



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ingeniería

**Efecto de la deformación sobre los
procesos de conversión de un acero.**

TESIS

Que para obtener el título de:

Ingeniera Mecánica

PRESENTA

Teresita del niño Jesús Sánchez Cruz

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Carlos Alberto González Rodríguez



Ciudad Universitaria, Cd.Mx. 2017



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.

Agradecimientos

Agradezco todo el apoyo brindado, por todas las personas que me acompañaron a lo largo de mi carrera; pero quiero hacer especial agradecimiento a mi familia; a mi mamá Patricia, a mi Papá quienes me apoyan incondicionalmente; a mis hermanos Víctor y José, por sus consejos brindados.

También a mis tíos Sabino y Carmen Pérez, por su ayuda durante esta etapa, por apoyarme con ellos cuando más los necesitaba.

Pero sin duda quiero agradecerle sinceramente a mi asesor el Dr. Carlos Alberto González Rodríguez, por creer en mi, en la motivación de enseñarme cosas nuevas tanto personales como académicas, la facilidad que me brindo para realizar mis pruebas, e igualmente por todo su apoyo incondicional brindado. También a la UPVM por el acceso a sus instalaciones, para el desarrollo de esta tesis.

Mis amigos también son parte esencial en todo esto, pero especialmente a mi mejor amiga Lucero, quien me ha ayudado en el transcurso de mi carrera, en todos los aspectos.

Gracias a todos ellos y los que me falte por mencionar, por ayudarme a culminar una parte importante de mi vida.

Índice general

Agradecimientos	I
Objetivos	1
Introducción	2
1. Pasivación en estructuras base hierro	3
1.1. Introducción	3
1.2. Aleaciones base hierro	3
1.2.1. Aceros	3
1.2.2. Aceros especiales	4
1.2.3. Fundiciones	5
1.3. Oxidación	5
1.4. Pasivación	6
1.5. Cinética de los óxidos	6
1.5.1. Tipos de óxidos	7
1.6. Cinética de la pasivación	9
1.6.1. Proceso de conversión	10
2. Técnicas electroquímicas para el estudio de los procesos de conversión	11
2.1. Introducción	11
2.1.1. Técnicas electroquímicas	11
3. Deformación en los aceros	15
3.1. Introducción	15
3.2. Deformación	15
3.3. Esfuerzos	15
3.3.1. Gráfica Esfuerzos vs Deformación	16
3.4. Dislocaciones	18

3.5. Relación de la pasivación respecto a la deformación	18
4. Desarrollo experimental	20
4.1. Introducción	20
4.2. Fabricación de probetas	20
4.3. Caracterización	21
4.4. Pruebas electroquímicas	22
4.5. Elaboración de pátinas	25
5. Resultados y análisis de resultados	27
5.1. Resultados de las probetas de acero	27
5.1.1. Potencial a circuito abierto	28
5.1.2. Curvas de polarización	30
5.1.3. Resistencia a la polarización	36
5.1.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	37
5.2. Resultado de las probetas de acero patinado	45
5.2.1. Evaluación de las probetas de acero patinado	45
5.3. Pátina 1	45
5.3.1. Potencial a circuito abierto	45
5.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	48
5.4. Pátina 2	53
5.4.1. Potencial a circuito abierto	53
5.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	55
5.5. Isotermas de adsorción	60
5.6. Diagrama de Pourbaix	63
Conclusiones	67
Bibliografía	69

