



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DEL ÁCIDO TÁNICO EN EL SELLADO
DEL PAVONADO EN ACERO**

TESIS

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

PRESENTA

JOSÉ ROBERTO GUTIÉRREZ VALENCIA



CDMX

2021



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. SERGIO LÓPEZ LEÓN.

SECRETARIO: M. I. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ.

1er. SUPLENTE: DR. ARACELI ESPINOZA VÁZQUEZ.

2° SUPLENTE: M. I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA. FACULTAD DE QUÍMICA.
EDIFICIO “D”**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

M.I. Paola Roncagliolo Barrera

SUSTENTANTE:

José Roberto Gutiérrez Valencia

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	6
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 ¿Qué es la corrosión?.....	8
1.2 Técnicas electroquímicas para determinar la corrosión	9
1.2.1 Curvas de polarización	10
1.2.1.1 La pasivación y sus curvas de polarización.	13
1.2.2 Resistencia a la polarización (Rp).....	14
1.2.3 Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS)	16
1.3 Tratamientos de conversión química	21
1.4 Pavonado.....	21
1.5 Ácido Tánico	23
2. HIPÓTESIS	25
3. OBJETIVOS	25
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
4.1 Caracterización del acero y preparación de soluciones	26
4.2 Aplicación de Pavonados.....	26
4.2.1 Pavonado <i>Perma Blue</i> (ácido)	26
4.2.2 Pavonado chileno (alcalino).....	27
4.3 Evaluaciones electroquímicas.....	28
4.3.1 Evaluación con ácido tánico	29
4.3.2 Tratamiento de inmersión en ácido tánico y benzotriazol	29
4.3.3 Evaluación electroquímica en NaCl	29
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	30

5.1 Caracterización metalográfica.....	30
5.2 Evaluación electroquímica de pavonados en ácido tánico.....	31
5.3 Evaluación electroquímica de placas pavonadas en NaCl.....	33
5.3.2 Curvas de Tafel.....	40
5.3.3 Resistencia a la Polarización (Rp)	43
5.4 Comparación de efecto de sellado de ácido tánico contra benzotriazol.....	44
5.4.1 Impedancia Electroquímica.....	45
5.4.2 Curvas de Tafel.....	47
5.4.3 Resistencia a la Polarización (Rp)	49
5.5 Análisis de superficies a través de microscopio electrónico de barrido (MEB).	50
6. CONCLUSIONES.....	54
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 Interfase del metal con la solución (Martínez, 2009).	9
Figura 1. 2 Curva de polarización con extrapolación de Tafel (Huayhua, 2014 #25).	12
Figura 1. 3 Esquema de la rama anódica de un metal pasivable (Räuchle, F., & Díaz Tang, I., 1989)	14
Figura 1.4 Representación esquemática de polarización a rangos pequeños (López, 2010 #1).	15
Figura 1.5 Representación de la impedancia con diagrama de Nyquist (Riskin, 2008).	18
Figura 1.6Circuito eléctrico equivalente de Randles (Martínez, 2009).	19
Figura 1. 7 Frecuencia vs impedancia y ángulo de fase (Martínez, 2009).	19

Figura 1. 8 Estructura del ácido tánico (Calleja, 2014).....	23
Figura 1. 9 Estructura del bis(tanato) ferrato (III) (Calleja, 2014).	23
Figura 1. 10 Complejos de catecoles con hierro (III) y su respectivo color (Calleja, 2014).....	24

Capítulo 4

Figura 4.1 Líquido <i>Perma Blue</i> para realizar pavonado frío.	27
Figura 4. 2 Sistema de pavonado chileno (caliente).....	28
Figura 4. 3 Celda utilizada para las evaluaciones electroquímicas.	28

Capítulo 5

Figura 5.1 Acero 1010 atacado con Nital 3.	30
Figura 5.2 Potencial vs tiempo de placas con pavonado <i>Perma Blue</i> evaluadas en ácido tánico en 1, 2 y 5% en peso.....	31
Figura 5.3 Potencial vs tiempo de placas con pavonado chileno evaluadas en ácido tánico en 1, 2 y 5% en peso.	32
Figura 5.4 Impedancia electroquímica después de la inmersión en ácido tánico en pavonado <i>Perma Blue</i> evaluado en NaCl 3% en peso.....	34
Figura 5.5 Impedancia electroquímica después de la inmersión en ácido tánico en pavonado chileno, evaluado en NaCl 3% en peso.	34
Figura 5. 6 Circuito eléctrico equivalente del sistema.	36
Figura 5. 7 Resistencia a la transferencia de carga para ambos pavonados, evaluados en NaCl 3% en peso.	39
Figura 5.8 Curvas de Tafel después de la inmersión en ácido tánico de pavonado <i>Perma Blue</i> , evaluadas en NaCl 3% en peso.....	40
Figura 5. 9 Curvas de Tafel después de la inmersión en ácido tánico de pavonado chileno, evaluadas en NaCl 3% en peso.	40
Figura 5.10 Prueba Rp después de la inmersión en ácido tánico en ambos pavonados en función de la concentración de ácido tánico.	43
Figura 5.11 Impedancia electroquímica de pavonado <i>Perma Blue</i> inmersa en ácido tánico 5% en peso y benzotriazol 1% en peso evaluado en NaCl 3% en peso.....	45

Figura 5.12 Impedancia electroquímica de pavonado chileno en ácido tánico 5% en peso y benzotriazol 1% en peso evaluado en NaCl 3% en peso.	45
Figura 5.13 Curvas te Tafel después de la inmersión en ácido tánico al 5% y benzotriazol al 1% en peso para placas pavonadas con <i>Perma Blue</i> , evaluadas en NaCl 3% en peso.	47
Figura 5.14 Curvas te Tafel después de la inmersión en ácido tánico al 5% y benzotriazol al 1% en peso para placas con pavonado chileno, evaluadas en NaCl 3% en peso.	47
Figura 5. 15 Pavonado chileno con un tratamiento de inmersión con ácido tánico al 5% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.	50
Figura 5. 16 Pavonado chileno con un tratamiento de inmersión con benzotriazol al 1% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.	50
Figura 5. 17 Pavonado <i>Perma Blue</i> con un tratamiento de inmersión con ácido tánico al 5% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.	52
Figura 5. 18 Pavonado <i>Perma Blue</i> con un tratamiento de inmersión con benzotriazol al 1% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.	52

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1

Tabla 1.1 Elementos de la celda electroquímica	9
Tabla 1.2 Ventajas y limitaciones de técnicas electroquímicas.	20

Capítulo 5

Tabla 5.1 Análisis químico por espectroscopía atómica de emisión.	31
Tabla 5.2 Tiempo obtenido de la evaluación de las placas pavonadas en ácido tánico.....	33
Tabla 5.3 Tiempo empleado de inmersión de placas pavonadas en ácido tánico en diferentes concentraciones.....	33

Tabla 5.4 Ajuste de resistencias obtenidas a través de impedancia electroquímica.	37
Tabla 5.5 Extrapolación de Tafel.....	41
Tabla 5.6 Datos obtenidos de las pruebas de R_p con las pendientes de Tafel obtenidas en la prueba anterior.....	44
Tabla 5.7 Comparativa de datos de impedancia por diagramas de Nyquist.	46
Tabla 5.8 Resultados de las curvas de polarización ácido tánico 5% y benzotriazol 1% en peso.	48
Tabla 5.9 Comparativa de la resistencia a la polarización.	49

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ¿Qué es la corrosión?

La ASTM G 15-07 (2007) define a la corrosión como: “Reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su entorno que produce un deterioro del material y sus propiedades.”, lo que quiere decir que es la tendencia espontánea y natural que engloba los cambios químicos que resultan cuando los metales puros o aleaciones vuelven a la naturaleza en forma de óxidos tal y como se encuentran en esta -óxidos, sulfuros, hidróxidos, entre otros- para estar en una forma termodinámica más estable. Este desgaste destructivo es indeseable ya que degenera la apariencia del material por las transformaciones que se llevan a cabo y afectan sus propiedades físicas y química -peso, color, volumen y composición-. (Baena, 1991; Barrero, Ocampo, & Arroyave, 2001; Carbonell, 2015; Gettens, 1963; Revie, 2008) (Centro Nacional de Conservación y Restauración, 2014; Barrita, 2007; Del Castillo, 2016). Por lo que este fenómeno es la transición de un metal, de su forma elemental a su forma iónica o combinada cediendo electrones a especies como el oxígeno o el azufre, por ejemplo.

La siguiente reacción representa a la corrosión:



Los enlaces metálicos fomentan la transferencia de electrones creando zonas catódicas y anódicas en la estructura del metal. La velocidad con la que esto ocurre depende de las condiciones en las que se encuentre el objeto de interés. Una vez iniciada la corrosión se crea una capa de productos de corrosión.

En una reacción de oxidación los electrones son liberados dirigiéndose a las regiones catódicas donde se lleva a cabo la inmunidad del metal, mientras que en las zonas anódicas se produce la disolución de este, dando como consecuencia que el material se corroa (Barrita, 2007).

Por lo general, la degradación se presenta cuando el metal está inmerso en un electrolito -solución acuosa o gases-. Para dar lugar a la corrosión es necesario

que se encuentren presentes todos los elementos de la celda electroquímica (Tabla 1.1) y estos interactúen entre sí (Martínez, 2009). Se genera un equilibrio entre el metal, los iones y la interfase, provocando la formación de una diferencia de potencial que crea una distribución de cargas en la interfase, lo que da origen a una doble capa electroquímica (Martínez, 2009) como se representa en la figura 1.1.

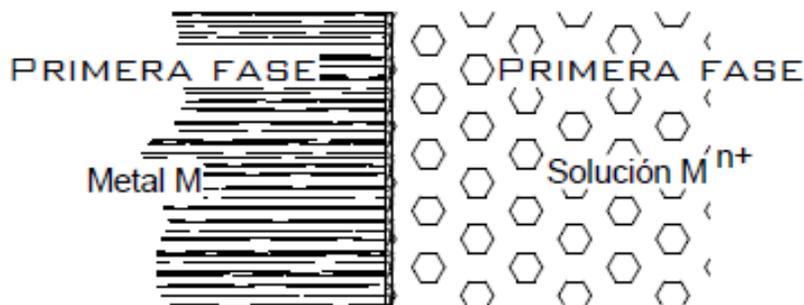


Figura 1.1 Interfase del metal con la solución (Martínez, 2009).

Tabla 1.1 Elementos de la celda electroquímica

Elemento	Descripción	Reacción
Cátodo	Parte del sistema en donde se lleva a cabo la reacción de reducción y este gana electrones.	$M1^{n+} + ne^{-} \rightarrow M1$
Ánodo	Sitio donde se produce la reacción de oxidación y por lo tanto la pérdida de electrones.	$M2 \rightarrow M2^{n+} + ne^{-}$
Conductor eléctrico	Enlace entre el ánodo y el cátodo. Su función es transportar los electrones en la misma dirección en una celda galvánica o en sentido opuesto si se trata de una pila.	
Electrolito	Sustancia que transporta carga eléctrica a través de iones, en él se encuentra inmerso el cátodo y el ánodo.	
Electrodo	Material conductor de electrones.	
Celda electroquímica	Conjunto o colección de interfases.	

1.2 Técnicas electroquímicas para determinar la corrosión

Es importante desarrollar métodos para evaluar la corrosión, lo cual requiere tener conocimientos sobre cómo se producen los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla este fenómeno, particularmente en medios agresivos.

Las técnicas electroquímicas se basan en la relación entre la electricidad y los cambios químicos que se producen en las sustancias e involucran dos parámetros; el potencial eléctrico (Volts) y la corriente eléctrica (Amperio). Las reacciones de oxidación-reducción son un tipo particular de interacción química que se caracteriza por un intercambio de electrones entre las sustancias que participan en dicho suceso (Genescá, 2002), dichas reacciones son heterogéneas y ocurren en la interfase electrodo-electrolito.

1.2.1 Curvas de polarización

La relación del cambio de potencial con la densidad de corriente en cada instante, se denomina curva de polarización y muestra la relación entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente (i vs E). Esto sucede cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Su potencial cambia debido al paso de una corriente eléctrica externa y esto sucede en la interfase electrodo-electrolito.

Las curvas de polarización son una herramienta para el estudio de la corrosión, ya que suministran información básica del fenómeno y ponen de manifiesto procesos como la pasivación, activación, formación o destrucción de películas protectoras sobre el electrodo (CSIC, 1990).

La extrapolación de Tafel es una aproximación de alto campo de la ecuación general de Butler-Volmer para una reacción controlada por el proceso de transferencia de carga. Para determinar las pendientes se deben considerar valores de ± 300 mV totales a partir del potencial de corrosión (E_{corr}) según la norma ASTM G3-89 "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", ya que a valores mayores puede tenerse una zona de pasivación en el material.

El punto donde se interceptan las rectas tangentes a las curvas -pendientes de Tafel- por extrapolación determinan el punto de corte en el eje de corriente, siendo este punto la corriente de corrosión (i_{corr}).

La técnica de curvas de polarización permite determinar la densidad de corriente de corrosión $-i_{\text{corr}}$. Para determinarla, se realiza una extrapolación en la curva de polarización mediante las rectas de Tafel anódica y catódica, ba y bc, las cuales se determinan a partir de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica η vs. $\log i$. como se muestra en la *Figura 1.2*. La extrapolación se realiza buscando la zona lineal de ambas ramas con sobrepotenciales mayores 120 mV. Estas pendientes están descritas por la ecuación de Butler y Volmer.

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\beta n F}{RT} \eta a \right) - \exp \left(-(1 - \beta) \frac{n F}{RT} \eta c \right) \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

i : Densidad de corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo (A).

i_0 : Densidad de corriente de intercambio (A).

β : Factor de simetría.

F : Constante de Faraday $\left(96500 \frac{C}{mol} \right)$.

R : Constante Universal de los gases $\left(8.31 \frac{J}{molK} \right)$.

T : Temperatura (K).

n : Número de electrones intercambiados.

η : Sobrepotencial (V).

