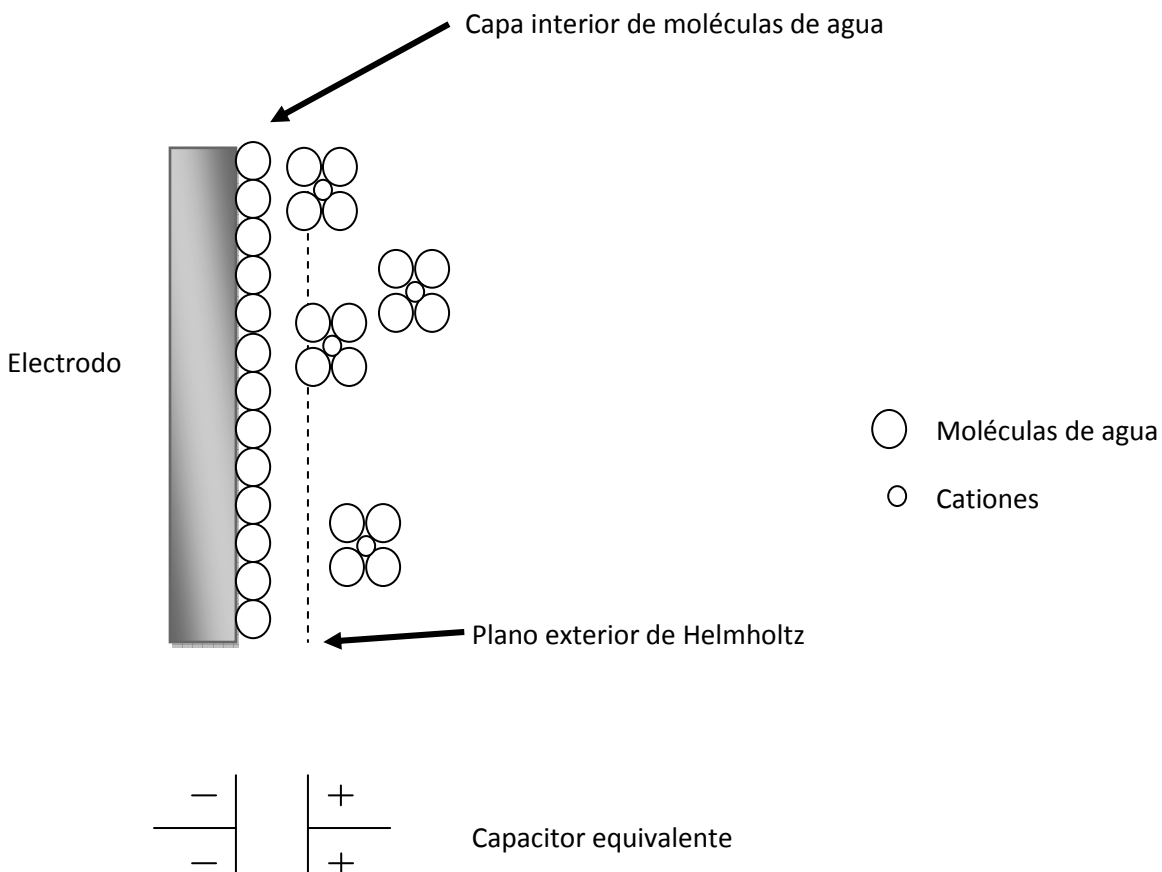
La diferencia de potencial ( $-\Delta G$ ), dependerá de los valores que asuman los potenciales de media celda de oxidación y de reducción, cuya suma de ambas reacciones constituirá la reacción total.

### 1.1.2 *Cinética electroquímica*

El proceso de corrosión en medio acuoso es producto de reacciones electroquímicas, de las cuales es posible predecir si ocurren o no cuando se analizan bajo la teoría termodinámica. Sin embargo, no es posible determinar la velocidad en la que ocurrirá ese mismo proceso. Para ello es necesario aplicar la teoría de la cinética electroquímica. Antes de mencionar las ecuaciones que permiten determinar la velocidad de reacción, se debe exponer un fenómeno que ocurre entre el metal (electrodo de trabajo) y el medio acuoso en que se encuentra, y que es conocido como la doble capa eléctrica. Ésta se constituye a partir de moléculas de agua, que por el momento bipolar (átomos de hidrógeno “positivos” y el átomo de oxígeno “negativo”, referente a su carga) que presentan son atraídas por la superficie del metal conductor, formando una capa sobre este. Por otra parte, los iones presentes en el seno de la solución en vista de la carga



que poseen, también atraen moléculas de agua y en consecuencia quedan aislados de la superficie conductora. Aquellos iones, específicamente los cationes, que se encuentran en la superficie conductora y entre estos la capa de moléculas de agua en la superficie conductora, se conocen como el plano exterior de Helmholtz (1879) *fig.4*. Este diagrama representa una intercara que se comporta como un capacitor, el cual es un dispositivo eléctrico compuesto de dos placas, en donde una presenta un exceso de carga frente a la otra.



**Figura (4):** Representación esquemática de la doble capa eléctrica.

Stern (1924) propuso un modelo de doble capa eléctrica que consiste en la suma de las dos estructuras mencionadas antes, es decir que la diferencia total de potencial a través de la interfase resulta ser entonces la suma de la caída lineal de potencial en la doble capa de Helmholtz y la caída exponencial de potencial en la doble capa difusa. Admitiendo incluso que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto.



La doble capa está localizada sobre dimensiones moleculares en la interfase electrodo/electrolito. Se obtiene debido a la separación de cargas entre un electrodo y el electrolito en contacto con él.

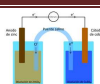
Hay varias consecuencias importantes de la existencia de la doble capa:<sup>(1)</sup>

- La diferencia de potenciales entre la fase electrodo y la fase disolución, proporciona la fuerza conductora para una reacción de transferencia electrónica a lo largo de la interfase.
- Esta fuerza conductora puede verse significativamente afectada por adsorción de especies sobre la superficie del electrodo.
- Las diferencias locales alterarán la fuerza conductora para la reacción y por lo tanto la velocidad, la eficiencia en corriente o la selectividad de un proceso electroquímico.
- La diferencia de potencial en la interfase está localizada a distancias moleculares. Por tanto, el gradiente de potencial es extremadamente grande.
- La capacidad de la doble capa puede proporcionar una medida útil en estudios fundamentales de adsorción en los electrodos.

Las reacciones de corrosión son inminentemente irreversibles y fuera del equilibrio, el parámetro que representa el alejamiento del estado de equilibrio de cualquier reacción de corrosión es conocido como polarización, la cual ocurre en dos sentidos electroquímicos, polarización catódica y polarización anódica, ambas expresadas como  $\eta_c$  y  $\eta_a$  respectivamente.

Cuando la polarización se efectúa en la dirección catódica, la superficie del metal sufre un exceso de carga debido a la baja velocidad de reacción efectuándose el potencial, en consecuencia este se vuelve más negativo con respecto al potencial de equilibrio de la reacción de media celda, resultando entonces que la polarización asuma valores negativos.

En el otro sentido electroquímico, la polarización anódica, contrario a lo anterior, los electrones son removidos de la superficie metálica a una velocidad mayor, cambiando el potencial de la reacción de media celda a valores más positivos con respecto a su potencial de equilibrio.



La polarización se da principalmente de dos formas: Por activación, o también conocida como sobrepotencial de transferencia de carga, y por concentración, también conocida como sobrepotencial por difusión.

La polarización por activación ocurre cuando la reacción es controlada por la sola transferencia de carga, y la ecuación (ec.1) que describe tal comportamiento es conocida como la ecuación de Butler – Volmer, que es fundamental para describir los fenómenos electroquímicos en fase acuosa.

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{ec.1})$$

$i$  = Densidad de corriente ( $A/m^2$ )

$i_0$  = Densidad de corriente de intercambio ( $A/m^2$ )

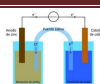
$\alpha_a, \alpha_c$  = Coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico

$\eta$  = Sobre potencial (V)

$R$  = Constante de los gases ( $8.314 \text{ J/mol K}$ )

$T$  = Temperatura (K)

En la ecuación (ec.1) se relacionan aspectos muy importantes para la descripción de la cinética de la corrosión. El término de densidad de corriente de intercambio se refiere al flujo de electrones involucrados en la reacción anódica, el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción catódica, siendo una característica de un metal en equilibrio.



## 1.2 ¿Qué es la corrosión?

La corrosión se define como el proceso de degradación de un metal que está en interacción con el medio ambiente que lo rodea, y a su vez ocurre por reacciones químicas o electroquímicas, involucrando transferencia de electrones. Dependiendo del tipo de ambiente en que se encuentre expuesto el metal, se obtendrán diferentes grados y tipos de corrosión (los cuales serán enunciados más adelante).

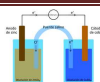
## 1.3 Tipos de corrosión

### 1.3.1 Atmosférica : (se divide en tres principales zonas que se enunciarán enseguida)

De todas las formas de corrosión, la Atmosférica es la que produce mayor cantidad de daños en el material y en mayor proporción. Grandes cantidades de metal de automóviles, puentes o edificios están expuestas a la atmósfera y por lo mismo se ven atacados por oxígeno y agua. La severidad de esta clase de corrosión se incrementa cuando la sal, los compuestos de sulfuro y otros contaminantes atmosféricos están presentes. Para hablar de esta clase de corrosión es mejor dividirla según ambientes. Los ambientes atmosféricos son los siguientes:

#### 1.3.1.a Industriales:

Son los que contienen compuestos sulfurosos, nitrosos y otros agentes ácidos que pueden promover la corrosión de los metales. En adición, los ambientes industriales contienen una gran cantidad de partículas aerotransportadas, lo que produce un aumento en la corrosión.



**1.3.1.b Marino:**

Esta clase de ambientes se caracterizan por la presencia de cloruros, un ión particularmente perjudicial, que favorece la corrosión de muchos sistemas metálicos.

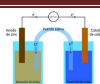
**1.3.1.c Rural:**

En estos ambientes se produce la menor clase de corrosión atmosférica, caracterizada por bajos niveles de compuestos ácidos y otras especies químicas agresivas.

Existen factores que hacen que la corrosión atmosférica sea más o menos agresiva. Cabe mencionar que la presencia de contaminantes en el ambiente, la humedad y la temperatura son factores que afectan directamente el nivel de corrosión en los materiales.

**1.3.2 Corrosión por Fisuras o “Crevice”** <sup>(3,4)</sup>

La corrosión por crevice o por fisuras es la que se produce en pequeñas cavidades o huecos formados por el contacto entre una pieza de metal igual o diferente a la primera, o más comúnmente con un elemento no- metálico. En las fisuras de ambos metales, que también pueden ser espacios en la forma del objeto, se deposita la solución que facilita la corrosión de la pieza. Se dice, en estos casos, que es una corrosión con ánodo estancado, ya que esa solución, a menos que sea removida, nunca podrá salir de la fisura. Además, esta cavidad se puede generar de forma natural producto de la interacción iónica entre las partes que constituyen la pieza ver *fig. 5*.



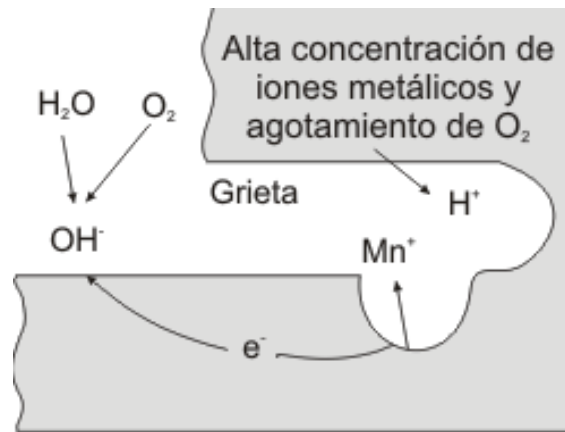


Figura (5): Forma en que se puede dar la corrosión por crevice.

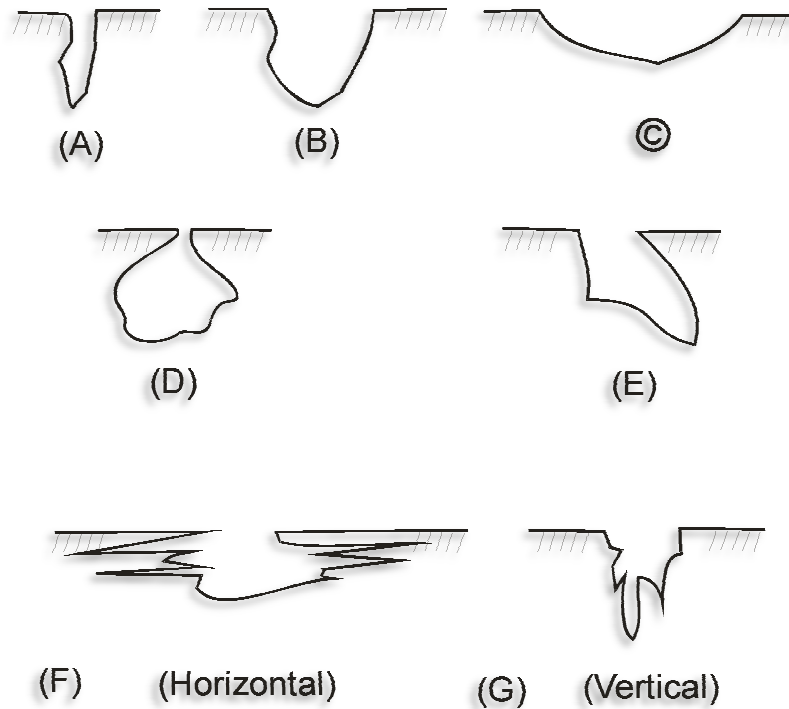
Como se observa en la *fig.5* la corrosión por crevice excluye al oxígeno, retiene humedad, colecta agentes contaminadores y concentra productos de corrosión.

### **1.3.3 Corrosión por Picadura o "Pitting"** <sup>(3,4)</sup>

Corrosión por picaduras es una forma de corrosión localizada donde se forman cavidades o agujeros en el material. Este tipo de corrosión es considerado más peligroso que la corrosión uniforme ya que es más difícil de detectar. Existen varios tipos de picado *fig.6*, los cuales dependen para su formación, del metal o aleación y por supuesto en el ambiente corrosivo en el que se encuentre.



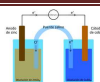




**Figura (6):** Tipos de corrosión por picaduras: a) profundo y estrecho, b) bajo y amplio, c) superficial, d) debajo de la superficie, e) Por debajo de la superficie, F) Ataque de grano horizontal, g) Ataque de grano vertical.

La corrosión por picaduras está asociada con varias formas de corrosión, como intergranular y ocurre como un proceso de disolución local, donde la pérdida de metal es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño con respecto a un cátodo mucho mayor.

Los ambientes oxidantes fortalecen la capa protectora (magnetita para el caso del acero), mientras que los reductores la destruyen y por lo tanto el acero se corroe. Si la capa pasiva se destruye solo en ciertas secciones entonces sólo se corroe zonas localizadas causando picaduras. La zona afectada se convierte en ánodo con respecto a sus alrededores que muestran poco ataque, estableciéndose así una celda electrolítica. El desarrollo posterior en estas áreas es resultado directo del flujo de corriente entre la pequeña área anódica y la gran área catódica.



### 1.3.4 Corrosión Microbiológica (MIC)

Es aquella corrosión en la cual organismos biológicos son la causa única de la falla o actúan como aceleradores del proceso corrosivo localizado.

La MIC se produce generalmente en medios acuosos en donde los metales están sumergidos o flotantes. Por lo mismo, es una clase común de corrosión.

Los organismos biológicos presentes en el agua actúan en la superficie del metal, acelerando el transporte del oxígeno a la superficie del metal, acelerando o produciendo, en su defecto, el proceso de la corrosión.

*Tipos de bacterias:*

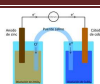
Ferrobacterias:

Las más frecuentes son: gallionella, sphaerotilus y leptothrix. Todas ellas son aerobias y utilizan la energía que se produce en la oxidación del hierro en su metabolismo, fijando el hidróxido férrico formado a su organismo.

Bacterias reductoras de sulfatos:

El tipo representativo es la desulfovibrio desulfuricans. Obtiene la energía por respiración anaeróbica reduciendo los sulfatos a ácido sulfhídrico. Se desplazan por medio de flagelos polares.

Estas bacterias pueden presentarse en un estado latente fuera de su medio, y vuelven a ser activas cuando las condiciones anaeróbicas de temperatura, etc., son propicias<sup>(5)</sup>.