Índice de figuras

1.1. Curva de polarización anódica , la cual muestra la formación de la película pasiva después de una transición activa-pasiva.	9
3.1. Curva esfuerzo vs deformación [1].	16
3.2. Curva Esfuerzo vs Deformación [1].	17
4.1. Probetas utilizadas siendo P1, P2 Y P3 en el orden correspondiente .	21
4.2. Caracterización de las diferentes muestras.	22
4.3. Bio-LogicScience Instruments modelo SP300	23
4.4. Montaje de la celda electroquímica	23
4.5. Celda electroquímica	23
4.6. Equipo para medir PH	24
4.7. Cloruro férrico	25
4.8. Pátina formada por inmersión	26
4.9. Pátina formada por aplicación superficial	26
5.1. Diagrama de flujo	28
5.2. Potencial a circuito abierto(Agua destilada).	29
5.3. Potencial a circuito abierto(Agua de lluvia)	29
5.4. Potencial a circuito abierto(Agua corriente)	30
5.5. Curvas de polarización(Agua destilada).	31
5.6. Curvas de polarización(Agua de lluvia).	31
5.7. Curvas de polarización(Agua corriente).	32
5.8. Velocidades de corrosión obtenida por las curvas de polarización a partir de la I_{corr} obtenida por los diferentes métodos	35
5.9. Resistencia a la polarización (Agua corriente)	36
5.10. V_{corr} obtenida mediante la técnica de Resistencia a la Polarización del acero desnudo inmerso en distintos medios	37
5.11. Diagrama de Nyquist(Agua destilada).	38
5.12. Diagrama de Nyquist(Agua destilada).	39

5.13. Diagrama de Bode(Agua destilada)	39
5.14. Diagrama de Nyquist(Agua de lluvia)	40
5.15. Diagrama de Bode(Agua de lluvia)	41
5.16. Diagrama de Nyquist(Agua corriente)	42
5.17. Diagrama de Bode(Agua corriente)	42
5.18. Vcorr obtenido por EIE de las placas de acero desnudo al ser sumergidos en diferentes medios	44
5.19. Vcorr obtenido por Espectroscopía de impedancia electroquímica, Resistencia a la polarización lineal (Rp) y curvas de polarización(CP), de las placas de acero desnudo al ser sumergidos en diferentes medios	45
5.20. OCP obtenido para la pátina 1 inmerso en agua destilada	46
5.21. OCP obtenido para la pátina 1 inmerso en agua de lluvia	46
5.22. OCP obtenido para la pátina 1 inmerso en agua corriente.	47
5.23. Diagrama de Nyquist(Agua destilada)	48
5.24. Diagrama de Bode(Agua destilada)	49
5.25. Diagrama de Nyquist(Agua de lluvia)	50
5.26. Diagrama de Bode(Agua de lluvia)	50
5.27. Diagrama de Nyquist(Agua corriente)	51
5.28. Diagrama de Bode(Agua corriente)	51
5.29. Vcorr del acero patinado (pátina 1) inmersa en diferentes medios . .	53
5.30. OCP obtenido para la pátina 2 inmerso en agua destilada	54
5.31. OCP obtenido para la pátina 2 inmerso en agua de lluvia	54
5.32. OCP obtenido para la pátina 2 inmerso en agua corriente	55
5.33. Diagrama de Nyquist(Agua corriente)	56
5.34. Diagrama de Bode(Agua corriente)	56
5.35. Diagrama de Nyquist(Agua de lluvia)	57
5.36. Diagrama de Bode (Agua de lluvia)	57
5.37. Diagrama de Nyquist(Agua corriente)	58
5.38. Diagrama de Nyquist(Agua corriente)	58
5.39. Vcorr del acero patinado (pátina 2) inmersa en diferentes medios . .	60
5.40. Las isoterms de adsorción de Langmuir del acero AISI 1018 patinado (pátina 1). Inmerso en distintos medios	62
5.41. Diagrama de Pourbaix del Hierro. El número de paréntesis corresponde a las distintas reacciones que se llevan a cabo. Se asume una dilución de la especie de $10^{-2}mol/l$	65
5.42. Análisis Diagrama de Pourbaix	66