En esta ecuación la primera exponencial hace referencia al término catódico y la segunda para término anódico. Para tener las pendientes de Tafel se debe despreciar uno de los términos de la ecuación de Butler y Volmer, esta aproximación es válida al 1%, es decir, que la corriente que se desprecia es inferior a la centésima parte de la otra (Meas, 2003), para la parte anódica se tiene que:

$$i_{ox} > 10^2 |i_{red}| \rightarrow n = 0.12 V$$

Entonces para un $n > 120 mV$, en donde $n = (E_{\text{apli}} - E_{\text{corr}})$, se tiene:

$$i_a = i_0 \left(\exp \left(\beta \frac{F}{RT} n a \right) \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Para despejar el logaritmo:

$$\log(i_a) = \log(i_0) + \frac{\beta * F * n * n_a}{2.303RT} \quad (Ec. 4)$$

$$n_a = \frac{2.303 * R * T}{\beta * F * n} \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (Ec. 5)$$

$$n_a = b_a * \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (Ec. 6)$$

Esta ecuación es de manera general para ambas ramas:

$$n = b * \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \rightarrow n = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad (Ec. 7)$$

Donde b son las pendientes de Tafel, en la representación gráfica n vs log i debe ser una recta de pendiente b y ordenada al origen log (i_{corr}).

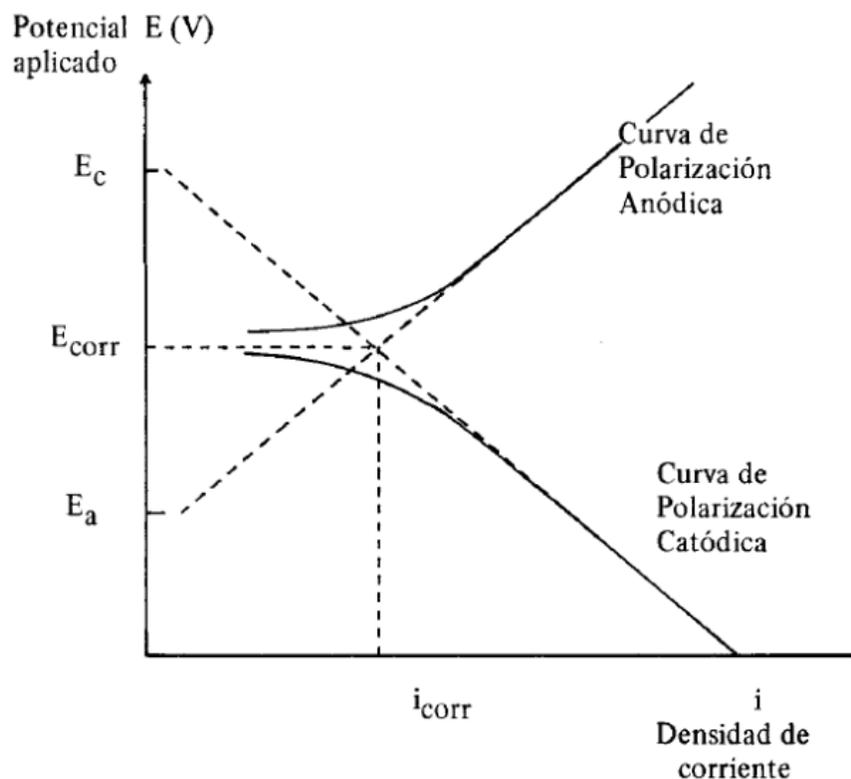


Figura 1. 2 Curva de polarización con extrapolación de Tafel (Huayhua, 2014 #25).

1.2.1.1 La pasivación y sus curvas de polarización.

La definición de pasivación por la ASTM G 15-07 (2007) es: “Proceso en la corrosión del metal por el cual los metales se vuelven pasivos.”, donde pasivo es un estado de una superficie metálica que en determinados medios permanece inerte, debido a la formación de una película protectora (usualmente un óxido del metal) sobre un metal de manera espontánea. Algunos de los metales que presentan este fenómeno son el aluminio, titanio, acero inoxidable y cromo.

Existen dos mecanismos para explicar la pasivación:

- Se forma una capa de productos oxidados de espesor muy pequeño, compacta, adherente y de baja porosidad que aísla al metal del medio. Éste es el caso más común.

- Hay una presencia de capas monoatómicas de oxígeno que son adsorbidas por la superficie metálica. Este caso es menos común.

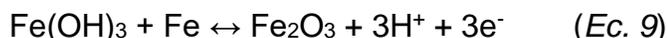
En el caso más común, se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante que crecen extendiéndose posteriormente a lo largo de toda la superficie, o también se puede formar una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta, como en los aceros inoxidables (Sánchez, 2010).

Para el hierro el mecanismo es:

Cuando existen cationes metálicos en el electrolito provenientes de la reacción anódica y en presencia de OH⁻ que son productos de la reacción de reducción catódica de O₂ se lleva a cabo la siguiente reacción:



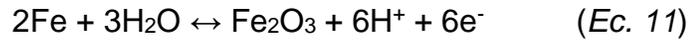
Y posteriormente se forma el óxido:



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 su superficie) (Barrita, 2007):



O bien mediante la reacción:



Al trazar la rama anódica de una curva de polarización de un material que presenta pasivación, se obtiene una curva similar a la figura 1.

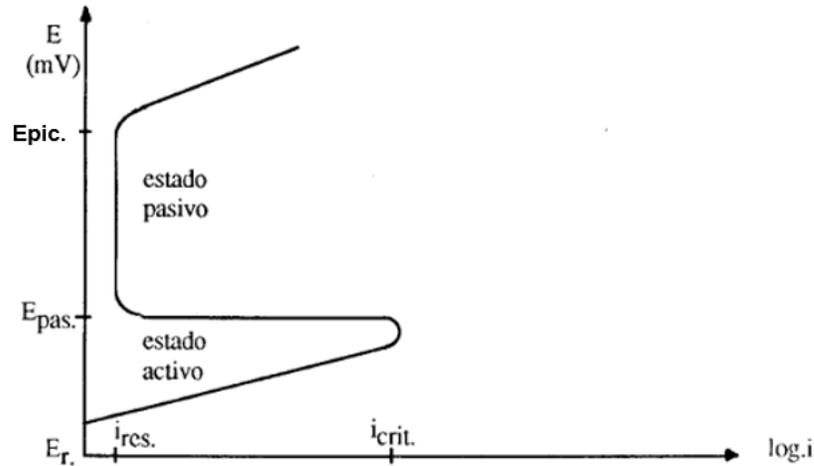


Figura 1. 3 Esquema de la rama anódica de un metal pasivable (Räuchle, F., & Díaz Tang, I., 1989)

Cuando el material es pasivable, la curva inicia con el aumento del potencial y de la intensidad de corriente hasta un valor máximo de intensidad de corriente y potencial, también conocidos como densidad de corriente crítica ($i_{crit.}$) y potencial de pasivación ($E_{pas.}$), respectivamente, sin embargo hay una disminución de la intensidad debido a la aparición del fenómeno de pasivación generando una capa pasiva, suprimiendo la corrosión mientras el material se encuentre en dicha zona; posteriormente el potencial comenzará a aumentar hasta el potencial de picadura ($E_{pic.}$). Mientras más grande sea la diferencia de potencial entre $E_{pas.}$ y $E_{pic.}$ más durará la capa pasiva antes de presentar una falla y comenzará nuevamente la corrosión del material en la zona llamada transpasivación.

1.2.2 Resistencia a la polarización (R_p)

Es una técnica de bajo campo que se define como la tangente a la curva de polarización (Figura 1.3). En el potencial de corrosión (E_{corr}), la relación de interfase y la corriente de interfase es lineal. El rango de polarización normal es de $\pm 20 \text{ mV}$ respecto al potencial de equilibrio o de corrosión del electrodo de trabajo ya que garantiza la linealidad en la respuesta (López, 2010).

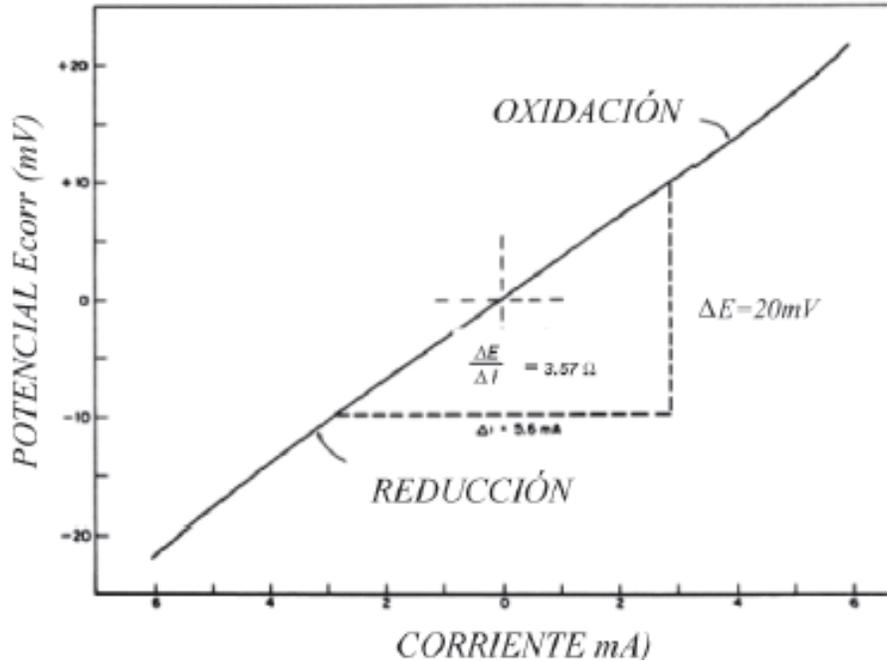


Figura 1.4 Representación esquemática de polarización a rangos pequeños (López, 2010 #1).

La relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) está dada por la ecuación de Stern & Geary (Ec. 8), la cual es similar a la Ley de Ohm en la que se establece la diferencia de potencial entre dos puntos que da como resultado un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (Ec. 12)$$

Donde B (Ec. 9) es la constante de proporcionalidad a la igualdad y es la relación entre las pendientes de Tafel (b_a y b_c , pendientes anódicas y catódica)

$$B = \frac{|b_a||b_c|}{2.303(|b_a| + |b_c|)} \quad (Ec. 13)$$

Para que se pueda utilizar la ecuación de Stern & Geary es fundamental un comportamiento Tafeliano en los sistemas a estudiar. En caso de no contar con los valores de las pendientes de Tafel, esta técnica puede ser ocupada porque se ha observado que casi todas estas se encuentran entre 60 y 120 $\left(\frac{mV}{\text{década}}\right)$. Utilizando el valor anterior $B = 26 \text{ mV}$, con esto los valores de velocidad de corrosión serán del

mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes del Tafel reales. (Rodríguez, 2001).

1.2.3 Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS)

Es un método electroquímico que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) en un electrodo de trabajo. Esta técnica mide la resistencia que opone el sistema al paso de la corriente. A diferencia de la técnica de resistencia a la polarización, en esta se puede discriminar el conjunto de resistencia y elementos que la componen con una analogía de un circuito eléctrico. Se aplica un potencial (E) a un electrodo y se mide la respuesta en corriente (I) variando la frecuencia.

En el equipo utilizado se procesan las mediciones de potencial-tiempo y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia los cuales se denominan *espectro de impedancias* (Genescá, 2002).

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm (Ec. 10).

$$V=IR \quad (\text{Ec. 14})$$

En donde E se mide en volts, I en amperes y R en Ohms. En caso de una señal en corriente alterna se representa de la siguiente manera, donde Z es la impedancia del circuito (Ec. 11).

$$V=IZ \quad (\text{Ec. 15})$$

La impedancia de un circuito de corriente alterna depende de la frecuencia de la señal que se aplique, siempre y cuando dicho circuito contenga elementos inductivos o capacitivos. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en Hertz (Hz) o un numero de ciclos por segundo (s^{-1}).

La impedancia de un sistema en cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase.

El desarrollo matemático de la teoría fundamenta la técnica de EIS y permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1) (Cottis & Turgoose, 1999; Mendoza, J. F., Durán, R. R., & Genescá, J. Ll., 2000).

Cada elemento eléctrico en la interfase presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes en esta interfase representa la impedancia total, cuya función puede ser tan compleja, como complejo pueda ser este circuito eléctrico que forman todos los elementos descritos a continuación:

- Resistencia: Es la oposición al flujo de electrones. La cantidad de partículas que circulan libremente determinan la obstrucción del paso de la corriente. Microscópicamente podemos notar que el arreglo atómico se asocia a cierta distribución de densidad electrónica, por lo que la resistencia es el elemento que se intercala en un circuito para dificultar el paso de la corriente y se mide en unidades de Ω . (Riskin, 2008).
- Capacitancia: Un capacitor es aquel que tiene la capacidad de almacenar energía, esto porque retiene cargas eléctricas, en este caso electrones, evitando el constante flujo de corriente. Un capacitor consiste en almacenar cargas y en incrementarlas si el voltaje aumenta, o en descargarla si el voltaje cae. La unidad de la capacitancia es el Faradio (F) (Davis, 2000)
- Inductancia: La inductancia se presenta debido a la presencia de un inductor, estos dispositivos se resisten al cambio en corriente. Como la naturaleza de los electrones al fluir giran en su propio eje generan un campo magnético por lo cual se comportan como pequeños imanes (Davis, 2000).

Existen varias maneras de representar la impedancia, entre estas los diagramas de Nyquist y Bode.

Diagrama de Nyquist

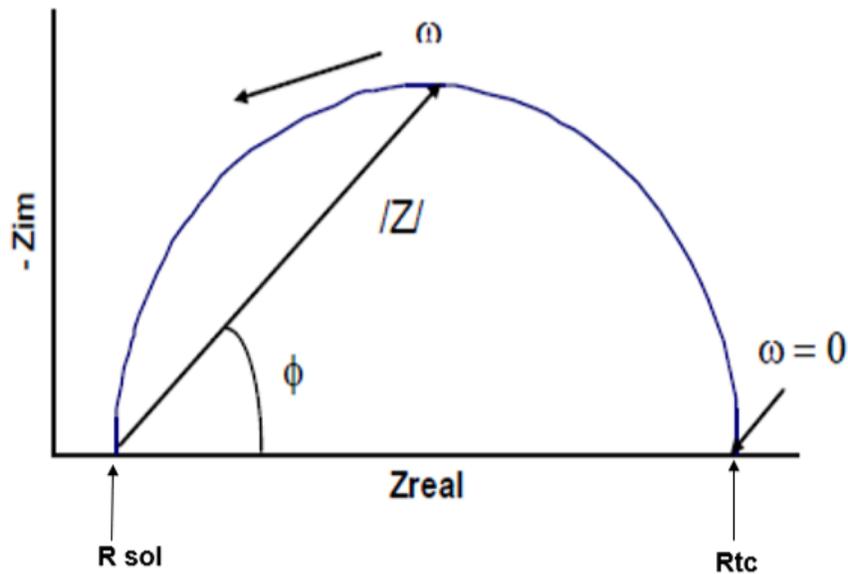


Figura 1.5 Representación de la impedancia con diagrama de Nyquist (Riskin, 2008).