### 1.3.5 Corrosión filiforme

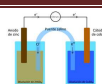
Es superficial y ocurre cuando existe una alta humedad relativa. Se presenta cuando se tiene algún resquicio entre el recubrimiento y el material a proteger, y puede ocurrir por bordes de pintura, rasguños de la pintura la cual se encuentra protegiendo al metal.

### 1.3.6 Corrosión asistida por esfuerzos

La corrosión bajo esfuerzo es un fenómeno que se presenta por la acción combinada de un medio corrosivo y la presencia de estados de esfuerzo que pueden ser residuales o externos. En esta situación el material se disuelve debido a una reacción de oxidación que ocurre preferencialmente en los límites de grano.

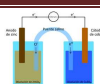
Frecuentemente las grietas se propagan a partir de una picadura, pero no por ello puede generalizarse que los medios que provocan corrosión por picaduras obligadamente conducen al material a la corrosión bajo esfuerzo.

La grieta propagada por la acción de los estados de esfuerzos es frenada cuando se encuentra con un límite de grano cuya orientación es desfavorable, una discontinuidad cristalina, una inclusión metálica, o bien, como consecuencia de la disminución de la fuerza por la misma propagación; pero por efecto de la corrosión se puede disolver parte del material sano ya que se expone (por acción del agrietamiento) al contacto directo con la solución. La grieta continúa avanzando más por la acción electroquímica que por el requerimiento mecánico.



El agrietamiento se divide en transgranular (a través de los granos), e intergranular (entre los granos) dependiendo de la naturaleza de la trayectoria.

- Como se sabe, los sitios de mayor reactividad son los límites de grano, y como se mencionó, el fenómeno de segregación de impurezas como el azufre, fósforo y nitrógeno se manifiesta bajo ciertas condiciones de temperatura, acumulándose como precipitados en los límites de grano, provocando variaciones de composición entre la matriz y las zonas del límite de esta; permitiéndose así la existencia de zonas con diferentes potenciales que establecen la formación de pilas galvánicas, en donde los límites de grano actúan como ánodos con respecto al interior del grano.
- Una deformación previa en el material puede causar dislocaciones que se acumulan cerca de los límites de grano, generando capas de material desordenado, particularmente susceptible al ataque.
- La generación de celdas por esfuerzo parece ser otra clara explicación del inicio de la grieta ya que las regiones más altamente esforzadas, o de alta energía, actúan como ánodos con respecto a las áreas catódicas menos esforzadas.
- Es indudable que si existe precipitación de carburos en el material, las zonas adyacentes a los mismos tendrán un contenido de cromo menor que el necesario para pasivar, y por ende la ruta del agrietamiento será intergranular.
- Los esfuerzos de tensión pueden provocar un rompimiento en la película protectora dejando al descubierto el material sano que se corroerá fácilmente ya que el ataque se concentrará en el extremo de la grieta, y como la distancia entre átomos será mayor por efecto de la tensión, estos escaparán fácilmente de la red cristalina para integrarse a la solución en forma de ion.



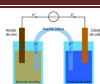
### 1.4 Aspectos que afectan a la corrosión

Tabla (1): Aspectos que afectan a la corrosión y sus características.

Aspectos que afectan a la corrosión	Características
Geométricos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Longitud del resquicio</li> <li>• Apertura del espacio</li> <li>• Efecto de bordes</li> </ul>
Ambientales	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentración de las sales</li> <li>• Naturaleza de las sales</li> <li>• Concentración de oxígeno</li> <li>• Temperatura</li> <li>• pH</li> <li>• Presión</li> <li>• Flujo</li> <li>• Presencia de microorganismos</li> </ul>
Metalúrgicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presencia de películas pasivas</li> <li>• Elementos aleantes</li> <li>• Presencia de defectos</li> <li>• Presencia de esfuerzos</li> </ul>
Electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presencia de películas pasivas</li> <li>• Reacción redox</li> </ul>

### 1.5 Protección de los materiales contra la corrosión

Existen muchas maneras de evitar la corrosión aunque no siempre es posible. Sin embargo, con la experiencia que se tiene hasta estos días y conociendo los principales



aspectos que afectan a la corrosión se mencionaran algunas formas de cómo disminuir la velocidad de corrosión.

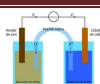
Para evitar la corrosión microbiológica se puede modificar el medio en el cual está ocurriendo el problema. Se pueden ocupar Biocidas (ozono), Inhibidores mas biocidas, protección catódica ( $- 950 \text{ mV Vs Cu/CuSO}_4$ ), recubrimientos (sales de cobre), esterilizar, diseño geométrico, etc.

La corrosión asistida por esfuerzos se puede evitar con inhibidores, tratamientos térmicos, selección de materiales, tratamientos superficiales, diseño geométrico, recubrimiento, etc.

La protección catódica es muy empleada para estructuras submarinas o enterradas y esta se ocupa bajo cinco criterios:

- Termodinámico:  $- 850 \text{ mV Vs Cu/CuSO}_4$
- $100 \text{ mV}$ : Aplicar una corriente tal que cuando se interrumpa el potencial de corrosión se haya desplazado  $100 \text{ mV}$  en sentido catódico.
- $300 \text{ mV}$ : Aplicar una corriente tal que el potencial se desplace  $300 \text{ mV}$  en sentido catódico durante la aplicación de la corriente.
- Tafel: Butler – Volmer se vuelve lineal (el comportamiento) cuando la zona anódica o catódica se vuelven despreciable una con respecto de la otra.
- Cinético: corriente de protección total.

En general existen muchas formas de evitar o reducir la corrosión pero casi siempre se emplean protecciones combinadas para una mayor eficacia.



## 1.6 Pasivación

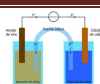
El proceso de pavonado permite producir una capa de óxido negro o café sobre una superficie metálica por medio de una sal que provoca una oxidación acelerada hasta obtener un óxido que es de color negro con una aspecto visual estético y cuyas finalidades por lo general son ornamentales, artesanales o como protección del metal.

Los tratamientos de conversión química son utilizados como un tratamiento de superficie mediante un ataque químico cuyo objetivo es crear un perfil de anclaje para los recubrimientos aumentando la adherencia de estos, además de proporcionar una protección anticorrosiva extra que permita incrementar el tiempo de vida del sistema metal-recubrimiento.

Las aplicaciones más comunes de pavonado se encuentran en la industria militar, específicamente en armamento. Otro uso se le da en la electrónica, y en la automotriz ya que se emplea para tornillos, valeros, bases metálicas de bujías, etc.

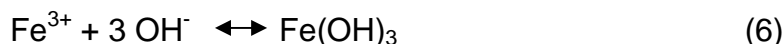
El fenómeno de pasivación puede ser consecuencia de: I) la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio, II) La presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, adsorbidas sobre la superficie metálica.

Descripción del mecanismo: En muchos casos se sabe que inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante que crecen extendiéndose posteriormente a lo largo de toda la superficie. En otros, como ocurre para el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidable, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta.



El mecanismo químico para el hierro puede ser el siguiente:

Si existen cationes metálicos en el electrolito provenientes de la reacción anódica y en presencia de  $\text{OH}^-$  provenientes de la reacción de reducción catódica de  $\text{O}_2$ , se lleva a cabo la siguiente reacción:



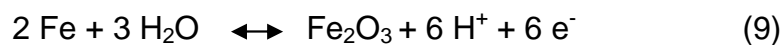
Y posteriormente se forma el óxido:



Si inicialmente no existen cationes metálicos en solución, es decir, si se forma el óxido antes de que comience la reacción electroquímica de corrosión éste se puede producir por reacción química entre el metal y el oxígeno adsorbido sobre la superficie:



O bien mediante la reacción:



Estas reacciones requieren, para poder llevarse a cabo, condiciones oxidantes o bien presencia de oxígeno adsorbido y también existe una fuerte dependencia del nivel de acidez del medio, por lo tanto se requieren condiciones electroquímicas adecuadas tanto de pH como de potencial, para que la película pueda formarse.<sup>(6)</sup>





En esta ocasión se llevó a la zona de pasivación el acero (1018) de forma química y electroquímica para su posterior evaluación en Borato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M). pH = 9, y Cloruro de potasio (KCl, 3 % cloruros). pH = 7

### 1.7 Principales tipos de óxidos y sus propiedades

La capa de óxido de hierro es porosa, lo que le proporciona ciertas características absorbentes. Sin embargo esta porosidad no es buena desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión.

Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): Es un mineral de óxido de hierro (Fe), su color es rojo sangre, su estructura cristalina es hcp, es extremadamente estable, punto de fusión 1350 °C

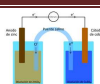
Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Es un mineral de óxido de hierro, de color negro, es ferromagnético, contiene ambas formas del hierro  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$  su estructura cristalina es cubica, punto de fusión 1583 – 1597 °C.

### 1.8 El papel de los iones cloruro en electroquímica

Se conocen tres teorías para explicar los efectos del ion cloruro sobre la corrosión del acero.

- Teoría de la película de óxido:

Algunos investigadores creen que una película de óxido sobre la superficie de un metal es responsable de la pasivación y así lo protege de la corrosión. Esta teoría postula que los iones cloruro penetran la película de óxido del acero a través de los poros o defectos más fácilmente que otros iones más grandes, como lo son los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Como resultado, los cloruros dispersan coloidalmente la capa de óxido, haciéndola más penetrable.



- Teoría de la adsorción:

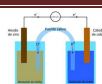
Los iones cloruro se adsorben sobre la superficie del metal compitiendo con los iones hidroxilos y con el  $O_2$  disuelto; los iones cloruro promueven la hidratación de los iones metálicos y de esta manera facilitan la disolución del metal.

- Teoría del complejo transitorio:

De acuerdo a esta teoría, los iones cloruro compiten con los iones hidroxilo para generar mediante el proceso de corrosión los iones ferrosos formando un complejo soluble de hierro. Este complejo puede difundir desde fuera del ánodo destruyendo la capa protectora de  $Fe(OH)_2$ , permitiendo que continúe la corrosión. A una distancia del electrodo el complejo se rompe y el  $Fe(OH)_2$  precipita y el ion  $Cl^-$  queda libre para transportar más iones ferrosos desde el ánodo.

La evidencia de este fenómeno se puede observar cuando el concreto se fractura en el proceso de corrosión activa. Una reacción produce un semi-sólido verde que a menudo se encuentra cerca del acero, el cual expuesto al aire se torna negro y subsecuentemente en herrumbre en color rojo.

Después la corrosión no se detiene, los iones  $Fe^{2+}$  continúan migrando dentro del concreto lejos del sitio de corrosión para reaccionar con el  $O_2$  y formar grandes óxidos que dan como resultado un aumento de volumen y como consecuencia esfuerzos internos que fracturan al concreto. <sup>(7)</sup>



## 2...TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN

---

### 2.1 Preparación de las piezas bajo estudio

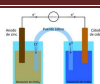
Para realizar los ensayos electroquímicos se cortaron las piezas de acero en placas de 2 X 2 cm; se procedió a desengrasar las pacas, para obtener resultados óptimos, y se sigue el siguiente método:

- Lavado con agua y jabón.
- Enjuague con agua del grifo.
- Enjuague con agua destilada.
- Secado y desengrasado con acetona.

Antes de presentar las técnicas para la evaluación de la velocidad de corrosión se hará un paréntesis para explicar una teoría que precisamente fue creada para explicar los resultados derivados de estas técnicas.

Las bases teóricas sobre termodinámica y cinética, han reflejado la importancia de las magnitudes del potencial y las corrientes dentro de los procesos de corrosión. Ambas ofrecen la posibilidad de caracterizar las propiedades de la intercara metal – solución, como por ejemplo: la velocidad de reacción, mecanismos de reacción, naturaleza de las películas de óxidos sobre la superficie del metal o la morfología de esta misma.

A través de las técnicas electroquímicas podrán ser evaluados estos parámetros. Dentro de estas técnicas electroquímicas es importante destacar la naturaleza del tipo de corriente, es decir, si es continua o alterna, cuya diferencia entre ambas la establece la frecuencia de oscilación. Para el primer tipo, la frecuencia es igual a cero, lo cual determinara su comportamiento constante, mientras que para el segundo se pueden



asumir diferentes valores de frecuencia, tal que su comportamiento con el tiempo será sinusoidal.

Con base en si el sistema es perturbado o no, se presenta la siguiente clasificación para diferentes técnicas electroquímicas:

Mediciones sin perturbación:

Este grupo incorpora todas aquellas mediciones que son hechas sin ninguna perturbación externa al sistema. Esta incluye el monitoreo de potencial – tiempo y corriente – tiempo, y mediciones a partir de la técnica ruido electroquímico.

## 2.2 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

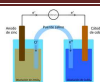
La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años.

Esta técnica es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo se debe aplicar solamente cuando existe control activacional o por transferencia de carga, aplicando sobrepotenciales de 10 – 30 mV en sentido anódico y catódico a partir del potencial de corrosión.

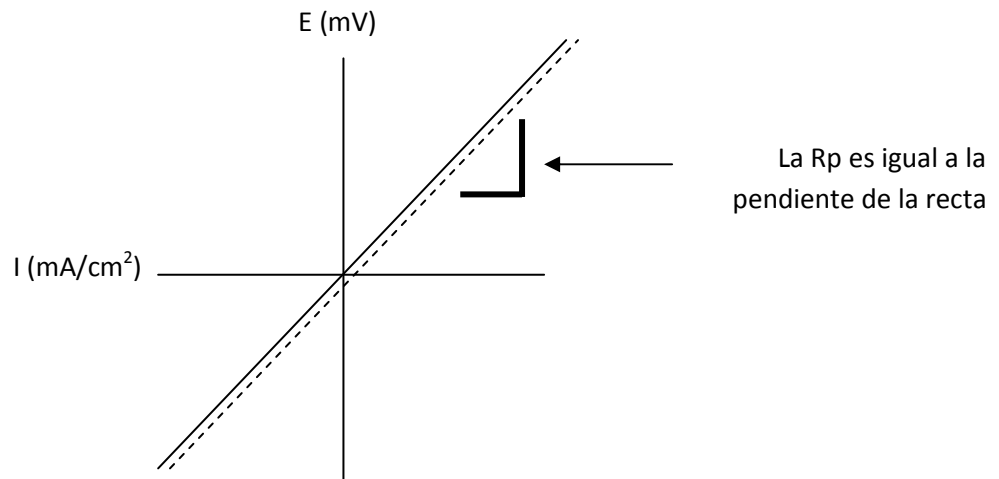
La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de la diferencia entre dos exponenciales (ec. Butler-Volmer), se puede asumir un comportamiento lineal en la inmediación del potencial de corrosión.

Cuando  $\Delta\eta = (E - E_{\text{corr}}) \rightarrow 0$ . La derivada de la corriente respecto al potencial en el punto  $E = E_{\text{corr}}$ , se expresa de la siguiente forma:

$$\left(\frac{1}{R_p}\right) = \left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta_{\text{corr}}}$$



Por lo que la  $R_p$ , se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión,  $E_{corr}$  y se observa en la siguiente (fig.7)



**Figura (7):** Gráfica experimental de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

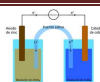
$I$  (mA), este valor debe ser dividido por el área para obtener las unidades requeridas  $i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

En el caso de la reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , está relacionada con la  $R_p$ , por la ecuación de Stern – Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{ec. (2)}$$

$$B = \frac{(b_a * b_c)}{2.303 (b_a + b_c)} \quad \text{ec. (3)}$$

Donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.



Por otra parte, se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década (para metales desnudos en un electrolito), de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor.

Así, se obtiene una  $B = 26$  mV, que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no necesariamente tienen esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante  $B$  a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y estos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

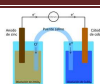
Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler – Volmer.

Aunque lo anterior implica que solo se pueda aplicar cuando existe control activacional, si el proceso catódico está controlado por difusión, la ecuación se reduce a:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3 R_p} \quad \text{ec. (4)}$$

Las dimensiones de  $R_p$  son  $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ . La ventaja de la polarización es la posibilidad de obtener la velocidad de corrosión instantáneamente y se usa esta técnica para monitorear en línea un largo número de procesos en los cuales la corrosión pueda causar problemas.

Para realizar el estudio experimental de resistencia a la polarización se debe acudir a la norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”.