Índice de tablas

2.1. Ventajas y desventajas	14
4.1. Composición del acero, determinada mediante el método de espectroscopía de emisión	20
4.2. Valor del pH de los medios de exposición	24
4.3. Compuestos utilizados en la formación de la pátina	25
5.1. Valor del pH de los medios de exposición	27
5.2. Agua destilada	33
5.3. Agua de lluvia	33
5.4. Agua corriente	34
5.5. Velocidades de corrosión obtenida por las curvas de polarización a partir de la I_{corr} por los diferentes métodos	34
5.6. Resultados obtenidos mediante resistencia a la polarización	36
5.7. Agua destilada	43
5.8. Agua de lluvia	43
5.9. Agua corriente	43
5.10. Agua destilada	52
5.11. Agua de lluvia	52
5.12. Agua corriente	52
5.13. V_{corr} del acero patinado (pátina 1) inmersa en diferentes medios	52
5.14. Agua destilada	59
5.15. Agua de lluvia	59
5.16. Agua corriente	59
5.17. V_{corr} del acero patinado (pátina 2) inmersa en diferentes medios	59
5.18. Parámetros $\Theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$ y $\log = \frac{\Theta}{1-\Theta}$ del acero AISI 1018 patinado (pátina 1	61
5.19. Energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) obtenidas de los sistemas en estudio	62

Objetivos

Objetivo general

Determinar mediante técnicas electroquímicas el efecto de la deformación de placas de acero sobre la adherencia de patinas de hierro mediante procesos de conversión.

Objetivos particulares

Determinar mediante técnicas electroquímicas el comportamiento de patinas de hierro formadas por procesos de conversión en placas de acero deformadas en frío.

Evaluar la influencia de la deformación de placas de acero sobre la adherencia de patinas de óxido hierro.

Proponer mecanismos de corrosión que se suscitan en placas de acero deformadas en frío patinadas con óxidos de hierro .

Introducción

Casi todos los metales existen en la naturaleza en el estado combinado, por ejemplo, como óxidos, sulfuros, carbonatos o silicatos. En estos estados combinados las energías de los metales son menores. En el estado metálico las energías de los metales son más altas y, por ello, hay una tendencia espontánea a que los metales reaccionan químicamente para formar compuestos.

Los óxidos de hierro existen comúnmente en la naturaleza y son reducidos a hierro con energía térmica, el cual se encuentra en un estado de energía más alto. Por lo tanto, existe una tendencia para que el hierro metálico regrese de manera espontánea a óxido de hierro mediante la corrosión (oxidándose), de manera que pueda existir en un estado de energía inferior

Cuando se habla de corrosión, es usual referirse al proceso del ataque químico sobre los metales.

Estos son susceptibles a este ataque debido a que tienen electrones libres y pueden establecer celdas electroquímicas dentro de su estructura. La mayoría de los metales son corroídos hasta cierto grado por el agua y la atmósfera. Los metales también pueden ser corroídos por el ataque químico directo de las soluciones químicas.

Los efectos de este fenómeno se pueden aminorar con la ayuda de diversas técnicas, este trabajo se realizó a través de la formación de pátinas artificiales.

Por otro lado se realizó la evaluación del efecto de la deformación sobre los procesos de conversión (pátinas) generados.

La evaluación se llevo a cabo mediante las técnicas electroquímicas más usadas, tales como espectroscopía de impedancia electroquímica, curvas de polarización, resistencia a la polarización y potencial a circuito abierto; éstas fundamentales, en el conocimiento de la velocidad de corrosión que se presenta, dependiendo de las condiciones en las que se generan; siendo todas ellas factibles y confiables en la obtención de resultados.

Finalmente se observarán los resultados correspondientes a cada probeta y medio, y sus efectos en las pátinas desarrolladas con sus respectivas deformaciones.

Capítulo 1

Pasivación en estructuras base hierro

1.1. Introducción

Las aleaciones base hierro poseen propiedades que permiten una gran cantidad de aplicaciones; estructurales, por ejemplo; las cuales poseen propiedades como resistencia a la fatiga, elevada tenacidad, resistencia a altas y bajas temperatura; entre algunas otras características, que permiten su desarrollo en la ingeniería. Las aleaciones base hierro representan alrededor del 90 % en las aplicaciones, como consecuencia de sus propiedades mecánicas, siendo aptos para su aplicación en áreas específicas. Además, sus propiedades mejoran con diferentes tipos de tratamientos.