Donde:

$|Z|$: La norma del vector de la impedancia.

$\phi = \text{Arc tan}(Z)$, es el ángulo entre Z y el eje x .

ω : Frecuencia (Hz).

En esta representación cada punto representa la impedancia a una frecuencia determinada. Con el diagrama de Nyquist (Figura 1.4) a frecuencias altas (lado izquierdo de la gráfica), el cruce con el eje de la impedancia real da la respuesta de la resistencia del electrolito (R_{sol}); el medio círculo intersecta de nuevo este eje a frecuencias bajas (lado derecho de la representación) y es el valor de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). El diagrama de Nyquist se obtiene a partir de un circuito de Randles (Figura 1.5) (Martínez, 2009; Mecillas, 2019).

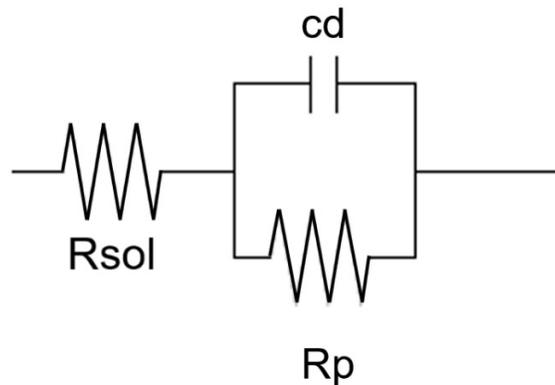


Figura 1.6 Circuito eléctrico equivalente de Randles (Martínez, 2009).

Diagrama de Bode

En esta representación se grafica el logaritmo de la frecuencia contra el logaritmo del módulo de la impedancia y el valor del ángulo de fase (Figura 1.6). La ventaja de este diagrama respecto al de Nyquist es que Bode ofrece información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado.

Además, es posible determinar los valores de resistencia de la solución (R_{sol}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}); los resultados que presenta la técnica de impedancia no se basan en un solo diagrama ya que ambos son complementarios, pues muestran el comportamiento en distintas perspectivas (Martínez, 2009; Mecillas, 2019).

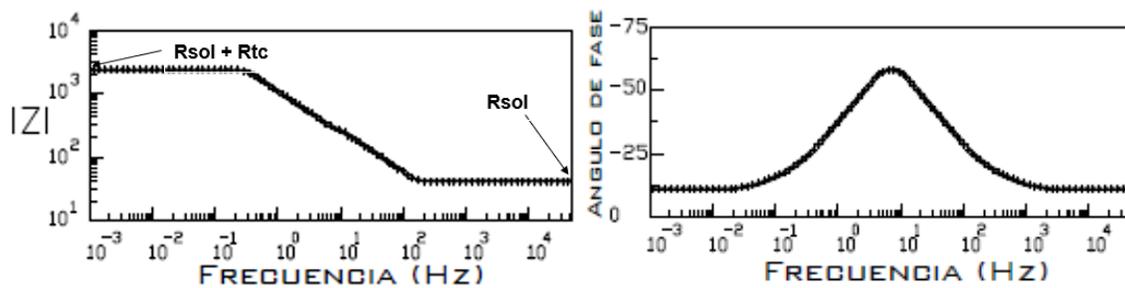


Figura 1. 7 Frecuencia vs impedancia y ángulo de fase (Martínez, 2009).

A continuación, se enlistan las ventajas y limitaciones (Tabla 1.2) que ofrece cada una de las técnicas electroquímicas mencionadas previamente:

Tabla 1.2 Ventajas y limitaciones de técnicas electroquímicas.

Técnica	Ventajas	Limitaciones
<i>Curvas de polarización (extrapolación de Tafel).</i>	<ul style="list-style-type: none"> • No requiere personal especializado. • Es rápida. • Ofrece valores de velocidad de corrosión instantáneos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es una técnica destructiva. • Debe considerarse sólo en control activacional. • Únicamente debe usarse en caso de corrosión uniforme.
<i>Resistencia a la polarización (Rp)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Es una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones. • No se utilizan equipos muy caros. • Es económica. • Proporciona velocidad de corrosión instantánea. • No requiere personal especializado para llevarse a cabo. 	<ul style="list-style-type: none"> • El potencial debe ser estable. • Presenta caídas óhmicas en sistemas altamente resistivos. • Requiere la velocidad de barrido adecuada, en modo potenciodinámico.
<i>Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Esta técnica permite separar las contribuciones de resistencia. • Puede ser usada en control óhmico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de personal especializado para analizar los resultados. • El equipo es costoso.

Para las técnicas de curvas de polarización y resistencia a la polarización se menciona entre las ventajas que son técnicas económicas o que no se requiere de un equipo muy caro, esto es debido a que se pueden utilizar potencióstatos sencillos para obtener los valores, y no se requiere de personal altamente capacitado para llevarse a cabo. Aunque poseen esta gran ventaja tienen limitaciones como la decisión de la velocidad de barrido adecuada, y que las curvas de polarización pueden ser destructivas por el alto sobrepotencial.

1.3 Tratamientos de conversión química

El proceso de conversión química es el resultado de 2 reacciones: la disolución de los óxidos del metal base y la formación de nuevos compuestos inorgánicos, con mejor resistencia a la corrosión que actúan como barrera entre la superficie del metal y el medio agresivo (Davis, 2000). En estos se transforma la superficie del sustrato en óxidos o hidróxidos generalmente poco solubles mediante un baño para incrementar su resistencia a la corrosión y además cumplir los requerimientos de adherencia para una aplicación posterior de algún tipo de recubrimiento. (Carbonell, 2015; Martínez, 2009, Roobol, 1994).

Algunos tratamientos de conversión química son los fosfatados, anodizados, pavonados y cromatados. Estos últimos son el principal método en la industria donde se utilizan iones cromo en estado hexavalente que resultan altamente tóxicos. Debido a esto se ocupan otros métodos con compuestos de cromo trivalente, fosfatos, tanatos, lantano y tierras raras (Onofre et al., 2010), los cuales se denominan convertidores y reaccionan con los óxidos presentes en la superficie del metal.

Los compuestos obtenidos a base de ácido tánico y fosfórico presentan ventajas ya que ambos productos tienen una baja toxicidad, sin embargo, su eficiencia depende de muchos factores como el tipo de tanino y su concentración, la presencia de otros productos, el pH, tiempo de reacción con el óxido presente, método de aplicación y grado de corrosión (Roobol, 1994; Ocampo, Margarit, Mattos, Córdoba-de-Torresi, & Fragata, 2004).

1.4 Pavonado

En busca de nuevas alternativas para la formación de recubrimientos o preparación de superficies surgió la necesidad de proponer al pavonado como un tratamiento de conversión química.

En la antigüedad, también se usaban métodos de pavonado sin saberlo, tales como cubrir el metal con aceites de origen animal o vegetal, para después calentarlos hasta que se carbonizara la grasa, lo que daba como resultado el

pavonado negro para posteriormente remover excesos y repetir los pasos tantas veces como fuese deseado (Rose, 1994).

Normalmente las armas se pavonaban en condiciones similares pues se calentaban aproximadamente a 400°C y posteriormente bajaban la temperatura a unos 340°C, para que a continuación se aplicara una mezcla de hueso con aceite mineral y finalmente se calentaran por unas cuantas horas para que una vez frío se le aplicara un aceite y el mantenimiento era únicamente lubricar periódicamente (Rose, 1994).

Existe una gran variedad de pavonado los cuales pueden ser realizados vía ácida o alcalina. El proceso ácido es el método que brinda mejor calidad en relación con la estética y tiempo de vida, aunque este implica un mayor riesgo operacional. Es una aplicación de ácidos que proporcionan una oxidación superficial de gran adherencia y durabilidad. El método alcalino es simple de aplicar y puede generalizarse como método Álcali Cáustico Nitrato, donde el Agente oxidante en este es el nitrato. En ambos procesos se forma una película delgada protectora sobre la superficie del material principalmente magnetita (Fe_3O_4) (Reyes, J. V. V., & Godoy, J. M., 2007).

El pavonado de acero al carbono se utiliza en piezas decorativas del hogar, en el ámbito industrial, en componentes ópticos y también en armas de fuego, aunque este método es temporal, debido a que por sí solo no protege la pieza de la corrosión, por lo tanto, se requiere la implementación de un recubrimiento posterior (Onofre, 2008).

1.5 Ácido Tánico

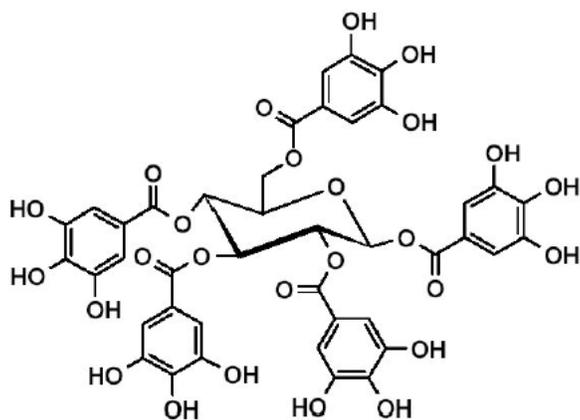


Figura 1. 8 Estructura del ácido tánico (Calleja, 2014).

El ácido tánico ($C_{76}H_{52}O_{46}$) (Figura 1.7) es un ácido orgánico complejo que se encuentra en la mayoría de las plantas, también es un polifenol, es decir, una unidad de benceno con más de dos sustituyentes OH, con muchos grupos catecol los cuales tienden a unirse a los metales a través de interacciones covalentes. (Figura 1.8) (Calleja, 2014). Al ponerlo sobre hierro, reacciona con éste formando tanato férrico, una película protectora de color negro azulado cuyo grado de protección se puede controlar en cierta medida según el método de aplicación (CNCR, 2014)

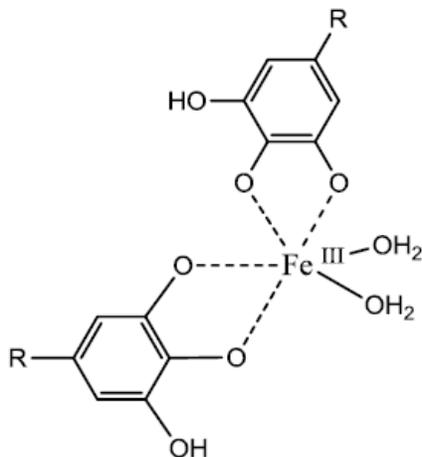


Figura 1. 9 Estructura del bis(tanato) ferrato (III) (Calleja, 2014).

Se ha encontrado que el Fe^{+3} forma hasta tres complejos diferentes, con uno, dos, o tres ligandos con los grupos catecol dependiendo del pH del medio. (Figura

1.9), estos tres compuestos se pueden identificar fácilmente a simple vista por sus distintos colores -incoloro, azul y rojo, respectivamente-.

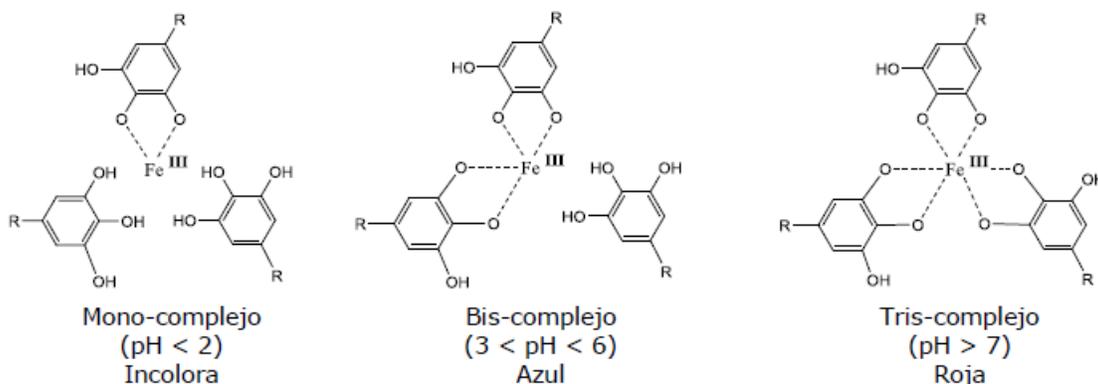


Figura 1. 10Complejos de catecoles con hierro (III) y su respectivo color (Calleja, 2014).

A corto plazo, el revestimiento de tanato férrico inhibe la reacción de las zonas más susceptibles frente al vapor de agua, además, mejora la apariencia de un objeto pues permite un acabado uniforme. Dado que el ácido tánico produce una superficie negra azulada, no debe utilizarse en objetos que originalmente hayan estado destinados a presentar un acabado brillante (CNCR, 2014).

El ácido tánico suele aplicarse en superficies corroídas, con el fin de aumentar la protección del sustrato. El uso de éste requiere llevar un procedimiento de limpieza de los objetos (CNCR, 2014).

El ácido tánico se ha usado en la restauración, ejemplo de ello son los vestigios de artillería en Sonora y Campeche, en cada uno de estos lugares se ocupó ácido tánico. En el caso del cañón de hierro de Guaymas elaboraron una solución con agua y alcohol, agregando ácido tánico hasta su saturación (Del Castillo, 2016); en San Francisco Campeche ocuparon ácido tánico al 5% en peso en alcohol metílico por lo que se redujo hasta 10 veces la velocidad de corrosión (Arano, 2013).

2. HIPÓTESIS

El ácido tánico como sellador del pavonado resulta en un aumento de la vida útil de este tratamiento de conversión. La eficiencia viene validada a partir de pruebas electroquímicas y la determinación de aumento de la resistencia de poros de la película en comparación con el benzotriazol.

3. OBJETIVOS

- Determinar cuál es la concentración de ácido tánico que sella películas de pavonado mostrando mayor resistencia de poros en la capa y, en consecuencia, mayor protección anticorrosiva en dos tratamientos de pavonado.
- Precisar cuál de los dos pavonados -chileno o *Perma Blue*- ofrece un mayor sellado en acero a través de técnicas electroquímicas.
- Comparar la resistencia del sellado del ácido tánico contra el sellado con benzotriazol en dos pavonados.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Caracterización del acero y preparación de soluciones

Se realizó una preparación metalográfica llevando el material hasta una granulometría 1000 y atacando con Nital 3 para caracterizar el metal y a su vez se efectuó un análisis de composición química mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica (prueba de chispa).