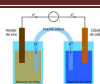


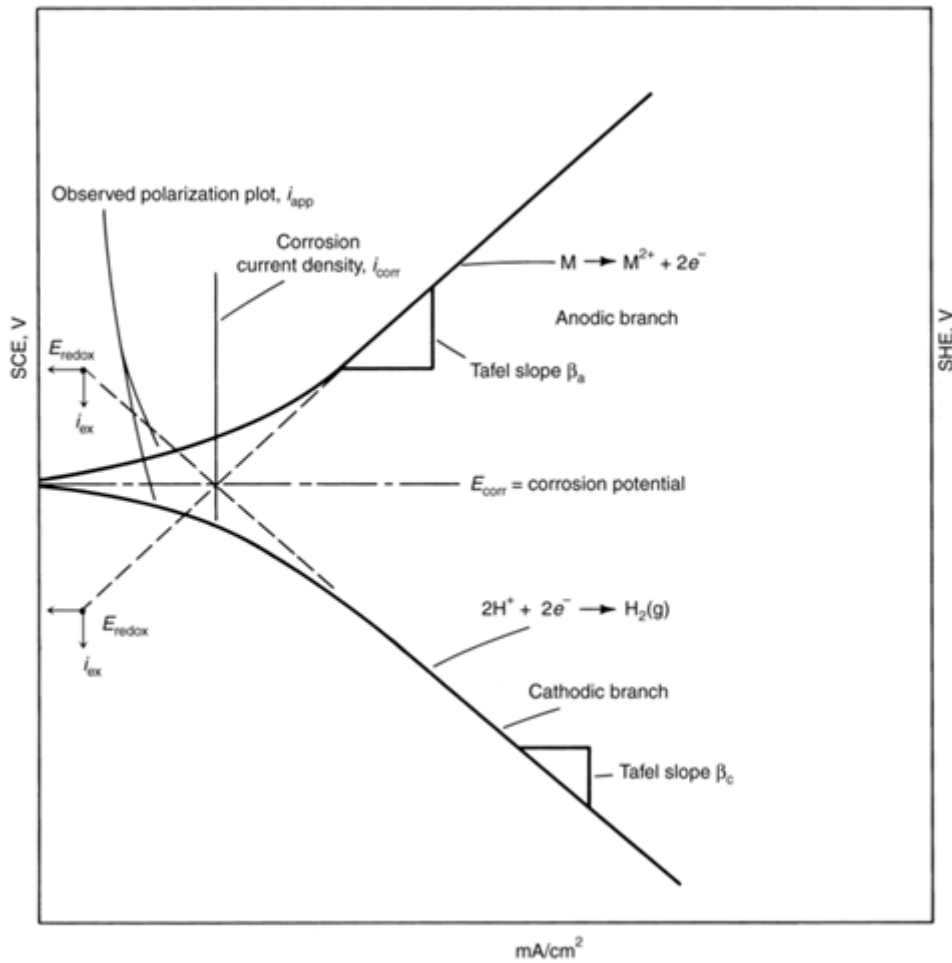
### 2.3 Curvas de polarización

Mediciones con perturbación. Sistemas no lineales.

Estas técnicas difieren de las técnicas lineales por que el sistema electroquímico no se supone que responda como un comportamiento lineal. Usualmente esto implica que sean usadas perturbaciones de gran amplitud aunque esto no es necesariamente sea el caso. Por ejemplo medición de curvas de polarización.

Las curvas de polarización *fig.8* anódica brindan información sobre el mecanismo de corrosión de un material, mientras que las de polarización catódica lo hacen sobre la reacción de reducción. Estas curvas resultan de gran valor cuando se requiere conocer el comportamiento del proceso de corrosión de un material en un medio dado y se pueden establecer criterios para la evaluación y selección de materiales.





**Figura (8):** Curvas de polarización, tanto anódica como catódica y sus respectivas secciones de la misma para su comprensión.

La extrapolación es la relación lineal entre E (mV) y log i<sub>l</sub> (mA) a un potencial de corrosión dado y corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión, i<sub>corr</sub>, como se muestra en la fig.8.

La ecuación de Tafel es una aproximación de alto campo de la ecuación general de Butler-Volmer para una reacción electroquímica:

$$(ec.1) \quad i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right]$$





Para un  $\eta > 120$  mV, en donde  $\eta = (E_{\text{apl}} - E_{\text{corr}})$ , se tiene:

$$i_a = i_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right\} \quad (\text{ec.2})$$

Se toma logaritmo de cada parte de la ecuación:

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_a}{2.303 R \cdot T} \quad (\text{ec.3})$$

Despejando –  $\eta_a$ :

$$\eta_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (\text{ec.4})$$

Dejando en función de las densidades de corriente:

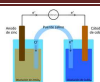
$$\eta_a = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{ec.5})$$

Esta es la ecuación de Tafel para la rama anódica (o catódica).

De las leyes de los logaritmos:

$$\eta = b (\log i \pm \log i_{\text{corr}}) \quad (\text{ec.6})$$

Siendo b la pendiente de Tafel.



La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ( $y = mx + a$ ). Luego, una representación gráfica de  $E$  vs.  $\text{Log}(i_{\text{corr}})$ . Las pendientes de Tafel anódica y catódica,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación  $E$  vs.  $\text{log}(i)$ . Se expresan las pendientes de Tafel en mV/década.

## 2.4 $E$ vs. $t$

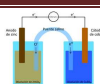
Cuando se mide el potencial de un metal respecto de un electrolito se puede observar que no alcanza inmediatamente un valor estable, ya que el potencial es la respuesta eléctrica de la interacción entre el metal y el medio con el que interactúa.

Por lo que el monitoreo del potencial con respecto al tiempo da la pauta para establecer cuándo el sistema ha alcanzado el equilibrio, por lo que a partir de ese momento se pueden obtener resultados reproducibles.

## 2.5 Microscopia electrónica de barrido (MAPEO DE LOS ELEMENTOS-MORFOLOGÍA-)

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (Scanning Electron Microscopy), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características especialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

En el microscopio electrónico de barrido *fig.9* la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde el cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectando la imagen en una televisión. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.



Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.



**Figura (9):** Equipo de microscopio de barrido en el cual se trabajaron las muestras.

## ***2.6 Ensayo de impacto (energía necesaria para desprender la capa de óxido):***

Estos instrumentos consisten en un tubo graduado vertical *fig.10* montado en una base sólida. Este tubo actúa como una guía para un peso que hace impacto de masa predeterminada. La altura de lo cual esto se cae es variable. Usando el cuello que se cierra exactamente desde donde cae la masa la fuerza de impacto puede ser producida para cada prueba.

Así mismo se puede calcular la energía que es requerida para romper la capa de óxido de la siguiente forma:

$$\text{Energía (J)} = \text{masa (Kg)} * \text{aceleración de la gravedad (m/s}^2\text{)} * \text{altura (m)}$$



Para mayores referencias ver:

REF. 806 TUBULAR IMPACT TESTER - BS 6496, ASTM D 2794

REF. 807 TUBULAR IMPACT TESTER - ISO 6272, DIN 55669, BS 3900 E13

**Tabla (1):** Referencias de indentadores para el modelo 806.

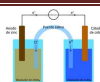
### REFERENCIA PARA IDENTADORES 806

#### JUEGO DE IDENTADORES

Ref. No	Diámetro	Ref. No	Die Diámetro	Especificación
806/071/D1	1/8" (3.17mm)	806/070/D	16.35mm	
806/071/D2	1/4" (6.35mm)	806/071/D	2 9.52mm	
806A/001/D	1/4" Special	806A/002/D	16.26mm	ASTM D4226
806/057/D	3/8" (9.5mm)	806/061/D	12.38mm	
806/048/D	1/2" (12.7mm)	806/051/D	16.3mm	*ASTM D2794
806/056/D	9/16" (14.3mm)	806/060/D	18.57mm	
806/011/D	3/4" (19mm)	806/009/D	25.4mm	
806/022/D	20mm	806/034/D	27mm	DIN 55669
806/065/D	23mm	806/072/D	22mm x 3mm D	NFT30-017
806/046/D	1" (25.4mm)	806/050/D	31.7mm	

Nota:

Las máquinas estándar son suministradas con 5/8" (15.9mm) Identador (806/047/D)





**Figura (10):** Equipo tubular para impacto en el cual se realizaron los ensayos de absorción de energía.



## 3. . . . DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

### 3.1 *Análisis metalográfico*

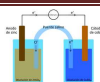
El primer paso que se llevó a cabo fue el análisis metalográfico del acero para verificar el material a tratar y se ocupó una placa de acero (1018) y se desbastó hasta lija No. 600 y posteriormente se llevó a pulido fino con alúmina 1.0. Se atacó la pieza con nital 2 para poder observar la microestructura del material en un microscopio metalográfico.

### 3.2 *Preparación de las muestras*

Para realizar los ensayos electroquímicos se analizó una placa de acero (1018) la cual se cortó en placas con dimensiones de 2\*2\*0.1 cm, y se lijaron las muestras hasta lija No. 600; se procedió a desengrasar las placas para la aplicación de la pasivación, y se llevó a cabo de la siguiente manera:

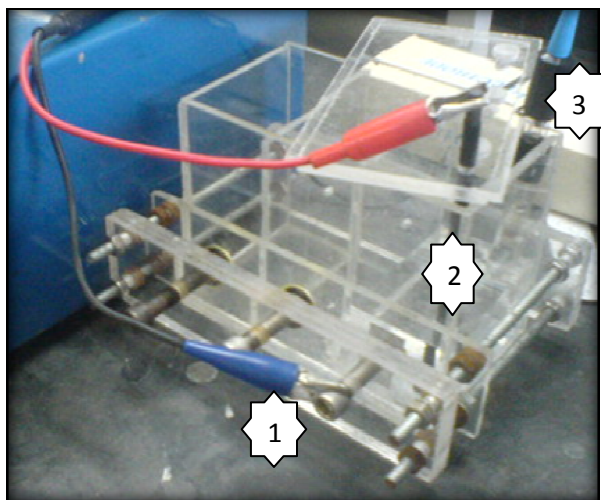
- Lavado con agua y jabón.
- Enjuague con agua.
- Enjuague con agua destilada.
- Secado y desengrasado con acetona.
- Todo esto ha sido manipulado con guantes de látex ya que la grasa corporal no debe presentarse en la pieza.

Una vez limpia cada una de las piezas se realizó el análisis correspondiente.



### 3.3 Montaje de la celda electrolítica

Para las pruebas que se llevaron a cabo se utilizó una celda de acrílico de tres electrodos *fig.11* constituida por un electrodo de trabajo (acero 1018), un electrodo de referencia (calomel saturado), un contraelectrodo (grafito), y los electrolitos: borato de sodio 0.1M y posteriormente cloruro de potasio al 3% en peso de cloruros. Ya que es una investigación para latas de alimentos, se analizó el material (acero 1018) bajo los medios (electrolito) que asemejan o por lo menos que contienen la parte esencial que pudiese atacar el material por ejemplo: Cloruros y boratos.



**Figura (11):** Celda de acrílico de tres electrodos 1) Electrodo de trabajo, 2) Electrodo auxiliar, 3) Electrodo de referencia (Calomel).

El equipo que se utilizó fue un GILL 478 y un potencióstato VIMAR.

Se tomaron muestras en blanco antes de correr las pruebas con el material pasivado y se hizo el análisis correspondiente (pruebas de potencial contra tiempo, curvas de polarización, y resistencia a la polarización  $-R_p$ ).

Las pruebas de potencial contra tiempo se corrieron durante una hora para observar el comportamiento del material en tal electrolito.



### 3.4 Pasivación Electroquímica

Se prepararon las siguientes soluciones para la evaluación del material (acero 1018):

- Borato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M). pH = 9
- Cloruro de potasio (KCl, 3 % cloruros). pH = 7. (El porcentaje de cloruros se escogió al 3% ya que es el porcentaje en el cual se encuentra la mayor agresividad de los cloruros y la solubilidad del oxígeno en agua decrece con el aumento de la concentración de los cloruros)

Una vez preparadas las soluciones, se llevó el acero a un sobre potencial de 1000 mV hacia la zona anódica respecto al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), con una velocidad de barrido de 60 mV/min en el electrolito borato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M) con un potencióstato Gill-AC, y se encontró que el material podía ser pasivado electroquímicamente en la solución indicada, con la aplicación de un sobrepotencial (en la zona anódica) de 800 mV con respecto al potencial de reposo.

El material fue pasivado en lapsos de 30 minutos en la solución de Borato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M). Una vez pasivada la placa de acero (1018) se limpió con agua destilada y se procedió a la prueba de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), así mismo se corrieron curvas de polarización para observar los efectos del material pasivado en las dos soluciones (Borato de Sodio  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M y Cloruro de potasio KCl, 3 % cloruros). Para minimizar errores de lectura se esperó a que el sistema se estabilizara.

### 3.5 Pasivación Química

El tipo de pavonado que se realizó es llamado pavonado chileno, el cual se realiza en una solución que consta de agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ), e hidróxido de sodio (NaOH), a temperatura de 85 – 90 °C.





El método de preparación fue el siguiente:

Se tomaron 250 ml de agua destilada, 75 g de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ), y 250 g de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), se mezclaron en un vaso de precipitados y posteriormente se calentó la solución a una temperatura de (85 – 90°C). Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, las piezas que se desean pavonar (previamente limpias) se colocaron dentro del vaso de precipitados cuidadosamente pendiendo de un hilo (el cual no debe cubrir parte de la superficie a pasivar), y al instante se toman 5 minutos de inmersión ya que a partir de trabajos anteriores se sabe que la mejor pasivación (llámese mejor pasivación a una capa de óxido con las mejores propiedades) se encuentra en ese tiempo y en ese tipo de pavonado (Chileno).

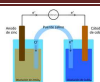
Una vez transcurrido el tiempo, se limpió la pieza con agua hirviendo (*fig.14*) para quitar residuos de las sales que provienen del pavonado. Ya perfectamente secas las piezas se corrió cada una de las pruebas.

### 3.6 Ensayo de $E$ (mV) vs $t$ (s)

Primero se evaluó el material midiendo potencial contra tiempo en una celda de tres electrodos en una solución de 3% en peso de cloruros para saber en qué tiempo se “alcanza” el potencial de equilibrio y así poder reproducir los experimentos con exactitud.

### 3.7 Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y curvas de polarización

Se procedió a la prueba de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), se tomó con sobrepotenciales de 10 mV, y se esperó aproximadamente 5 min para que el sistema se estabilizara, así mismo se corrieron curvas de polarización (cíclicas y anódicas con sobrepotenciales de 800 mV a una velocidad de barrido de 60 mV/min), para observar los efectos del material pasivado en los electrolitos: cloruro y borato).



### 3.8 Microscopia electrónica de barrido

Para esta prueba, se realizó el pavonado chileno de la misma forma en la cual ya fue enunciada y se obtuvieron los resultados de las muestras (acero 1018) en el microscopio de barrido, que se mostrarán más adelante ver figuras: 16-18.

### 3.9 Pruebas de impacto

Posteriormente se hizo la prueba de impacto para saber qué energía es la necesaria para romper la capa de óxido (pavonado) y saber qué tan resistente es para golpes “usuales”, (llámese usuales a los golpes que pueden recibir las latas en el transcurso de empaquetado o de almacenamiento).

Las características del equipo *fig. 10* utilizado fueron:

**Ref. 806/40** ASTM D2794

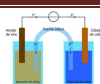
Peso en caída 4lbs (17.8N}

Diámetro del indentador. 0.625in (15.9mm} Die

diam. 0.640in (16.3mm}

Altura del tubo 40in (101.7cm}

Para llevar a cabo la prueba se pavonaron placas del acero (1018) (*fig. 19, 20*), de dimensiones 10 \* 10 \* 0.1cm y se sometieron a las siguientes alturas: 7, 6, 5, 4, y 1cm. Se fotografiaron antes y después de cada impacto y se calculó la energía absorbida para desprender el óxido.

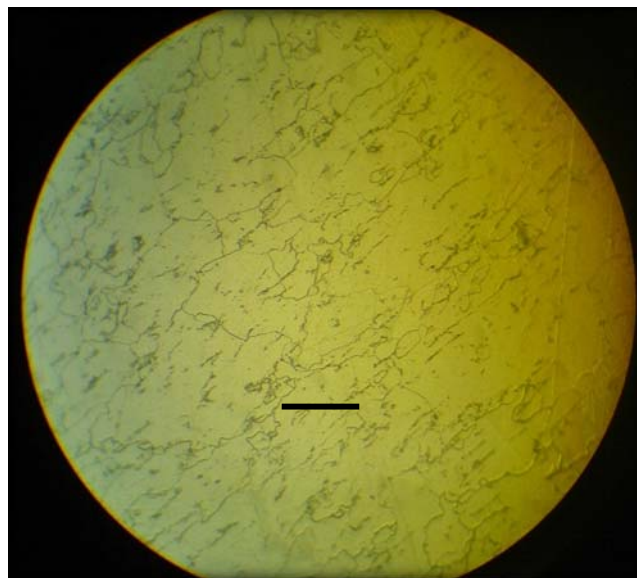


## 4. . . .RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS:

---

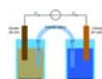
### 4.1 *Análisis metalográfico*

En la metalografía *fig.12* se llevó a cabo un pulido fino con alúmina 1.0, posteriormente se limpió con agua del grifo y se realizó el ataque químico con nital 2 (una solución del 2% de ácido nítrico y 98% de alcohol etílico), se observó la microestructura en un microscopio metalográfico.