Los procesos de conversión son tratamientos que proporcionan estabilidad en los óxidos superficiales del acero, brindando así una mejora en el uso de materiales con este tipo de tratamientos.

1.2. Aleaciones base hierro

1.2.1. Aceros

Un acero es una aleación hierro-carbono. La cantidad de carbono presente en la aleación tiene efecto sobre las propiedades mecánicas del material; tales como la dureza y la resistencia, lo cual se da en términos de la resistencia y la ductilidad que posee dicho material. Cuanto mayor sea el contenido de carbono mayor es la dureza del acero; aunque el efecto del carbono puede quedar oculto por la acción de agentes tales como tratamientos térmicos así y la presencia de otros elementos los cuales le atribuyen propiedades específicas de acuerdo a la cantidad agregada de éstos [2].

1.2.2. Aceros especiales

Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables; son aleaciones comerciales base hierro que contienen un porcentaje superior al 10,5 % en peso, con un máximo del 1,2 % de porcentaje en peso de carbono; así como otros elementos principalmente, níquel, molibdeno, manganeso, silicio, titanio, que les confiere una resistencia particular a algunos tipos de corrosión [3].

Pueden ser clasificado en cinco familias diferentes; cuatro de ellas corresponden a las particulares estructuras cristalinas formadas en la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex (composición equilibrada en la cual existe austenita así como una cantidad de ferrita); la última familia corresponde a las aleaciones endurecidas por precipitación [4].

La resistencia a la corrosión de cada una de estas aleaciones depende de la existencia de una película pasiva de óxido. La naturaleza de la película pasiva en los aceros inoxidables es esencialmente es una mezcla de óxidos, e hidróxidos o oxihidróxidos, con la posibilidad de que dicha película contenga agua. La película tiene la capacidad de reconstruirse cuando sufre daño, si el ambiente cuenta con las condiciones oxidantes y el oxígeno puede entrar en contacto con la aleación.

La capacidad protectora que el cromo que confiere a los aceros se basa en la gran afinidad que muestra el cromo por el oxígeno. De esta manera, un acero que posea un alto contenido en cromo al entrar en contacto con un medio oxidante, p.ej. la atmósfera produce la formación de una finísima capa superficial de óxido de cromo Cr_2O_3 , que es impermeable e invisible y que cubre homogéneamente al acero, impidiendo que el proceso corrosivo sobre el acero siga progresando.

Aceros autopatinables

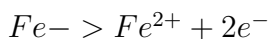
Los aceros patinables o autoprotectores describen una clase de aceros estructurales de baja aleación. Son aceros suaves, con un contenido de carbono inferior al 0,2 % en peso, también se han adicionado principalmente Cu, Cr, P y Ni como elementos aleantes en una cantidad global no superior al 3-5 % en peso. Este tipo de acero desarrollan una película tenaz, compacta y adherente de herrumbre ó pátina, la cual es la responsable de la protección que ofrecen ante el proceso de corrosión, propiedad que se ve incrementada tanto por el aumento de ciclos de humedad y secado a los que se expone al metal como a la presencia de SO_2 en ciertas cantidades [5].

1.2.3. Fundiciones

Las fundiciones de hierro son aleaciones de hierro-carbono del 2 al 5 %, cantidades de silicio del 2 al 4 %, del manganeso hasta 1 %, siendo las cantidades de azufre y fósforo las más bajas. Sus principales características, son que no pueden ser sometidas a deformación plástica, no son dúctiles ni maleables y son poco soldables pero sí maquinables, además de ser relativamente duras y resistentes a la corrosión y al desgaste.

