



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

*Empleo de sales de niobio para tratamientos químicos de conversión de
acero inoxidable en medios salinos*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Alan Damian Herrera Hidalgo

CIUDAD DE MÉXICO, 2016





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: DR FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: DR DAVID TURCIO ORTEGA

SECRETARIO: M EN I PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

1° SUPLENTE: M EN I JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

2° SUPLENTE: M EN C CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

DR FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

M EN C CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SUSTENTANTE:

ALAN DAMIAN HERRERA HIDALGO

ÍNDICE GENERAL

I Marco Teórico	5
1.1 Generalidades	6
1.2 Acero inoxidable.....	7
1.3 Corrosión y tipos de corrosión	8
1.3.1 Corrosión por picaduras	8
1.4 Tratamientos químicos de conversión	10
1.4.1 Cromatizado	11
1.4.2 Fosfatizado	12
1.4.3 Pavonado.....	14
1.4.4 Sales de tierras raras.....	15
1.5 Ley de Faraday.....	16
1.6 Teoría del Potencial Mixto.	18
1.7 Polarización electroquímica	21
1.8 Técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión	22
1.8.1 Extrapolación de Tafel o de intersección	23
1.8.2 Resistencia a la polarización, Rp	26
1.8.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	27
II Objetivos	37
2.1 Objetivo general.....	38
2.2 Objetivos específicos.....	38
2.3 Hipótesis.....	38
III Metodología Experimental.....	39
3.1 Probetas	40
3.2 Electrolitos.....	42
3.2.1 Preparación de electrolitos	42
3.3 Técnicas electroquímicas.	43
3.3.1 Monitoreo del potencial contra tiempo.	43
3.3.2 Resistencia a la polarización. Rp.	44
3.3.3 Curvas de polarización.	45

IV. Resultados y análisis de resultados.....	46
4.1 Evaluación de acero inoxidable testigo o “desnudo”	47
4.1.1 Potencial contra tiempo.....	47
4.1.2 Resistencia a la polarización, Rp	48
4.2 Evaluación de acero inoxidable en soluciones de conversión.	51
4.2.1 Potencial contra tiempo.....	52
4.2.2 Resistencia a la polarización, Rp.	56
4.3 Evaluación de tratamiento químico de conversión en medio altamente corrosivo (solución de cloruro de sodio).	59
4.3.1 Potencial contra tiempo.....	59
4.3.2 Curvas de polarización anódicas.	61
4.3.3 Impedancia electroquímica.....	62
V Conclusiones	69
VI Bibliografía	71

I Marco Teórico

1.1 Generalidades

En ocasiones la protección anticorrosiva que ofrece la capa pasiva del aluminio, acero inoxidable u otros metales y aleaciones, es insuficiente y es necesario protegerla con recubrimientos. En esas situaciones y cuando la superficie es sumamente tersa o lisa (como en el caso del acero galvanizado) se recurre al uso de tratamientos químicos de conversión.

Los tratamientos químicos de conversión se aplican para obtener superficies rugosas que ofrezcan perfiles de anclaje para una buena adherencia de los recubrimientos, y protección anticorrosiva adicional. Debido a estos requerimientos, los tratamientos más empleados a lo largo de muchos años han sido aquellos que utilizan cromo hexavalente, que actúa como un elemento pasivante y además crea una fina película de cristales que mejoran la adherencia.

Debido a la alta toxicidad de los cromatos y dicromatos se han propuesto alternativas que sean ecológicamente aceptables, tales como sales de cerio y de lantano para formar óxidos sobre la superficie del sustrato. El CeO_2 es uno de los materiales ampliamente estudiados como inhibidor de la corrosión y en tiempos recientes se han aplicado capas de compuestos de lantano como el citrato de lantano combinado con La_2O_3 / $\text{La}(\text{OH})_3$ sobre acero galvanizado, resultando en una excelente resistencia a la corrosión.

Por lo tanto, es importante desarrollar nuevas técnicas para proteger a los materiales contra la corrosión, que no sean nocivas para la salud. Por lo que, en este trabajo se busca emplear una sal de niobio para el desarrollo de algún tratamiento químico de conversión para la protección de acero inoxidable 316L y tratar de utilizarlo como biomaterial cumpliendo dichas condiciones.

1.2 Acero inoxidable

El acero inoxidable es utilizado en amplios sectores de la industria y la investigación, como son la alimenticia, la farmacéutica y el desarrollo de biomateriales, debido a su alta resistencia a la corrosión en medios húmedos o acuosos. La alta resistencia a la corrosión u oxidación del acero, se debe a la adición de ciertos elementos aleantes, como el molibdeno, níquel, entre otros. Siendo el cromo (cuando se encuentra en cantidades mayores a 12%) el elemento esencial para que el acero obtenga esta propiedad, debido a su importancia en el proceso de pasivación (formación de capa o película pasiva) del material.

La pasividad o pasivación es una propiedad que permite a ciertos metales o aleaciones adquirir una característica similar a la de los materiales inertes (pero solo en determinados medios), evitando así que se disuelvan a altas velocidades a través de mecanismos de corrosión electroquímica. En general, se puede decir que esta propiedad de alta resistencia a la corrosión se debe a la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta (capa o película pasiva), adherente y de muy baja porosidad que aísla al metal del medio.

El cromo tiene la capacidad de pasivarse simplemente en contacto con la atmósfera, aunque el potencial de corrosión no sea muy alto. Es así que al ser aleado con el hierro contenido en el acero inoxidable, es capaz de otorgar este comportamiento a la aleación, protegiendo así al hierro de la oxidación o corrosión (figura 1.1).

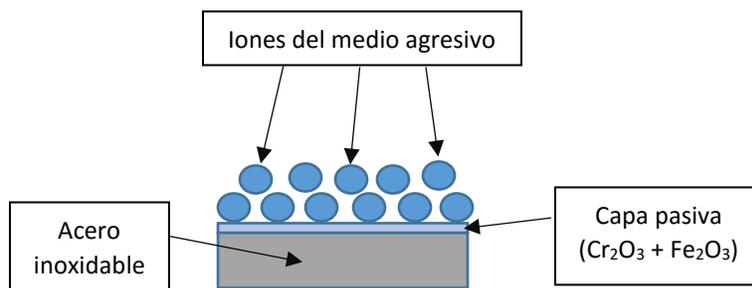


Figura 1.1 Esquema de la capa pasiva generada sobre la superficie de acero inoxidable que protege o impide el contacto directo del medio circundante con la superficie del mismo.

1.3 Corrosión y tipos de corrosión

La corrosión es un efecto causado por la interacción del material con diferentes medios o entornos que provocan el deterioro de dicho material, es decir, la pérdida gradual y sucesiva de masa, dando como resultado la disminución tanto de propiedades físicas como químicas o inclusive la total destrucción del material. La corrosión en general se puede englobar o dividir como:

- Corrosión generalizada
- Corrosión localizada
- Corrosión microbiológica
- Corrosión bajo tensión
- Corrosión a altas temperaturas
- Corrosión atmosférica

1.3.1 Corrosión por picaduras

A pesar de que el acero inoxidable tiene una alta resistencia a la corrosión, en ocasiones la película pasiva que se genera naturalmente es insuficiente para proteger el material, esto debido a un tipo de corrosión localizada muy característico para este tipo de material, llamada corrosión por picadura.

Este tipo de corrosión se presenta cuando el metal posee una capa pasiva, como en el acero inoxidable, y además se encuentra en contacto con medios acuosos que contengan iones agresivos o despolarizantes (Cl^- y Br^-). Se distinguen dos mecanismos principales:

- Inicio: Primero es el rompimiento de la película o capa pasiva, (posiblemente por imperfecciones en la película pasiva)
- Propagación: Por la generación de una acidificación localizada producida por una reacción cíclica que genera su propio avance (reacción autocatalítica).

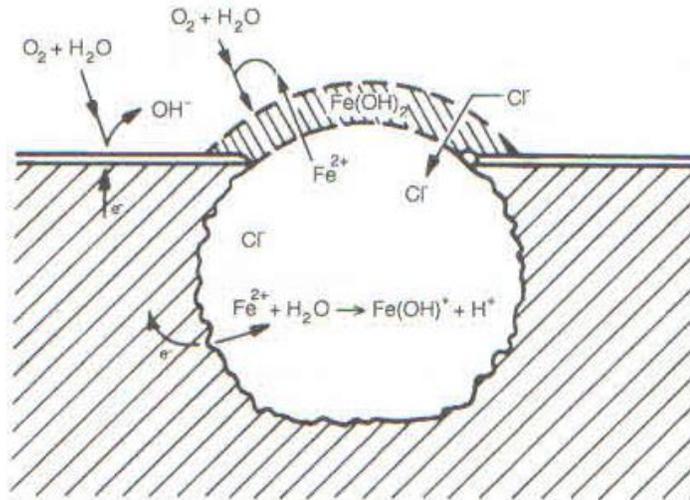


Figura 1.2 Esquema que refleja como la corrosión por picadura va avanzando por el acero inoxidable una vez rota la capa pasiva. [4]

En la figura 1.2 se ejemplifica cómo se lleva a cabo el mecanismo de propagación de la corrosión por picaduras. Una vez rota la capa pasiva se crea una pequeña zona de ataque, donde los iones OH^- formados durante la reducción de O_2 y los cationes de Fe^{2+} formados en el interior de la cavidad por la corrosión de Fe , generan una capa porosa compuesta de Fe(OH)_2 que cubre la entrada de la picadura, dejando parcialmente aislado el interior y originando a su vez acidificación localizada provocada por la hidrólisis de Fe^{2+} , teniendo así la reacción cíclica que hará que el ataque se reinicie una y otra vez, facilitando el progreso del ataque hacia el interior.

Es por eso que la detección de picaduras es muy difícil ya que la corrosión va generándose en el interior del material y solo se detecta ya que existe una falla mecánica o desempeño. Otro aspecto importante es que, a pesar que el cromo otorga la pasivación al acero inoxidable, también aumenta la susceptibilidad a la corrosión por picadura, ya que el cromo se hidroliza rápidamente a pH's bajos formando así soluciones concentradas de cloruros que promueven la acidificación.

Debido a este fenómeno, es necesario aumentar la protección de la superficie, mediante la aplicación de tratamientos de conversión, mejorando la estabilidad de la capa pasiva formada en el acero inoxidable.

1.4 Tratamientos químicos de conversión

Los tratamientos químicos de conversión se aplican para modificar la superficie o sustrato del material, con la finalidad de incrementar el anclaje o adhesión del recubrimiento aplicado o la capa pasiva formada. Es decir, el tratamiento químico de conversión permite obtener superficies rugosas que ofrezcan una mejor adherencia de dichas capas protectoras y además obtener una resistencia a la corrosión adicional. Cabe destacar que este tipo de película generada no es un proceso de pasivación, solo se considera como una película simple que actúa como barrera con corrosión reducida en medios de poca polarización anódica.

En general se pueden clasificar los tratamientos químicos de conversión en dos grupos:

- a) Aquellos que atacan ligeramente al sustrato dando como resultado una mayor rugosidad y por lo tanto una mayor propiedad anticorrosiva al poder adherir con una mayor facilidad alguna película protectora.
- b) Tratamientos que adhieren material al sustrato permitiendo a su vez la posterior adherencia de películas o recubrimientos protectores sin dañar al mismo.

Actualmente, los tratamientos más empleados son el cromatizado, fosfatizado y pavonado debido a su alto poder anticorrosivo, el ahorro del costo para su aplicación y el tiempo de realización. Pero últimamente se ha estado estudiando opciones basadas en otros elementos como vanadio y sales raras como lantano y cerio.

1.4.1 Cromatizado

Los tratamientos químicos de conversión más exitosos a lo largo de muchos años han sido los que emplean cromo hexavalente, que actúa como elemento pasivante y además crea una fina película de cristales que mejoran la adherencia para los recubrimientos, llamado cromatizado.

El cromatizado o cromatado es el resultado de un ataque químico que se produce en la superficie del material debido a la inmersión del material en soluciones de cromo hexavalente (Figura 1.3), obteniendo así cierta disolución del material y una capa hecha por diferentes complejos de cromo. Puede ser empleado en diferentes metales y sus respectivas aleaciones: aluminio, cobre, magnesio, plata y zinc.

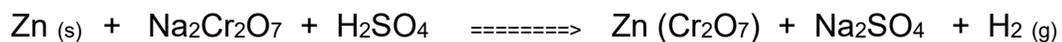
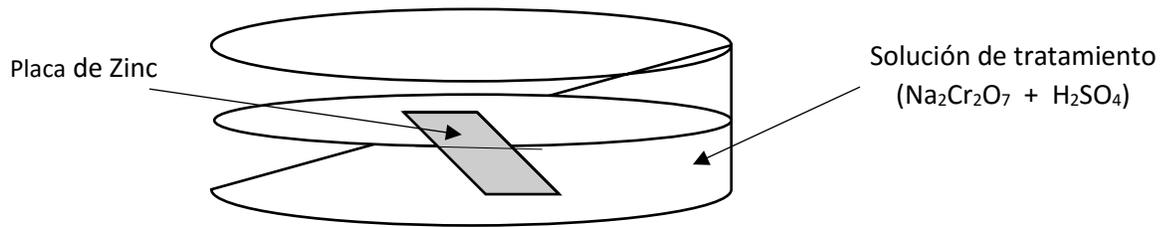


Figura 1.3 Ejemplo clásico de un cromatizado a una placa de zinc, así como los compuestos químicos empleados y formados durante el tratamiento

El cromatizado es muy empleado para el acabado de superficie, incrementando la adhesión de pinturas sobre la misma, pero además puede promover un incremento de la resistencia a la corrosión, dependiendo del material al que se le aplique. Esta protección se produce debido al efecto inhibitor del cromo hexavalente así como a la barrera física que produce al formar pequeñas películas sobre la superficie. Otro uso que tiene este tratamiento es con fines decorativos.

El problema que existe con estos compuestos es que de acuerdo al departamento de salud de USA (*13th Report on Carcinogens*), los compuestos de cromo hexavalente están listados como compuestos carcinógenos. Estudios han demostrado que el estar expuesto a estos compuestos ya sea por inhalación,

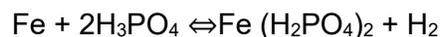
ingestión en alimentos o bebidas, o contacto directo con la piel, incrementa considerablemente el riesgo a desarrollar cáncer de pulmón, cáncer de nariz y senos paranasales, daño hepático y renal, irritaciones y ulceraciones nasales y cutáneas, así como daño e irritación ocular.

1.4.2 Fosfatizado

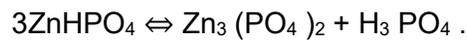
Para este tratamiento se emplean fosfatizantes, que son soluciones de ácido fosfórico con distintas sales (Fe, Zn, Ni, Mn). El fosfatizado es usado especialmente en materiales como: hierro, zinc, aleaciones como aceros y en algunas ocasiones se puede usar sobre el aluminio, formando así una capa insoluble de fosfato sobre la superficie

Esta capa tiene como función mejorar el anclaje de la pintura en superficies o sustratos que requieren ser pintados así como la prevención de corrosión bajo la pintura. Además puede funcionar como medio de retención para aceites anticorrosivos para la una protección extra del sustrato y como medio de retención de aceites lubricantes para el proceso de maquinado.

Para la aplicación de este tratamiento, usualmente se usan soluciones diluidas de ácido fosfórico de algún metal o metal alcalino, teniendo así baños donde se encontrará el ácido fosfórico y los fosfatos del metal disociados. Al sumergir una pieza de acero, comienza una reacción donde el hierro se disocia debido a la presencia del ácido fosfórico libre, formando así fosfato ferroso.