**Figura (12):** La metalografía (100X) muestra el acero al carbón en fase ferrita.

— 100  $\mu\text{m}$



## 4.2 Preparación de las muestras

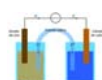
Una vez desbastadas las placas hasta lija No. 600 y barrenadas (donde se introdujo el hilo de nylon) para poder suspenderlas en la solución pavonante (en general para la pasivación química y electroquímica) se procedió al desengrasado, cuya técnica ya fue mencionada.

Resultado de (fig.13): 1) desbaste, llevadas a lija No. 600 y barrenadas, 2) Desengrasado.



**Figura (13):** Acero 1018 (lija No. 600) antes de someterse al tratamiento de pavonado.

Una vez ya desengrasadas las muestras se sometieron al pasivado electroquímico y químico. Para ello, una vez ya realizada la pasivación química (pavonado), se hizo una segunda limpieza para asegurarse que no quedarán residuos de la solución pavonante. Para esta limpieza se calentó agua destilada y la inmersión a esta misma se hizo inmediatamente después del pavonado para que no fuese a sufrir un choque térmico la muestra y pudiese afectar en la capa de óxido (fig. 14)



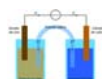


**Figura (14):** Muestra la forma en la cual las placas pavonadas se limpiaron de los residuos de la solución pavonante.

El tiempo que se sumergieron las placas en la solución pavonante (5 minutos) fue elegido ya que en trabajos anteriores <sup>(8)</sup> se reporta que el mejor tiempo de pavonado bajo estas condiciones se llevó a cabo en este lapso para obtener las mejores propiedades anticorrosivas. El resultado del pavonado se muestra a continuación (*fig. 15*).

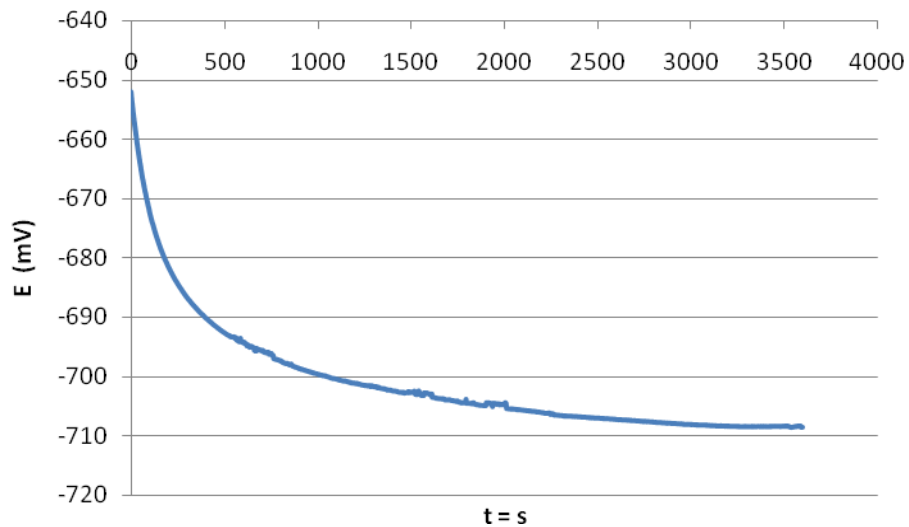


**Figura (15):** Acero 1018 (lija No. 600) después de someterse al tratamiento de pavonado y posteriormente a la limpieza de residuos de la solución pavonante.

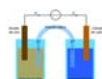


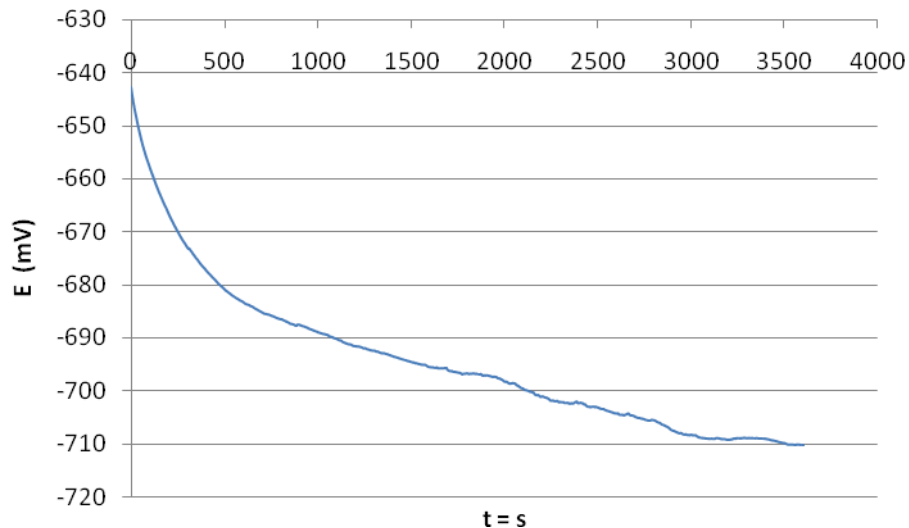
### 4.3 Curvas E (mV) Vs. t (s)

En las gráficas (Graf.1-4) se observa el tiempo en el cual se alcanza cierta estabilidad del material en el electrolito de cloruros al 3% con respecto al potencial (E). y este tiempo de estabilidad se alcanza alrededor de los 50 minutos.



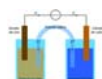
**Gráfica (1):** Potencial (E) graficado contra el tiempo (t) durante 1 hora, para acero (1018) en electrolito de cloruros al 3%, muestra blanco (no se ha pasivado de ninguna forma).

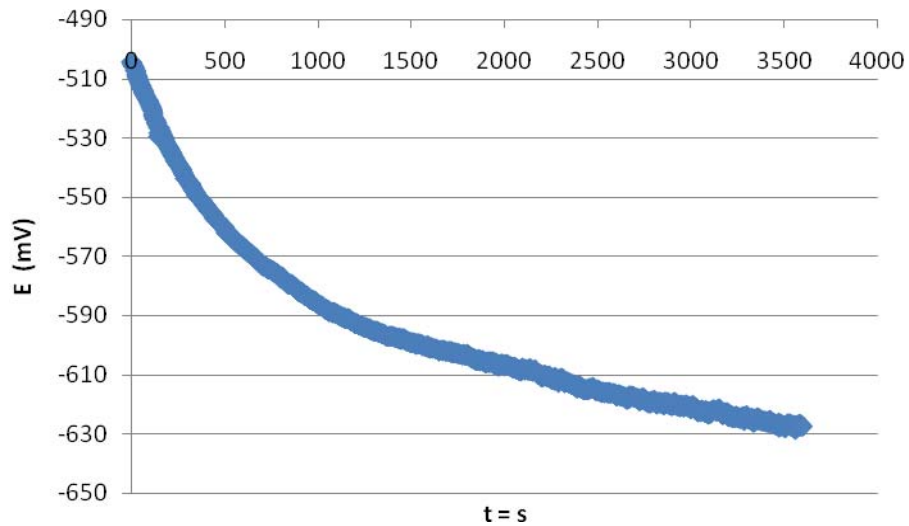




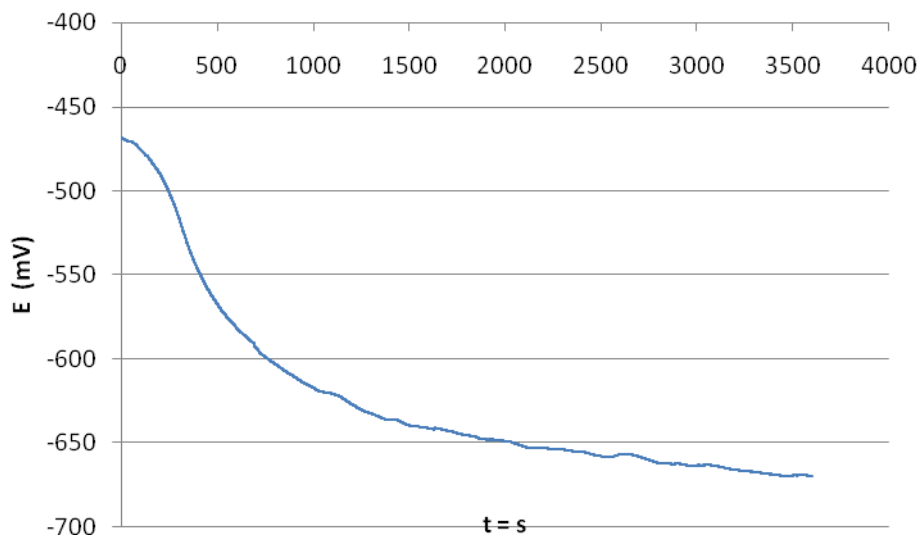
**Gráfica (2):** Potencial (E) graficado contra el tiempo (t) durante 1 hora, para acero (1018) en el electrolito de cloruros al 3%, muestra blanco (no se ha pasivado de ninguna forma) –duplicado–.

En las *Graf.3, 4* de Potencial (E) vs. tiempo (t) del acero (1018), tomó un poco más de tiempo la estabilización del sistema, comparándolo con el material que se encuentra sin algún tipo de tratamiento de pasivación *Graf.1, 2*, y lo destacable de observar en las gráficas de acero pavonado ver *Graf.3, 4*, es el potencial en el cual comienzan y terminan ya que en el material sin pasivar su potencial comienza entre  $-650$  y  $-640$  mV, sin embargo el potencial del material pasivado (químicamente) comienza alrededor de  $-510$  y  $-470$  mV, así mismo el material sin pasivar se estabiliza su potencial alrededor de los  $-710$  mV y del material pasivado (químicamente) su potencial se estabiliza alrededor de los  $-650$  mV. Esto indica que la presencia de la capa pasiva tuvo un efecto sobre el material, el cual es favorable para el acero ya que un potencial menos negativo tiende a ser menos susceptible a la corrosión.



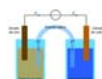


**Gráfica (3):** Potencial (E) graficado contra el tiempo (t) durante una hora para el acero (1018) pasivado y analizado en el electrolito de cloruros al 3%.



**Gráfica (4):** Potencial (E) graficado contra el tiempo (t) durante una hora para el acero (1018) pasivado y analizado en el electrolito de cloruros al 3%. –duplicado–

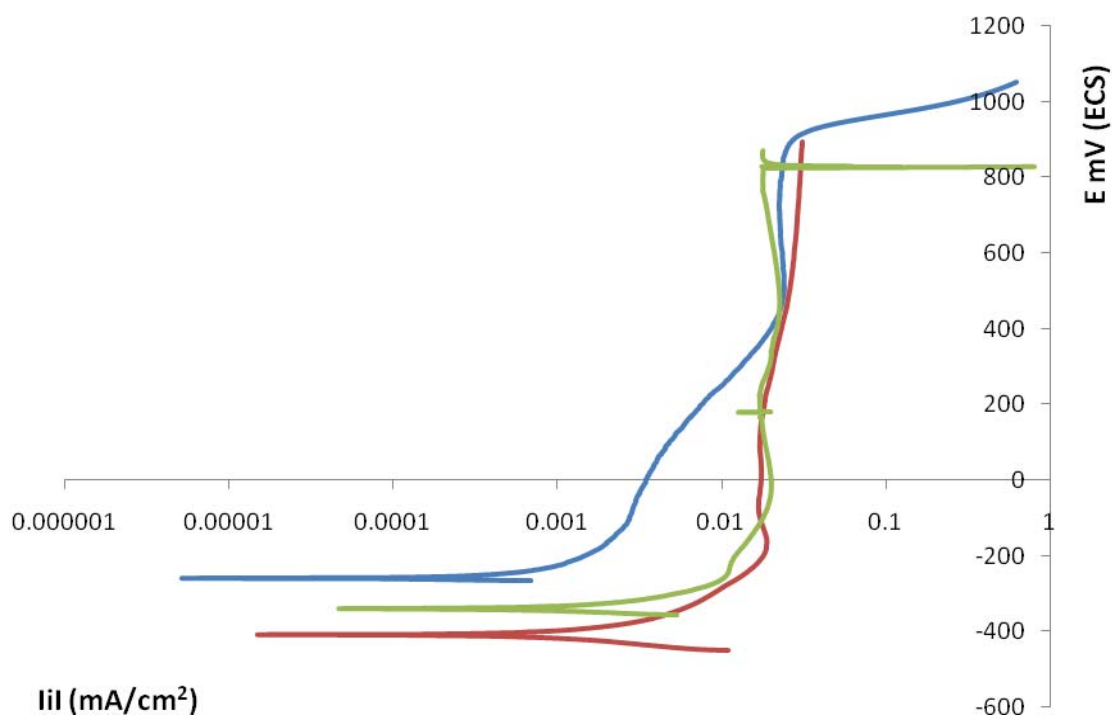
#### 4.4 Diferentes curvas para el material sin ser pasivado (blanco)



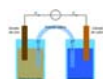


Como se observa en la *Graf. 5* se aplicó un sobrepotencial a partir del potencial de corrosión de 1 V, en el electrolito borato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M). pH = 9 y una velocidad de barrido de 60 mV/min con la finalidad de conocer la zona en donde puede ser pasivado electroquímicamente el material (acero 1018). En la gráfica (*Graf. 5*) se observa ciertamente una zona en la cual la densidad de corriente se mantiene prácticamente constante y eso indica que en el material se está presentando una capa protectora la cual está impidiendo que la densidad de corriente aumente (por lo tanto que la velocidad de corrosión disminuya), y posteriormente se muestra alrededor de 900 mV el rompimiento de esta capa protectora. Es de observarse los potenciales de corrosión ya que en este electrolito ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) presenta valores más positivos que en cloruros. También es de notarse que la salida de densidad de corriente es muy pequeña (hasta de alrededor de  $0.0015\text{mA/cm}^2$ ).

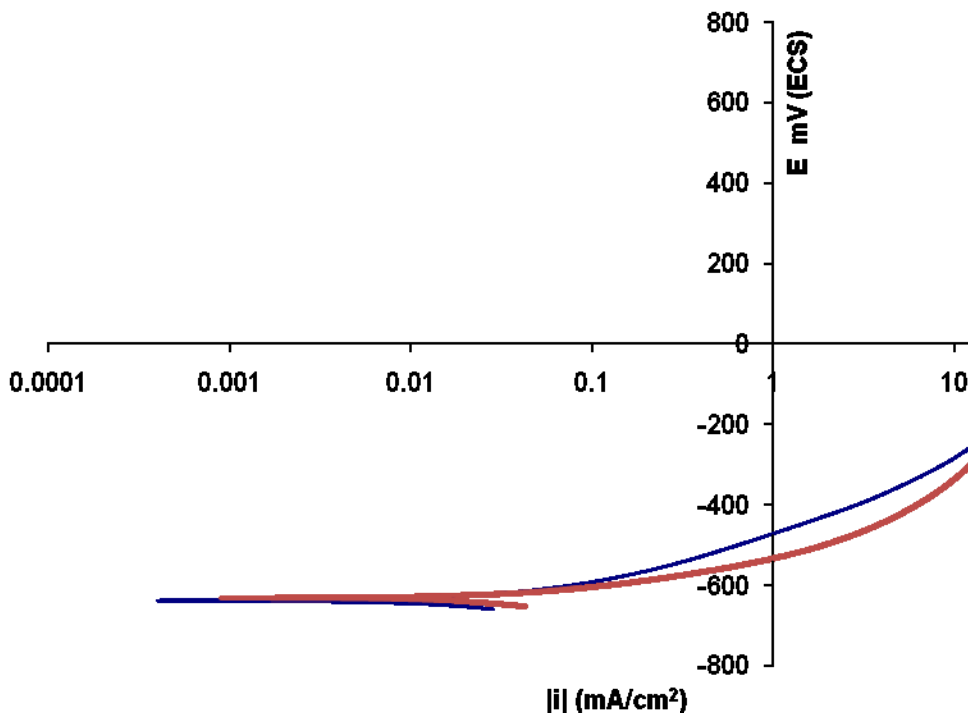
Estas comparaciones mencionadas son del acero (1018) embebido en el electrolito de borato de sodio contra el electrolito cloruro de potasio al 3% en peso de cloruros.




**Gráfica (5):** Curvas anódicas realizadas en borato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M). pH = 9 antes de ser pasivado. Triplicado



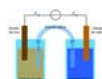
En la curva (*Graf. 6*) se observa que no existe algún impedimento para que el material a diferentes potenciales se siga corroyendo ya que conforme cambia el potencial hacia la zona anódica, la densidad de corriente sigue aumentando debido a los iones cloruro los cuales no permiten que el material se proteja (pasivándose), y también debe observarse su potencial de reposo que se encuentra alrededor de los -600 mV vs electrodo de calomel ya que es una referencia importante para poder analizarlo con el diagrama de Pourbaix (*fig.3*) y compararlos con los resultados posteriores.