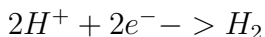
1.3. Oxidación

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de un ánodo, cátodo así como la presencia de un electrolito. Debido a esto cuando a través de éste, entran en contacto dos metales , con diferente potencial electroquímico, ambos tenderan a ceder sus electrones para transformarse en iones y disolverse, pero dicha actividad lo hará aquel que posea mayor potencial electroquímico. Además se produce una reacción oxido-reducción, con un proceso catódico de reducción y otro anódico de oxidación, el cual a partir del intercambio electrónico permite a los átomos de los metales adquirir configuraciones electrónicas más estables. En la reacción anódica donde se presenta la disolución del metal, en la cual se forman productos iónicos solubles o un compuesto insoluble del metal, usualmente un óxido. La pérdida de electrones ocurre en el proceso anódico.



Esta reacción es rápida en la mayoría de los medios, por la falta de polarización pronunciada.

Cuando el hierro se corroe , la tasa de corrosión es generalmente controlada por el proceso catódico, la cual es más lenta.



Esta reacción avanza rápidamente en soluciones ácidas, pero es lenta en soluciones alcalinas o medios neutros acuosos.

El movimiento de los electrones de el sitio anódico a catódico en el metal, es resultado de la diferencia de la energía libre de Gibbs, entre el ánodo y el cátodo. Esto resulta en una diferencia de potencial entre ambas reacciones, la cual produce un flujo de corriente del sitio anódico a catódico.

El producto que se forma se conoce como herrumbre, y tiene una menor densidad que el metal base, lo que provoca que este se desprenda de la superficie, facilitando que la corrosión continúe ocurriendo, de esta manera consumiendo el material también presenta una considerable porosidad, aislamiento y agrietamiento. Cuando esta capa

se encuentra en condiciones húmedas, trabaja como un oxidante en el sustrato del acero [6].

Por otro lado, para otros tipos de metales, como el aluminio, el níquel o el cromo, los productos de la corrosión tienen una mayor densidad que el material base, formando una capa sólida y estable sobre la superficie de éste, evitando que la corrosión se extienda, protegiendo al material; conocido como pasivación, fenómeno que brinda la denominación de inoxidable a un material.

1.4. Pasivación

Pasivación es definida como la reducción de actividad electroquímica de un metal con su entorno debido a la formación de una película protectora en la superficie del metal.

La película protectora, es una película de óxidos, la cual actúa como una barrera al paso del medio corrosivo en la película y al paso de cationes metálicos desde el sustrato hacia fuera a través de dicha protección. Se brinda dicha protección por la baja porosidad así como adherencia dada al metal.

La pasivación bajo un control potencial (pasivación electroquímica) y la pasivación por un oxidante (pasivación química), son básicamente lo mismo, debido a que el punto clave de la pasivación es una condición oxidativa inducida por un alto potencial anódico o por un fuerte agente oxidante.[7]

Existen dos teorías respecto a la naturaleza de la pasivación.

Una de ellas es la teoría de la película de óxido la cual enuncia que la película pasiva es una capa que actúa como barrera de difusión de productos de reacción por ejemplo, óxidos metálicos; disminuyendo la velocidad de reacción.

En la teoría de adsorción se cree que los metales pasivos son cubiertos por una película quimiadsorbida de oxígeno. Dicha teoría menciona que tal capa desplaza las moléculas de H_2O , adsorbidas normalmente, y reduce la velocidad de disolución anódica, involucrando la hidratación de los iones metálicos.

1.5. Cinética de los óxidos

Todo producto como resultado elaboración artificial por parte del hombre, tiende a volver a su estado natural, que es más estable. Para el caso de los metales, esta situación se realiza de forma espontánea a través de una serie de procesos irreversibles que se establecen entre el metal y su entorno lo cual provoca la modificación de su

composición química, y en consecuencia, alterando sus propiedades físicas es así la humedad relativa y el oxígeno del aire, pueden destruirlos.

1.5.1. Tipos de óxidos

Para la mayoría de los productos de corrosión del hierro existen distintas vías para su formación dando como resultado diferentes tamaño del cristal y morfología cristalina. La morfología superficial de la herrumbre puede variar considerablemente dependiendo el tipo de atmósfera; así del también del electrolito superficial que se encuentra en la superficie del acero.