La formación de fosfato ferroso primario soluble reduce la concentración local del ácido libre en la solución, dando como resultado el incremento del pH en la interfase metal/electrolito. Este cambio en pH altera el equilibrio hidrolítico que existe entre fosfatos solubles primarios y los fosfatos insolubles terciarios teniendo así, una rápida conversión y deposición de los fosfatos insolubles. Este equilibrio puede ser representado como [6]:



Por lo que se requiere cierta cantidad de ácido fosfórico libre para mantener el baño o solución estable para una deposición de fosfato.

Los recubrimientos de fosfatizado para la adhesión de pintura se pueden dividir en dos tipos: fosfato de hierro amorfo y fosfato de zinc cristalino (figura 1.4), dependiendo del medio en el cual se desempeñará el material a tratar. En medios agresivos o de gran desempeño, se usa por lo general el proceso de zinc, como ejemplo se encuentran algunas partes de automóviles, lavadoras, tractores, etc. En medios menos agresivos o de menor desempeño se utiliza el proceso de hierro, utilizados especialmente en muebles de oficina, soportes focos de luz fría, etc.



Figura 1.4 Fosfatizado empleando sales de zinc a una superficie de hierro a), y su posterior aplicación de pintura b).[5]

1.4.3 Pavonado

El pavonado es un proceso económico y fácil de aplicar; este proceso es el resultado de una oxidación controlada que ocurre en la superficie del metal. Dicho proceso forma una fina capa que protege al material contra la corrosión y al igual que los tratamientos antes mencionados puede llegar a mejorar la adherencia o anclaje de los recubrimientos o pinturas.

Este tipo de tratamiento es empleado en piezas de hierro o acero, dando lugar a coloraciones azules oscuras o negras sobre la superficie (figura 1.5), dependiendo del método empleado para pavonar pudiendo ser: baños a altas temperaturas o baños en soluciones muy alcalinas.



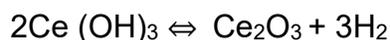
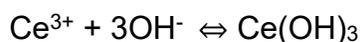
Figura 1.5 Ejemplo de una pieza antes del pavonado y después del pavonado por el método de inmersión o solución alcalina (6)

Una de sus principales ventajas es que no altera las dimensiones de las piezas a las que se les aplica el tratamiento, por lo que es muy utilizado cuando se tienen rangos muy pequeños en cuanto a variación de tamaño. También es utilizado con fines decorativos, por la coloración que se le puede dar a las superficies.

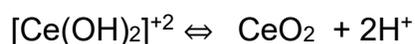
1.4.4 Sales de tierras raras.

Hoy en día debido al alto impacto ecológico y de salud que la mayoría de estos tratamientos genera, se han estudiado y probado otros agentes o alternativas que sean más amigables con el medio ambiente y la salud para realizar dichos tratamientos, pero que a su vez sigan manteniendo la calidad en el mejoramiento de las propiedades anticorrosivas y de adhesión o anclaje de las superficies de los materiales.

En los últimos años, se ha identificado que las sales de tierras raras como el lantano o el cerio pueden cubrir estas necesidades, probablemente no de la manera que lo hace un cromatizado pero son mucho más amigables ecológicamente hablando. Soluciones de cerio/peróxido de hidrógeno empleado como tratamiento químico de conversión puede aumentar en gran medida la resistencia a la corrosión de materiales como el acero y aleaciones de aluminio. Por ejemplo para tratamientos sobre aluminio, se sabe que el peróxido de la solución acelera la activación de la superficie y con la presencia de iones cerio, se forma una capa $\text{Ce}(\text{OH})_3$ sobre la superficie así como una deposición de Ce_2O_3 entre el sustrato (aluminio) y la capa de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ formada, teniendo así que:



La formación e interacción de estas dos sustancias de cerio, provocan un cambio de pH muy localizado, teniendo así a la formación de CeO_2 , un óxido más estable y por lo tanto con una mayor propiedad para proteger o inhibir la corrosión, teniendo que:



Otros estudios han encontrado que la utilización de soluciones de lantano como el $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a ciertas temperaturas (hasta $90\text{ }^\circ\text{C}$) y tiempos prolongados de inmersión (hasta 60 minutos) produce un efecto protector en la superficie del acero galvanizado. Además de la utilización de estas sales raras, también se ha estudiado otros elementos como el vanadio en aleaciones de magnesio. [7],[8]

1.5 Ley de Faraday.

En 1830, Michael Faraday encontró que existe una relación entre la cantidad carga eléctrica que se consume en una reacción electroquímica y la cantidad de materia que se transforma. Postulando así la Ley de Faraday que dice: “La cantidad de materia producida o consumida en uno de los electrodos de una celda electroquímica es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de la propia celda”. Para que una reacción se pueda llevar a cabo, se necesita liberar o consumir electrones, por lo que el flujo de electrones ayudará a conocer la velocidad de la reacción.

Otra forma de explicar este concepto es estableciendo que la corriente eléctrica o intensidad de corriente (I), la cual se refiere a la cantidad de carga eléctrica que fluye o al flujo de electrones por unidad de tiempo a través de un conductor eléctrico, tendrá como unidad el Ampere:

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$$

Un coulomb (C) es la unidad de carga eléctrica que es transportada cuando un Ampere fluye por un segundo.

Por lo tanto, la corriente eléctrica relacionada a cierto tiempo tendrá unidades de carga eléctrica, teniendo así que al conocer el valor de la corriente eléctrica y el tiempo asociados a una reacción electroquímica, se podrán identificar los valores de carga y materia transformadas en la reacción.

Faraday además estableció la relación que existe para la transformación de un mol de sustancia en una reacción electroquímica y la cantidad de carga eléctrica (C) que se transporta a través de una interfase metal-electrolito, teniendo así que:

$$\frac{6.022045 \times 10^{23} e^{-}}{1 \text{ mol}} * \frac{1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}}{1 e^{-}} = 96\,484.56 \frac{\text{C}}{\text{mol } e^{-}}$$

Donde 1.602189×10^{-19} es la carga eléctrica del electrón, y por lo tanto la constante de Faraday, es igual a:

$$F = 96,484.56 \text{ C/mol } e^{-}$$

La relación que existe entre I y la masa que reacciona durante la reacción, m, está dada por la ley de Faraday:

$$m = \frac{I * t * a}{n * F}$$

Donde:

F= Constante de Faraday= 96, 500 coulombs/equivalentes

n= Número de equivalentes intercambiados

a= Peso atómico

t= Tiempo

Al dividir la ecuación entre t y A, tiempo y área de la superficie, respectivamente, se puede obtener una velocidad de corrosión, r, esto es, la pérdida de masa por unidad de tiempo:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF}$$

En esta ecuación se define i , como una relación entre la corriente y el área de la superficie, I/A (densidad de corriente), este parámetro se relaciona a su vez, con la velocidad de corrosión, de tal manera que: "... una misma corriente concentrada en un área superficial más pequeña da como resultado una mayor velocidad de corrosión".[2]

La densidad de corriente (i) pueden tener valores muy pequeños desde 10^{-9} A/cm² hasta valores de varios A/cm². Es por eso que, para las mediciones electroquímicas son necesarios equipos que sean muy sensibles para el estudio de la corrosión.

1.6 Teoría del Potencial Mixto.

Los métodos o técnicas electroquímicas son herramientas muy útiles para el estudio de la corrosión, debido a que la mayoría de los procesos de corrosión están regidos por procesos electroquímicos. Específicamente, estas técnicas pueden ser utilizadas para evaluar la cinética de procesos electroquímicos en medios específicos, así como medir y de cierta manera controlar, el poder de oxidación o de corrosión del medio.

Estas técnicas están basadas en la teoría de potencial mixto, la cual propone que, cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción; y que además no existirá acumulación de carga durante la reacción electroquímica, teniendo que tanto las velocidades de reducción así como las de oxidación serán iguales.

La corrosión involucra un ataque destructivo sobre un metal causado por una reacción química o electroquímica dependiendo del ambiente donde se encuentre. Por lo tanto la corrosión de un metal, estará regida por un conjunto de reacciones REDOX que sucederán de forma natural o espontánea.

Para ejemplificar el proceso de oxidación de un metal, se supondrá una sola reacción de oxidación y una sola reacción de reducción que ocurren en un sistema acuoso, donde el metal será oxidado en los sitios anódicos:



Mientras que el hidrógeno será reducido en los sitios catódicos:



Cada reacción (1) y (2) se encuentra en equilibrio para ambos sentidos, esto quiere decir que tanto el proceso de oxidación como de reducción suceden a la misma velocidad de reacción (equilibrio dinámico), además a cada reacción estará definida por un potencial de reducción de equilibrio (E) y una densidad de corriente (i_0)

Debido a que ambas reacciones se encuentran en equilibrio dinámico, no existe transformación neta de especies y por lo tanto tampoco transferencia neta de carga por lo que es necesario romper dicho equilibrio para que existan transferencias y comience la reacción de corrosión.

Este equilibrio se logra desplazar o romper, debido a la influencia de las reacciones presentes en el sistema, en este caso, la influencia de (2) sobre (1), de tal manera que el equilibrio de (1) será desplazado en el sentido anódico (oxidación) alejándose de su potencial de equilibrio. Este mismo efecto sucederá con (2), siendo influenciada por (1) desplazando el equilibrio en sentido catódico (reducción), modificando a su vez el potencial de equilibrio.

Cabe aclarar que este fenómeno no solo se debe a las influencias entre reacciones, también a otras causas más complejas pero lo que se trata de entender ahora, es el concepto de potencial mixto y densidad de corriente de corrosión (E_{corr} e i_{corr}).

Cada reacción al ser desplazada del punto de equilibrio inicial (E_0), buscará alcanzar un nuevo estado estacionario buscando que de nueva cuenta la velocidad de oxidación y de reducción sea la misma, el punto donde esto sucede es en la

intersección representado por el potencial mixto o potencial de corrosión (E_{corr}), donde este a su vez también será relacionado con otro parámetro, conocido como densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). En la figura 1.6 se ilustran los procesos de oxidación y reducción, así como los respectivos potenciales de corrosión (E_{corr}) en un diagrama de Evans.

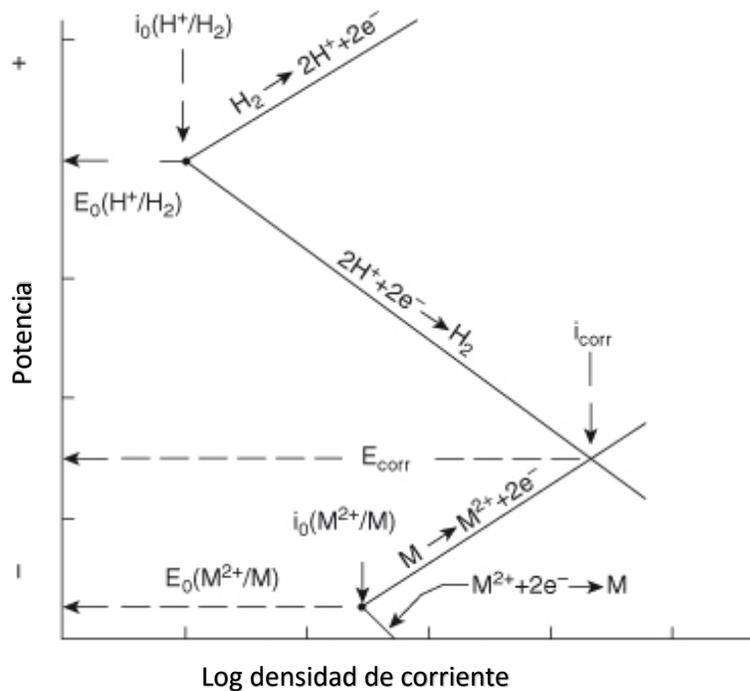


Figura 1.6 Ejemplifica la evolución o desplazamiento de los potenciales de equilibrio antes de ser polarizadas (E_0) y después de la polarización (E_{corr}) de cada reacción parcial.

Se observa como el equilibrio del hidrógeno se rompe para ser desplazado en sentido catódico (reducción) y como el equilibrio del metal también se rompe para ser desplazado en sentido anódico (oxidación). Cada potencial implicará a su vez una densidad de corriente (i).

Las técnicas electroquímicas para la medición de la corrosión se basan en el estudio de la i_{corr} y la aplicación de la Ley de Tafel, pero debido al nuevo equilibrio que se alcanza entre las reacciones parciales de oxidación y reducción en el potencial de corrosión mixto (E_{corr}), es imposible medirla directamente por lo que es necesario aplicar una alteración al sistema para romper dicho equilibrio y así poder tener la suficiente información para las correctas mediciones de la densidad de corriente. Esto se logra mediante el empleo de técnicas de polarización electroquímica.

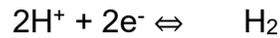
1.7 Polarización electroquímica

El empleo de potenciostatos para generar la polarización son utilizados como principal herramienta con el fin de manipular y controlar la cinética de dichos sistemas y así obtener estudios más completos en el campo de la corrosión, como por ejemplo poder predecir el poder corrosivo de un medio específico para un material específico.

El sobrepotencial η , es un cambio en el potencial, $E - e$, del potencial de equilibrio del electrodo de la semicelda o reacción parcial, e . Por lo tanto e , será el potencial inicial, y E será el potencial al cual se modificará. Esta polarización puede ser catódica η_c , que ocurre al suministrar electrones a la superficie causando así una acumulación de carga en el metal debido a la baja velocidad de reacción, dando como resultado que el potencial E , sea más negativo comparado con e . Por lo tanto η_c será negativo.

Para la polarización anódica, los electrones son removidos del metal, resultando así en un cambio de potencial positivo debido a una lenta liberación de electrones por la reacción en la superficie y por lo tanto η_a será positiva. La polarización electroquímica puede ser catalogada en tres tipos: activación, difusión y resistiva.

La polarización por activación ocurre cuando algún paso de la reacción parcial controla el flujo o velocidad de carga (electrones), entonces se dice que la reacción está regida por un control activacional o de transferencia de carga, por ejemplo, la evolución del hidrógeno se puede resumir en tres pasos.



Primero, H^+ reacciona con algún electrón proveniente del metal,



Formando así un átomo de hidrógeno adsorbido, H_{ads} , en la superficie. Dos de estos átomos formados deben reaccionar para formar la molécula de hidrógeno,



Un tercer paso sería, cuando se tienen suficientes moléculas para formar y liberar burbujas de hidrógeno hacia la superficie. Por lo tanto cualquiera de estos pasos puede controlar la velocidad de reacción general provocando así un control activacional.

1.8 Técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión

Las técnicas o ensayos electroquímicos de polarización para la medición de corrosión se caracterizan, como su nombre lo indica, por el empleo de la polarización para romper el equilibrio del sistema. Una vez aplicada dicha polarización, se podrán obtener distintos valores, que reflejarán la relación entre el potencial impuesto y la densidad de corriente, con esta información se obtendrán curvas conocidas como curvas de polarización (Figura 1.7).

Una vez obtenida la curva de polarización, se pueden emplear distintos métodos para la obtención o lectura de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el posterior cálculo de la velocidad de corrosión mediante el empleo de la Ley de Faraday.

Existen distintas ventajas en el uso de estas técnicas, una de ellas es el tiempo para su realización, que es más corto comparado, por ejemplo, con las técnicas de pérdida de masa, donde se requieren días, meses e inclusive años para poder completarlas.

Otra ventaja que existe con respecto a otras técnicas, es que algunas de estas, se pueden considerar técnicas no destructivas, ya que no se requiere someter a la muestra o probeta de ensayo a las mismas condiciones reales a las que se encuentra el material que se desea estudiar, manteniendo así prácticamente intactas las propiedades mecánicas del mismo. Además estas técnicas o métodos son muy sensibles, y por lo general no es necesario emplear factores de aceleración, como por ejemplo, el aumento de la temperatura.

1.8.1 Extrapolación de Tafel o de intersección

Para medir la velocidad de corrosión existen diferentes métodos dentro de las técnicas electroquímicas uno de ellos es mediante el método de extrapolación de Tafel. Para el empleo de este método es necesario que la velocidad del sistema en la interfase electrodo/electrólito (material/medio corrosivo) sea controlado por el proceso de transferencia de carga (control activacional).