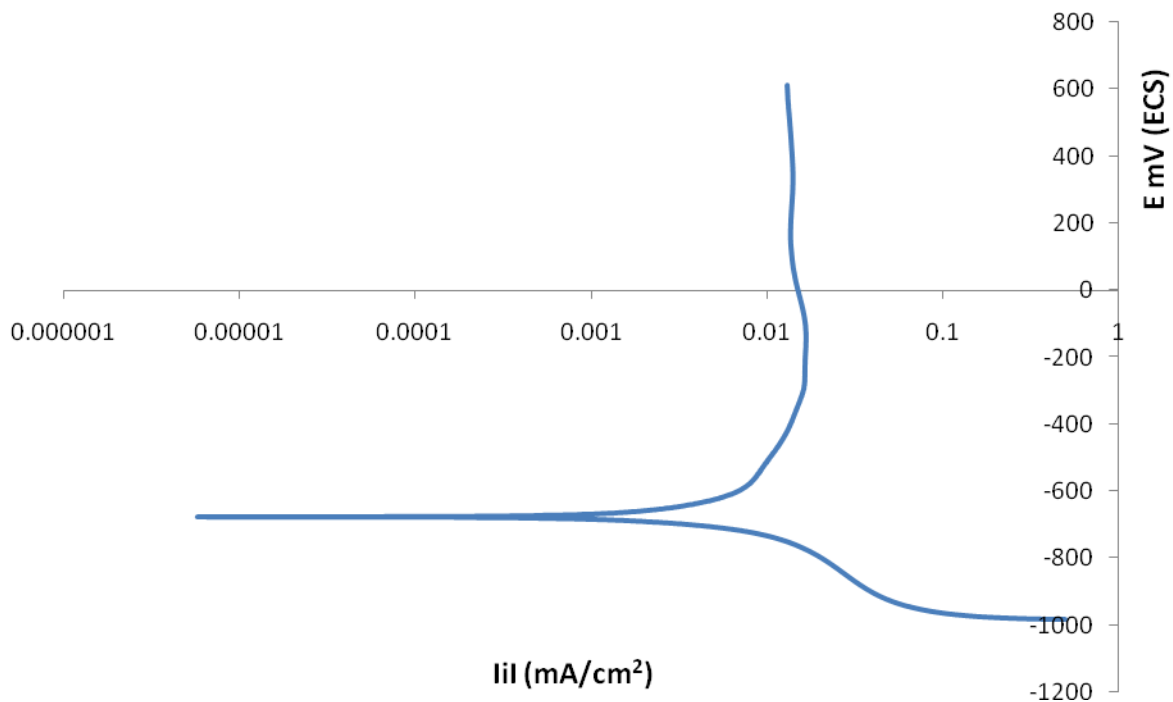


**Gráfica (6):** Curvas anódicas realizadas en electrolito de cloruro de potasio ( $\text{Cl}^-$  3%), el material en blanco sin recibir algún tratamiento de pasivación. Duplicado 

En la curva (*Graf. 7*) trazada, se observa en la zona catódica que no existe corriente límite y en la zona anódica efectivamente se encuentra una zona de pasivación. El electrolito borato de sodio al parecer ayuda a que el paso de corriente no aumente, a diferencia de la curva trazada en el electrolito de cloruro de potasio (*Graf. 6*). A continuación se presenta una posible explicación del porqué es la diferencia de la salida de corriente en los dos electrolitos.

Al igual que las demás pruebas se realizó con una velocidad de barrido de 60 mV/min.



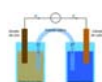


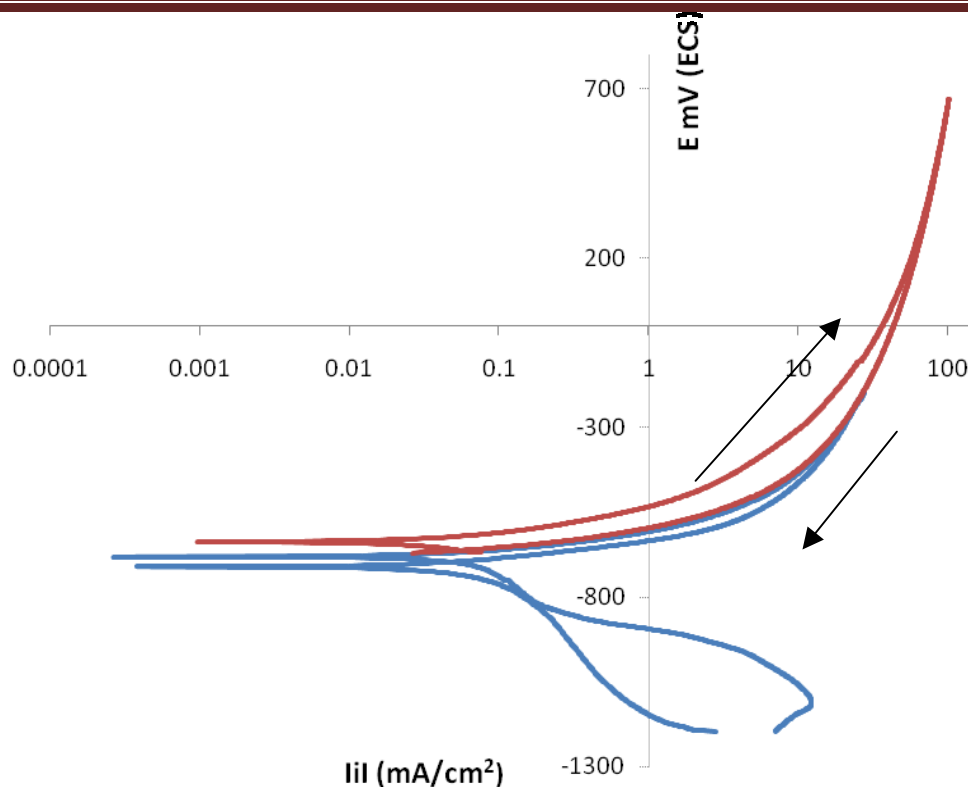
**Gráfica (7):** Curva de polarización para el acero 1018 en borato de sodio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 0.1M). pH = 9. Sin pasivar.

En las curvas (Graf. 8) se observa que el material no presenta algún tipo de cambio ya que prácticamente regresa por el mismo lugar.

Como ya es sabido, los electrolitos que contienen cloruros son muy nocivos para el acero ya que los iones Cl<sup>-</sup> destruyen la pasividad o evitan su formación en el hierro (que es lo que sucede en el material analizado). Según la teoría de película de óxido, el ion Cl<sup>-</sup> penetra en la película de óxido a través de los poros con mayor facilidad que otros iones, o puede dispersar en forma coloidal la película de óxido e incrementar su permeabilidad. Por lo tanto es que se observa en la gráfica que no se presenta algún tipo de resistencia contra el avance de la corrosión del acero (1018) en el electrolito de cloruro de potasio con una concentración de 3% de cloruros en peso.

Cabe mencionar que en todas las curvas se tomó en cuenta las normas<sup>(13)</sup>, sin embargo se hicieron ligeras modificaciones en los experimentos.



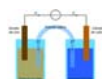


**Gráfica (8):** Curvas cíclicas sin pasivar y analizadas para el acero (1018) en el electrolito Cloruro de potasio (KCl, 3 % en peso de cloruros). pH = 7. Duplicado

#### 4.5 Pasivación electroquímica

Es imprescindible observar cómo es disminuido el potencial de corrosión de la muestra (acero 1018) en el electrolito borato de sodio el cual es menos negativo (menos anódico), lo cual significa que es menos propenso el material a corroerse. También es de observarse que la densidad de corriente (*Graf. 9*) disminuye mínimamente (de alrededor de 0.01 mA) en comparación de cuando el material no se encuentra pasivado (*Graf. 5*). Es cierto que la disminución de densidad de corriente es mínima pero debe notarse que el hierro no tiene tendencias pasivantes por sí sólo, ya que los óxidos de hierro son en general porosos, exceptuando la magnetita, la cual presenta una porosidad menor.

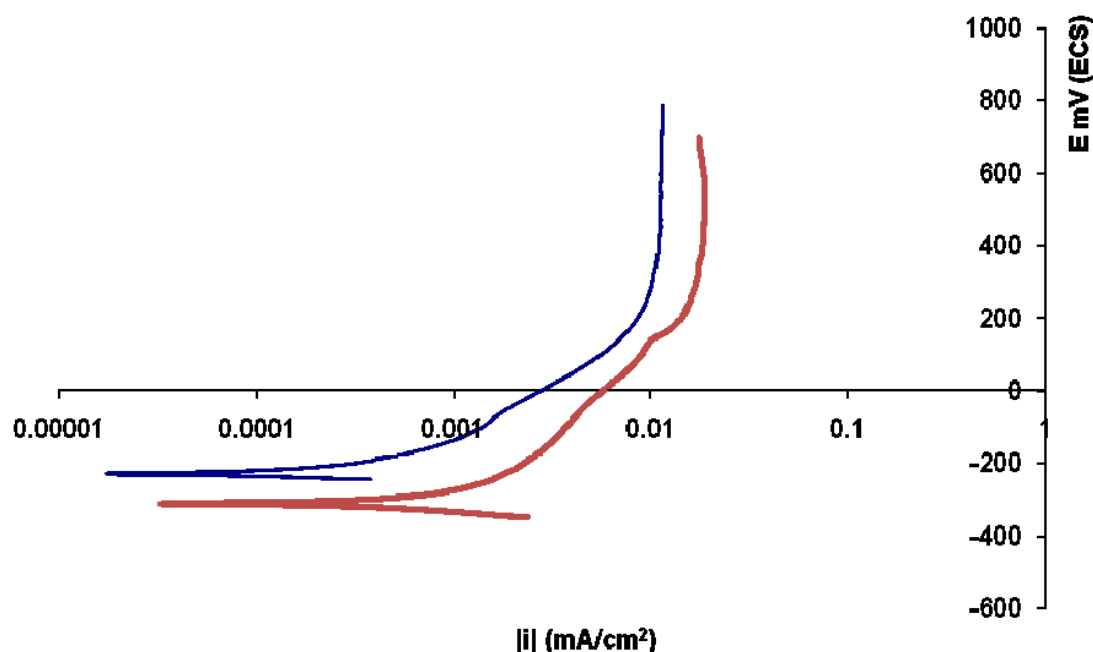
Al parecer en la pasivación electroquímica presentó una capa de  $O_2$ , ya que físicamente y a simple vista, la placa de acero analizada no presenta algún tipo de oxidación, esta capa desplaza las moléculas de agua adsorbidas y reduce la velocidad de disolución



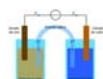
anódica. Puede ser que esté formando una monocapa sobre la superficie que puede tener efecto pasivante.

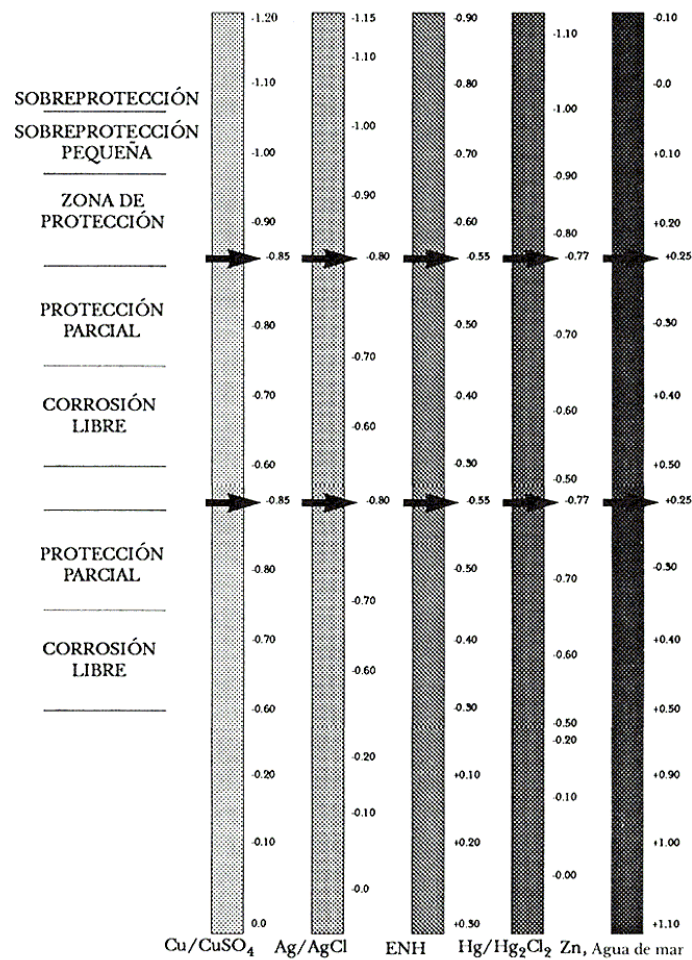
También se pensó que las soluciones alcalinas (como es el caso del borato de sodio pH=9), se hidrolizaron formando soluciones que actúan como inhibidores de la corrosión (observar la *fig.3*, donde los potenciales de corrosión que se obtuvieron del orden de -200 a -400 mV con respecto al electrodo saturado de calomel (*Graf. 5*) en el electrolito de borato de sodio, indican condiciones de pasivación), sin embargo se descarto esta posibilidad ya que el pH de la solución no cambió al término del ensayo. (El pH en la intercara no fue medido).

Es importante observar que los potenciales señalados fueron referidos con un electrodo de calomel saturado, por lo tanto al observar el diagrama de Pourbaix se debe hacer la transformación de un electrodo a otro ya que en el diagrama de Pourbaix, están reportados los potenciales con un electrodo de referencia de hidrógeno. Se puede hacer la comparación de lectura de potenciales con diferentes electrodos de referencia en la *fig.16*.



**Gráfica (9):** Curvas anódicas realizadas utilizando un electrolito de borato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1 M). pH = 9 siendo ésta misma pasivada electroquímicamente en el borato de sodio por 30 minutos. Duplicado —

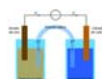




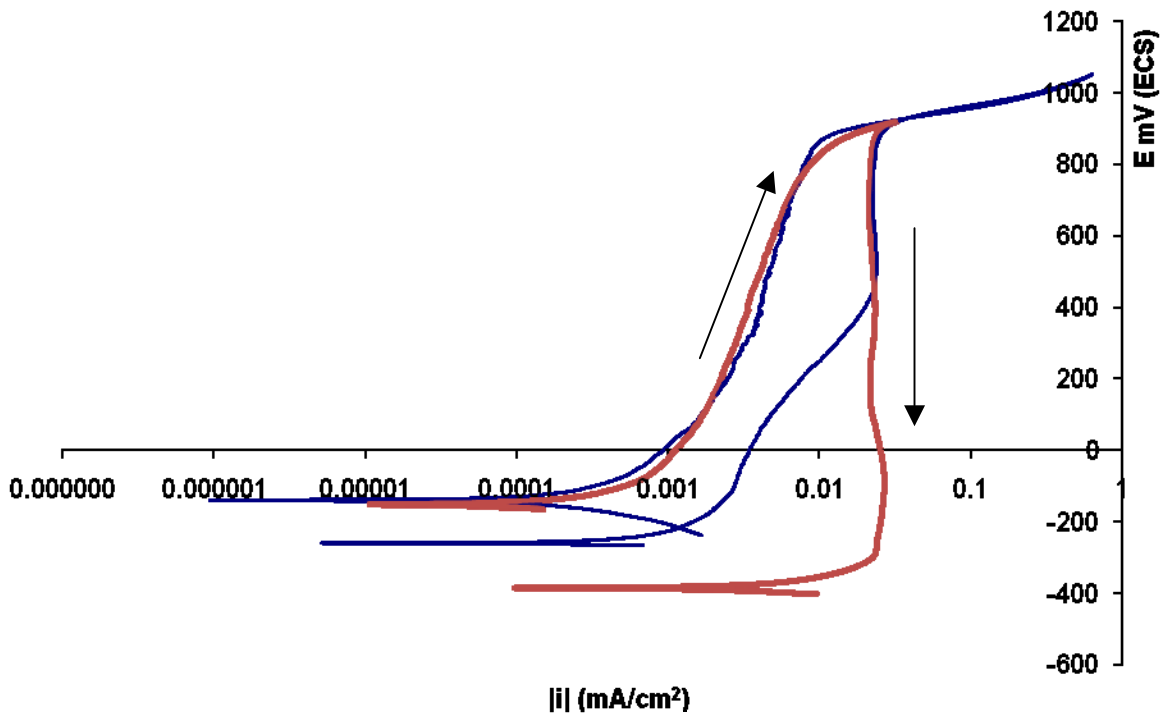
**Figura (16):** Equivalencia aproximada entre las escalas de potencial relativas a los electrodos de referencia.