Se prepararon soluciones de ácido tánico a diferentes concentraciones: 1%, 2% y 5% peso, para evaluar la capacidad selladora en función de la concentración. A su vez se elaboró una solución de benzotriazol 1% en peso disuelta en etanol para comparar con el sellado del ácido tánico. El benzotriazol es empleado comúnmente en restauración como un inhibidor de corrosión y en ocasiones como un sellador.

Se produjo una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso ya que este medio puede dar origen a diferentes tipos de corrosión dependiendo del material

4.2 Aplicación de Pavonados

4.2.1 Pavonado Perma Blue (ácido)

Se lijaron las placas hasta granulometría 600, se lavaron las placas con agua y limpiador comercial para desengrasar, finalmente se secaron por aproximadamente 30 minutos.

Después, se aplica el pavonado; se humedece un cepillo con el líquido "Perma Blue" (Figura 4.1) -con fines prácticos este tratamiento se nombra PB- para después cepillar la superficie de las placas de acero buscando hacer una aplicación uniforme en el material. Se deja secar por 30 minutos para volver a cepillar la superficie, pero esta vez para retirar el exceso. Se le da un tiempo de estabilización a la pieza de un día en un desecador. No se pudo realizar medición del espesor del pavonado porque es una película sumamente delgada, que no alcanza a apreciarse de manera considerable en Microscopía Electrónica de Barrido porque las superficies están libres de óxido; en caso de haber trabajado con superficies

oxidadas esta misma técnica parece ofrecer posibilidades de medidas de espesor en función de la capa de óxido.



Figura 4.1 Líquido Perma Blue para realizar pavonado frío.

4.2.2 Pavonado chileno (alcalino)

Se prepara la solución para pavonar con 300 gramos de nitrato de potasio (KNO_3) y 1kg de hidróxido de sodio (NaOH) en un litro de agua destilada.

Una vez homogénea la solución se calienta a punto de ebullición (100°C) con agitación constante en una parrilla (*Figura 4.2*). Una vez que la solución alcanzó el punto de ebullición se introdujeron las placas a pavonar durante 30 minutos por placa, buscando obtener un pavonado de mayor espesor, aunque en la literatura (López, 2007) se recomienda un pavonado de 10 minutos. Se cuidó el volumen de la solución para mantenerlo constante. Con fines prácticos del proyecto se nombrará a este tratamiento CH.



Figura 4. 2 Sistema de pavonado chileno (caliente).

4.3 Evaluaciones electroquímicas

Las evaluaciones electroquímicas se realizaron en una celda típica de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), una barra de grafito como contraelectrodo y la placa de acero como electrodo de trabajo. Se empleó un potenciostato/galvanostato marca ACM instruments modelo Gill AC (Figura 4.3).



Figura 4. 3 Celda utilizada para las evaluaciones electroquímicas.

4.3.1 Evaluación con ácido tánico

Las piezas pavonadas se evaluaron en solución de ácido tánico en las diferentes concentraciones preparadas con un monitoreo de potencial a circuito abierto (OCP) por 1 hora.

4.3.2 Tratamiento de inmersión en ácido tánico y benzotriazol

Una vez determinado el tiempo ideal para sumergir las placas en ácido a diferentes concentraciones, se realiza el tratamiento de sellado con tánico sobre las placas pavonadas, para evaluarlo a través de técnicas electroquímicas. Otras placas se sumergieron en la solución de benzotriazol durante una hora para poder compararlas con las de ácido. La secuencia experimental se describe en el inciso 4.3.3.

4.3.3 Evaluación electroquímica en NaCl

Se evalúan ambos pavonados en una solución de cloruro de sodio (NaCl al 3%) a través de técnicas electroquímicas, con la siguiente secuencia de pruebas:

- Monitoreo de potencial a circuito abierto (OCP) por 30 minutos. Se considera este tiempo de seguimiento ya que la superficie está pavonada y sellada y se espera que el potencial alcance valores estables en corto tiempo, incluso menor a los 30 minutos.
- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) con una amplitud de señal de 10 mV y un intervalo de frecuencias será de 10 KHz a 10 mHz. Se realizó el cálculo de la densidad de corriente de corrosión asumiendo control activacional a partir de la resistencia a la transferencia de carga mediante la ecuación de Stern-Geary.
- Resistencia a la polarización (R_p). Se realizó de manera potenciodinámica con sobrepotenciales de ± 20 mV respecto a E_{corr} con una velocidad de barrido de 10 mV/min.
- Curvas potenciodinámicas con sobrepotenciales ± 500 mV en sentido anódico y catódico respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido 60 mV/minuto.

Todos los ensayos realizados en el proyecto fueron por triplicado.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Caracterización metalográfica

La *figura 5.1* muestra la microestructura de un acero al carbono donde se presenta una matriz ferrítica con colonias de perlita, se aprecia que el carbono se encuentra en los bordes de grano. De igual manera se aprecia la morfología del grano y al tratarse de una pieza que fue laminada, ya que el acero evaluado estaba en forma de placa, se observan granos deformados.

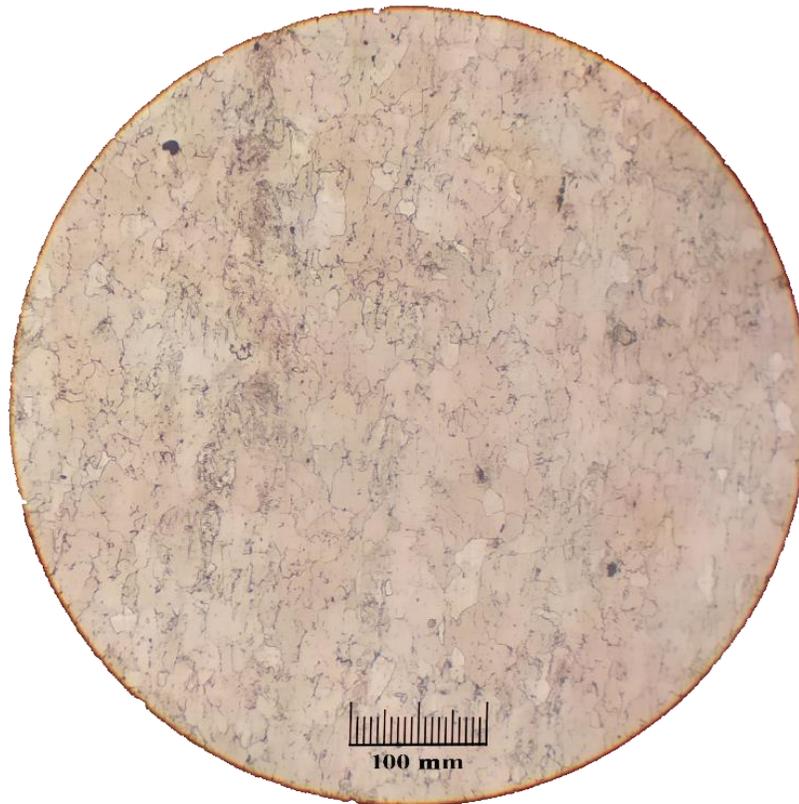


Figura 5.1 Acero 1010 atacado con Nital 3.

Con la técnica de espectroscopía de emisión atómica se hizo un análisis de composición química de las placas de acero utilizadas (*Tabla 5.1*) los resultados comprueban que se trata de un acero con bajo contenido de carbono y se ve reflejado con la microestructura obtenida. El material podría tratarse de un acero SAE 1010 (Aceros Industriales, s/f) debido a que los porcentajes se encuentran por debajo de la composición nominal esto como resultado del proceso de manufactura al que fue sometido.

Tabla 5.1 Análisis químico por espectroscopía atómica de emisión.

Composición nominal de Acero SAE 1010	C (%)	Mn (%)	P (%) Máx.	S (%) Máx.
	0.08-0.13	0.30-0.60	0.040	0.050
Composición de Acero evaluado	0.084	0.294	0.009	0.004

5.2 Evaluación electroquímica de pavonados en ácido tánico

Ya aplicados los dos métodos de pavonado sobre superficies de acero, se realizó un seguimiento de potencial contra tiempo por una hora sumergidas las placas en ácido tánico, con el fin de poder ver el momento en que se llegaría al estado estacionario.

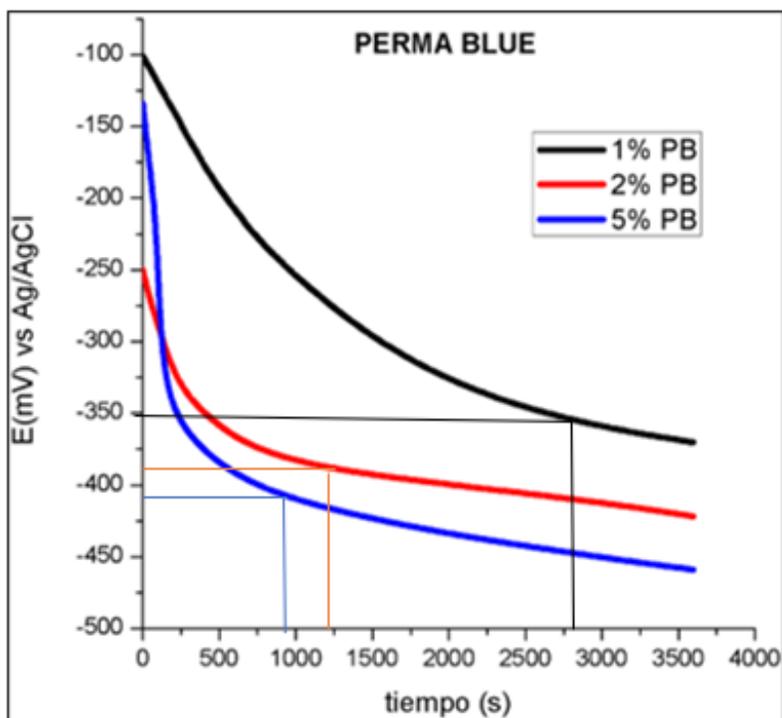


Figura 5.2 Potencial vs tiempo de placas con pavonado Perma Blue evaluadas en ácido tánico en 1, 2 y 5% en peso.

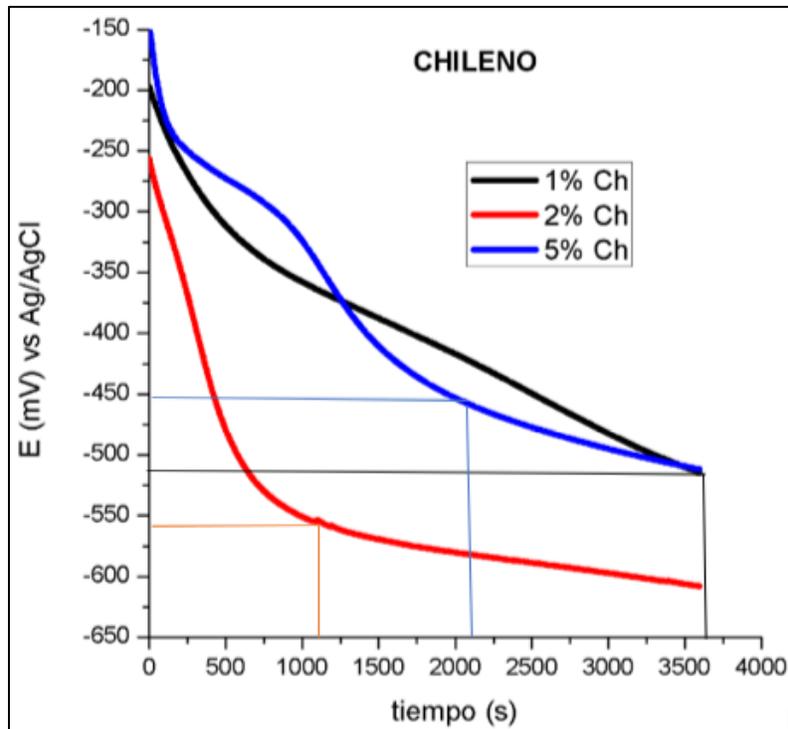


Figura 5.3 Potencial vs tiempo de placas con pavonado chileno evaluadas en ácido tánico en 1, 2 y 5% en peso.

Para saber si se llegó al estado estacionario se utilizó un criterio de diferencia igual o menor a 0.05 mV por segundo entre los datos con al menos 10 datos consecutivos, este criterio se estableció con base en la primera derivada del potencial en función del tiempo. Una vez hecho esto en las figuras 5.2 y 5.3 se observó que, para el tratamiento chileno evaluado con ácido tánico al 1% no llega al estado estacionario debido a que nunca permaneció constante el potencial durante la hora que se evaluó, debido probablemente a que a esta concentración no se establecen los complejos que estabilizarán la intercara), en cambio, en las placas de 2% y 5% en *Perma Blue* y pavonado chileno cumplen el criterio.

A continuación, se presenta en la tabla 5.2 el tiempo en el que se consideró que se llegó a el estado estacionario cada sistema:

Tabla 5.2 Tiempo obtenido de la evaluación de las placas pavonadas en ácido tánico.

Pavonado	Ác. tan.1%	Ác. tan. 2%	Ác. tan. 5%
Perma Blue	46 minutos	21 minutos	16 minutos
Chileno	60 minutos	22 minutos	36 minutos

Para las siguientes pruebas se realizó un tratamiento de inmersión, que consistió en sumergir un determinado tiempo las placas de acero pavonadas en ácido tánico a 1%, 2% y 5% en peso con el fin de que éste reaccionara con el material; se ocuparon los siguientes tiempos que fueron similares a los obtenidos de la prueba anterior (Tabla 5.3), posteriormente estas placas se ocuparon para la evaluación posterior en cloruro de sodio (NaCl al 3%).

Tabla 5.3 Tiempo empleado de inmersión de placas pavonadas en ácido tánico en diferentes concentraciones.