Como se observa en la figura 1.7, la variación del potencial con respecto a la densidad de corriente tanto en las curvas anódicas como en las curvas catódicas debería ser lineal hasta la intersección definida como $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$ pero esto no sucede en las zonas cercanas a E_{corr} . Pero existen regiones en las curvas (catódicas y anódicas), donde se cumple la linealidad, denominadas regiones de Tafel o zona tafeliana que pueden ser ajustadas a la expresión:

$$\eta = a + b \log i$$

Donde a y b son constantes, b es la pendiente de la línea recta (pendiente de Tafel), i la densidad de corriente y η el sobrepotencial (diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión). Extrapolando los segmentos lineales de las curvas catódicas y/o anódicas e intersectando, se podrá obtener el E_{corr} y a su vez se encontrará el valor de i_{corr} . En la figura 1.7 se observa la extrapolación de cada una de las curvas (curva anódica y catódica) como líneas rectas punteadas.

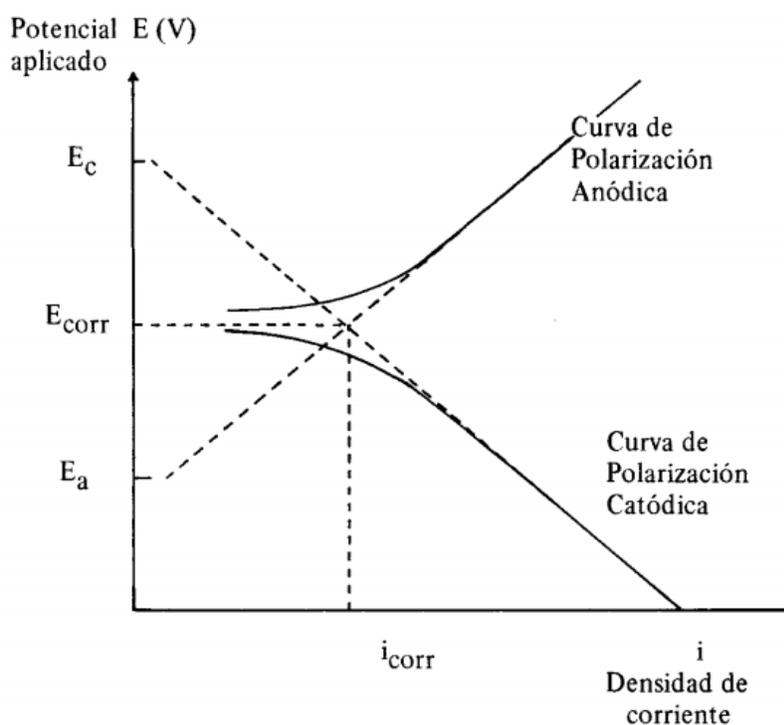


Figura 1.7 Porción de las Curvas de Polarización obtenidas una vez que se aplicó la perturbación al sistema, tendrá componente anódica referente a la reacción de oxidación y una componente catódica referente a la reacción de reducción. Donde i además está expresada en términos logarítmicos. [10]

Las pendientes de Tafel estarán definidas a su vez por los coeficientes de Tafel (β_a y β_c) que dependerán de los mecanismos de cada reacción presente en el sistema:

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln j_a} \qquad \beta_c = -\frac{dE}{d \ln |j_c|}$$

Donde i se expresará como j . Haciendo reducción de términos y empleando igualdades de logaritmo base 10, se puede deducir otra expresión relacionando pendientes y coeficientes de Tafel.

Teniendo las ecuaciones de Tafel, donde la rama catódica queda definida como:

$$\begin{aligned} \eta &= a_c - b_c \log|i| \\ a_c &= 2.303\beta_c \ln j_0 \\ b_c &= 2.303\beta_c \end{aligned}$$

Y la rama anódica se define como:

$$\begin{aligned} \eta &= a_a + b_a \log j \\ a_a &= -2.303\beta_a \ln j_0 \\ b_a &= 2.303\beta_a \end{aligned}$$

Cabe resaltar que es necesario expresar la densidad de corriente (i) en valores logarítmicos, en todas las curvas de polarización que se realicen, esto con el fin de percibir mejor la relación lineal que existe entre i , y el sobrepotencial o polarización (η), en especial cuando η , llega a tener valores muy altos

Debido al amplio estudio y conocimiento que se tiene de esta técnica, hoy en día existen estándares para definir los parámetros de Tafel, y asignar valores constantes para facilitar la aplicación de los mismos para el cálculo de la i_{corr} .

Esta técnica de alto campo ofrece distintas ventajas en cuanto a la medición de velocidades de corrosión de los materiales:

- En condiciones ideales, puede llegar a tener la misma o mejor precisión que las técnicas de pérdida de peso convencionales.
- Es posible medir velocidades de corrosión extremadamente lentas y por lo tanto hacer seguimientos continuos de la velocidad de corrosión de algún sistema.
- La facilidad para determinar rápidamente velocidades de corrosión, es de gran ayuda para evaluar y comparar inhibidores, pinturas, tratamientos de conversión y otros recubrimientos.

1.8.2 Resistencia a la polarización, R_p

La resistencia a la polarización es una técnica de bajo campo o bajo sobrepotencial que al igual que la extrapolación de Tafel (alto campo) es necesario que exista un control activacional o por transferencia de carga. Además, el electrolito bajo el cual se aplica dicha técnica debe encontrarse libre de partículas externas, ya que estas pueden causar cierta resistencia. Ya que al ser una técnica muy sensible que contabiliza todas las contribuciones resistivas, no alcanza a excluir las de dichas partículas, teniendo así lecturas o resultados de cierta manera erróneos.

Esta técnica está basada en la ecuación de Stern y Geary presentada a continuación:

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

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)]$$

Donde:

b_a = Pendiente de Tafel anódica.

b_c = Pendiente de Tafel catódica.

Teniendo así que B es un coeficiente que relaciona ambas pendientes y R_p un parámetro que será inversamente proporcional a la densidad de corrosión (i_{corr}). Por lo que el sistema deberá tener un comportamiento tafeliano para que se pueda aplicar la ecuación de Stern-Geary.

Además se puede aproximar a un valor de $B = 26$ mV, esto debido a que la mayoría de las pendientes de Tafel, para metales desnudos, se encuentran entre valores de 60 y 120 mV/década, entonces suponiendo que ambas pendientes tengan el segundo valor (120 mV), se puede resumir a la expresión:

$$i_{corr} = \frac{0.026}{R_p}$$

En caso que el sistema esté controlado por difusión se puede hacer un ajuste en la ecuación de Stern-Geary

Algunos de los beneficios que presentan esta técnica son:

- La evaluación del sistema puede ser completada en minutos y la pequeña polarización empleada no perturba al sistema.
- Se obtienen velocidades instantáneas de corrosión, cada lectura hecha, puede ser rápidamente convertida a velocidad de corrosión.

1.8.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que a diferencia de las técnicas anteriores (R_p y extrapolación de Tafel) emplea corriente de tipo alterno (CA). Esto debido a que la corriente alterna se puede considerar como una función del tiempo pero también como una función de la frecuencia (ocurrencia de un fenómeno en un intervalo de tiempo), teniendo así un estudio más profundo de los fenómenos o cambios ocurridos sobre la superficie del metal/electrolito.

Por lo tanto al aplicar frecuencias (en Hz) al sistema, se obtendrán oscilaciones de tipo senoidales o sinusoidales. La ventaja de representar este tipo de oscilación es que la función seno tiene una expresión analítica y gráfica bien definida. Esta función a su vez, puede ser representada por un número complejo (fasor) donde su valor o argumento aumentará en función del tiempo.

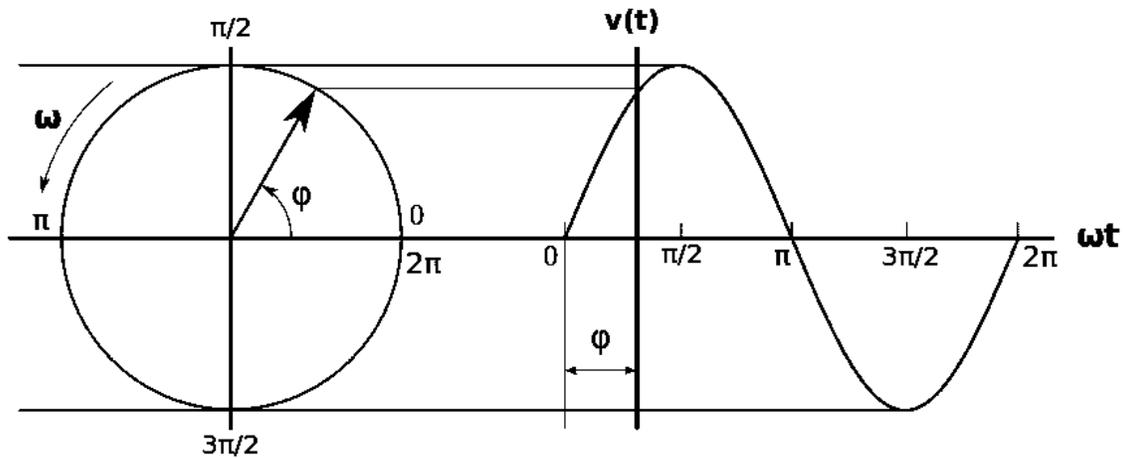


Figura 1.8 Representación fasorial o de un vector giratorio de una función senoidal [15]

En la figura 1.8 se observa la representación de un fasor (representación gráfica de un número complejo) o vector giratorio, que tendrá una velocidad angular ω , y un ángulo de fase ϕ , este modelo es el empleado para la resolución de circuitos eléctricos de corriente alterna.

Es así que la impedancia es definida como una oposición al paso de flujo de electrones o resistencia en un circuito eléctrico. La ley de Ohm establece una relación de dicha resistencia con la corriente (I) y el potencial (E). Teniendo que para un circuito de corriente directa se expresa como:

$$1) E = R * I$$

Pero para una corriente alterna esta relación se expresa como:

$$2) E = I * Z$$

Donde Z será el valor de la impedancia, cabe resaltar que este valor a su vez, dependerá de la frecuencia de la señal de corriente que es aplicada en el sistema. La frecuencia de un sistema a corriente alterna tendrá unidades de Hertz (Hz).

Los parámetros de corriente (I) y potencial (E) pueden se expresados como funciones de ondas sinusoidales, teniendo así que:

$$3) E = \Delta E * \text{sen } \omega t$$

$$4) I = \Delta I * \text{sen } (\omega t + \Phi)$$

Donde I y E son los valores instantáneos de corriente y potencial, respectivamente, ΔI y ΔE son las amplitudes máximas de corriente y potencial, ω la frecuencia angular (relacionada con la frecuencia, $\omega = 2*\pi*f$). Cabe resaltar que I y E tendrán la misma frecuencia (ω) pero diferente amplitud y en diferente fase.

Conjugando los vectores o fasores de I y E en un diagrama polar se tiene que ambos estarán separados por una ángulo de fase Φ (figura 1.9), este ángulo ayudará para aproximar las características eléctricas o parámetros del sistema a distintas frecuencias.

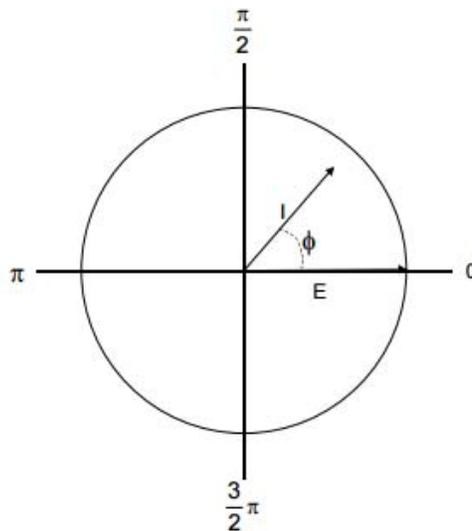


Figura 1.9 Representación gráfica de los vectores giratorios de I y E separados por un ángulo de fase Φ . [12]

Al hacer pasar o circular la una señal senoidal a través del circuito eléctrico, en la presencia de un capacitor, e ir disminuyendo la frecuencia de esta señal; el capacitor tardará en permitir el flujo de electrones o corriente, dando como resultado una caída en el potencial. Si esta caída es menor a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), la corriente circulará por el capacitor, obteniendo así un decremento en el ángulo de fase.

Esta caída de potencial total también se puede expresar en términos de fasores, cuando existe una resistencia (R) y un capacitor (C) en dicho circuito. De tal manera que definiendo la reactancia capacitiva, X_c , como $1/\omega C$ y definiendo matemáticamente la carga (Q) en función de la capacitancia (C) y el potencial (E), y todo esto a su vez relacionando con la ecuación 4) se puede obtener una ecuación que determina la caída total de dicho potencial:

$$5) \mathbf{E = E_R + E_c = I * (R - jX_c)}$$

Obteniendo así la ecuación 2) (previamente mostrada) donde la impedancia o resistencia de este circuito (Z) es un fasor que estará definida como $\mathbf{Z = R - jX_c}$, con una componente real y una componente imaginaria ($j = \sqrt{-1}$). En pocas palabras se puede decir que la resistencia (R) es la parte real de la impedancia y la reactancia capacitiva (X_c) se refiere a la parte imaginaria. Además el ángulo de fase se puede definir como:

$$\mathbf{\tan \Phi = X_c / R = 1 / \omega RC}$$

Debido a que al aplicar una corriente o señal de carga alterna, da origen a la formación de una capa de difusión, será necesario definir nuevos parámetros considerando a la impedancia como una combinación en serie de una resistencia y capacitor (Figura 1.10).

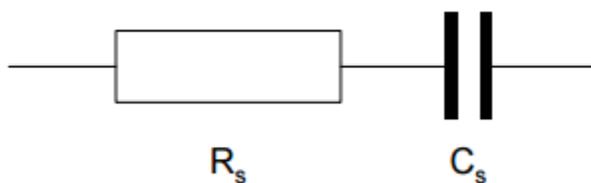


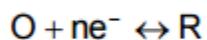
Figura 1.10 Arreglo en serie de un circuito de resistencia (R_s) y pseudo capacitancia (C_s). [12]

Estos nuevos parámetros, para dicha difusión en una superficie, quedarán definidos matemáticamente como:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o}$$

$$\sigma = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A D^{1/2}} \left[\frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right]$$

En una reacción simple de



Donde:

A: Es el área del electrodo.

D. Coeficiente de difusión de las especies en solución.

$C_{b,o}$: La concentración en el seno de la solución de la especie O.

$C_{b,R}$: Concentración en el seno de la solución de especie R.

Teniendo así que, R_{ct} (resistencia a la carga) será determinada o definida por la densidad de corriente o corriente de intercambio (i_0) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Además σ , estará definido por los parámetros de difusión del sistema.

Si los valores de i_0 son muy altos, el valor de R_{ct} , experimentalmente es muy difícil de calcular, pudiendo medir solamente los valores de la impedancia de Warburg o la resistencia dependiente de la frecuencia. Además que hay que considerar la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), independiente de las reacciones faradaicas así como la aparición de la resistencia del electrolito (R_{sol}); cada una de estas nuevas variables contribuyen a la impedancia total del sistema.

Debido a la dificultad de calcular cada una de estas contribuciones de manera separada, se realiza el método de “análisis de impedancia de plano complejo” [12], considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia con una impedancia igual a:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C}$$

Esta expresión se puede expresar como $Z = Z' + Z''$, y al registrar cada valor de las componentes real e imaginaria de la impedancia total a diferentes frecuencias, se pueden expresar en gráfico de plano complejo o diagrama de Nyquist. Para que este diagrama se más fiel a un reacción electroquímica se añade una resistencia en serie al circuito, que representará a la resistencia de la solución (R_{sol}), teniendo así la figura 1.11.