Estos análisis se hicieron ya que como se había mencionado, la placa después de la pasivación electroquímica no presentaba algún cambio físico visual, como lo fue el caso de la pasivación química (pavonado), y por tanto para explicar los resultados obtenidos se tuvo apoyo en la teoría de la pasivación por adsorción.

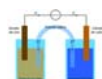
En la *Graf. 10* se observa de nuevo una zona pasivada tanto de ida como de regreso y se hace notar una zona en donde la capa protectora se rompe (alrededor de los 900 mV) y sigue incrementando la densidad de corriente. Al regresar la curva, se observa un incremento de densidad de corriente que cuando comenzó la polarización, esto puede ser debido a que la superficie del material ya fue sometida a altos campos de polarización por lo tanto la superficie es modificada. Se hace notar la diferencia de salida de densidad de



corriente ya que cuando se analizaron estas placas en borato pero sin pasivar se tenía una salida de densidad de corriente de alrededor de  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  y una vez pasivadas electroquímicamente se tienen salidas de densidad de corriente de alrededor de  $0.001 \text{ mA/cm}^2$ . Esto tal vez no sea una gran disminución de la salida de densidad de corriente, sin embargo sí se presenta esta capacidad de pasivar un acero al carbón por este método. Y no se debe perder de vista que el potencial de corrosión sigue en alrededor de  $-200 \text{ mV}$  Vs electrodo de calomel, lo cual es bueno ya que sí se acerca a la zona de pasividad según el diagrama de Pourbaix para el hierro (fig.3).

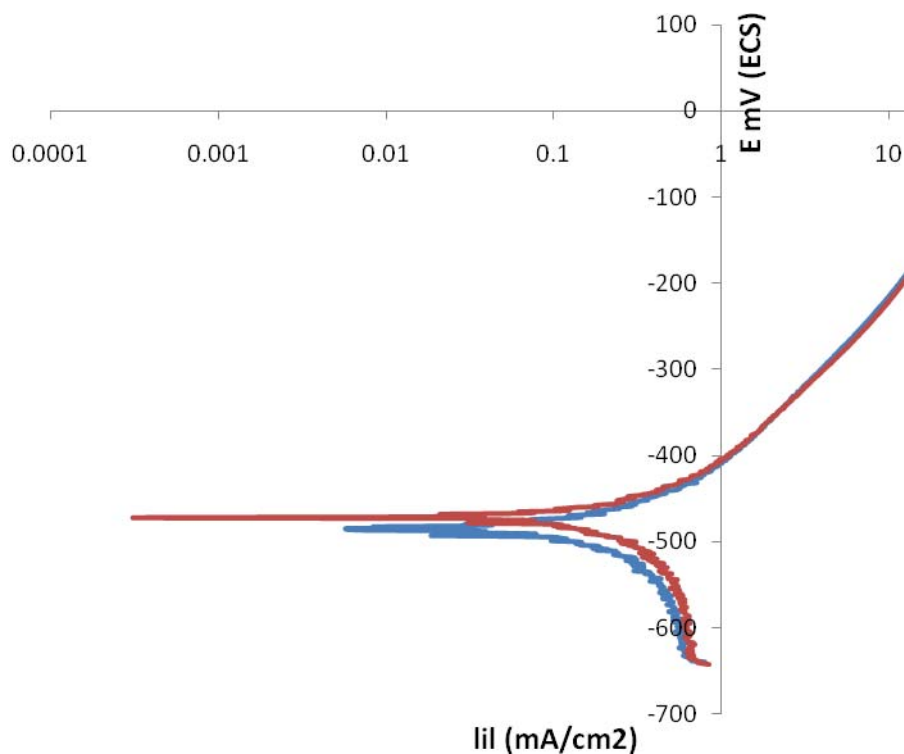


**Gráfica (10):** Curvas cíclicas pasivadas electroquímicamente y analizadas para el acero 1018 en el electrolito Borato de sodio. pH = 9. Duplicado —

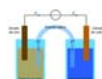


#### 4.6 Pasivación química

En las curvas de polarización (*Graf. 11*), es de destacarse la gran diferencia de análisis, en relación a los diferentes electrolitos, ya que como se observa, la salida de corriente en cloruros es muchísimo mayor que en el electrolito de borato de sodio. También es de notarse que el potencial de corrosión disminuye en este electrolito si se comparan las siguientes gráficas (*Graf. 11 Vs. Graf. 6*) al material desnudo contra el material pasivado químicamente (pavonado) y existe una diferencia de alrededor de 150 mV. En la curva (*Graf. 11*) se nota que no existe algún tipo de pasivación en toda la gama de sobrepotencial en este electrolito, y esto denota que la pasivación por vía química (pavonado) no presenta mayor resistencia contra la corrosión en cloruros, sin embargo se puede notar que en la zona catódica se presenta una especie de corriente límite alrededor de -550 mV vs electrodo de referencia calomel e indica que en esa zona gobierna el transporte de materia.



**Gráfica (11):** Curva de polarización para el acero (1018) pavonado y analizado en el electrolito Cloruro de potasio (KCl, 3 % cloruros). pH = 7. Duplicado



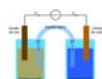


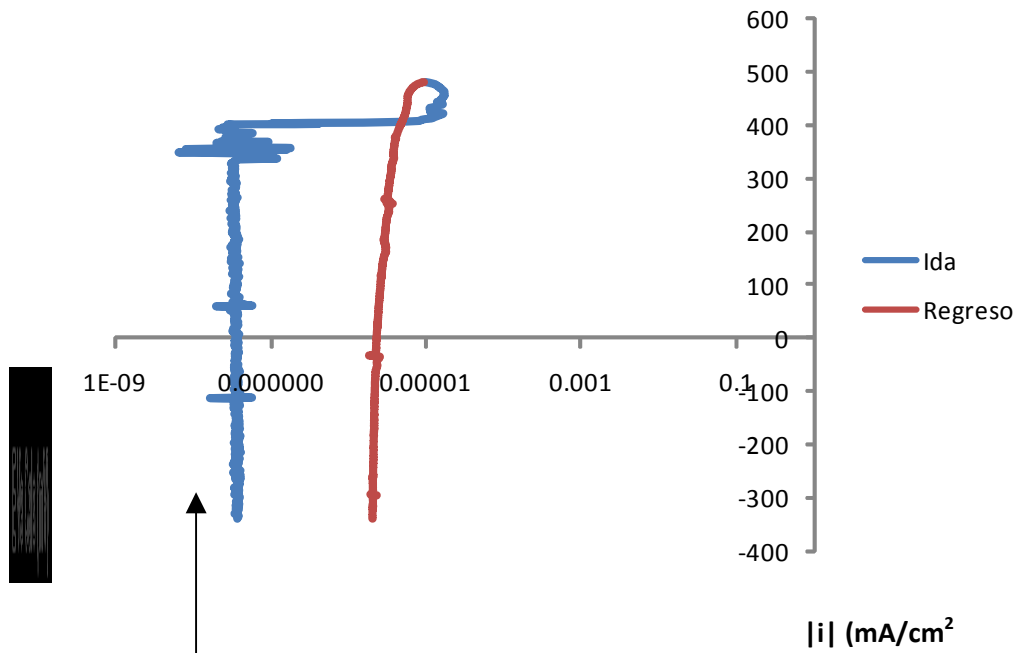
---

Antes que nada, estas curvas (*Graf. 12*) fueron trazadas por triplicado ya que al parecer existían problemas con la lectura, sin embargo se obtuvieron resultados muy similares.

Al parecer lo que sucedió es que la pasivación química (pavonado) frente al electrolito borato de sodio con  $\text{pH} = 9$  es totalmente inmune ya que a pesar del incremento del potencial la densidad de corriente permanece prácticamente constante solo con ciertas perturbaciones. Es de observarse que al alcanzar el potencial de 400 mV Vs electrodo de referencia de calomel existe una especie de rompimiento de la capa pasiva y aumenta la densidad de corriente hasta dos órdenes de magnitud, sin embargo al llegar la curva a su "fin" comienza a regresar de una forma tal que se observa de nuevo una densidad de corriente prácticamente constante.

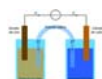
El potencial de corrosión en el cual comienza es de alrededor de los  $-300$  mV (Vs electrodo de referencia de calomel) que significa que es menos anódico el material. Una de las principales características a notar es la mínima densidad de corriente, ya que se tiene incluso salidas de corriente menores a  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$  (*Graf. 12*).

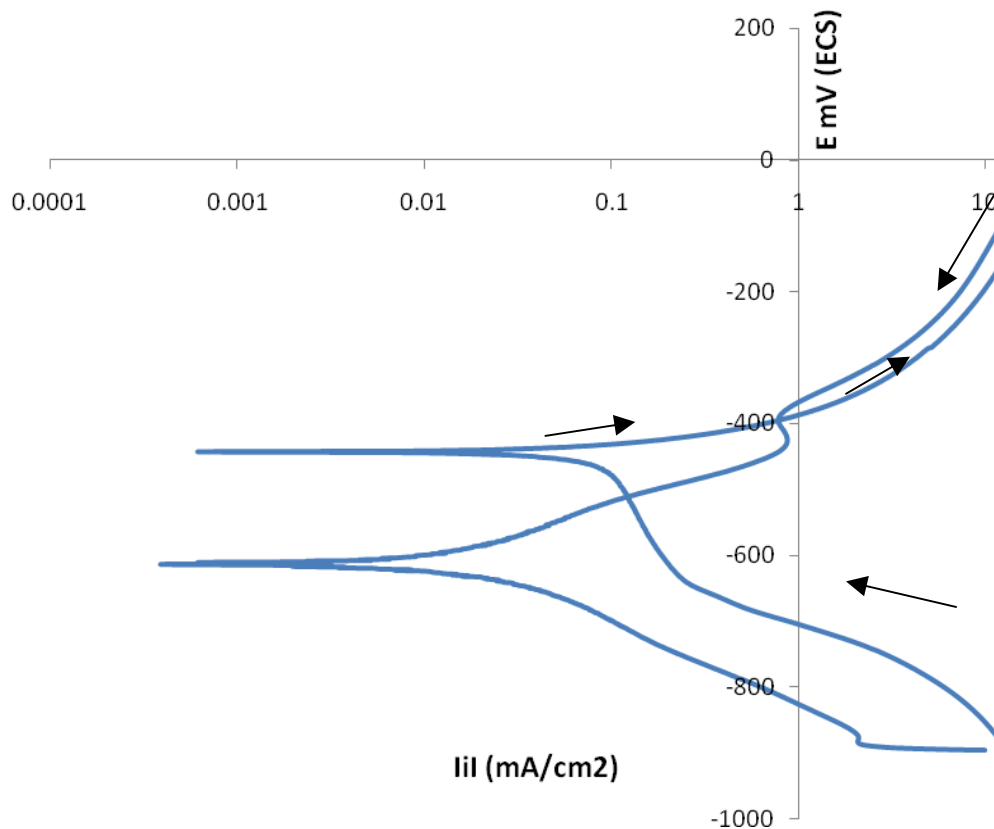




**Gráfica (12):** Curvas cíclicas pasivadas químicamente (pavonadas) y analizadas para el acero 1018 en el electrolito Borato de sodio 0.1M. pH = 9.

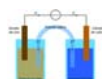
Al igual que las otras gráficas en cloruros, el acero pavonado no evita la rápida corrosión del mismo, y la película pasiva no funciona como barrera para la difusión de los cloruros del bulk (seno del electrolito) hacia la superficie del acero, a través del óxido (Graf. 13).





**Gráfica (13):** Curvas cíclicas pasivadas químicamente (pavonadas) y analizadas para el acero (1018) en un electrolito de cloruros al 3% en peso. con un pH = 7.

Cuando el  $E_{\text{aplicado}} > E_{\text{reposo}}$  en la superficie del contraelectrodo (el cual es el aditamento que cierra el circuito) se observó que se forman burbujas las cuales nos indican que en ese momento, el electrodo de trabajo está como ánodo y el contraelectrodo como cátodo ya que en él, el hidrógeno se está reduciendo. Cabe destacar que la transferencia de carga se hace a través de la interfase del metal-electrolito es por ello que el sistema es heterogéneo.



#### 4.7 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

**Tablas (2):** Resultados de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). Con un sobrepotencial de 10 mV hacia la zona catódica y posteriormente hacia la zona anódica. (Estas solo se hicieron para el electrolito de 3% de cloruros ya que en el borato de sodio  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.1M, se observó que no se tiene problemas con la corrosión del material).

Blanco:

E mV	I mA	$R_p \Omega \cdot \text{cm}^2$
-711	-4.2	4.63821892
-701	0.08	
-691	0.112	

Pasivado electroquímico por 30 minutos con un reposo de 30 minutos:

E mV	I mA	$R_p \Omega \cdot \text{cm}^2$
-736	-0.011	270.27027
-726	0.041	
-716	0.063	

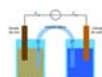
E mV	I mA	$R_p \Omega \cdot \text{cm}^2$
-678	-0.019	204.081633
-668	0.0801	
-658	0.079	

Pasivado químico (pavonado):

E mV	I mA	$R_p \Omega \cdot \text{cm}^2$
-582.70	-0.0183489	514.428431
-572.70	0.0008518	
-562.70	0.0205292	

E mV	I mA	$R_p \Omega \cdot \text{cm}^2$
-604.11	-0.0151496	725.544612
-594.11	0.0009677	
-584.11	0.0124159	

Los resultados de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) (*Tabla 3*) confirman que sí existe efectivamente una protección al pasivar las placas de acero (1018), a pesar de que no es una protección adecuada para hacerla como sustituto de un polímero, si es cierto que es una muy buena para disminuir el riesgo en latas en cuestión de la corrosión, de hecho por trabajos realizados con anterioridad, se sabe que este estilo de capas de óxidos sirven también como anclaje para los recubrimientos que llevan los envases para la protección de los alimentos.



Es de notarse que la pasivación química es mejor que la pasivación electroquímica ya que se tiene una resistencia a la polarización mayor (más del doble).

Como se explicó en un principio los boratos existen en todas partes es por ello que se analizó también el material en este electrolito. Se observó que cuando se tiene una pasivación química (pavonado) frente al electrolito de borato de sodio, no tiene ningún tipo de efecto hacia corrosión preocupante, de hecho ayuda que el acero mantenga su capa pasiva (*Graf. 12*).

En cuestión del electrolito de 3% de cloruros se observa que sí es un tanto pobre la protección del acero (1018) pasivado ya sea química o electroquímicamente (*tabla. 3*), pero no deja de ser útil ya que sí se tiene cierta reducción de la velocidad de corrosión, y por supuesto como ya se mencionó se ocupa como anclaje para los recubrimientos poliméricos.

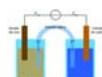
**Tabla (3):** Resumen de los resultados (promedio) de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), para el electrolito de 3% en peso de cloruros.

Forma de pasivación	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
QUIMICA	619
ELECTROQUIMICA	237
BLANCO	4.98

**Tabla (4):** Promedios de los resultados de de la velocidad de corrosión.

Muestra	$R_p$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$i_{\text{corr}}$	mm/año	Promedio
Blanco	4.63	0.0056	65.460136	65.46
P. electroquímica 1	270.27	0.000096	1.12217376	1.303
P. electroquímica 2	204.08	0.000127	1.48454237	
P. química 1	514.43	0.00005	0.5844655	0.505
P. química 2	725.54	0.0000358	0.4184773	

Estos resultados se obtuvieron teniendo en cuenta que no era posible obtener las pendientes de Tafel, ya que en los resultados de las gráficas no se encuentran zonas lineales y en otros casos se



encuentra corriente límite (zona catódica). Sin embargo los resultados son destacables ya que se observa de una manera significativa la forma en la cual se disminuye la velocidad de corrosión.

Se los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

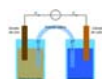
$$\frac{.026 \text{ V}}{R_p} = i_{\text{corr}}$$

Siendo 0.026 V del resultado de tomar las pendientes de Tafel ( $b_a$ ,  $b_c$ ) como 120 mV. Posteriormente ya con el resultado de la  $i_{\text{corr}}$  se hicieron las conversiones necesarias para obtener el resultado en mm/año.

$$\left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right) \left(\frac{\text{c}}{\text{A s}}\right) \left(\frac{1\text{eq}}{96500\text{c}}\right) \left(\frac{1\text{mol}}{2\text{eq}}\right) \left(55. \frac{8\text{g}}{1\text{mol}}\right) \left(\frac{\text{cm}^3}{7} \cdot 8\text{g}\right) \left(\frac{10\text{mm}}{1\text{cm}}\right) \left(\frac{31536000\text{s}}{1\text{año}}\right)$$

#### 4.8 Microscopia electrónica de barrido

Los análisis se hicieron en el microscopio de barrido (*fig.17-19*), siendo esta primera (*fig. 17*), un barrido general de la placa de acero (1018) pavonada, se observa el porcentaje de los elementos que contiene el material. El alto contenido de aluminio se puede deber a un descuido al manipular la muestra problema. El alto contenido de oxígeno es debido al óxido.