Pavonado	Ác. tan.1%	Ác. tan. 2%	Ác. tan. 5%
Perma Blue	60 minutos	20 minutos	40 minutos
Chileno			

5.3 Evaluación electroquímica de placas pavonadas en NaCl

Posterior al tratamiento en inmersión de ácido tánico a diferentes concentraciones al tiempo determinado, se evaluó en solución de NaCl al 3% en peso a través de técnicas electroquímicas de la cual se obtuvieron los siguientes resultados:

5.3.1 Impedancia Electroquímica

Los resultados de impedancia electroquímica se representaron mediante el diagrama de Nyquist:

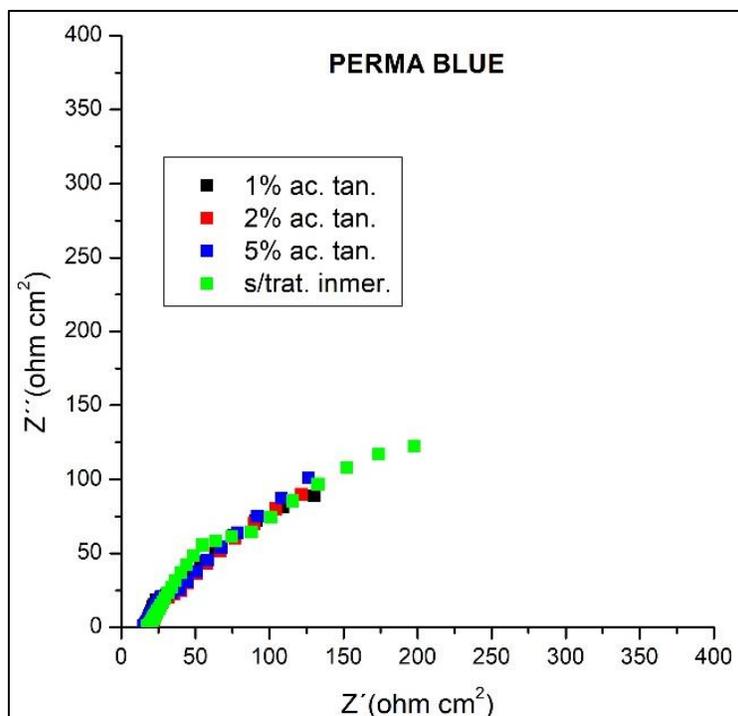


Figura 5.4 Impedancia electroquímica después de la inmersión en ácido tánico en pavonado Perma Blue evaluado en NaCl 3% en peso.

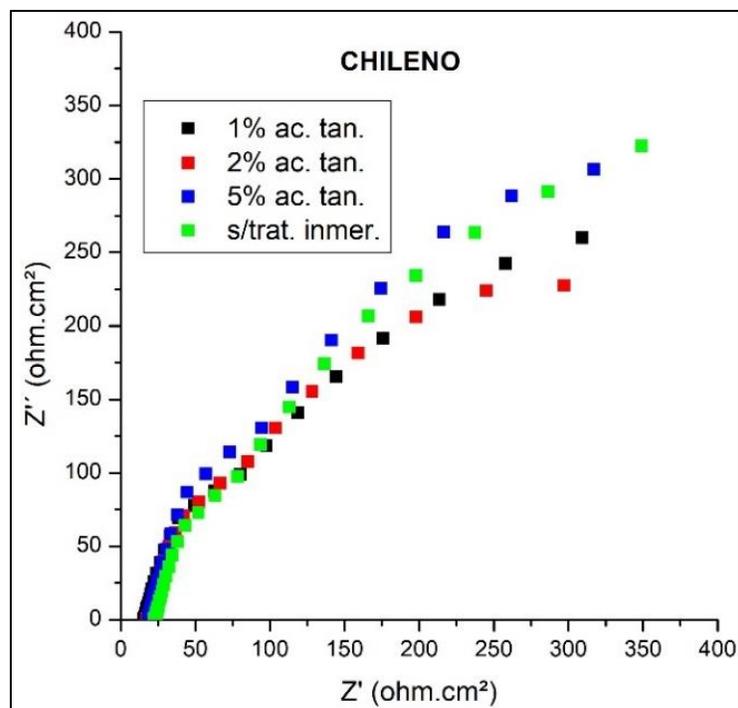


Figura 5.5 Impedancia electroquímica después de la inmersión en ácido tánico en pavonado chileno, evaluado en NaCl 3% en peso.

Al observar la *figura 5.4* y *5.5* se observa que los tratamientos con *Perma Blue* presentan un comportamiento resistivo ya que en el diagrama de Nyquist se aprecian valores de impedancia real que al extrapolarse serían cercanos a los 400 Ωcm^2 , siendo la parte real el componente resistivo o simplemente la resistencia. Los pavonados chilenos muestran un comportamiento más capacitivo pues en baja frecuencia se aprecia un arco con alto valor de ángulo de fase (valores más altos en la componente imaginaria o reactancia capacitiva) aunque al extrapolar también tendría valores altos de resistencia. Cabe mencionar que en la *figura 5.4* no parece haber efecto de la concentración pues las gráficas parecerían estar sobrepuestas, mientras que en el pavonado chileno (*figura 5.5*) se aprecian ligeras diferencias en baja frecuencia.

Ya que la espectroscopia de impedancia permite discretizar las resistencias de un sistema electroquímico, se obtuvo el comportamiento del sistema en la interfase metal/óxido/electrolito. Lo anterior puede ser representado mediante un circuito eléctrico equivalente (*figura 5.6*) que es una interpretación física de la interfase electroquímica como resistencia a la transferencia de carga, resistencia de poros, capacitancia de la doble capa y capacitancia del óxido. Para realizar el ajuste de los valores experimentales se utilizó un elemento de fase constante (CPE), ya que la respuesta del sistema no es la de un capacitor ideal.

Un elemento de fase constante es un modelo matemático que permite simular y ajustar varios elementos a un circuito eléctrico equivalente mediante métodos numéricos permitiendo obtener la respuesta de la impedancia de un sistema electroquímico (Martín, 2014; Mendoza, J. F., Durán, R. R., & Genescá, J. LI., 200).

Esta impedancia se expresa de la siguiente forma:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha}Q} \quad (\text{Ec. 12})$$

El valor de Q depende de α , donde α toma valores de -1 a 1, cuando $\alpha=1$, Q se comporta como un capacitor ideal y representa la capacidad de la interfase. Cuando $\alpha=0$, la conducta de Q es la de una resistencia; y $\alpha=-1$, Q representa una inductancia. Entonces cuando $\alpha \neq 1$, el sistema describe un comportamiento propio

de la heterogeneidad superficial (Martín, 2014; Mendoza, J. F., Durán, R. R., & Genescá, J. Ll., 200).

El circuito empleado para el ajuste de los datos experimentales se presenta en la *figura 5.6* donde R1 representa la resistencia del electrolito, R2 la resistencia del óxido y R3 la resistencia a la transferencia de carga. En el circuito, la resistencia del óxido se debe a los diferentes pavonados realizados, mientras que la resistencia a la transferencia de carga se puede observar como el resultado del sellado con el ácido tánico. Los elementos de fase constante (CPE) están representados en la *figura 5.6* como las variables Q, donde a partir de Q1 se podrá obtener la capacitancia del óxido y de Q3, la capacitancia de la doble capa.

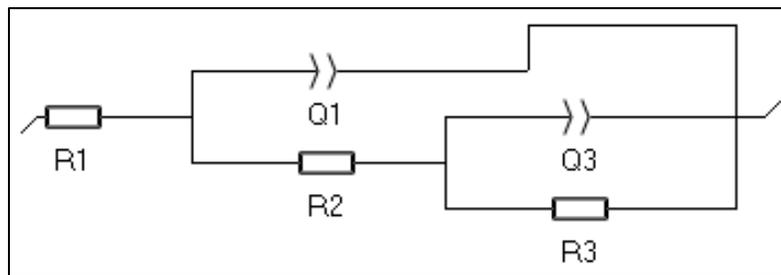


Figura 5. 6 Circuito eléctrico equivalente del sistema.

Gracias al elemento de fase constante (CPE) de la impedancia (Q), se ajustó un valor aproximado de resistencia de electrolito (R_e), resistencia de óxido ($R_{\text{óxido}}$), resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), capacitancia del óxido ($C_{\text{óxido}}$) y capacitancia de la doble capa (C_{dl}) para las diferentes condiciones evaluadas, los resultados se presentan en la *tabla 5.4*:

Tabla 5.4 Ajuste de resistencias obtenidas a través de impedancia electroquímica empleando el circuito de la figura 5.6.

Condiciones	Re (Ωcm^2)	Róxido (Ωcm^2)	Qóxido (Fs)	α_1	Cóxido (F/cm^2)	Rtc (Ωcm^2)	Qdl (Fs)	α_3	Cdl (F/cm^2)	Cdl aprox. (F/cm^2)
PB s/trat.	20.04	2.09	1.60E-02	0.71	3.96E-03	405.20	1.63E-03	0.20	2.97E-04	2.66E-05
PB 1%	15.74	4.25	2.42E-02	0.84	1.55E-02	186.40	3.19E-02	0.80	4.92E-02	1.19E-04
PB 2%	18.49	1.89	9.34E-03	0.72	1.95E-03	228.50	4.06E-02	0.76	8.21E-02	2.05E-05
PB 5%	14.85	2.74	1.18E-02	0.72	3.15E-03	261.50	3.39E-02	0.73	7.53E-02	3.15E-05
CH s/trat.	22.26	1.24	5.90E-03	0.73	9.91E-04	672.20	1.12E-02	0.91	1.38E-02	5.29E-05
CH 1%	15.68	0.71	7.23E-03	0.93	4.90E-03	604.40	8.68E-03	0.78	1.37E-02	3.97E-05
CH 2%	17.58	1.22	6.77E-04	0.89	2.76E-04	579.90	1.41E-02	0.88	1.89E-02	3.58E-05
CH 5%	18.01	3.33	8.66E-03	0.84	4.30E-03	639.50	4.10E-03	0.94	4.38E-03	7.76E-05

Las resistencias del óxido obtenidas tras los tratamientos de conversión química (tabla 5.4) presentan valores muy bajos, esto podría ser debido a que se puede tratar de una película muy delgada o porosa, para ambos pavonados (un análisis del valor de la resistencia de poros podría llevar a determinar el área de poros reactiva). Sin embargo, se aprecia que el óxido formado por el *Perma Blue* presenta una mayor resistencia que el generado por el tratamiento chileno. En cualquiera de los dos casos el valor de la resistencia de óxido es sumamente bajo. Es posible concluir que al aumentar la concentración de ácido tánico el valor de resistencia del óxido no presenta cambios debido a que este es un modificador de superficie, en este caso el hierro, pero no de los óxidos obtenidos tras los distintos pavonados.

En las *figuras. 5.4, 5.5* y la *tabla 5.4* se observa que la resistencia del electrolito está en promedio de $17 \Omega\text{cm}^2$, además se ajustaron los valores de resistencia en el pavonado por *Perma Blue* tiene un valor aproximado de $200 \Omega\text{cm}^2$ y en el pavonado chileno de $600 \Omega\text{cm}^2$, este aumento en la resistencia podría ser debido a que el tratamiento chileno presenta una conversión de superficie mayor, al formar una película más densa de óxido de hierro por lo que la resistencia de transferencia de carga del hierro aumenta en comparación con el tratamiento aplicado con *Perma Blue*, estas diferencias también se presentan porque ambos tratamientos difieren en la temperatura, por lo que la capa formada con el tratamiento en caliente tendrá un mayor espesor que la generada con el tratamiento en frío aplicado con *Perma Blue* ya que la temperatura favorece la cinética de oxidación.

A partir de la ecuación 13 con los resultados de la simulación (*tabla 5.4*), se obtuvieron los resultados de la capacitancia del óxido (C_{óxido}) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}); estas tienen valores en orden de 10⁻³ F/cm² en su mayoría y corresponden a una corrosión localizada, debido a que, si bien el óxido protege algunas zonas del material, este no lo cubre en su totalidad permitiendo el libre acceso del electrolito, sin que el sellado pueda reforzar el efecto barrera.

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} R^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Independientemente de la simulación, se hizo una aproximación en alta frecuencia con la ecuación 14, los resultados que se consiguen (columna C_{dl} aprox.) coinciden con valores de doble capa. Esto permite concluir que los óxidos están fracturados o son porosos, en consecuencia, aunque ofrecen una mínima protección (ver los valores de la columna R_{óxido}) existe una interacción entre el metal base y el electrolito estableciendo la doble capa con un sellado poco eficiente.

$$C = \frac{1}{2\pi f Z''} \quad (\text{Ec. 14})$$

También cabe destacar que para ambos casos de las placas sin tratamiento de inmersión en ácido tánico el valor aumenta en casi 100 Ωcm² respecto a las placas con tratamiento de tánico, esto debido a que la estructura del Fe₃O₄ (magnetita) tiene dos posiciones cristalinas (tetraédricas y octaédricas) y estas forman la base para dos sub redes cúbicas intercaladas con contribuciones de momentos magnéticos desiguales y antiparalelos (Mazo, 2011), ya que los momentos magnéticos de los espines de Fe³⁺ se anulan entre sí y no contribuyen al magnetismo del material, en cambio los espines Fe²⁺ tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y por lo que su momento total es responsable de la propiedad magnética del material, dando como resultado un comportamiento ferromagnético (Castaño & Arroyave, 1998; Noval, Ochoa Puentes, & Carriazo, 2017), por lo que al conectar una corriente eléctrica a un campo magnético, este cambiará de manera perpendicular a la dirección de la corriente aplicada, por lo que en las placas de acero aumentará la resistencia eléctrica.

Este fenómeno no se presenta en las placas con tratamiento de inmersión en ácido tánico debido a que después de la secuencia electroquímica se observó que en la superficie se obtuvo un producto de corrosión de color amarillo ocre (goethita, oxi-hidróxido de hierro (III)) este producto es no magnético, por lo que no presenta el mismo comportamiento de la magnetita (Fe_3O_4).

Como se aprecia en la figura 5.7 los tratamientos alcalinos presentan una mayor resistencia la transferencia de carga en comparación de las placas donde se protegió con Perma Blue, porque los pavonados chilenos presentan el doble del valor de la resistencia de carga.

Los valores de resistencia a la transferencia de carga con los pavonados chilenos son mayores debido a que el óxido formado presenta mayor porosidad, gracias a esto el ácido tánico reacciona con el hierro del material creando el tanato férrico que protege a la pieza, mientras que en los pavonados *Perma Blue*, el óxido es más compacto por lo que al no presentar tantos defectos el ácido tánico no interactúa con la superficie del material, debido a esto la resistencia a la transferencia de carga es menor en estos. Lo antes mencionado permite saber que los tratamientos chilenos ofrecen mayor protección y presentan un mayor sellado con el ácido tánico en comparación que los pavonados con *Perma Blue*.