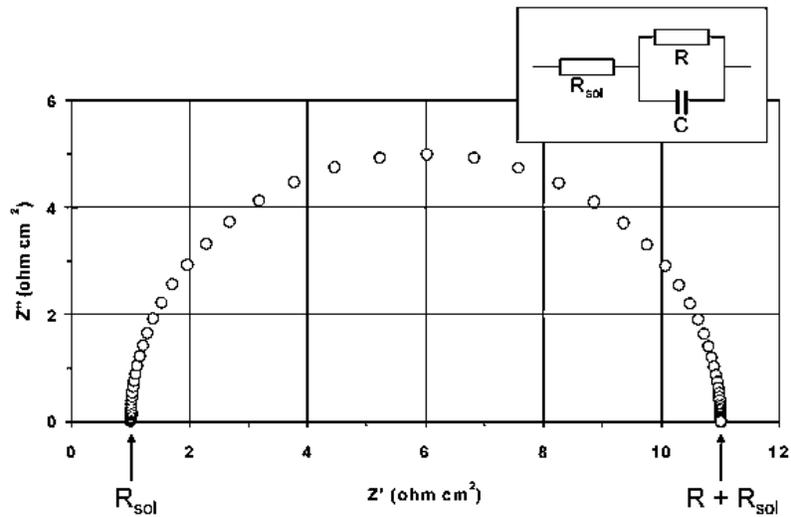


Figura 1.11 Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total Z para un circuito en paralelo, que considera la resistencia de la solución, a diferentes frecuencias[12]

Este modelo de alguna manera más fiel a lo que sucede en un proceso o sistema electroquímico, considera a C como la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y por lo tanto se puede considerar a R como la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

La representación del sistema (interfase electrificada) como un circuito eléctrico (compuesto por resistencias, capacitores e inductancias) llamada circuito eléctrico equivalente (figura 1.12), permitirá el uso de la representación fasorial para comprender y estudiar mejor lo que sucede con la impedancia electroquímica.

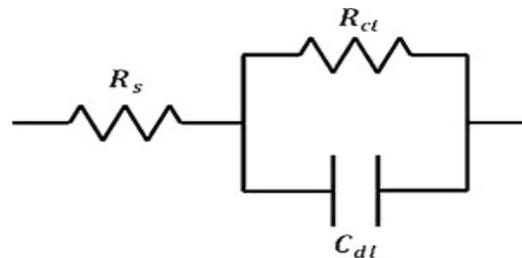


Figura 1.12 Ejemplo de un circuito eléctrico constituido por dos tipos de resistencias (R_s y R_{ct}) y un capacitor (C). [15]

A partir de este modelo pueden existir distintas variaciones para interpretar los diferentes procesos electroquímicos que hay, y así obtener las diferentes componentes que existen en el sistema, pudiendo ser a altas y bajas frecuencias. Pudiendo inclusive obtener las regiones controladas por transferencia de carga como las controladas por difusión.

Existe otra representación gráfica para expresar estos fenómenos, conocida como diagrama de Bode, en el cual las frecuencias se identifican claramente, por lo que se dice que contienen toda la información de un ensayo de impedancia electroquímica, figuras 1.13 y 1.14.

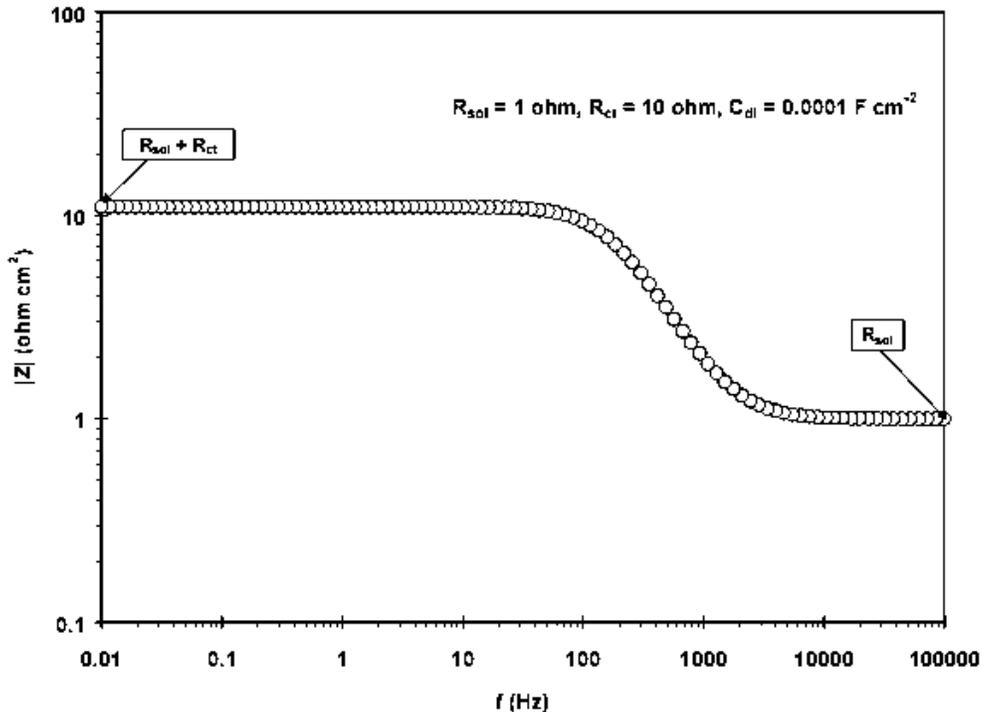


Figura 1.13 Gráfico de Bode de $|Z|$ vs frecuencia, correspondiente a la impedancia de circuito en serie-paralelo diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

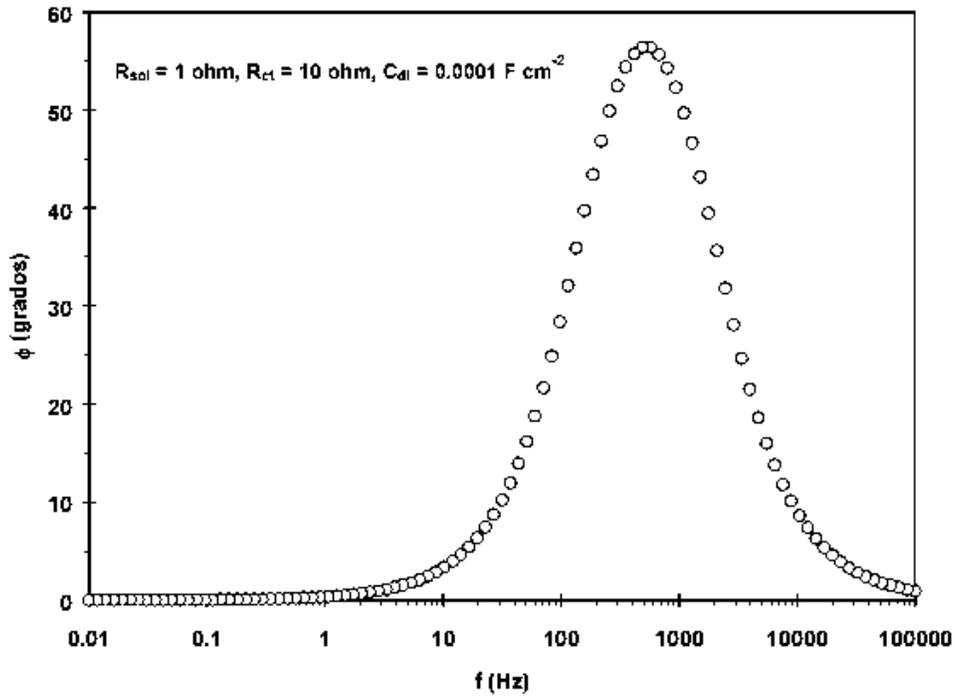


Figura 1.14 Gráfico de Bode de ángulo de fase vs frecuencia, correspondiente a la impedancia de circuito en serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

Algunas veces debido a la presencia de dos constantes de tiempo se pueden obtener diagramas de Nyquist con dos semicírculos como los observados en la figura 1.15

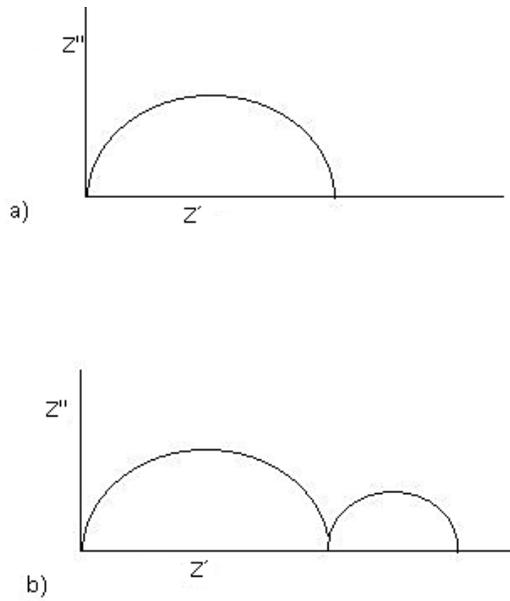


Figura 1.15 Diagrama de Nyquist para un sistema con una constante de tiempo a) y dos constantes de tiempo b)

Esta misma presencia de dos constantes de tiempo, se relacionan con la presencia de fenómenos faradaicos en las reacciones de oxidación y reducción, que pueden ser revelados dependiendo de la frecuencia a la cual se aplica la prueba (media o baja).

II Objetivos

2.1 Objetivo general

Analizar la respuesta del acero inoxidable para un tratamiento químico de conversión a partir de sales de niobio.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar la concentración óptima de tratamiento de conversión de pentacloruro de niobio en acero inoxidable 316L.
- Determinar el tiempo óptimo de tratamiento químico de conversión de pentacloruro de niobio en acero inoxidable 316L.
- Evaluar el tratamiento químico de conversión de niobio con técnicas electroquímicas de corriente alterna y continua.
- Analizar el efecto de niobio en la superficie del acero inoxidable 316L.
- Comparar el poder de protección entre las distintas concentraciones del tratamiento de conversión empleado.

2.3 Hipótesis

El cloruro de niobio puede ser empleado como tratamiento de conversión con alta eficiencia sobre el acero inoxidable.

III Metodología Experimental

La importancia de este trabajo consiste en estudiar la alternativa propuesta para la realización de un tratamiento químico de conversión, buscando que modifique y tenga un efecto inhibitor en la superficie, para dicho tratamiento se empleará una solución de pentacloruro de niobio (NbCl_5) aplicado a un acero inoxidable 316L, para posteriormente ser evaluado con distintas técnicas o pruebas electroquímicas, en un medio acuoso, particularmente corrosivo para el acero inoxidable, como lo es una solución de cloruro de sodio (NaCl).

Para la evaluación del tratamiento se pueden distinguir tres pasos:

- a) Evaluación del acero inoxidable en solución de cloruros como lo es una solución de cloruro de sodio.
- b) Evaluación de acero inoxidable en las tres diferentes concentraciones del tratamiento químico (solución de niobio).
- c) Evaluación del tratamiento químico de conversión seleccionado en medio corrosivo (solución con iones cloruro).

3.1 Probetas

Se utilizaron placas de acero inoxidable 316L, esto es, con bajo contenido de carbono, como se puede ver en la Tabla 3.1., se presenta tanto los elementos aleantes (C, Cr, Ni, Mn,... etc) como la composición de los mismos.

Tabla 3.1. Composición para un acero inoxidable 316 L de acuerdo con ASM

Composición,%wt							
C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Mo
0.03	16.0-18.0	10.0-14.0	0-2.0	0-1.0	0-0.03	0-0.045	2.0-3.0

A partir de una lámina de este acero 316L se cortaron piezas con una geometría cuadrangular de dimensiones 2 cm x 2 cm (largo x ancho) estas piezas funcionaron como probetas de trabajo.

Una vez cortadas las probetas, se procedió con la preparación de la superficie, la cual consistió primeramente en un desbastado desde lija No.240 hasta lija No. 600; posteriormente, se realizó el desengrasado mediante el uso de agua destilada y acetona; para finalizar con el secado al aire.

Cabe señalar que la preparación de la superficie se realizó antes del comienzo de cada ensayo para evitar que agentes externos como óxidos o grasa interfirieran o afecten con las lecturas del equipo. La figura 3.1 muestra la probeta de llegada de acero inoxidable, esto es, la probeta sin preparación de superficie y por lo tanto antes de realizar las pruebas electroquímicas.



Figura 3.1 Probeta de llegada de acero inoxidable 316L utilizada para la evaluación de los tratamientos químicos de conversión.

3.2 Electrolitos.

Para el desarrollo de la prueba se prepararon distintas soluciones: solución empleada como tratamiento químico (NbCl_5) y solución corrosiva (NaCl). Donde a su vez se evaluó el tratamiento químico de conversión a tres diferentes concentraciones (0.01, 0.1 y 1.0) de la misma.

3.2.1 Preparación de electrolitos

La solución empleada para el tratamiento químico de conversión fue hecha a partir de pentacloruro de niobio (NbCl_5), dicha sal fue disociada en etanol anhidro. Tres diferentes concentraciones de niobio (Nb) fueron preparadas: 0.01, 0.1 y 1.0 g/L.

Para esto se realizaron los cálculos pertinentes considerando en todo momento la pureza del reactivo o soluto (99%), con esto se obtuvieron los gramos necesarios para la preparación de 1 litro de solución de cada concentración.

$$(0.01 \text{ g de Nb}) \frac{270.17 \text{ g de NbCl}_5}{92.906 \text{ g de Nb}} \frac{100 \text{ g de reactivo}}{99 \text{ g de NbCl}_5} = 0.0294 \text{ g de reactivo.}$$

$$(0.1 \text{ g de Nb}) \frac{270.17 \text{ g de NbCl}_5}{92.906 \text{ g de Nb}} \frac{100 \text{ g de reactivo}}{99 \text{ g de NbCl}_5} = 0.294 \text{ g de reactivo.}$$

$$(1.0 \text{ g de Nb}) \frac{270.17 \text{ g de NbCl}_5}{92.906 \text{ g de Nb}} \frac{100 \text{ g de reactivo}}{99 \text{ g de NbCl}_5} = 2.94 \text{ g de reactivo.}$$

Para el electrólito o medio corrosivo, en el cual el tratamiento fue evaluado, se empleó una solución de cloruro de sodio (NaCl), 3% en peso de Cl^- . Dicha solución fue preparada a partir de sal de cloruro de sodio (NaCl) con una pureza de 99%.

$$(3 \text{ g de Cl}^-) \frac{58.45 \text{ g de NaCl}}{35.4 \text{ g Cl}} \frac{100 \text{ g de reactivo}}{99 \text{ g de NaCl}} = 5.00 \text{ g de NaCl.}$$

Para volumen de 1 litro -----49.5 g de NaCl

Una vez realizada la solución de conversión y preparada la superficie del acero inoxidable 316 L, se realizó el tratamiento químico de conversión, sumergiendo la probeta en la solución de cloruro de niobio por un periodo de tiempo, determinado mediante las curvas de potencial contra tiempo del acero testigo, una vez terminado el tiempo de inmersión se retiró de la solución y fue secada al aire.

3.3 Técnicas electroquímicas.

Ya con la superficie tratada, las probetas de acero inoxidable fueron sometidas a distintos ensayos o técnicas electroquímicas como lo son: ensayos de potencial contra tiempo, ensayos de bajo y alto campo (R_p y Tafel, respectivamente), así como ensayos de corriente alterna (impedancia electroquímica). Esto con el fin de evaluar el poder protector del tratamiento aplicado en un medio altamente corrosivo.

3.3.1 Monitoreo del potencial contra tiempo.

Para la realización de esta prueba fue empleado un potenciostato GILL, la celda fue montada con la probeta de acero inoxidable (electrodo de trabajo), respecto al electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia) y como contraelectrodo fue usado un pequeño cilindro o columna de grafito (figura 3.2).