ELEMENTO	% en peso	% atomico
C	10.08	18.52
O	28.04	38.67
Mg	1.07	0.97
Al	41.52	33.96
Ca	1.63	0.89
Fe	17.66	6.98

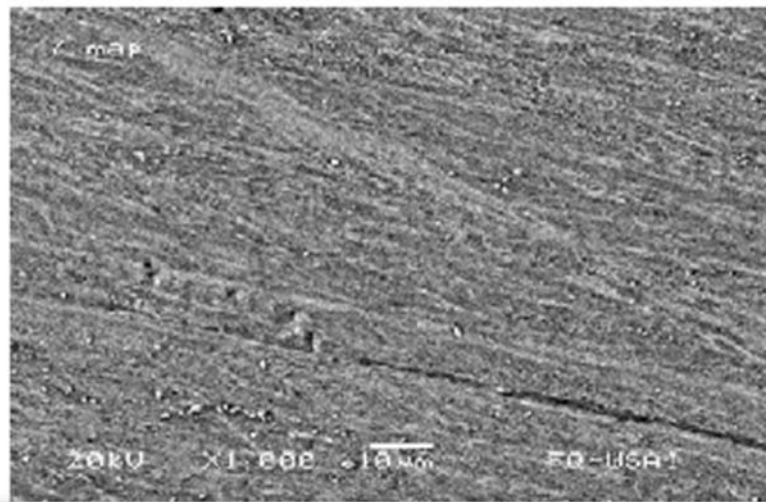
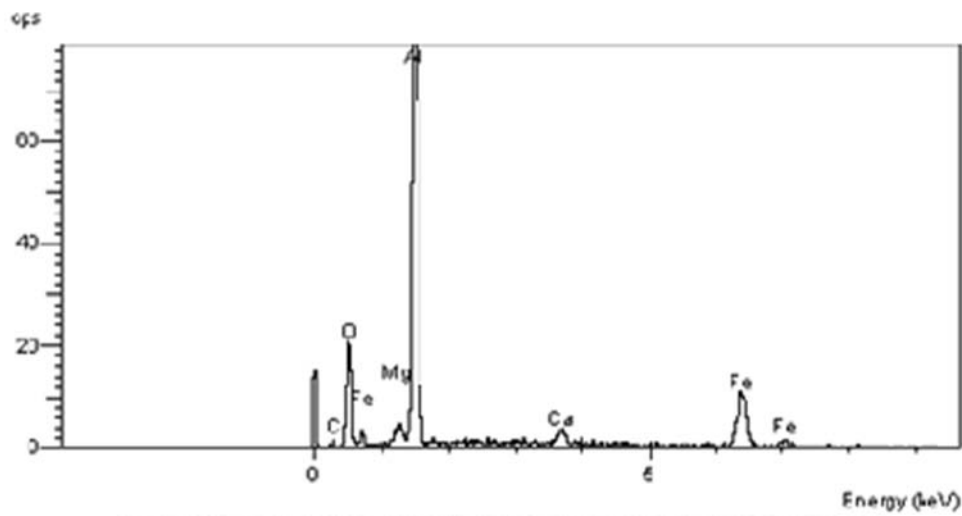
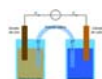


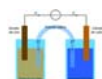
Figura (17): Acero (1018) pasivado químicamente (pavonado), analizado por el microscopio de barrido. Barrido general de la muestra.



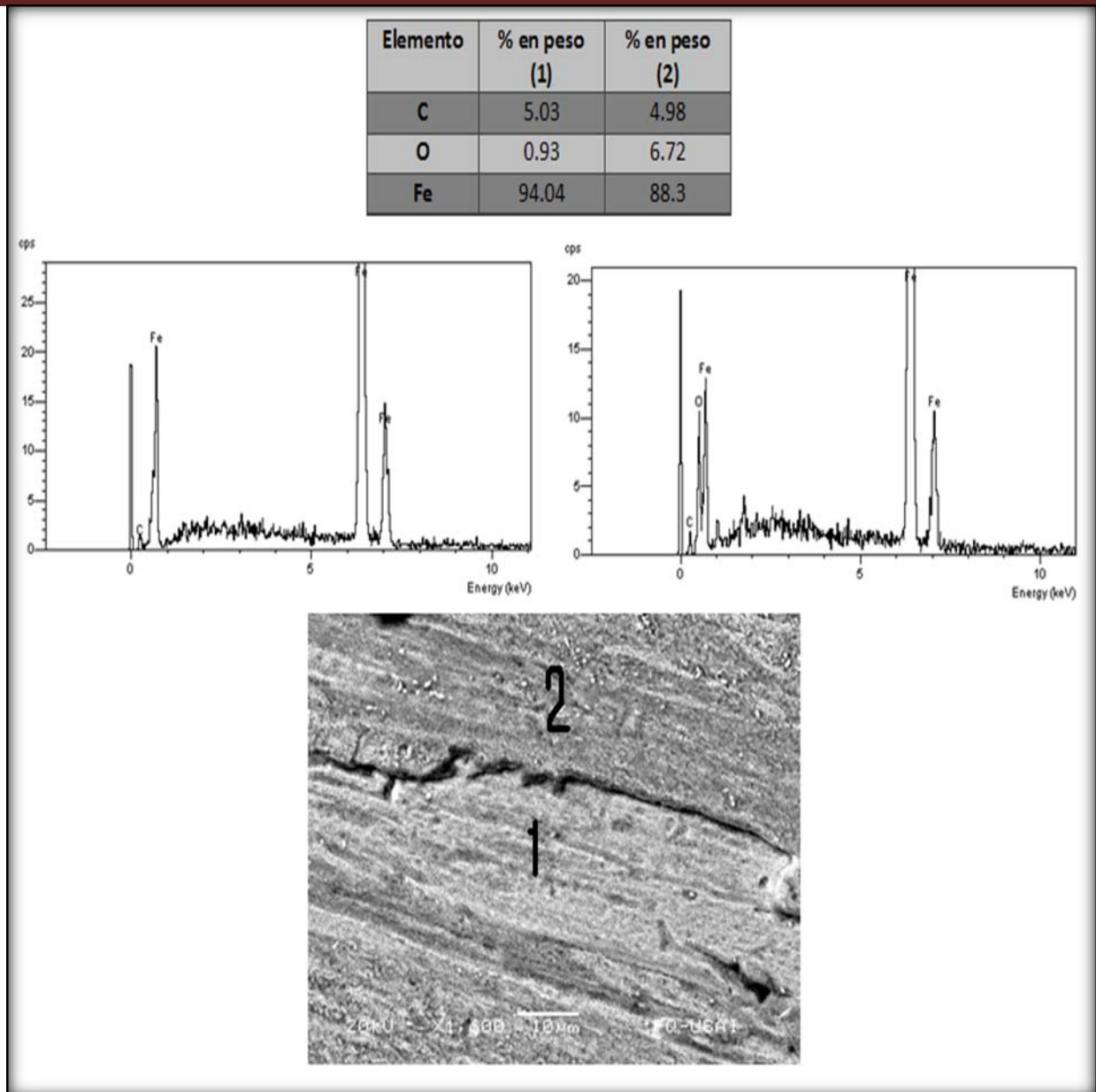
En la *fig. 18* se muestra dos secciones de la placa pasivada químicamente: 1) Desperfecto de la pasivación en la cual se presenta prácticamente el acero al desnudo. 2) Capa de óxido (magnetita).

Se observa la diferencia del contenido de oxígeno (por ciento en peso) de las dos secciones que es aproximada a un 6%.

Se sabe que es magnetita por la coloración que presenta ya que es muy característico de este tipo de óxido. En las partes que no son cubiertas por la magnetita son zonas que quedan al descubierto, lo cual hace que el material quede expuesto a su entorno, y provoca que el material (acero 1018) no esté bien protegido contra la corrosión en lo que respecta a la protección del acero con la capa de magnetita.

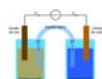




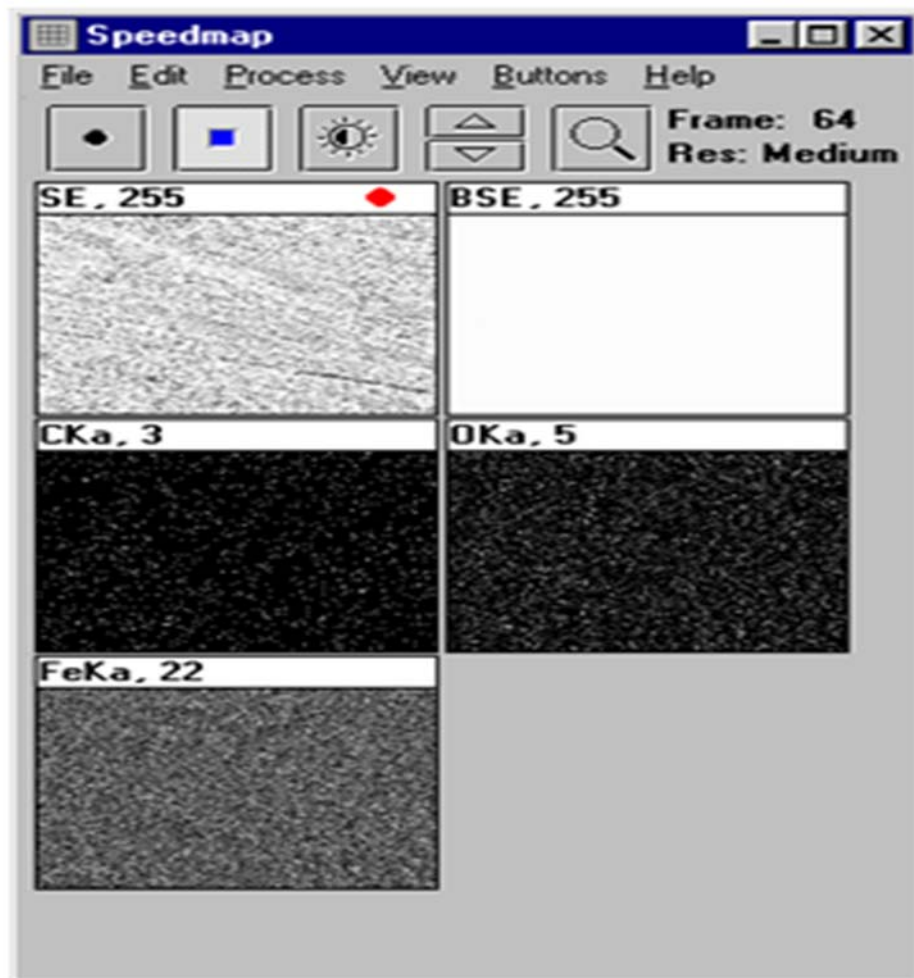


**Figura (18):** Acero (1018) pasivado químicamente (pavonado), analizado por el microscopio de barrido. Muestra los porcentajes de los principales elementos de importancia.

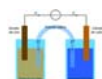
En la *fig. 19* se aprecia la distribución de los elementos de importancia los cuales son: oxígeno, carbono y hierro.



Elemento	% en peso
C	5.34
O	5.02
Fe	89.52



**Figura (19):** Acero 1018 pasivado químicamente (pavonado), analizado por el microscopio de barrido. Mapa general que muestra la distribución y porcentaje de los elementos principales: hierro, oxígeno y carbono.



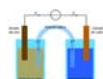
#### 4.9 Ensayos de impacto<sup>(9)</sup>

Esta prueba se realizó para examinar si el pavonado (magnetita) es resistente a diferentes tipos de golpes y en la siguiente imagen *fig. 20* se muestran las placas (llevadas a lija No. 600) que posteriormente se pavonaron bajo las mismas condiciones de pavonado.

Resultados de prueba de energía absorbida:



**Figura (20):** Placas de acero (1018) con dimensiones: 10 X 10 X 0.1 cm, desbastadas a lija No. 600, barrenadas y desengrasadas para su posterior tratamiento de pavonado.



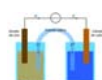
Una vez ya pavonadas las placas, se procedió a montar el equipo para realizar el ensayo, el cual consta del principal soporte que es tubular y tiene un aditamento para lograr detener la pesa que posteriormente golpea el Identador (momento en que es soldado) para que impacte con la placa pavonada. Así mismo el Identador cuenta con especificaciones que se muestran en la (tabla. 1).



**Figura (21):** Equipo tubular con el cual se realizó la prueba de absorción de energía.

En las siguientes fotografías (fig. 22) se muestran tanto la placa pavonada como el Identador que se utilizaron para el ensayo.

En la fotografía (fig. 23) se observa la forma en que fueron las montadas placas para el ensayo de absorción de energía.

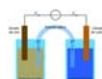




**Figura (22):** Placa de acero (1018) con dimensiones: 10 X 10 X 0.1 cm pavonada lista para el ensayo de absorción de energía.



**Figura (23):** Forma en la cual se colocó la placa para el impacto.



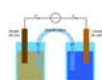
En las siguientes fotografías (fig. 24-30) se muestran las placas pavonadas que fueron sometidas a diferentes impactos.



**Figura (24):** Placa después del ensayo, muestra el desprendimiento de la capa de óxido en la zona señalada. Lado que fue directamente golpeado por el Identador.



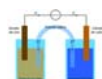
**(25):** Placa después del ensayo, muestra el desprendimiento de la capa de óxido en la zona señalada. Lado que fue directamente golpeado por el Identador.



En la siguiente fotografía (*fig. 26*) es la única placa donde no se observó desprendimiento del óxido (magnetita) por el lado que no fue golpeada directamente la placa. Esto significa que el pavonado puede recibir hasta 177.38 mJ de impacto, para que la película de óxido (magnetita) no se desprenda o agriete. En las fotografías tomadas en el microscopio metalográfico (*fig. 26-30*) se observa más detallado los resultados de los impactos.

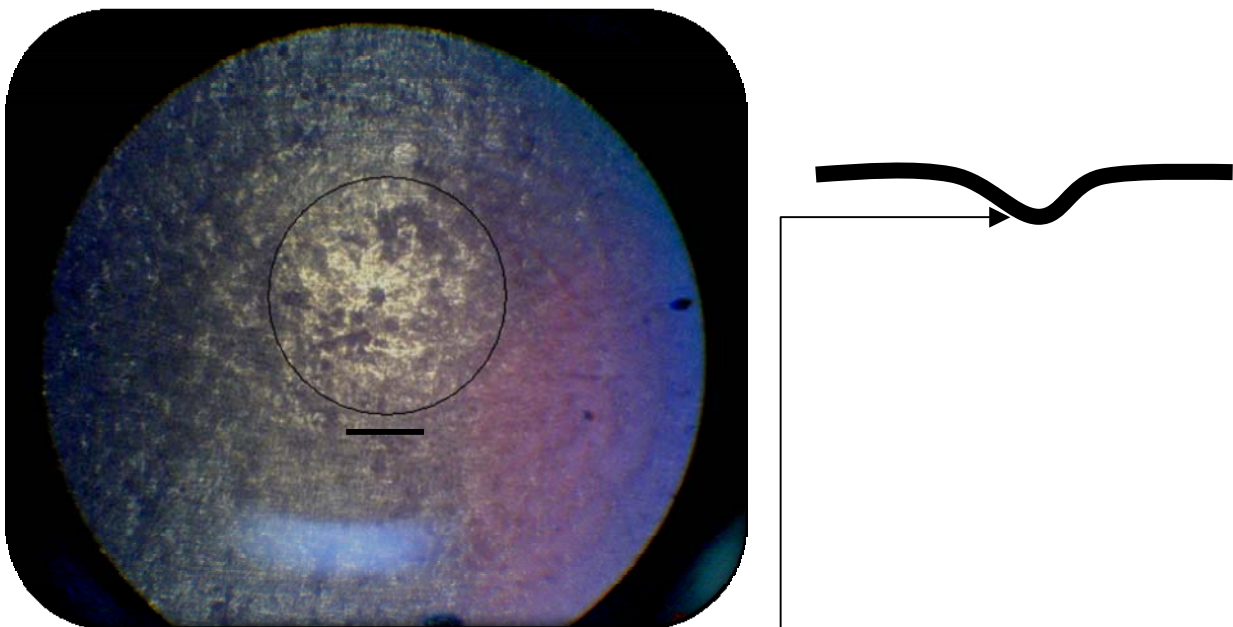


**Figura (26):** Placa después del ensayo, la cual muestra que no hubo el desprendimiento de la capa de óxido en la zona señalada. Lado que no fue golpeado directamente.