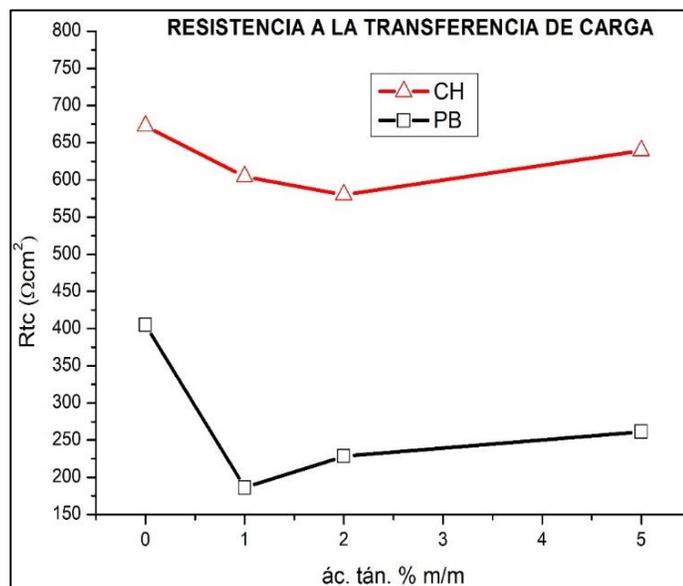


Figura 5. 7 Resistencia a la transferencia de carga para ambos pavonados, evaluados en NaCl 3% en peso.

5.3.2 Curvas de Tafel

Posteriormente de la inmersión en ácido tánico y una vez determinado el tiempo en el que se llega a un estado estacionario, se hizo la evaluación electroquímica correspondiente en NaCl de la cual se obtuvieron las siguientes curvas de polarización:

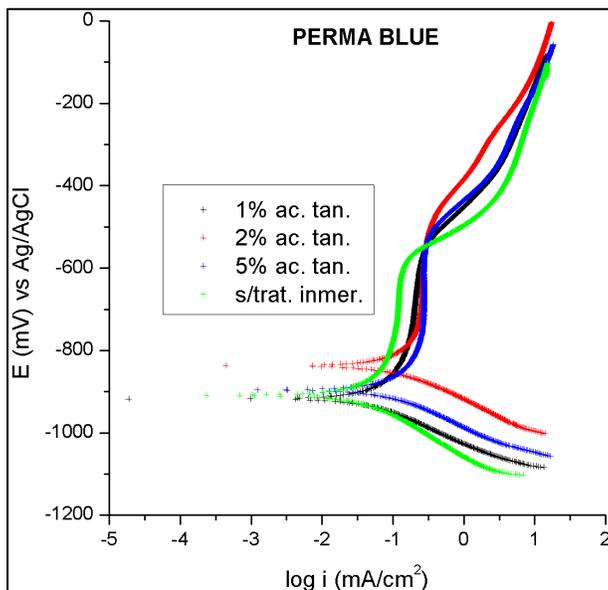


Figura 5.8 Curvas de Tafel después de la inmersión en ácido tánico de pavonado Perma Blue, evaluadas en NaCl 3% en peso.

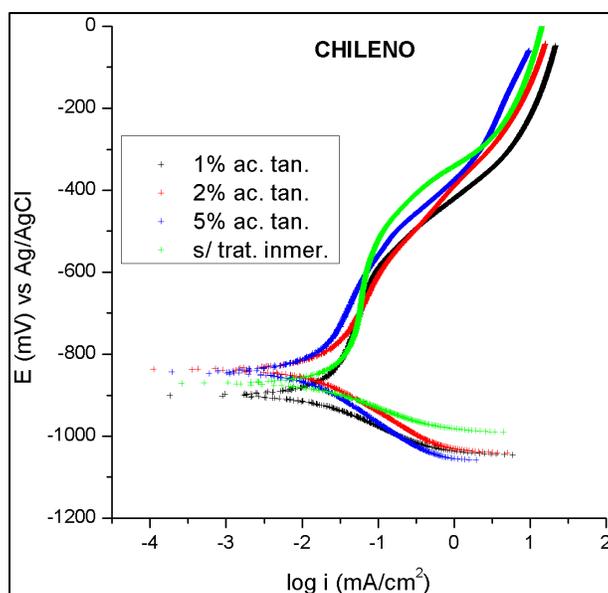


Figura 5. 9 Curvas de Tafel después de la inmersión en ácido tánico de pavonado chileno, evaluadas en NaCl 3% en peso.

De las *figuras 5.8* y *5.9* se obtuvieron los resultados que están presentados en la *tabla 5.5*:

Tabla 5.5 Extrapolación de Tafel.

Condiciones	E _{corr} mV vs Ag/AgCl	bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	log (i _{corr})	I _{corr} (mA/cm ²)	V _{corr} (mm/año)	V _{corr} (mpy)
PB s/trat.	-909.14	198.30	190.32	-1.40	0.04	0.46	18.25
PB 1%	-918.37	150.19	175.37	-0.80	0.16	1.85	72.64
PB 2%	-837.36	152.11	181.29	-1.10	0.08	0.92	36.41
PB 5%	-895.91	177.32	394.64	-1.90	0.01	0.15	5.77
CH s/trat.	-871.44	177.50	362.83	-1.40	0.04	0.46	18.25
CH 1%	-901.26	179.30	284.39	-1.58	0.03	0.31	12.06
CH 2%	-837.11	196.13	211.19	-1.98	0.01	0.12	4.80
CH 5%	-843.62	130.80	323.00	-2.00	0.01	0.12	4.58

A partir de las curvas de polarización de las placas pavonadas con *Perma Blue* (*figura 5.8*), se obtienen que los potenciales de corrosión (E_{corr}) se encuentran cercanos, a un valor entre -837.36 y -918.37 mV vs Ag/AgCl respectivamente, como se aprecia en la *tabla 5.5*, además las placas que no recibieron tratamiento y las tratadas al 1% y 2% presentan valores de pendientes semejantes, ver *tabla 5.5*, por lo que tienen densidades de corriente similares (entre 0.04 y 0.16 mA/cm²), al igual que las velocidades de corrosión (0.46 a 1.85 mm/año) y se observa que la que presenta una mayor densidad de corriente es la placa con tratamiento de inmersión en ácido tánico al 1% cuyo valor es 0.16 mA/cm², por lo que se obtiene una velocidad de corrosión mayor, este valor contrasta con la placa tratada en ácido tánico al 5% ya que ambas placas difieren en un orden de magnitud, significando que hay una reducción en la velocidad de corrosión. Con los valores de potencial de corrosión y velocidad de corrosión se puede corroborar que, en este caso, cuanto más positivo sea el valor de potencial de corrosión, menor será el valor de velocidad de corrosión ya que éste es un material más “noble” o más catódico, por lo que la placa con el tratamiento de ácido tánico al 5% resulta ser más resistente que todas las anteriores.

Para las placas de pavonado chileno (*figura 5.9* y *tabla 5.5*) se obtuvieron valores de potencial de corrosión (E_{corr}) entre los -837.11 y -901.36 mV vs Ag/AgCl

aproximadamente, así mismo los valores de pendientes catódicas y anódicas similares, los valores de densidad de corriente también fueron similares (entre 0.01 y 0.04 mA/cm²), por lo que los valores de velocidad de corrosión fueron similares y aunque es mínima la diferencia de velocidades de corrosión tiene un decremento de la misma en función del aumento de la concentración de ácido tánico, de igual manera como en el caso de los pavonados con *Perma Blue* podemos ver por el valor de velocidad de corrosión y potencial de corrosión la placa con ácido tánico al 5% es menos reactiva que el resto de las placas.

Al comparar esta evaluación en ambos tipos de pavonados a diferentes concentraciones de ácido tánico se presentan valores similares de potencial de corrosión (E_{corr}) pero aun así se puede ver que para los dos casos el potencial de corrosión de las placas con un tratamiento de ácido tánico al 5% son más positivos por lo que resultan ser un poco más inertes que el resto de las placas, también se observa que en general las placas con pavonado chileno presentan un valor más positivo esto indica que reaccionan menos con el sistema por lo que presentan valores de velocidad de corrosión menores, el pavonado chileno presenta una cuarta parte del valor obtenido con el pavonado *Perma Blue*, por lo que podríamos decir que el pavonado chileno podría ser un mejor tratamiento de conversión química al menos frente al cloruro de sodio (NaCl al 3%), debido a que la capa de óxido de hierro tendría un mayor espesor, aunque desgraciadamente no se pudo medir. Debido a que un valor mayor de pendiente anódica indicaría una pasivación en el sistema permitiendo una disminución de la velocidad de corrosión.

Para ambos pavonados se observa el comportamiento esperado a mayor concentración de ácido tánico menor será el valor de la velocidad de corrosión.

De igual manera, se observa una zona de pasivación en los pavonados con *Perma Blue* a partir de los -500 mV, mientras que para los pavonados chilenos no se ve tan marcada esta zona, pero aun así se observa a partir de los -400mV, esto debido a los tratamientos de pavonado realizados.

5.3.3 Resistencia a la Polarización (R_p)

También se realizaron pruebas de bajo campo de resistencia a la polarización:

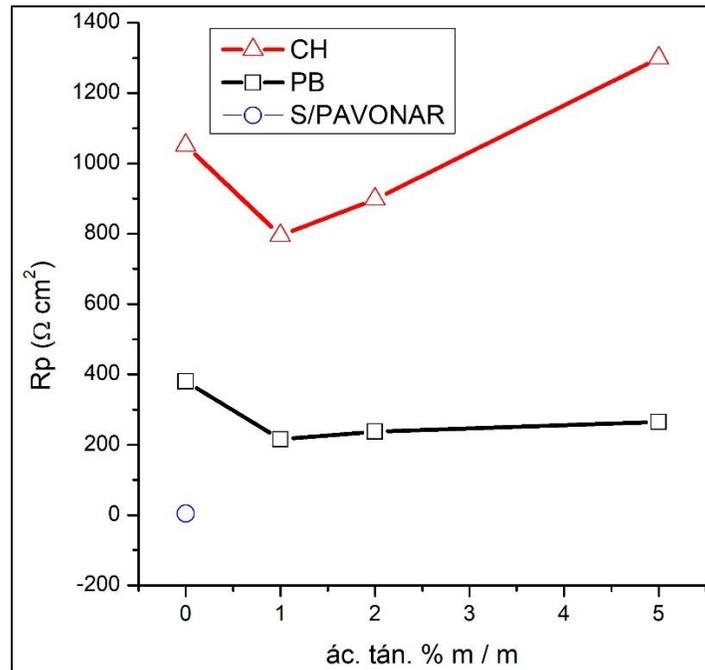


Figura 5.10 R_p después de la inmersión en ácido tánico en ambos pavonados en función de la concentración de ácido tánico evaluados en NaCl 3% en peso. El valor graficado para una superficie sin pavonar se tomó de la referencia (Sánchez, 2010)

En la figura 5.10 se observa el comportamiento que presenta el acero pavonado con respecto al aumento en la concentración de ácido tánico a través de los cambios en resistencia a la polarización. En la placa sin tratamiento de ácido tánico se tiene la menor resistencia a la polarización. Para ambos tratamientos se observa un máximo en 5% de ácido tánico, si bien es cierto que este efecto es poco notable en el *Perma Blue*. La velocidad de corrosión presenta la misma tendencia que la obtenida en curvas de polarización.

De la prueba de Resistencia a la polarización se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 5.6 Datos obtenidos de las pruebas de Rp con las pendientes de Tafel obtenidas en la prueba anterior.

Condiciones	RP ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	B (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	V _{corr} (mm/año)	V _{corr} (mpy)
PB s/trat.	379.66	42.17	0.11	1.50	59.19
PB 1%	268.14	35.13	0.13	1.57	61.97
PB 2%	237.36	35.91	0.15	1.65	64.94
PB 5%	264.89	53.13	0.20	1.85	72.73
CH s/trat.	1051.5	51.75	0.05	1.30	51.33
CH 1%	794.77	47.75	0.06	1.34	52.63
CH 2%	644.02	44.16	0.07	1.36	53.67
CH 5%	1299.1	40.43	0.03	1.25	49.24

En la *tabla 5.6* se calculó el valor de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) a partir de los resultados obtenidos de la técnica de resistencia a la polarización por lo que se utilizó el valor de Rp obtenido y el valor de “B” obtenido experimentalmente a partir de la extrapolación de Tafel (*Tabla 5.5*), por lo que se puede obtener un valor aproximado de la velocidad de corrosión (ya que esta técnica no debería ser empleada en sistemas con películas protectoras), pero como menciona Rodríguez (2001) en *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión* se tiene un valor equiparable -con respecto al orden de magnitud- de la velocidad de corrosión respecto a los obtenidos en las curvas de polarización (p. 36).

5.4 Comparación de efecto de sellado de ácido tánico contra benzotriazol

Al precisar que la concentración de 5% en peso de ácido tánico ofrece una disminución de velocidad de corrosión debido a su efecto de sellado es importante que este convertidor sea comparado con el benzotriazol que es un inhibidor de la corrosión, para lo anterior se compararán con la misma secuencia electroquímica.

5.4.1 Impedancia Electroquímica

Los diagramas de Nyquist se pueden visualizar a continuación:

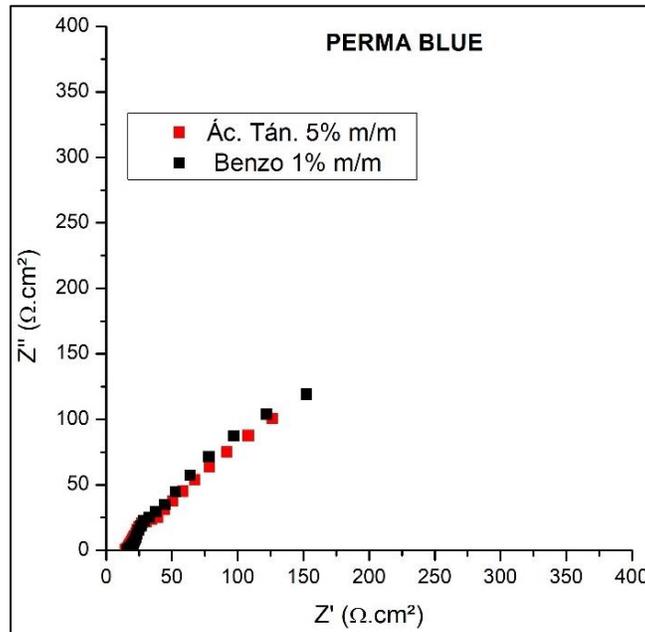


Figura 5.11 Impedancia electroquímica de pavonado Perma Blue inmersa en ácido tánico 5% en peso y benzotriazol 1% en peso evaluado en NaCl 3% en peso.