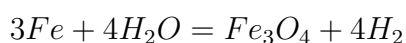
El núcleo metálico se encuentra cubierto típicamente por una capa de productos de corrosión de varios milímetros, predominantemente magnetita, que a su vez se recubre con una segunda capa de $FeOOH$, la cual puede existir en dos modificaciones, la oxidación rápida da lugar a la forma mientras que la lenta, y también con abundancia menor de oxígeno conduce a través de la formación intermedia de ferritos de hierro coloreados de verde oscuro hasta negro y agregados procedentes de la matriz [6].

A continuación se muestran los principales productos además de mencionar de los más importantes y la manera en la que se desarrollan.

Magnetita Fe_3O_4

Se forma como productos conformes o partículas brillantes de forma poligonal, aunque algunas otras formas son esferas y cubos. Específicamente está localizada en la capa interna cerca del sustrato en forma de pequeñas islas [2]. Es un producto típico de atmósferas marinas. Se forma debido al acceso restringido de oxígeno y su presencia está asociada con baja eficiencia protectora de la capa de herrumbre, ya que es un óxido conductor; otra manera que implica su desarrollo tiene lugar por la acción del vapor a temperaturas elevadas.

La formación de magnetita se da según la siguiente igualdad:



El hidrógeno desprendido en la disolución del hierro puede difundirse hacia el interior del metal, dando lugar a un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

Hematita Fe_2O_3

O también conocida como óxido de hierro(III); de color rojo sangre/rojo oscuro; se produce a partir de la participación de soluciones salinas FeII a temperaturas cerca de los 100C. Las formas más comunes en las que se encuentra son rombos y placas

hexagonales. Generalmente está localizada en la capa externa de los aceros. Es el óxido más estable, en una franja grande de pH bajo condiciones oxidantes [8]. La hidratación de la magnetita y la hematita, da lugar a los siguientes productos

Goetita $FeO(OH)$

De color marrón/ocre oscuro. Se forma en medios acuosos por precipitación directa a partir de especies de FeIII solubles que son suministradas por hidrólisis de soluciones de FeIII, por disolución de un precursor sólido o por oxidación hidrólisis de soluciones salinas de FeII.[6]

Limonita $FeO(OH)_n(H_2O)$

De igual composición química que la goetita pero más hidratada.

Lepidocrocita $Fe^{3+}O(OH)$

De color marrón rojizo. Se forma por oxidación de soluciones acuosas de Fe II , pero también puede producirse precipitación directa de especies de Fe III de bajo peso molecular[2].

Ferrihidrita

Precipita directamente a partir de soluciones salinas Fe III rápidamente hidrolizadas. También puede formarse como resultado de la oxidación de las soluciones salinas FeII [6].

Akaganeita

Aparece como bolas de algodón; formaciones de tipo roseta o como cristales con forma cilíndrica puede contener hasta un 6 % de cloruro y se forma, del proceso de corrosión en soluciones que contienen cloruros, por hidrólisis del Cloruro férrico $FeCl_3$ o por oxidación del Cloruro ferroso $FeCl_2$ en presencia de hierro [2].

Algunos otros productos son los cloruros de hierro; los cuales son como pequeñas gotas marrones brillantes que se acumulan en la zona interna de los productos de corrosión en contacto directo con el núcleo metálico [8].

La herrumbre que se forma cuando el suministro de oxígeno es insuficiente contiene ferritos de hierro de composición variable (coloración verde) y va perdiendo agua, se transforma en magnetita negra, que una vez formada es estable. En el curso de tres a cuatro meses los productos de corrosión se endurecen y se hacen inatacables

por los ácidos fríos y aún difícilmente atacables por los calientes. Cuando se forman en soluciones ácidas con pH de 3.5 a 7.2 se favorecen coloraciones oscuras y en las alcalinas de pH entre 7.2 a 8.8 la verde.

1.6. Cinética de la pasivación

El principio básico para la pasivación para algunas aleaciones se observa en la siguiente figura, indicando también los parámetros característicos.