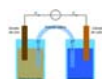
En esta fotografía tomada en el microscopio metalográfico (*fig. 27*) se muestra el desprendimiento del óxido a una altura de 6 cm, con una fuerza de 1064.28 mJ. En la parte que está encerrada en un círculo se muestra el desprendimiento del óxido, dejando al descubierto el acero al carbón de la protección del pavonado. Es de señalarse que con el rompimiento de la capa de óxido no necesariamente queda expuesto el acero al alimento enlatado, ya que por lo regular se cuenta con una protección de algún tipo de polímero.

En la fotografía (*fig. 27*) se observa a su costado derecho (vista de forma horizontal) la forma semejante en la cual queda la placa después del impacto.



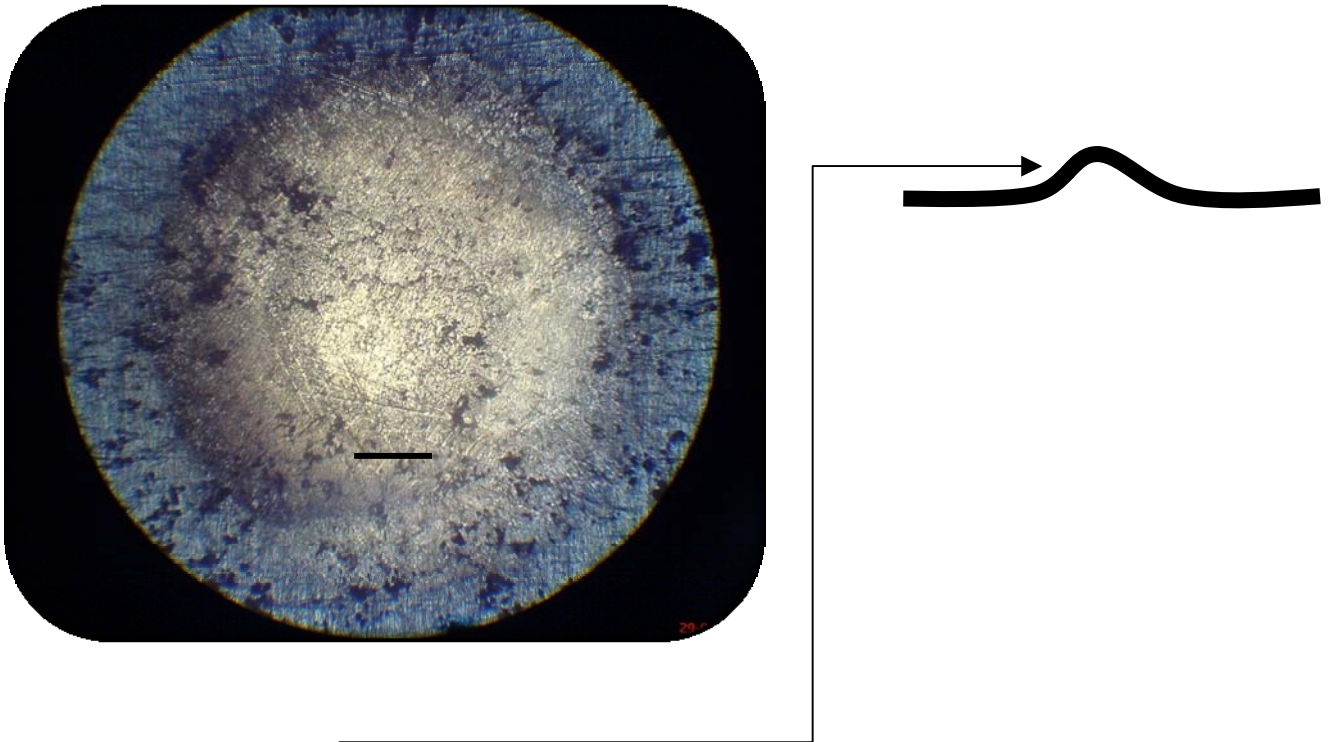
**Figura (27):** Zona inferior en la cual fue golpeada la placa por el Identador, con una altura de 6 cm. Fotografía tomada en el microscopio metalográfico a 100X.

100  $\mu\text{m}$

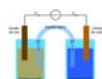




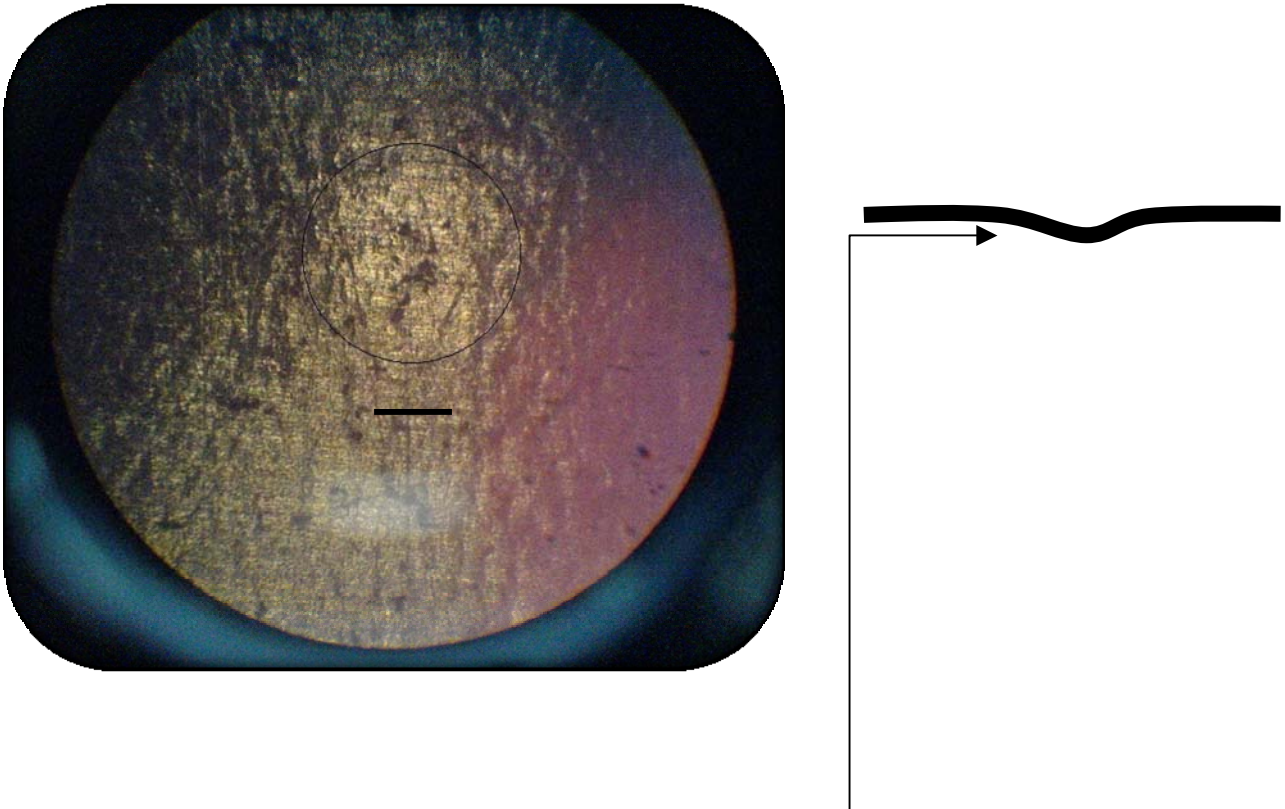
En la siguiente fotografía (*fig. 28*) se nota en la zona señalada que el golpe recibido directamente con el indentador, sí elimina todo rastro del óxido (magnetita), pero realmente no es de mucha importancia en este estudio ya que esta parte vendría siendo el exterior de la lata, lo cual significarían otros tipos de pruebas, tal vez como pérdida de peso u otros de importancia. Para este trabajo solo se analizaron los efectos del electrolito en el acero (1018).



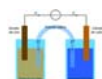
**Figura (28):** Zona superior en la cual fue golpeada la placa por el Identador, con una altura de 6 cm. Fotografía tomada en el microscopio metalográfico a 100X.



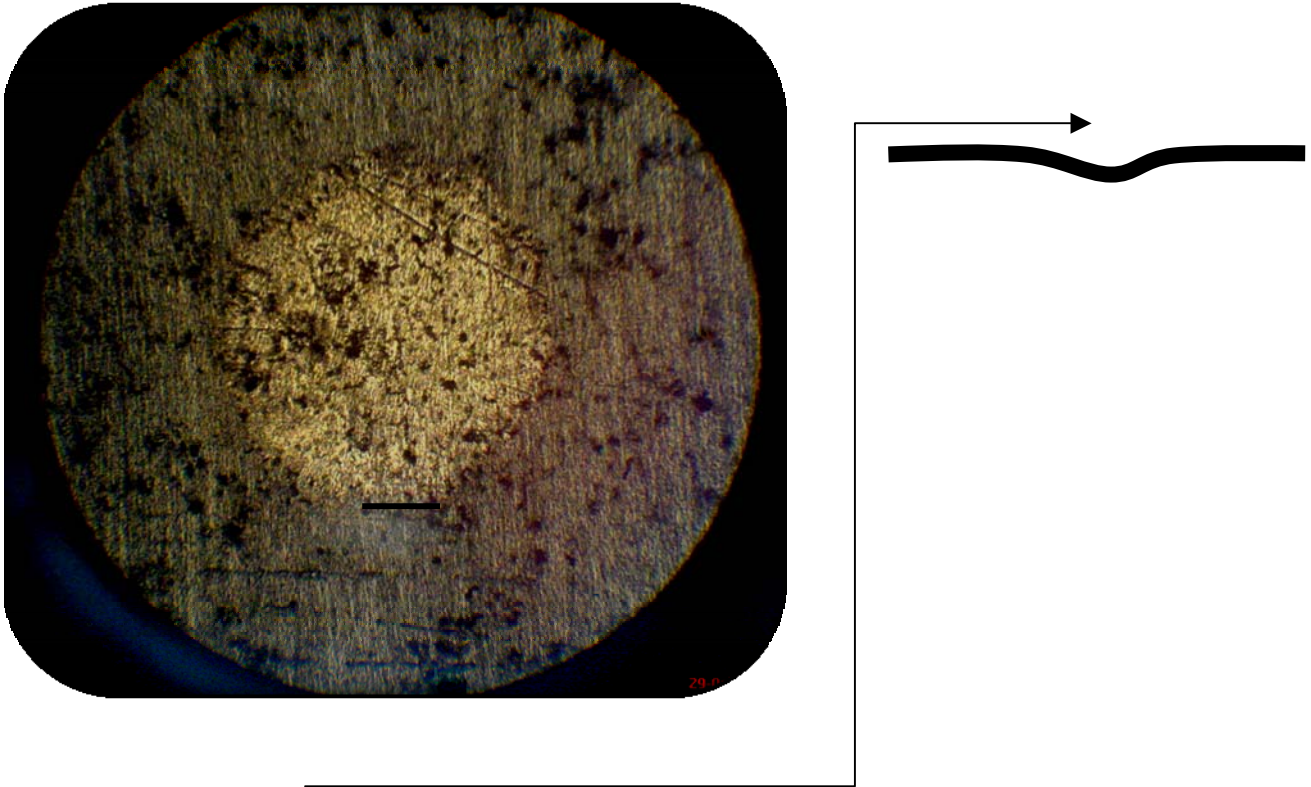
En la siguiente fotografía (*fig. 29*) se observa la placa que fue sometida a un impacto desde una altura de un centímetro, la cual fue sometida a una energía de 177.38 mJ. En esta placa el óxido logró soportar el impacto del Identador sin que éste (el óxido) se desprendiera o agrietara, siendo así que el acero protegido con el pavonado logra soportar impactos y con la pretensión que se tiene de darle una mayor seguridad al producto se logra esta misma.



**Figura (29):** Zona inferior en la cual fue golpeada la placa por el Identador, con una altura de 1 cm. Fotografía tomada en el microscopio metalográfico a 100X.

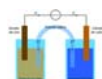


En la siguiente fotografía (*fig. 30*) se observa que la capa de óxido fue desprendida, donde es golpeada directamente por el indentador, esta prueba fue realizada desde una altura de un centímetro.



**Figura (30):** Zona superior en la cual fue golpeada la placa por el Identador, con una altura de 1 cm. Fotografía tomada en el microscopio metalográfico a 100X.

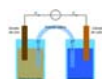
En al siguiente *tabla 4* se encuentra el resumen de los resultados del ensayo de absorción de energía, en la cual, se aprecia la energía que se necesita para poder romper la capa de óxido. Es de aclararse que son representaciones de la realidad, es decir, los golpes que pudiesen sufrir las latas no son necesariamente verticales, sin embargo, es de esperarse que una lata que contiene alimentos de consumo humano se deban encontrar los mejores métodos para su protección, es por ello que este ensayo (absorción de energía) es importante ya que posteriores trabajos se podrían relacionar el pavonado con diferentes tipos de recubrimientos (de polímeros) para que se tenga una mayor seguridad que cuando llegue a golpearse la lata no se encuentren en contacto directo los productos de corrosión con los alimentos enlatados ya que sabemos que muchos alimentos contienen cloruros (los cuales son muy corrosivos).



**Tabla (5):** Muestra la energía absorbida por la placa de acero pavonada, así mismo las alturas en las cuales fueron analizadas.

Aceleración de la gravedad (m/s <sup>2</sup> )	Masa (Kg)	Altura (m)	Energía (mJ)
9.8	1.81	0.07	1241.66
9.8	1.81	0.06	1064.28
9.8	1.81	0.05	886.9
9.8	1.81	0.04	709.52
9.8	1.81	0.01	177.38

Como se observa en las fotografías, la película de óxido en todos los casos es desprendida del lado del cual el Identador golpea, sin embargo del lado contrario a una altura de 1 cm (177.38 mJ), se logra contener la película de óxido. Esto es bueno ya que en este caso lo que se buscó es que la parte interior de la lata sea la que tenga una mayor protección contra la corrosión ya que es en donde se tiene contacto directo con los alimentos.



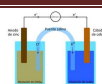
## 5.....CONCLUSIONES

---

- La preparación de superficies es indispensable para tener resultados óptimos en resistencia a la corrosión y al impacto.
- El tipo de pasivación óptimo para el acero 1018 fue el químico (pavonado).
- El pavonado no es una protección adecuada por sí sola para latas de conservas.
- La pasivación química permite una mejor protección para las latas de conservas ya que se tiene un aumento en la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) como se observa en la tabla 3.
- El pavonado muestra buenas propiedades contra impactos (a los cuales las latas de conservas nunca son ajenos).
- Los cloruros son muy dañinos para el acero inclusive estando pasivado este mismo, ya sea electroquímicamente o químicamente.
- Los boratos no causan problemas de corrosión, al contrario, parecen promover la pasivación.

### RECOMENDACIONES:

- Se recomienda hacer pruebas de toxicidad del pavonado hacia los alimentos como continuación de esta tesis.
- Se recomienda como continuación de esta tesis, verificar que tanto se mejora el anclaje entre la lata y la protección con polímeros con el pavonado.



## 6.....BIBLIOGRAFÍA

- 1) Frank Walsh. Un primer curso de ingeniería electroquímica. Ed Club Universitario.2000,España
- 2) The live depends boro. <http://intheboro.blogspot.com/>
- 3) Philip A. Schweitzer, P.E. Corrosion Engineering Handbook. Ed.DEKKER.1996.
- 4) Pierre R. Roberge. Corrosion Inspection and Monitoring.Ed WILEY INTERSCIENCE. 2007.
- 5) Bilurbina-Liesa-Iribarren. Corrosion y protección. Edición UPC. 2003
- 6) Victor Manuel Barrita Rojas, Evaluación de diversas formulaciones de convertidores de óxido aplicados en probetas de acero 1010 expuestas en ambiente ácido, Tesis,UNAM,México D.F. 2007.
- 7) Fausto Ulises Rodríguez Acuña, Investigación de los efectos del ion cloruro sobre potenciales de media celda y pruebas de polarización lineal, Tesis,UNAM,México D.F. 2000.
- 8) Leonardo Arturo Torres Equihua, Evaluación electroquímica de pavonados como alternativa a los tratamientos de conversión química. Tesis,UNAM,México D.F., 2007.
- 9) ASTM D 2794 standard.- Universal impact Tester –
- 10) Corrosion of metals in concrete. Journal American concrete Institute. 1985.
- 11) J. C. Scully. Fundamentos de la corrosión. Editorial Alhambra,S.A. 1968
- 12) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Philippe Marcus, Second Edition, Revised and Expanded.2009
- 13) ASTM G59-97 (2003) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization ResistanceMeasurements, ASTM G61-86 (1998) Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM G5-94 (1999) Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.