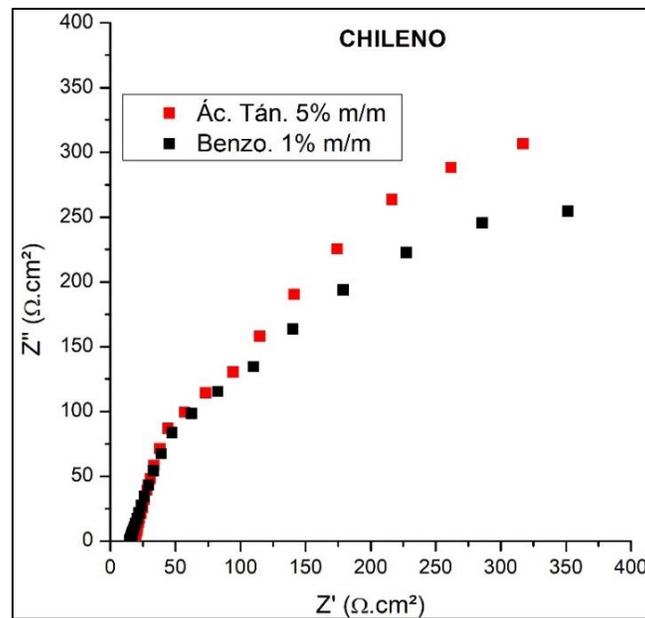


Figura 5.12 Impedancia electroquímica de pavonado chileno en ácido tánico 5% en peso y benzotriazol 1% en peso evaluado en NaCl 3% en peso.

El uso del benzotriazol no cambia el comportamiento resistivo de los pavonados con *Perma Blue* (figura 5.11) pero incrementa ligeramente la conducta capacitiva del tratamiento chileno (figura 5.12).

Al comparar ambos pavonados (figura 5.11 y 5.12) de tratamiento de inmersión de ácido tánico con los protegidos con benzotriazol gracias al ajuste (tabla 5.7) se observa que la resistencia a la transferencia de carga aumenta para el caso del pavonado en *Perma Blue* de $260 \Omega\text{cm}^2$ a $290 \Omega\text{cm}^2$ aproximadamente. Significando que el benzotriazol presenta una pequeña mejoría en el proceso de sellado de poros contra el uso del ácido tánico en el pavonado PB. También para el tratamiento CH se tiene que la resistencia a la transferencia de carga es mayor para el benzotriazol, $680 \Omega\text{cm}^2$ para este y $640 \Omega\text{cm}^2$ aproximadamente para el ácido tánico, debido a que de igual manera el benzotriazol actúa como mejor sellador de poros que el ácido tánico. Si bien para ambos casos no es un cambio muy significativo, se observa que se ofrece una mayor protección.

Si se comparan los valores de resistencia de ambos pavonados usando benzotriazol se tiene un valor más alto para el pavonado chileno, ya que los pavonados alcalinos al tener una mayor porosidad en su capa de óxido de hierro permiten que el inhibidor proteja una mayor área superficial de hierro. En la tabla 5.7 se retoman datos de la tabla 5.4 para comparación.

Tabla 5.7 Comparativa de datos de impedancia por diagramas de Nyquist.

Condiciones	Re (Ωcm^2)	Róxido (Ωcm^2)	Qóxido (Fs)	α_1	Cóxido (F/cm ²)	Rtc (Ωcm^2)	Qdl (Fs)	α_3	Cdl (F/cm ²)	Cdl aprox. (F/cm ²)
PB 5% Ác. tánico	14.85	2.74	1.18E-02	0.72	3.15E-03	261.50	3.39E-02	0.73	7.53E-02	3.15E-05
PB 5% benzotriazol	16.32	4.95	1.34E-02	0.71	2.06E-04	294.30	3.09E-02	0.82	5.05E-02	4.33E-03
CH 5% Ác. tánico	18.01	3.33	8.66E-03	0.84	4.30E-03	639.50	4.10E-03	0.94	4.38E-03	7.76E-05
CH 5% benzotriazol	13.84	1.213	1.27E-02	0.8306	1.09E-04	676.00	1.27E-02	0.83	1.97E-02	5.42E-03

5.4.2 Curvas de Tafel

De la evaluación con NaCl al 3% se obtuvieron las siguientes curvas de polarización:

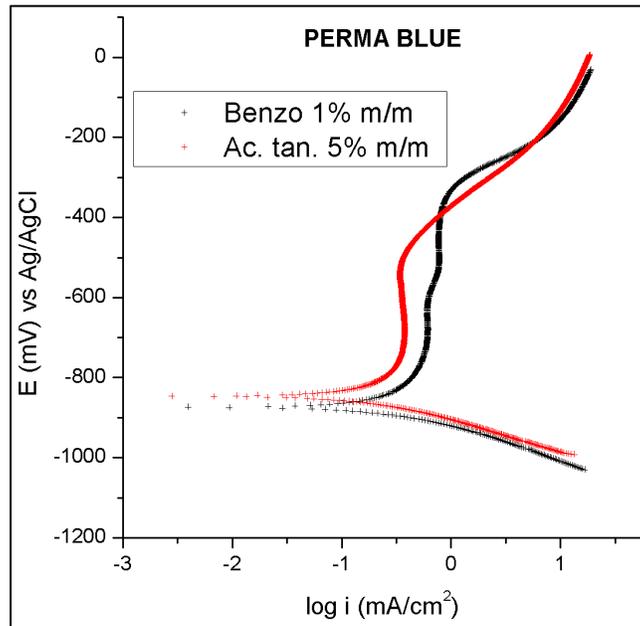


Figura 5.13 Curvas de Tafel después de la inmersión en ácido tánico al 5% y benzotriazol al 1% en peso para placas pavonadas con Perma Blue, evaluadas en NaCl 3% en peso.

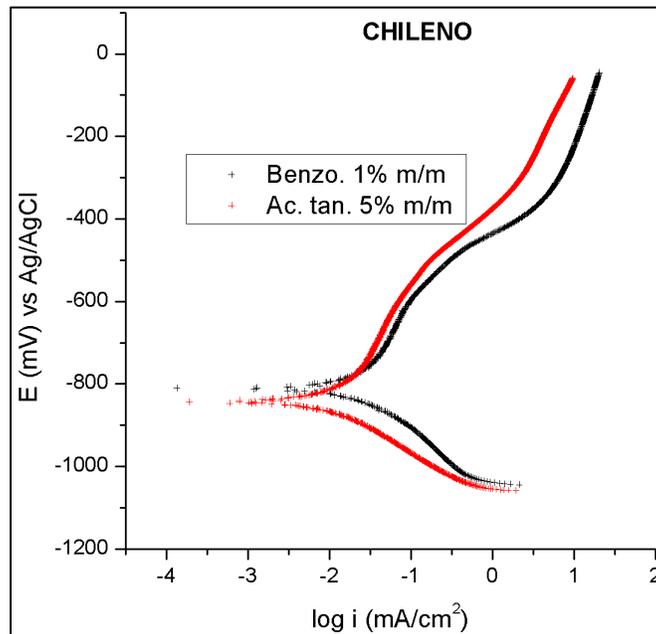


Figura 5.14 Curvas de Tafel después de la inmersión en ácido tánico al 5% y benzotriazol al 1% en peso para placas con pavonado chileno, evaluadas en NaCl 3% en peso.

Con la *figura 5.13* se observa que la curva de benzotriazol presenta un valor de densidad de corriente ligeramente más grande pero muy constante para el *Perma Blue* en un amplio intervalo de potencial. Esto indica que se tiene un valor ligeramente mayor de velocidad de corrosión (*tabla 5.8*), debido a que el sellado con ácido tánico es más eficiente.

Al analizar el potencial de corrosión (E_{corr}) se tiene que al usar el ácido tánico el material es “más noble” por lo que es menos reactivo que en el uso de benzotriazol. Para ambos casos la pasivación es prácticamente desde el inicio de la curva lo cual indicaría que se tiene una protección al sistema desde el inicio, aunque se aprecia que existe un rango más grande de pasivación cuando se usa el benzotriazol que va de los -800 a los -300 mV esto permitiría una mayor zona en el que el material está inerte.

En la *figura 5.14* se aprecia que la placa inmersa en benzotriazol es menos reactiva que la que tuvo un tratamiento con ácido tánico y los pavonados chilenos muestran que a diferencia de los pavonados *Perma Blue* estos no presentan una zona de pasivación casi desde el inicio, pero se tienen un valor de densidad de corriente (i_{corr}) más positivo tanto si se comparan los distintos pavonados con el mismo convertidor -benzotriazol o ácido tánico- lo cual confirma que el pavonado chileno presenta mejores resultados que los tratamientos con *Perma Blue* y nos permite ver el efecto de sellado de los dos compuestos utilizados. El ácido tánico es el que presenta un mejor sellado de poros respecto al efecto del benzotriazol.

Tabla 5.8 Resultados de las curvas de polarización ácido tánico 5% y benzotriazol 1% en peso.

Condiciones	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	log (i_{corr})	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	V_{corr} (mpy)
PB 5% Ác. tánico	-895.91	-177.32	394.64	-1.90	0.01	0.15	57.70
PB 1% benzotriazol	-874.05	-88.07	327.65	-1.40	0.04	0.46	182.47
CH 5% Ác. tánico	-843.62	-130.80	323.00	-2.00	0.01	0.12	45.83
CH 1% benzotriazol	-811.15	-155.02	309.22	-1.70	0.02	0.23	91.45

5.4.3 Resistencia a la Polarización (R_p)

De igual manera que en el análisis en donde solo se utilizó el ácido tánico se tiene un valor comparable de velocidades de corrosión al valor obtenido en las curvas de polarización. Así mismo se tiene que al usar el benzotriazol y el ácido tánico, el primero tiene un efecto de sellado mejor para pavonados con benzotriazol. Y se vuelve a confirmar que el pavonado chileno presenta un valor de velocidad de corrosión menor (tabla 5.9) resultando ser un tratamiento que protege mejor al acero que el pavonado *Perma Blue*. Es necesario recordar que la prueba de R_p se realizó de manera independiente a las pruebas de Tafel solamente con efectos comparativos del fenómeno global, pues aporta poca información a la cinética del sistema.

Tabla 5.9 Comparativa de la resistencia a la polarización.

Condiciones	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	B (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	V_{corr} (mpy)
PB 5% Ác. tánico	264.89	53.13	0.20	1.85	72.73
PB 1% benzotriazol	300.22	30.14	0.10	1.47	57.75
CH 5% Ác. tánico	1299.1	40.43	0.03	1.25	49.24
CH 1% benzotriazol	943.48	44.84	0.05	1.30	51.13

5.5 Análisis de superficies a través de microscopio electrónico de barrido (MEB).

Para comparar los resultados electroquímicos se obtuvieron imágenes a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie del acero con los diferentes tratamientos de conversión evaluados, antes y después de la inmersión en solución de NaCl al 3% en peso.

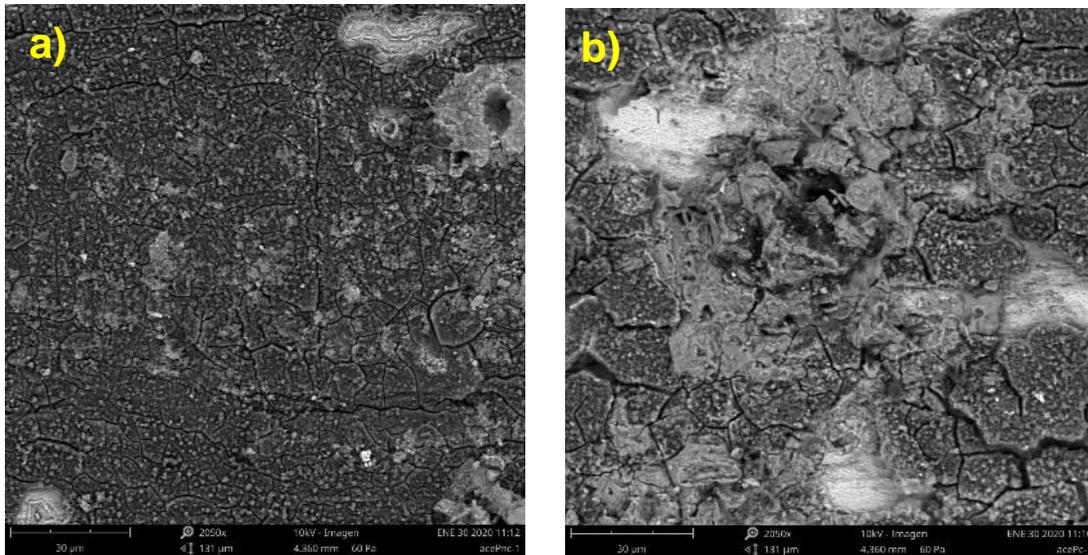


Figura 5. 15 Pavonado chileno con un tratamiento de inmersión con ácido tánico al 5% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.