Figura 3.2 Celda utilizada para la realización de las pruebas electroquímicas, conectada al potenciostato GILL, con el electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo.

Esta prueba fue aplicada para el acero inoxidable “desnudo” o sin tratar, con el objetivo de determinar el tiempo en el cual el potencial alcanza el estado estacionario y tener así una prueba testigo o sin aplicación de tratamientos. La prueba también fue realizada para el acero inoxidable desnudo en las diferentes concentraciones de la solución de conversión, para obtener el tiempo óptimo de inmersión del material donde los tiempos de potencial sean estables.

En ambos casos existió un seguimiento al potencial a lo largo de una hora, y se registró 1 lectura cada segundo. Adicionalmente, esta prueba (solamente para el caso de acero testigo) fue realizada con un potencióstato VIMAR, donde el potencial fue registrado cada 10 minutos en un periodo de tiempo de una hora.

Es importante señalar que todas las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo fueron realizadas, al menos, por triplicado, con el fin de obtener una mejor reproducibilidad de cada sistema.

3.3.2 Resistencia a la polarización. Rp.

Una vez monitoreadas las curvas de potencial contra tiempo se continuaron con las pruebas de resistencia de polarización (R_p), utilizando el equipo VIMAR (Figura 3.3), la celda de trabajo utilizada fue la misma que la prueba anterior. A esta celda se le aplicó una perturbación de ± 20 mV a partir del potencial de reposo. Se realizaron distintas pruebas, primero se evaluó la probeta testigo en cloruro de sodio y después se evaluó el acero en las diferentes soluciones (distintas concentraciones) de conversión.

Además se realizó esta misma prueba pero utilizando el potencióstato GILL para evaluar la concentración del tratamiento seleccionado en una solución de cloruro de sodio, aplicando el mismo rango de perturbación usado en el equipo VIMAR. A partir de los resultados de esta prueba fue posible calcular las velocidades instantáneas de corrosión para el acero inoxidable en los diferentes medios y concentraciones.



Figura 3.3 Potenciostato-galvanostato Vimar utilizado para la realización de distintas pruebas electroquímicas como lo fueron potencial contra tiempo y resistencia a la polarización.

3.3.3 Curvas de polarización.

Para poder determinar las características de inhibición de la sal de niobio, se realizaron adicionalmente curvas de polarización anódicas al acero inoxidable, para las distintas concentraciones de la solución de tratamiento. Se polarizó desde 0 mV hasta 500 mV respecto al potencial de corrosión. Esta prueba fue realizada con el potenciostato GILL.

La celda empleada fue acero inoxidable como electrodo de trabajo, electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia y contraelectrodo grafito. Se realizó a temperatura y presión ambiente

IV. Resultados y análisis de resultados

4.1 Evaluación de acero inoxidable testigo o “desnudo”

A continuación se presentan los resultados agrupados en los siguientes temas: evaluación de acero inoxidable testigo o “desnudo”, evaluación de acero inoxidable en soluciones de conversión y evaluación de tratamiento químico de conversión en medio altamente corrosivo (solución de cloruro de sodio).

Los primeros ensayos se realizaron para las probetas de acero inoxidable testigo o “desnudos”; las cuales no recibieron ningún tratamiento de conversión. En estas probetas, solamente se llevó a cabo la preparación de superficie mediante el desengrasado y su evaluación en la solución de cloruro de sodio.

4.1.1 Potencial contra tiempo

En la figura 4.1 se presentan las curvas de potencial contra tiempo para el acero inoxidable 316L sin tratamiento de conversión, evaluado en solución de cloruro de sodio 3% (NaCl). Esta figura presenta las tres curvas de potencial contra tiempo ya que los valores de potencial no presentaron valores muy reproducibles.

Esta falta de reproducibilidad puede deberse a limpieza deficiente o a defectos superficiales en el metal, que resultan en potencial de corrosión diferente, sin embargo, las diferencias no son tan marcadas entre ellos y lo más importante es el análisis de las tendencias entre las tres pruebas.

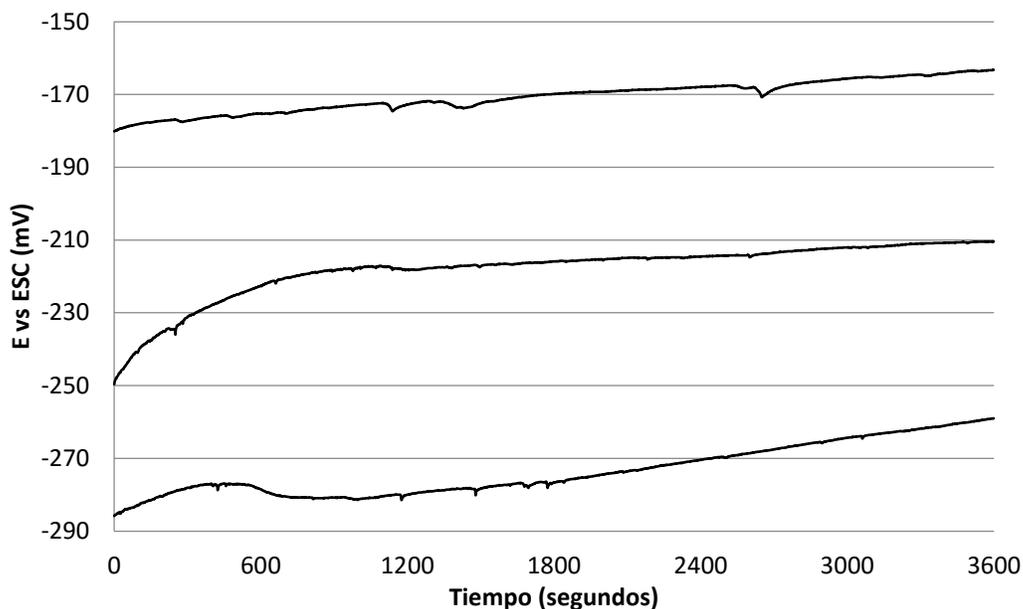


Figura 4.1 Curvas potencial de corrosión contra tiempo de tres probetas de acero inoxidable 316 L evaluado en cloruro de sodio 3% en un lapso de una hora, medida con el potenciostato Gill.

A pesar de esas divergencias, se observa que la tendencia de los potenciales en las tres probetas es la misma, hacia valores más nobles, esto es, a valores más positivos. Otro factor importante es que el potencial a lo largo de una hora, aún no se estabiliza (cambia entre 20 y 40 mV en una hora), muy probablemente debido a la alta actividad que existe en la interfase del metal/electrolito ocasionada por los cloruros presentes en la solución.

4.1.2 Resistencia a la polarización, R_p

Estas probetas sin tratamiento alguno, se sometieron al ensayo de resistencia a la polarización (R_p) pero esta vez empleando un potenciostato VIMAR. Con esta prueba, además de obtener los valores de R_p para cada intervalo de 10 minutos a lo largo de una hora (figura 4.2), también fue posible obtener la variación del potencial a lo largo del mismo intervalo de tiempo (figura 4.3)

Como se observa en la figura 4.2 los valores de R_p conforme pasa el tiempo aumentan, ya que existe una alta actividad provocada por los cloruros presentes en la solución. Así mismo, en la figura 4.3 se muestra la variación del potencial contra tiempo en un lapso de una hora, donde se aprecia que todavía no se han estabilizado, siguiendo una tendencia hacia valores más negativo o más activos, probablemente debido también a la presencia de cloruros.

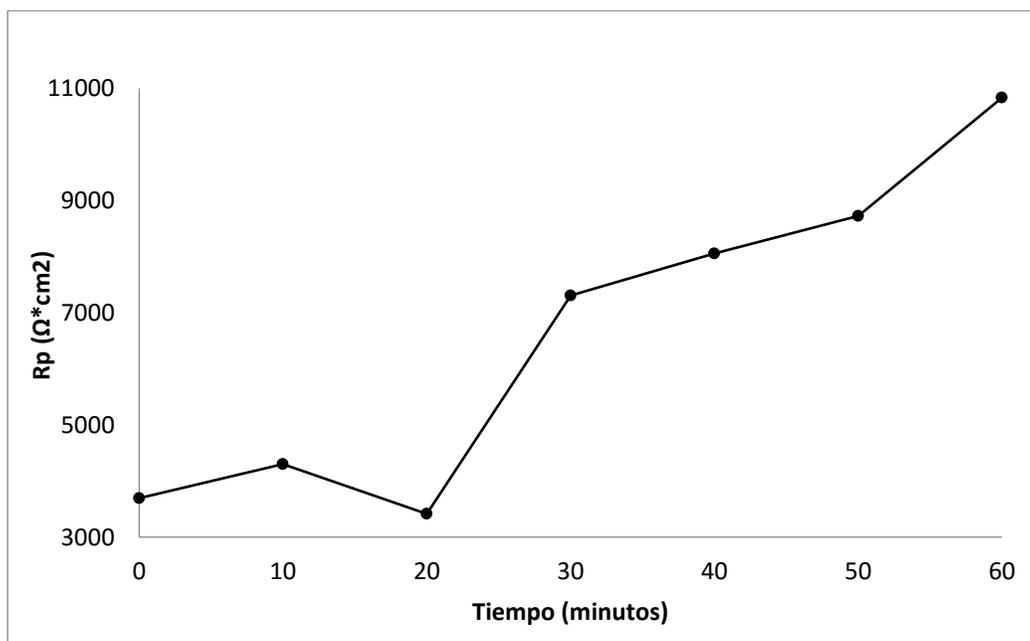


Figura 4.2 Curva R_p calculados contra tiempo, en un lapso de una hora de acero inoxidable 316L evaluado en cloruro de sodio 3%, obtenida mediante el potencióstato VIMAR.

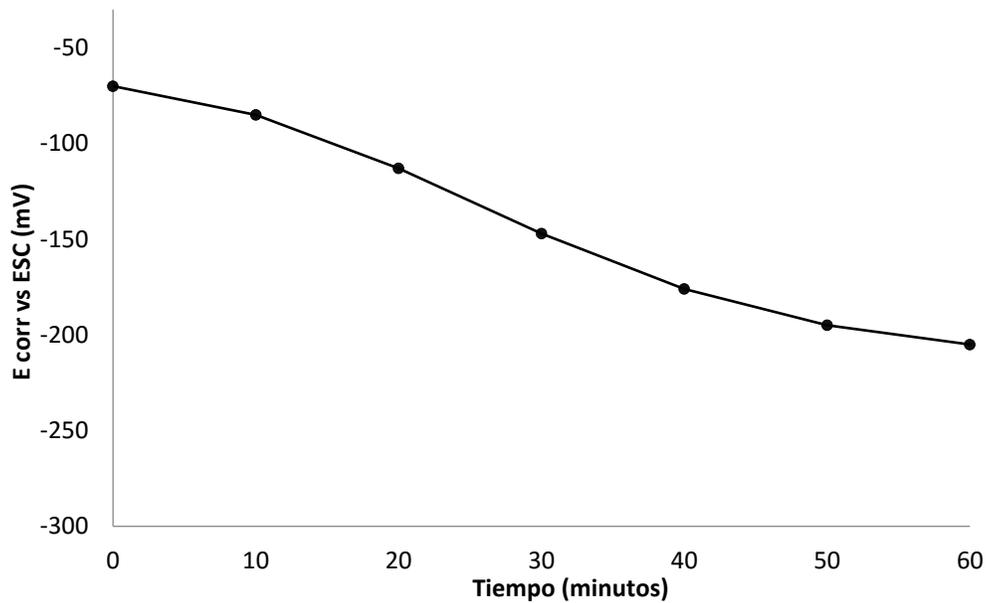
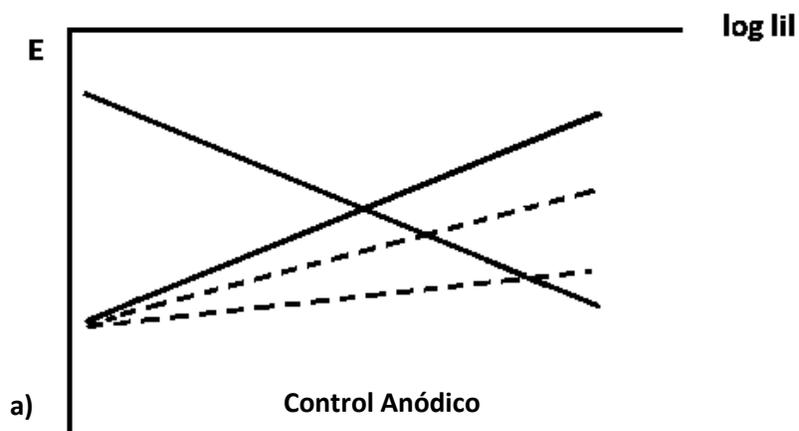


Figura 4.3 Curva de potencial de corrosión contra tiempo de acero inoxidable 316 L evaluado en cloruro de sodio 3%, obtenida mediante el potenciostato VIMAR

Al analizar en conjunto las figuras 4.2 y 4.3, se pueden relacionar los valores de potencial de corrosión y los valores de R_p , donde valores más negativos de potencial, corresponden con valores de R_p de mayor magnitud para este sistema, teniendo así, disminución en las velocidades de corrosión en estos valores de potencial.



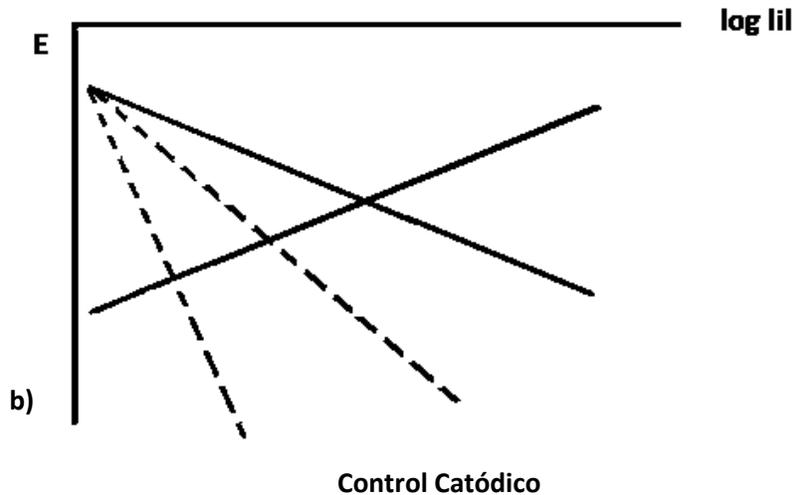


Figura 4.4 Diagrama de Evans- Tafel, que muestra los diferentes tipos de control, a) anódico y b) catódico

Este efecto que existe entre el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión; se puede explicar mejor en un diagrama de Evans-Tafel (figura 4.4), donde al modificar la rama catódica, esto es, desplazándola hacia valores de potencial más negativos, se obtiene una disminución en $\log i_{l}$ de corrosión (velocidad de corrosión). A diferencia del control anódico donde rama que modifica la i de corrosión es la anódica. Por lo que con esto se puede determinar que este sistema está regido por un control activacional del tipo catódico

4.2 Evaluación de acero inoxidable en soluciones de conversión.

Estos ensayos se realizaron en las probetas de acero inoxidable en las que se llevó a cabo la preparación de superficie y su posterior evaluación en las soluciones de cloruro de niobio V, con tres distintas concentraciones (0.01 %, 0.1% y 1.0%). Con estos ensayos se pudieron determinar los tiempos de inmersión, así como las concentraciones más favorables para realizar el tratamiento químico de conversión.

4.2.1 Potencial contra tiempo

Para la realización de la prueba de potencial contra tiempo del acero inoxidable, se utilizó como electrolito las diferentes soluciones de cloruro de niobio (tratamientos de conversión propuestos) y se compararon con la curva testigo (evaluada en solución de cloruro de sodio), en cada curva se puede observar que la estabilidad del potencial varía dependiendo de la concentración de cloruro de niobio presente en la solución (figura 4.5).