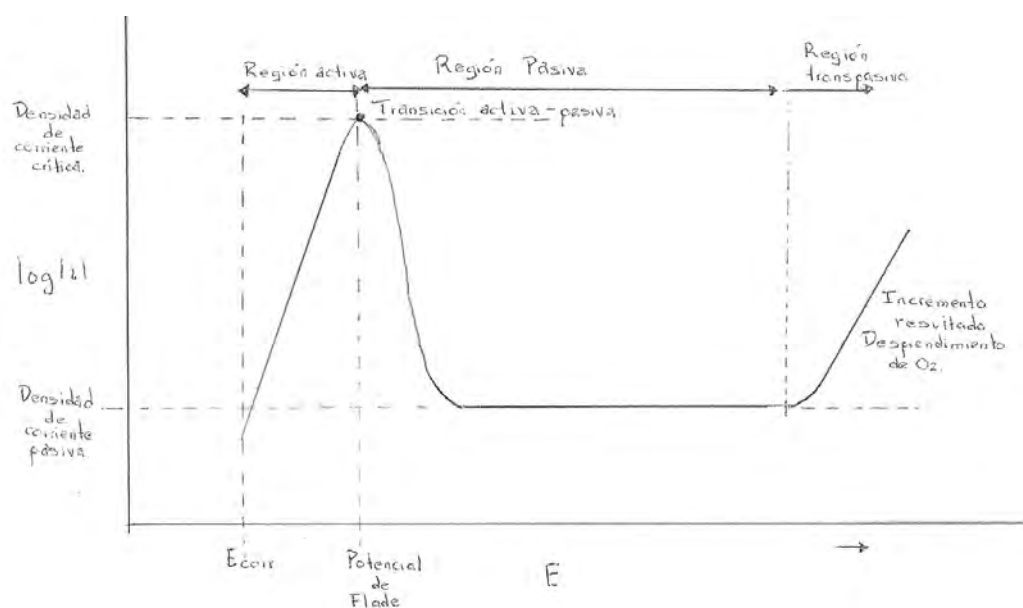


Figura 1.1: Curva de polarización anódica, la cual muestra la formación de la película pasiva después de una transición activa-pasiva.

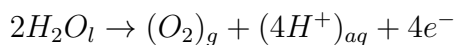
Comenzando con el potencial a circuito abierto y moviéndose en la dirección anódica, primero debe pasar por la zona activa, en la cual la tasa de corrosión, a potenciales no muy superiores del potencial de equilibrio el metal se disuelve de manera iónica, mostrando polarización de transferencia de carga[9].

Al aumentar el potencial, la velocidad de disolución cae drásticamente a un valor muy pequeño.

Cuando se alcanza el potencial de pasivación, al que corresponde una densidad de corriente crítica de pasivación, comienza la zona de pasivación.

La transición activo-pasivo se debe a que la película pasiva se encuentra en la superficie del metal. Donde la corriente disminuye precipitadamente, así la película de óxidos es formada, además de que el metal entra en la zona pasiva de la curva de polarización anódica.

Con el incremento en el potencial anódico, la corriente nuevamente incrementa, pero esto es debido a desprendimiento del oxígeno



La región más allá de la región pasiva, en la cual la densidad de corriente incrementa con el incremento de potencial es llamada región transpasiva [9].

1.6.1. Proceso de conversión

Un proceso de conversión es un recubrimiento creado sobre la superficie de una pieza metálica debido a la reacción de la misma con un reactivo químico.[10]

Este tratamiento proporciona al metal estabilidad contra los procesos de oxidación-reducción así como por la acción de ácidos y bases; como resultado de la formación de una barrera físico-química sobre la superficie metálica, mejor conocida como pátina. En el caso del acero se recubre con grados distintos de color por oxidación, según el tipo de óxido que se produce en la película superficial.

La pátina en el acero es producto de la corrosión, que debido a su uniformidad, aspecto, grosor y coloración; posee un valor estético e histórico. La estabilidad del sustrato metálico depende de las propiedades de la película superficial de óxidos.