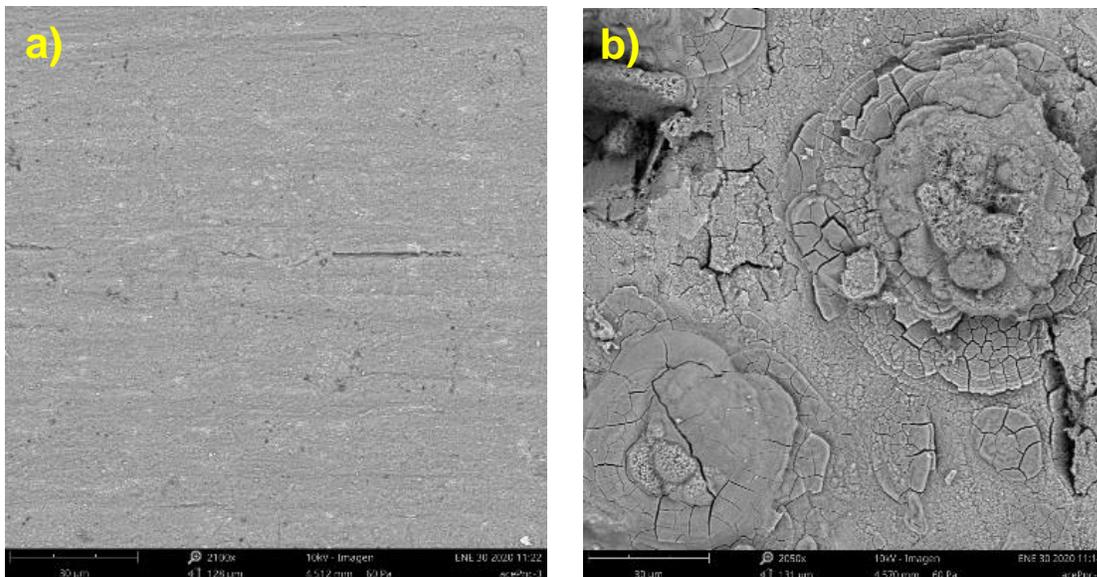


Figura 5. 16 Pavonado chileno con un tratamiento de inmersión con benzotriazol al 1% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.

Al comparar los tratamientos, en las figuras 5.15-5.16 (a) se puede apreciar el efecto que presenta sellar con ácido tánico y benzotriazol en el pavonado chileno, ya que en la figura 5.15 (a) se obtiene una superficie heterogénea no conductora de óxidos (superficie oscura), y en la figura 5.16 (a) se tiene un área conductora con una morfología homogénea (superficie clara),

Se considera que el craquelado (grietas) es debido a que la película de óxidos que se forma no es completamente adherente y la evaporación poco eficiente de disolvente debido a la metodología de trabajo, que puede llevar a la formación de esfuerzos que resultan en rompimiento de la capa protectora, la cual podría llegar a desprenderse en función del tiempo. Es evidente que la metodología deberá revisarse para trabajos posteriores.

Por otra parte, en las figuras 5.15-5.16 (b), imágenes tomadas después de la evaluación en NaCl, si bien la superficie es diferente se observa que se tienen la misma morfología en la zona donde se podría asumir que se trata de una picadura.

En la figura 5.15 (b) la morfología permite pensar que se trata de una corrosión heterogénea en el borde de grano, debido a que en esa zona no hay presencia de hierro solo carburo de hierro, por lo que los taninos no pueden reaccionar con este para formar el tanato férrico que inhibirá la pieza. Al observar la figura 5.16 (b) se aprecia la misma forma de agujeros, pero también se tiene el inicio de defectos más pequeños, esto es debido a que el benzotriazol interacciona sobre toda la superficie y no solo con el hierro como el ácido tánico. Al observar la figura 5.16 a) y comparar con la figura 5.16 b) se tiene que los productos de corrosión originaron una delaminación de la capa de óxido formada por el tratamiento chileno.

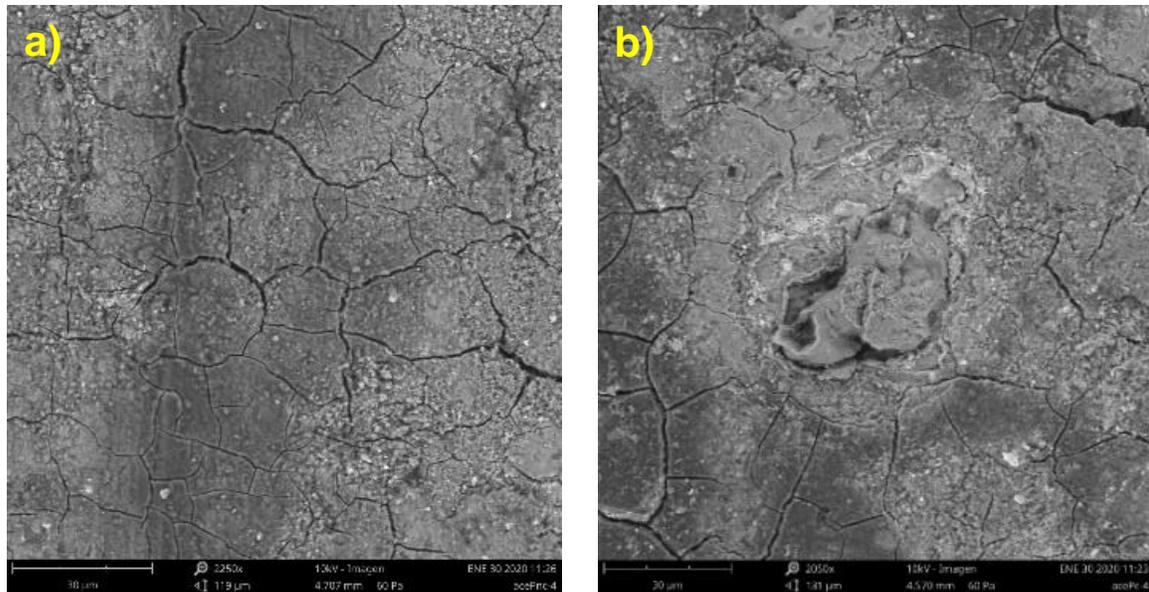


Figura 5. 17 Pavonado Perma Blue con un tratamiento de inmersión con ácido tánico al 5% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.

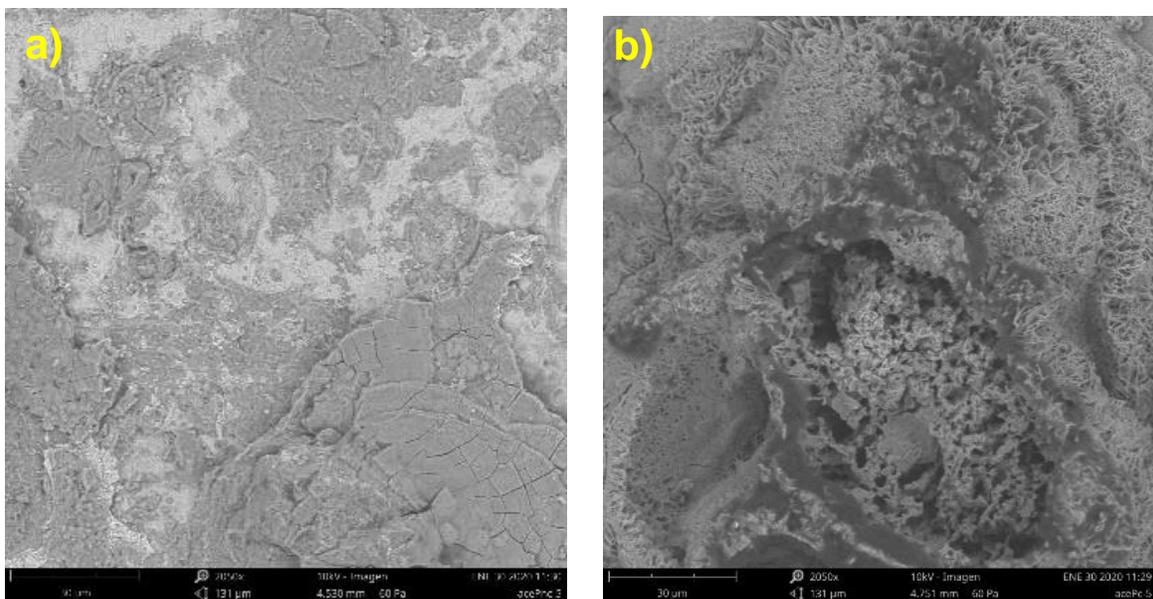


Figura 5. 18 Pavonado Perma Blue con un tratamiento de inmersión con benzotriazol al 1% en peso. a) antes de la evaluación, b) después de la evaluación en NaCl 3% en peso.

En las figuras 5.17 y 5.18 (a), se muestran las superficies de los pavonados *Perma Blue* sellados con ácido tánico y benzotriazol, respectivamente; a juzgar por sus tonalidades, estas presentan una película delgada pero discontinua de óxidos, además en la figura 5.18 (a) la placa presenta un relieve que indica que existen áreas más compactas debido a que el tratamiento de sellado no ha sido homogéneo.

En las figuras 5.17 y 5.18 (b) se presenta la superficie de los tratamientos después de la evaluación en NaCl, en estas es más evidente un cambio en la morfología (figura 5.17 (b)) porque se aprecia una corrosión localizada (picadura), mientras que en la placa donde se utilizó el benzotriazol (figura 5.18 (b)) se observa una corrosión de forma más homogénea.

El efecto que presenta el ácido tánico en ambos pavonados se da únicamente con el hierro, por lo que en los tratamientos chilenos se tiene una formación de óxido poroso que se alcanza a sellar parcialmente con el ácido tánico que penetra en los poros de esa superficie, permitiendo la formación de los tanatos, y promoviendo un sellado parcial. Por otro lado, los tratamientos de *Perma Blue* presentan una película más compacta y menos porosa, dando como resultado una mejoría menor al utilizar el ácido tánico porque está película ya presenta características protectoras.

El benzotriazol interactúa en la interfase de los pavonados modificando el mecanismo de inhibición. Debido a que el tratamiento chileno presenta más poros hay una mayor área superficial susceptible en la que el benzotriazol tendrá que proteger al hierro. Con los tratamientos con *Perma Blue*, al ser una capa menos porosa, el benzotriazol protege de manera uniforme por lo que se tiene una corrosión más homogénea.

6. CONCLUSIONES

1. A partir de los resultados de resistencia del óxido y la capacitancia asociada se observa que el ácido tánico no es un buen agente sellador, dados los valores bajos de esta primera propiedad y los valores cercanos a doble capa de la segunda (10^{-5} F/cm²).
2. El pavonado chileno resulta ser un mejor tratamiento de conversión química debido a que presenta una menor velocidad de corrosión en comparación con el pavonado *Perma Blue*, con base en los valores de resistencia a la transferencia de carga de la prueba de impedancia.
3. La integridad de los tratamientos de conversión quedó demostrada en las imágenes de MEB donde el tratamiento de *Perma Blue* se observa agrietado.
4. Al comparar el efecto del benzotriazol con el ácido tánico en ambos pavonados el primero ofrece un mejor sellado de poros protegiendo más al material.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aceros Industriales (s/f). Ficha técnica Acero para maquinaria. Colombia.
- Arano, D. (2013). Proyecto "Restauración de vestigios de artillería": aspectos sobre la investigación y conservación de cañones con aleación de hierro de la ciudad de San Francisco de Campeche. *Intervención (México DF)*, 4(8), 47-53.
- Baena, A. J. (1991). Introducción a la restauración de metales (hierro): aplicación en un instrumento de trabajo de época romana. *Antiquitas*(2), 47-49.
- Barrero, C., Ocampo, L., & Arroyave, C. (2001). Possible improvements in the action of some rust converters. *Corrosion Science*, 43(6), 1003-1018.
- Barrita, V. (2007). Evaluación de diversas formulaciones de convertidores de óxido aplicados en probetas de acero 1010 expuestas en ambiente ácido. Tesis de maestría. Universidad Nacional de México.
- Calleja, J. (2014). Recubrimiento de acero mediante derivados del ácido tánico Trabajo fin de máster. Universidad de Oviedo.
- Carbonell, L. (2015). Proceso de pavonado contra la corrosión para aceros: optimización de los parámetros para mejorar dicho proceso.
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de metalurgia*, 34(3), 274-280.
- Centro Nacional de Conservación y Restauración. (2014). *Notas del ICC 9/5*. (2da ed.). Chile: Dibam.
- Cottis, R., & Turgoose, S. (1999). *Electrochemical impedance and noise (Vol. 7)*: National Assn of Corrosion Engineers.
- Davis, J. R. (2000). *Corrosion: Understanding the basics*: Asm International.
- Del Castillo, R. (2016). El camón de hierro de Guaymas, Sonora: Reseña de su Restauración. *Conservación y Restauración*. N 9. México.

- Genescá, J. (2002). Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México.
- Gettens, R. J. (1963). The corrosion products of metal antiquities. Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution, 1963, 1963, 547-568.
- López, E. V. (2010). Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia.
- López, S. (2007). Influencia de la temperatura en el pavonado químico. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Martínez, J. (2009). Tratamiento de conversión química con ácido tánico en condiciones de polarización. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Martín, R. (2014). Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero. Proyecto fin de carrera. Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid.
- Mazo, J. (2011). Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita. Revista EIA(16), 207-223.
- Meas, Y. (2003). Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión. línea]. disponible en <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Teoriacorrosion>. PDF.
- Mecillas, C. (2019). Evaluación electroquímica de hierro gris pavonado sellado con ceras microcristalinas. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mendoza, J. F., Durán, R. R., & Genescá, J. LI. (2000). Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Facultad de Química, UNAM.

- Noval, V. E., Ochoa Puentes, C., & Carriazo, J. G. (2017). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 42-59.
- Ocampo, L. M., Margarit, I., Mattos, O. R., Córdoba-de-Torresi, S., & Fragata, F. d. L. (2004). Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids. *Corrosion Science*, 46(6), 1515-1525.
- Onofre, E. (2008). Evaluación de tratamientos de conversión química alternativos (Ecológico) en acero AISI 1010. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Onofre, E., Olvera, A., Barba, A., Rodríguez, F., Carboneras, M., Álvarez, M., . . . Escudero, M. (2010). Optimización del tratamiento de fosfatado como método de protección frente a la corrosión. *Revista de metalurgia*, 46(4), 360-369.
- Revie, R. W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*: John Wiley & Sons.
- Reyes, J. V. V., & Godoy, J. M. (2007). Pasivación de chapas de acero ASTM A-36. 8vo. Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica. Universidad de Tarapacá.
- Riskin, J. (2008). *Electrocorrosion and Protection of metals: general Approach with particular consideration to electrochemical plants*. EUA: Elsevier.
- Rodríguez, F. (2001). Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión. Resistencia a la polarización. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión, Ed. J. Genescá LLongueras, Laboratorio de corrosión de la facultad de Química de la UNAM, México, capítulo, 2.
- Roobol, N. (1994). *Industrial painting principles and practices*. EUA: Hanser Gardner Pubns
- Rose, R. (1994). El pavonado, una alternativa para la protección del acero. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional de México.

- Sánchez, O. (2010). Estudio de pasivación química y electroquímica en acero al carbón 1018. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Unidad Estructural de Investigaciones de Corrosión y Protección del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM, del C.S.I.C.). (1990). Retrospectiva de los estudios de corrosión en España en el periodo 1960-1990” pp. 75.