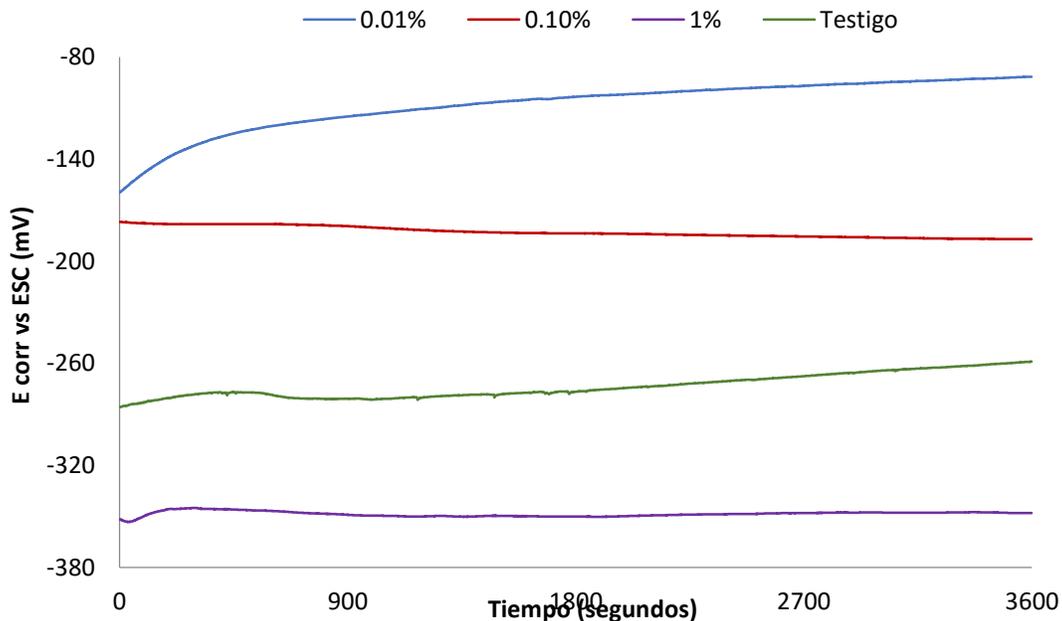


Figura 4.5 Curvas de potencial contra tiempo de acero inoxidable evaluado en tres distintas concentraciones de pentacloruro de niobio (NbCl₅) y en concentración de NaCl

En la figura 4.6, correspondiente a la solución al 1%, se observa un potencial de corrosión más negativo (aproximadamente -350 mV vs ECS) con una ligera variación de ± 5 mV.

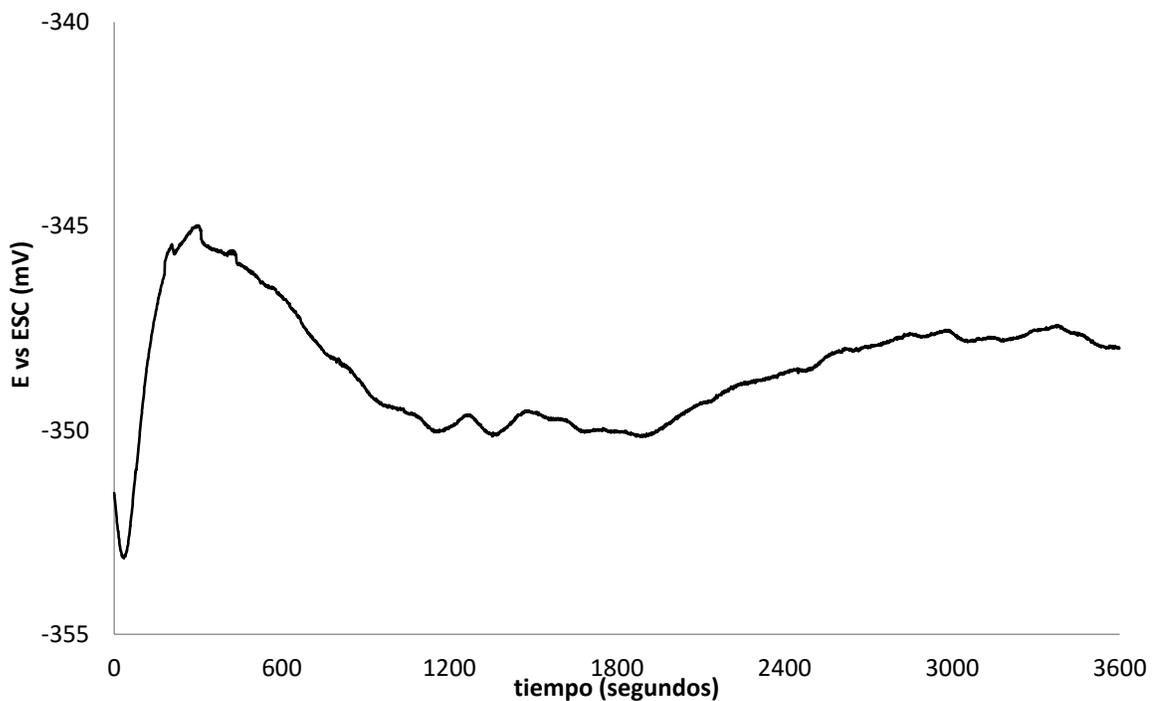


Figura 4.6. Curva de potencial contra tiempo para acero inoxidable evaluado en solución de niobio con una concentración de 1%, utilizando potenciostato Gill.

Los potenciales con los valores y tendencia más negativos o potenciales menos nobles, suponen una mayor actividad en la interfase metal/electrolito, y en algunas situaciones una actividad mayor denota una mayor velocidad de corrosión, posiblemente debido a que la cantidad de iones cloruro presentes en la solución más concentrada de pentacloruro de niobio (1%), es lo suficientemente alta para atacar de una manera más agresiva al sustrato, a diferencia de las soluciones menos concentradas donde no se supera el umbral de picado.

En la solución menos concentrada de las tres propuestas (figura 4.7), los valores de potencial son más nobles inclusive que los valores de la curva testigo mostrados en la figura 4.5, pero a la vez se observa que el potencial después de aproximadamente 1800 segundos (30 minutos) apenas se comienza a estabilizar.

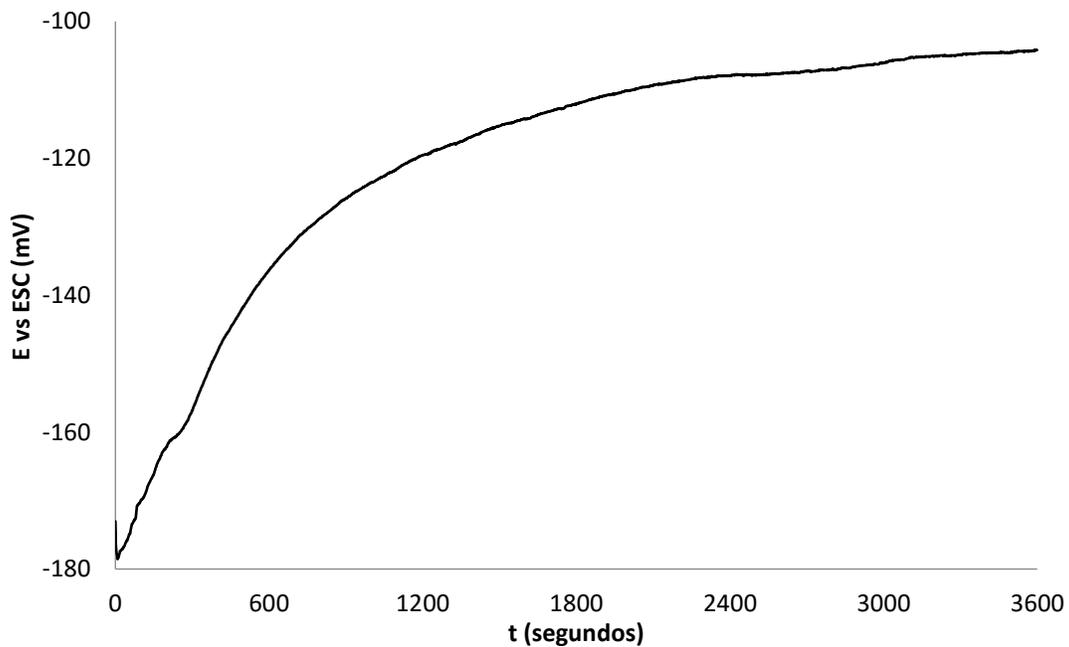


Figura 4.7. Curva de potencial contra tiempo para acero inoxidable evaluado en solución de niobio con una concentración de 0.01%.

Este efecto del potencial se debe a la existencia de una menor cantidad de cloruro de niobio en la solución, y un depósito insuficiente sobre la superficie, dando como resultado que la capa formada sea muy irregular o poca homogénea, no permitiendo el establecimiento de las reacciones electroquímicas sobre la superficie y por lo tanto retrasando el tiempo de estabilidad del potencial.

En cuanto a la concentración “media” (0.1%), los potenciales presentan una similitud con respecto a la curva testigo tanto en valores obtenidos como la tendencia que sigue, además el potencial de reposo se estabiliza a una mayor velocidad, aproximadamente a partir de los 900 segundos (15 minutos) como se observa en la figura 4.8.

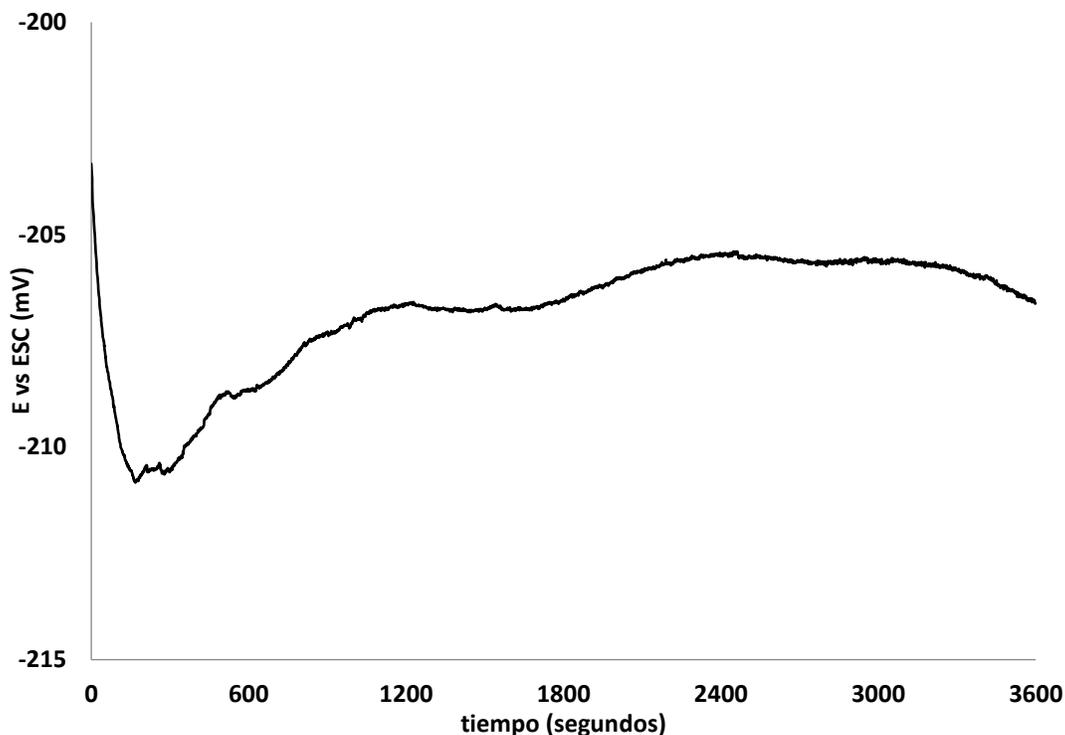


Figura 4.8. Curva de potencial contra tiempo para acero inoxidable (316L) evaluado en solución niobio con una concentración de 0.1%, utilizando potenciostato Gill.

Es muy probable que la estabilización del potencial en un tiempo relativamente corto, se deba a que la concentración de cloruro de niobio sea suficiente para formar una capa sobre la superficie suficientemente homogénea para que se establezca la doble capa electroquímica de manera regular.

Como se ha observado, las tres distintas concentraciones tienen un efecto sobre la interfase del metal/electrolito, los cloruros están atacando y generando un sitio activo, pero para un tratamiento químico de conversión, este fenómeno puede resultar ventajoso al momento de hacer un depósito homogéneo y con alta adherencia sobre la superficie del metal.

4.2.2 Resistencia a la polarización, R_p .

La prueba de resistencia a la polarización fue realizada para poder evaluar que tan agresiva es la sal de niobio para el acero inoxidable, ya que además de obtener tendencias y tiempos de estabilización del potencial a circuito abierto, se pueden encontrar velocidades instantáneas de corrosión. Y junto a la prueba de potencial contra tiempo, (previamente realizada), se puede determinar la concentración más viable para emplear como tratamiento químico de conversión.

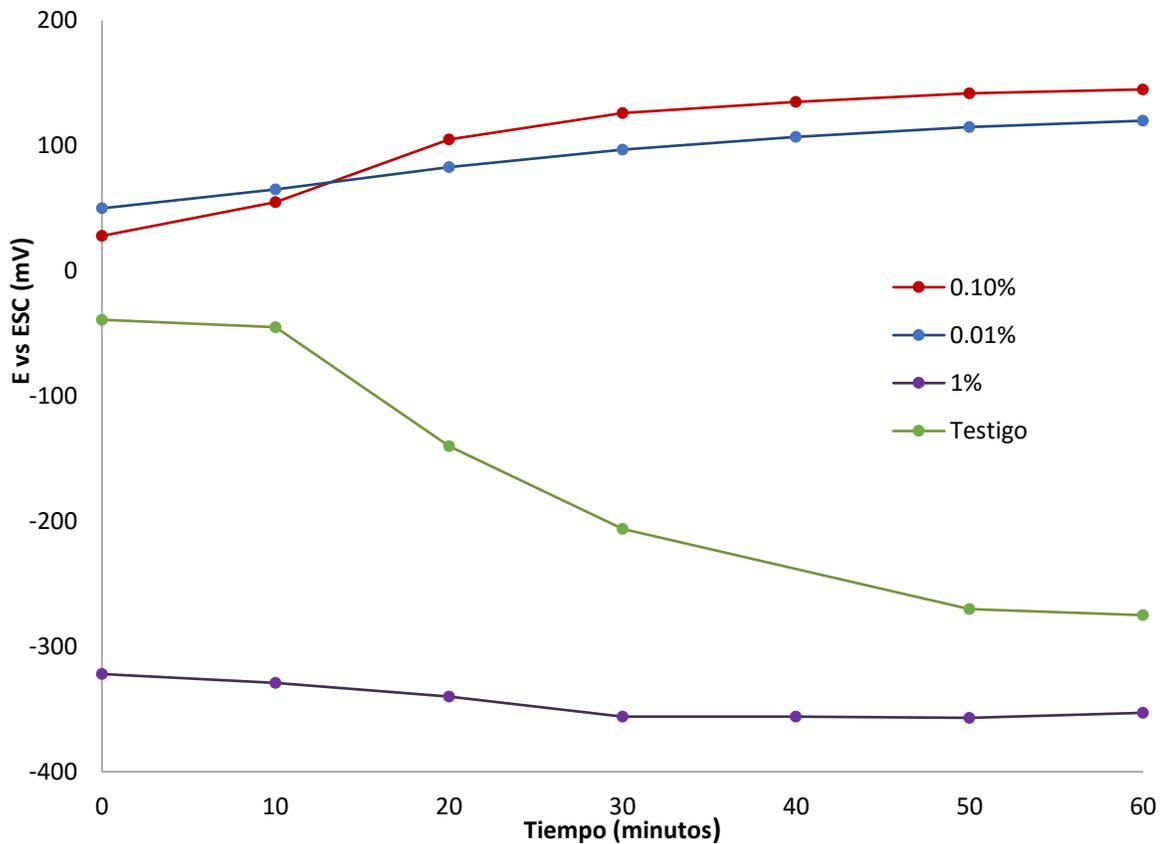


Figura 4.9. Curvas de potencial de corrosión contra tiempo de acero inoxidable evaluado en cloruro de sodio y tres diferentes concentraciones de pentacloruro de niobio obtenidas con potenciostato VIMAR.

Como se observa en la figura 4.9, las tendencias y tiempo de estabilización de cada potencial varían dependiendo de la concentración de cada solución. Los potenciales más nobles se encuentran en las concentraciones de 0.01 % y 0.1%; el potencial más activo es para la mayor concentración de 1%. Cabe destacar que estas mismas tendencias también se encontraron con la prueba de potencial contra tiempo.

En cuanto al tiempo de estabilización de cada potencial, se encuentran en el orden de 20 a 30 minutos, a diferencia de los obtenidos con las curvas de potencial vs tiempo que eran de 15 minutos a 20 minutos.

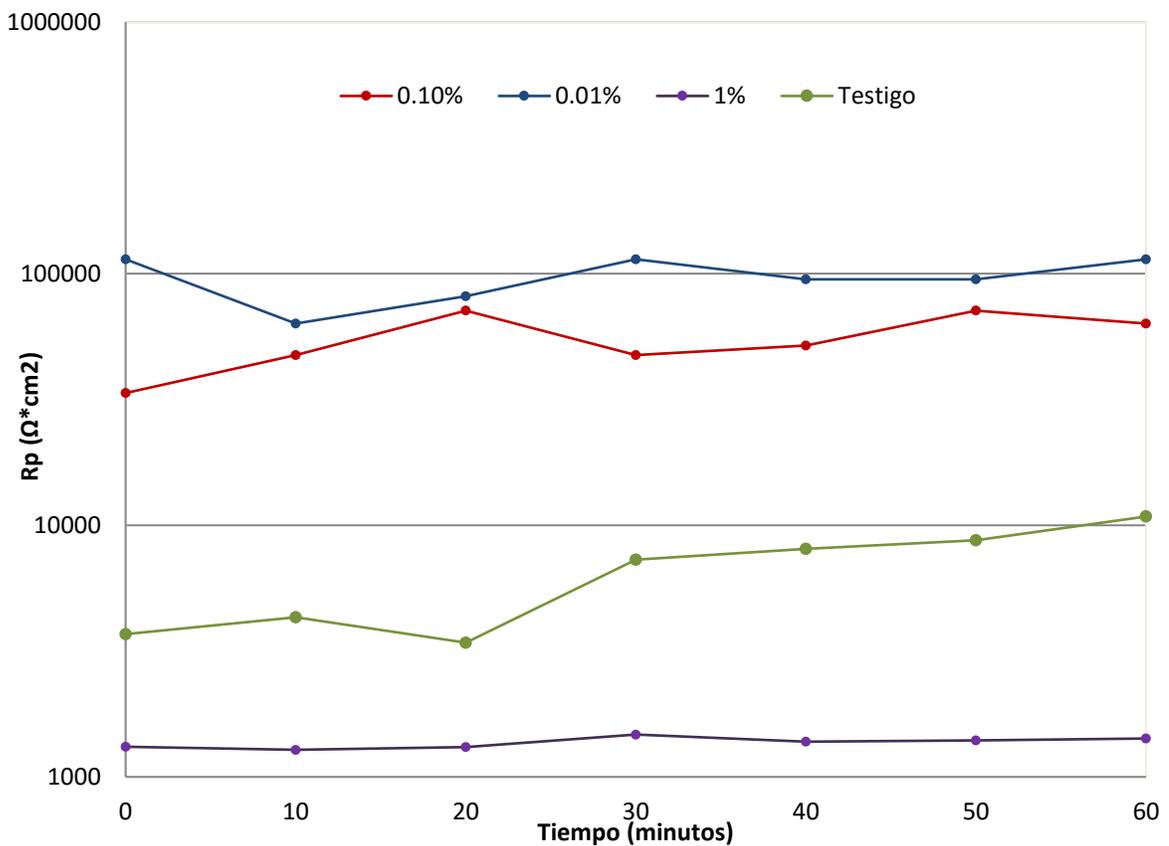


Figura 4.10 Curvas de Rp contra tiempo de acero inoxidable evaluado en cloruro de sodio y tres diferentes concentraciones de pentacloruro de niobio

La figura 4.10 muestra los valores de R_p en un periodo de una hora. El valor de resistencia a la polarización o R_p es un parámetro que ayudará a determinar la velocidad de corrosión del acero inoxidable para cada concentración de la solución de niobio.

De acuerdo a la relación que existe entre R_p y velocidad de corrosión, los valores deseables para R_p son los más altos, pudiendo así observar que las concentraciones más bajas (0.01% y 0.1%) son las que cumplen con dichos valores. No así la solución más concentrada (1%) donde los valores de R_p son los más pequeños teniendo las velocidades de corrosión más altas inclusive muy similares a la vistas en las curvas testigo.

Es así que con los resultados obtenidos con las dos pruebas electroquímicas (potencial contra tiempo y resistencia a la polarización) se puede considerar que las concentraciones a 0.01% y 0.1% de pentacloruro de niobio son las más viables como empleo en la realización del tratamiento químico de conversión para el acero inoxidable 316 L.

Y en cuanto al tiempo de inmersión de dicha solución, se consideró los tiempos más cortos de estabilización de potencial, teniendo que la concentración de 0.1% cumplió mejor con estos requisitos, ya que el potencial a partir de los 15 minutos presenta dicha estabilización además de tener los valores de potencial más nobles.

Otro factor importante para seleccionar concentraciones más bajas, es el tema económico, ya que en caso de que este tratamiento sea viable, es mejor realizarlo mediante la menor cantidad de material posible, generando así un ahorro de recursos importante para su futura y posible uso industrial.

4.3 Evaluación de tratamiento químico de conversión en medio altamente corrosivo (solución de cloruro de sodio).

Los siguientes ensayos: potencial contra tiempo, curvas de polarización e impedancia, se realizaron con las probetas de acero inoxidable con el tratamiento químico de conversión. Para este tratamiento se sumergieron las probetas en una solución de concentración 0.1% de pentacloruro de niobio a tiempo de inmersión de 15 minutos y se evaluaron en un medio agresivo como lo es una solución de cloruro de sodio 3%, y así evaluar la eficiencia y poder anticorrosivo que tiene dicho tratamiento.

4.3.1 Potencial contra tiempo.

Con esta prueba se verificó si existe una variación del potencial de corrosión de la pieza tratada con respecto a la pieza sin tratar (Figura 4.11). Se observa un desplazamiento del potencial hacia valores más nobles, esto es valores más positivos con respecto al potencial de corrosión, esto puede ser un indicador de que la superficie no es muy activa y el ataque sería menor.

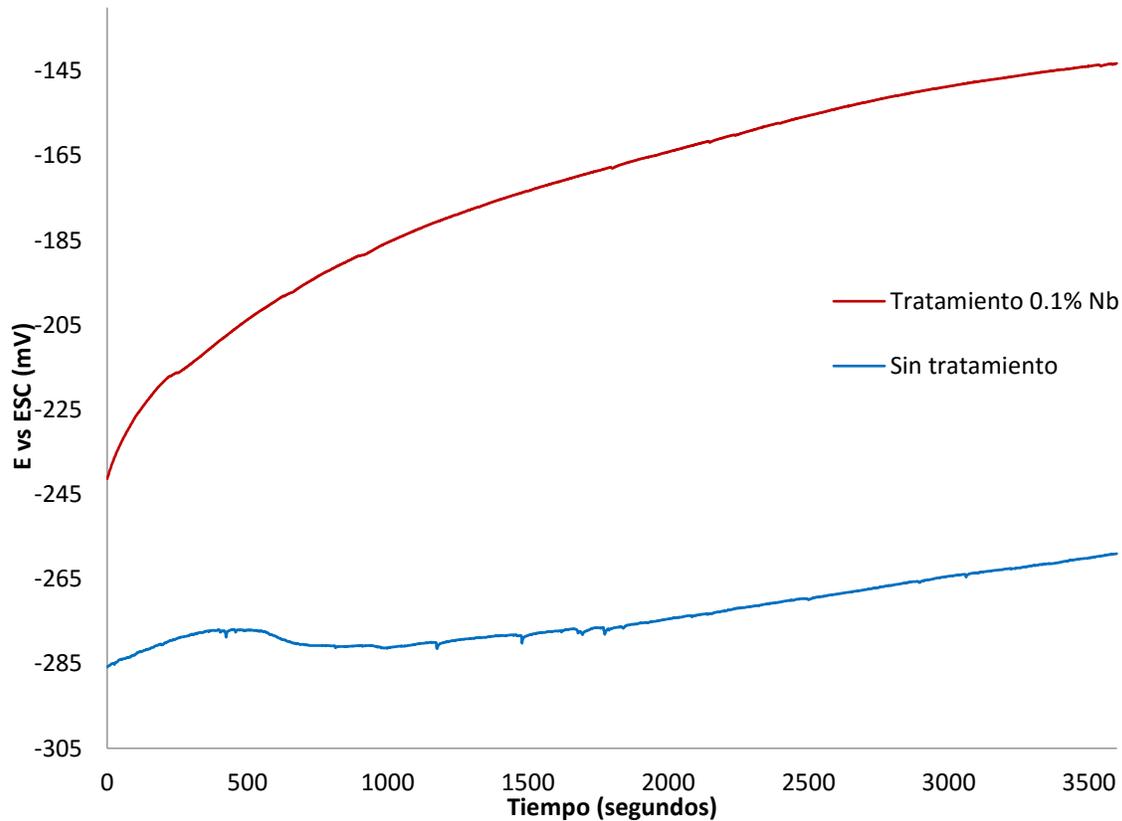


Figura 4.11. Curvas de potencial contra tiempo de la probeta de acero inoxidable sin tratamiento y con tratamiento de conversión química a 0.1% de Nb

Otro efecto que se puede observar en la pieza tratada es que el potencial tarda más tiempo en estabilizarse. Esto puede deberse a que la capa de sólidos formada en sobre la superficie durante la aplicación del tratamiento químico de conversión, es más rugosa o porosa, que la superficie del acero inoxidable sin tratamiento. Esto justamente sería lo esperado, ya que con este tratamiento lo que se busca es modificar la superficie del acero inoxidable 316L. Para poder seguir estudiando el comportamiento y eficiencia del tratamiento se continuó con más pruebas electroquímicas.

4.3.2 Curvas de polarización anódicas.

Debido a que existieron propiedades de inhibición y estabilización de potencial muy similares entre los dos tratamientos con concentraciones más bajas, se emplearon curvas anódicas para hacer un comparativo más profundo entre estas dos concentraciones en la figura 4.12.

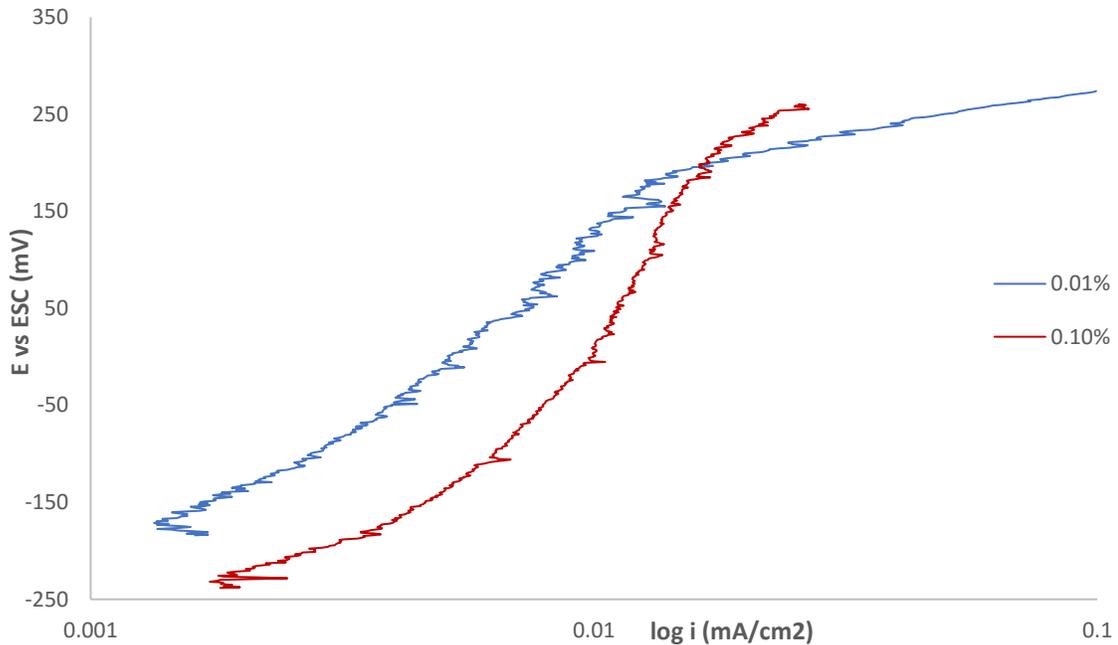


Figura 4.12 Curvas anódicas para las dos concentraciones más bajas del tratamiento de conversión (0.1 % y 0.01%).

Con estas curvas se puede determinar que el poder protector de los dos tratamientos es muy similar, ya que no existe gran diferencia entre los valores de i_{corr} . Otro fenómeno que se puede apreciar en la figura 4.12 son los picos de variación que existen en la corriente, posiblemente por la formación de una película muy delgada pero muy irregular comparada con la superficie del acero sin tratamiento.

Los picos en la corriente se observan con mayor frecuencia y longitud en el tratamiento menos concentrado de 0.01%, pudiendo ser que la capa pasiva que se forma no es lo suficiente estable u homogénea, dejando expuesto al material, la película formada presenta una resistencia, pero insuficiente para considerarse una pasivación completa.

También se observa en la figura 4.12 que el potencial para la concentración de 0.1 % es más negativo y además de que los picos de variación son menores comparados con la concentración de 0.01%, es decir, es más estable, lo que da lugar a pensar que la concentración de 0.1% presenta una mejor protección contra la corrosión debido a que la capa pasiva formada es más estable y homogénea que la formada en la concentración de 0.01 %.

Dichas variaciones de corriente, al final, se deben a cambios o fenómenos que están ocurriendo en la morfología de la superficie del material, justo lo deseado al aplicar un tratamiento químico de conversión.

4.3.3 Impedancia electroquímica

La prueba de impedancia electroquímica permite conocer la aportación de cada resistencia para cada tratamiento de conversión, mediante el empleo de los diagramas de Nyquist y Bode. Como se puede observar en la figura 4.13, en el diagrama de Nyquist no se forma el semicírculo esperado para este tipo prueba.

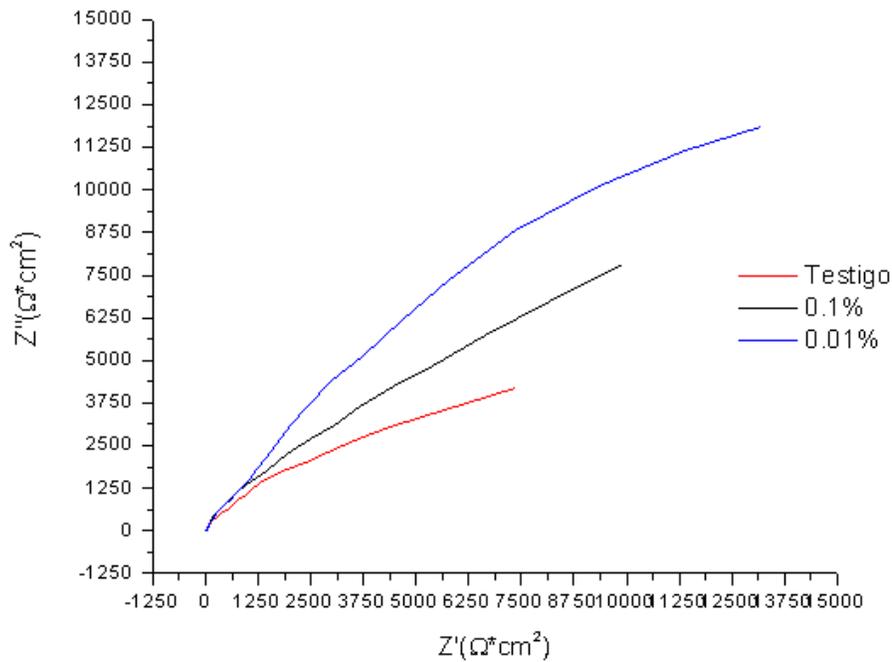


Figura 4.13 Diagrama de Nyquist para el acero tratado y sin tratar y evaluado en solución de cloruro de sodio.

A pesar de que es posible simular el semicírculo con los métodos computacionales existentes, por la naturaleza de este sistema es complicado. Debido a la existencia de dos arcos capacitivos de diferente tamaño dentro del mismo diagrama de Nyquist, la representación real sería de dos semicírculos (dos constantes de tiempo), lo cual dificulta la simulación

La presencia de las dos constantes de tiempo no se aprecia tan fácilmente en la figura 4.13, donde existen cambios en los arcos capacitivos, pero en un diagrama de Bode (Figura 4.14) se aprecia mejor, ya que la presencia de dos máximos en las curvas de ángulos de fase indica que existen dos constantes de tiempo. Además demuestra que los fenómenos que están ocurriendo en el sistema de los tratamientos de conversión, son muy similares en sus valores y frecuencias características, es decir, se podría tratar de fenómenos similares acoplados.

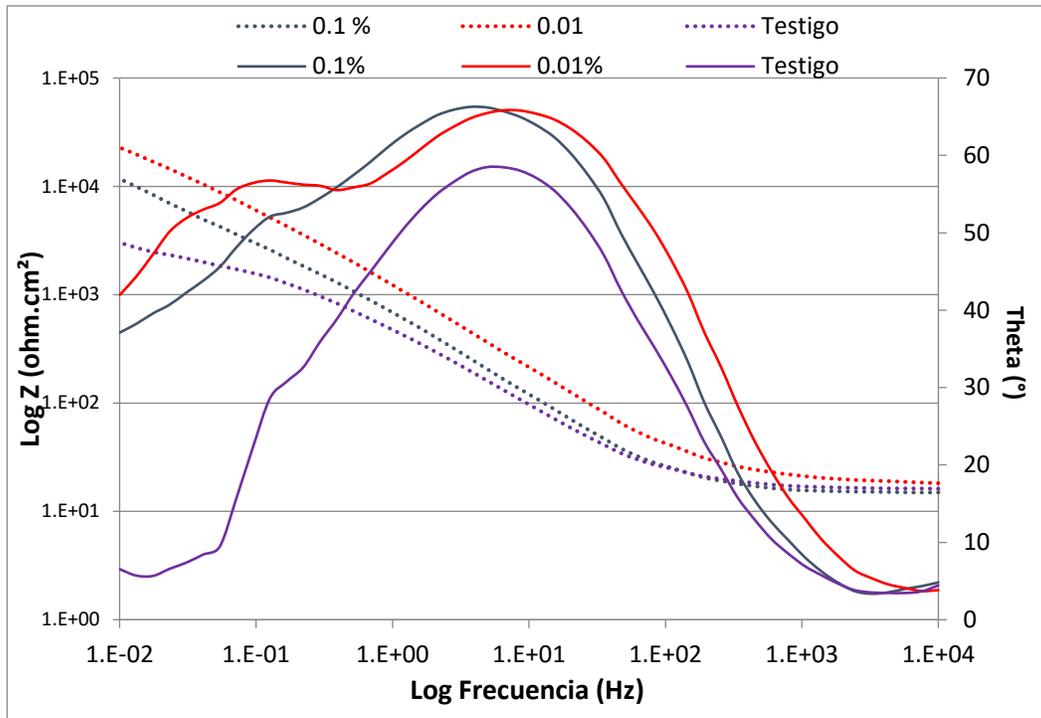


Figura 4.14 Diagrama de Bode para acero inoxidable 316L con tratamiento de conversión y sin tratamiento de conversión

A pesar de esta dificultad, es posible calcular los valores de cada resistencia por la que está constituido el sistema con tratamiento de conversión, considerando un circuito equivalente con las características mostradas en la figura 4.15.

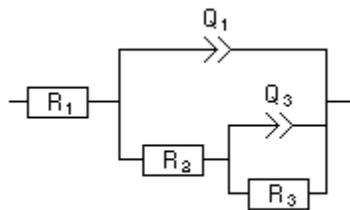


Figura 4.15 Circuito equivalente que representa el sistema acero inoxidable con tratamiento de conversión evaluado en solución de cloruro de sodio.

El circuito equivalente en paralelo empleado para representar el sistema con tratamiento (figura 4.15), está constituido por cinco elementos: dos elementos de fase constante (CPE) que está relacionado con la capacitancia y la frecuencia, expresados como Q_1 y Q_3 ; y tres resistencias R_1 , R_2 y R_3 , correspondientes a la resistencia del electrolito (R_e), resistencia del medio protector o inhibidor (R_{inh}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}).

Una vez definido el circuito equivalente, se realizó el cálculo de las diferentes resistencias existentes en el sistema, para el acero sin tratamiento y para los dos tratamientos de conversión, mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Corresponde a los valores de resistencia obtenidos para cada sistema en unidades de Ohm.

R_e	R_{inh}	R_{tc}	Tratamiento
9.934	-	4 580	S/T
17.53	6 498	18 826	Nb 0.01%
15.43	4 332	6 389	Nb 0.1%

De acuerdo a los valores obtenidos de la tabla 4.1, se tiene que la concentración de 0.01% favorece a una mayor resistencia tanto de la inhibición (R_{inh}) así como de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). Estos resultados, indican que existe algo en el sistema o interfase metal electrolito que está promoviendo un aumento en los valores de resistencia, muy probablemente por la deposición de niobio sobre el sustrato (conversión química de la superficie) pero de acuerdo a los resultados de Tafel, la deposición puede modificar la capa pasiva del acero inoxidable, de tal manera que la vuelve menos estable.

Solo se realizó el cálculo para las resistencias a frecuencias altas (10^4) y bajas (10^{-1}), no fue posible realizar lecturas de los fenómenos que suceden a bajas frecuencias, debido a las limitantes del equipo para realizar lecturas a dichas frecuencias.

Por la naturaleza del pentacloruro de niobio, el mecanismo para disociarlo durante la aplicación del tratamiento, fue mediante el empleo de alcohol etílico, ya que en agua es insoluble, y por el momento tampoco se optó por modificar la temperatura, que podría mejorar la solubilidad, ya que implicaría un gasto energético extra.

Se puede suponer que el mecanismo de la solución de tratamiento de conversión, además de la formación de los óxidos de cromo y hierro (capa pasiva), deposita y forma de cristales de niobio sobre la superficie que protegerá al acero inoxidable (figura 4.16).

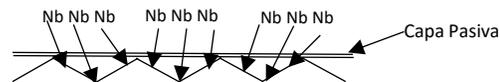
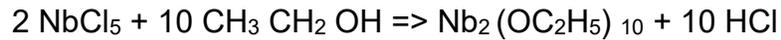


Figura 4.16 Esquema que representa el mecanismo del tratamiento de químico de conversión utilizando pentacloruro de niobio en acero inoxidable.

Otra posible manera de actuar del tratamiento, probablemente la más viable, sería la formación de óxidos de niobio (NbO , NbO_3 y NbO_5), que interactuarán con la capa pasiva formada de cromo para generar películas de óxidos mixtos de niobio y cromo. Un estudio detallado de mapeo en microscopio electrónico de barrido ayudaría a verificar y conocer el tipo de estructuras de niobio que se han formado durante el tratamiento así como la distribución de las mismas, verificando si efectivamente se encuentra homogénea a lo largo de la superficie o si se encuentra agrupada en pequeñas zonas o clusters.

Además de los mecanismos que tienen que ver con la formación de las películas protectoras, también existe la posibilidad de otros mecanismos que suceden en el seno de la solución, como lo es la formación de algún alcóxido, por ejemplo, niobio (V) etóxido.



El alcóxido presente podría atraer el niobio (V) libre presente en la interfase para su formación, evitando la libre deposición de niobio requerido sobre el sustrato para la modificación de la superficie y obteniendo así una mejor protección al formarse la capa pasiva. En el caso de la solución del tratamiento de conversión más concentrado (1%), la deficiencia en la protección se puede deber a la saturación de niobio y cloruros adsorbidos en la intercara, impidiendo la formación y estabilidad de la capa pasiva.

Debido a la formación de HCl, se acelerará el proceso de corrosión del acero inoxidable 316 L. Una manera de evitar este fenómeno sería adicionar una solución amortiguadora (buffer), durante la hidrólisis para desplazar la reacción hacia reactivos y tener una mayor concentración de niobio (V) libre.

A pesar de estos cambios en la solución de tratamiento y de alguna manera la agresión del mismo, el niobio puede considerarse un elemento que muy probablemente sea una opción viable para la realización de tratamientos de conversión, ya que se logró depositar material y modificar la superficie del acero inoxidable 316L, es por eso que valdría la pena analizar el uso de niobio como modificador de superficie pero tal vez para emplearlo en algún acero inoxidable de otro tipo, ya que los aceros inoxidable de la serie 304 hasta 316, presentan una mayor susceptibilidad al ser corroídos más rápidamente en ácido clorhídrico, debido al aumento de la concentración de cloruros

Algunas alternativas para tratar de mejorar la eficiencia del tratamiento, podría ser utilizar algún aditivo extra que genere la estabilidad en la composición de la capa protectora, por ejemplo: el empleo de algún otro alcohol o disolvente orgánico para preparar la solución del tratamiento. La utilización de otra sal de niobio, aunque esto pudiera aumentar el precio del tratamiento. O tal vez modificar la temperatura y de alguna manera favorecer tanto la deposición de niobio sobre el sustrato y mejorando así la estabilidad de la capa pasiva.

V Conclusiones

- Las soluciones menos concentradas de cloruro de niobio, 0.01% y 0.1% son las óptimas para la realización del tratamiento químico de conversión, para el acero inoxidable 316 L, ya que el potencial de corrosión se estabiliza a una mayor velocidad comparado con la concentración más alta de 1%. Además la concentración de 0.1% presentó el mejor tiempo de inmersión, ya que el potencial se estabilizó a partir de los 15 minutos, además de mostrar los valores de potencial más nobles. Las resistencias a la polarización registradas para las concentraciones más bajas, tienen los valores más altos, teniendo así un mayor poder de protección contra la corrosión.
- Los tratamientos de conversión empleados, modifican la superficie del acero inoxidable, para la concentración más alta (1%) se presenta un ataque o corrosión sobre la superficie, y para las concentraciones más bajas (0.1% y 0.01%), se presenta un efecto mixto debido a la formación de una película pasiva de poca duración o poco estable, compuesta por óxidos de cromo y una superficie modificada debido a la deposición de niobio; además existe un ataque por parte de la solución del tratamiento.
- La modificación que se hace sobre la superficie de acero inoxidable 316 L a partir de pentacloruro de niobio, no es lo suficientemente duradera debido a la formación de alcóxidos y ácido clorhídrico durante la aplicación del tratamiento que afecta a la formación de óxidos mixtos estables de cromo y niobio. Algunas medidas para prevenir estos fenómenos consistirían en acidular la solución o modificar la temperatura durante la aplicación del tratamiento.

VI Bibliografía

- [1] Scully, J.C. "Corrosión y oxidación. Fundamentos", Limusa, 1986
- [2] Jones, Denny A. "Principles and prevention of corrosion" New York, Macmillan, 1992.
- [3] Bockris John O'M and Reddy Amulya K.N, "Modern electrochemistry" New York Plenum Press, 2nd edition 1997.
- [4] Otero Huerta, Enrique, "Corrosión y degradación de materiales" Madrid Síntesis, 1997.
- [5] Dzib Pérez, Luis Román y González Sánchez, Jorge Antonio, Introducción a la electroquímica, Problemática y Diagnóstico de Sistemas Constructivos con Metales, 116-137, ENCRyM, 2015.
- [6]. Sankara Nayaranan, T.S.N Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coating National Metallurgy Laboratory 9, Madras Centre, 130 - 177 Reviews On Advanced Materials Science, April 22, 2005.
- [7] Declory, A. and Petitjean, J. "Study of the Deposition of Cerium Oxide by Conversion on to Aluminum Alloys", Surface and Coatings Technology, volume 194, 2005.
- [8] Brachetti-Sibaja, Silvia Beatriz, Domínguez-Crespo, Miguel Antonio, Torres-Huerta, Aidé Minerva, Onofre-Bustamante, Edgar, De La Cruz-Hernández, Wencel, "Rare Earth Conversion Coatings Grown on AA6061 Aluminum Alloys. Corrosion Studies", Journal of the Mexican Chemical Society, October/December, 2014.
- [9] Genescá Llongeras, Juan (Ed), "Técnicas electroquímicas para el control y el estudio de la corrosión" México, D.F. UNAM, Facultad de Química, 2002.
- [10] Ugaz Lock, Alberto y Díaz Tang, Isabel, Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión, Revista de Química, 2(1) 23-31, junio de 1988.
- [11] Meas, Yunny, "Teoría electroquímica de la corrosión", en Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión, Juan Genescá (Ed) Facultad de química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. México, 2002.

- [12] Rodríguez Gómez, Francisco Javier, “Resistencia a la polarización” en *Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión*, Juan Genescá (Ed) Facultad de química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. México, 2002.
- [13] Mendoza Flores, Juan; Durán Romero, Rubén; Genescá Llongueras, Joan, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, *Notas*, Instituto Mexicano del Petróleo / Facultad de Química, UNAM.
- [14] Barsoukov, E. and Macdonald, J. R., “Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications”, Wiley-Interscience, 2005.
- [15] Zeldóvich, Ya., Yaglom, I. “Matemáticas superiores”. Editorial Mir, Moscú, 1987.
- [16] Cromer, A. , “Física en la ciencia e industria”, Editorial Reverté, 2006
- [17] Mathis, Segers and Peeters, Thomas (eds), “Niobium: chemical properties, applications and environmental effects”, Nova Science Pub Inc, 2014.
- [18] Calota George, Maximova Natalia, Ziemer Katherine S., and Müftü Sinan, “Investigation of Chemical/Mechanical Polishing of Niobium”, STLE Tribology Transactions, November 3, 2008, 1-30
- [19] Burwell Sylvia M. “U.S. Department of Health and Human Services Secretary” released the 13th Report on Carcinogens on October 2, 2014.
- [20] Coverdale, R. T.; Christensen, B. J.; Jennings, H. M.; Mason, T. O.; Bentz, D. P.; Garboczi, E. J. Interpretation of the Impedance Spectroscopy of Cement Paste Via Computer Modelling. Part 1. Bulk Conductivity and Offset Resistance. *Journal of Materials Science*, Vol. 30, 712-719, 1995.
- [21] ASM Handbook Volume 01, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys.
- [22] ASM Handbook Volume 13 A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection
- [23] ASM Handbook Volume 13 B, Corrosion: Materials.

Sitios de internet

- <http://www.che.sc.edu/faculty/popov/drbnp/ECHE789b/Corrosion%20Measurements.pdf>
- <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/materialscienceproducts.html?TablePage=19295375>
- <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=30>