Capítulo 2

Técnicas electroquímicas para el estudio de los procesos de conversión

2.1. Introducción

La importancia que tiene el conocimiento de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, ha impulsado el estudio y la búsqueda de métodos con los que puedan evaluarse el comportamiento de los materiales, en particular aquellos metales que se encuentran en un medio agresivo.

Las técnicas electroquímicas se definen como aquellas que miden la corriente o el voltaje generado por la actividad de especies iónicas específicas, algunas de las técnicas más utilizadas son; espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico, curvas de polarización, potencial a circuito abierto, entre otras.

2.1.1. Técnicas electroquímicas

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Es un método basado en la teoría del análisis de circuitos eléctricos, que describe la respuesta de un circuito a una corriente o voltaje a.c. en función de la frecuencia. Consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica [11]. Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIE:

a) Diagrama de Nyquist.

b) Diagramas de Bode.

Por lo general el barrido de frecuencias se inicia a la frecuencia más elevada y se continúa a valores decrecientes de ésta con vistas a minimizar los efectos de perturbación del sistema

Resistencia a la polarización

La forma de las curvas potencial-densidad de corriente depende del electrolito, especialmente del pH, aunque la variación también depende del material. La pendiente dE/dI de las curvas se denomina resistencia a la polarización.

Se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del potencial de corrosión E_{corr} , en caso de una reacción controlada por transferencia de carga; produciendo la resistencia de polarización R_p que puede estar relacionado (por reacciones bajo control de activación) a la corriente de corrosión por la siguiente ecuación [10]:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = E i.$$

Donde $E \rightarrow 0$.

R_p es la resistencia de polarización.

i_{corr} la corriente de corrosión.

La constante de proporcionalidad, B, para un sistema particular puede determinarse empíricamente (calibrado a partir de mediciones de pérdida de peso por separado) o puede calcularse a partir de b_a y b_c , las rectas de Tafel anódica y catódica.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} en el potencial $E = E_{corr}$.

Curvas de polarización

La variación de potencial por el paso de una densidad de corriente (i) se conoce como polarización. Existen diversas causas de la polarización entre ellas se considera: a) Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta. b) Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión.

Una curva de polarización es la representación del potencial (E) frente al logaritmo de la densidad de corriente ($\log(i)$). La diferencia de potencial de polarización entre el ánodo y el cátodo es la fuerza electromotriz (FEM) de la pila de corrosión.

La corriente en el potencial de corrosión (E_{corr}), se define como corriente de corrosión (I_{corr}) del sistema.[12] La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial, ya sea catódica o anódicamente, registrándose las variaciones de potencial (E) y de corriente (I) en el sistema debido a este desplazamiento [12].

Potencial a circuito abierto

Es el potencial en el cual no hay corriente. También se define como el potencial que alcanza con el tiempo un determinado material, en estado estacionario, bajo la acción de un electrolito y bajo circuito abierto.

Esta técnica electroquímica constituye una herramienta útil en la comprensión de la disolución de un metal en medio dado [13]. Los potenciales en circuito abierto ($E_{c,oc}$) y ($E_{a,oc}$) son los potenciales del cátodo y del ánodo, respectivamente.

En el potencial en circuito abierto, el único flujo de corriente es la corriente de intercambio (i_0). La i_0 es la cantidad de cargas que llegan o abandonan la superficie del electrodo, cuando éste alcanza el equilibrio dinámico [12].

Mediante el seguimiento de las variaciones OCP a lo largo del tiempo, es posible obtener información sobre el proceso de corrosión o principalmente el grado de pasivación de la pátina producto de la corrosión, formada sobre el material.

En la Tabla 2.1 se muestran las ventajas y desventajas en el uso de las técnicas antes mencionadas [9] [11] [13].

Tabla 2.1: Ventajas y desventajas

Técnicas	Ventajas	Desventajas
Espectroscopía de impedancia electroquímica	No destructiva. Factible de utilizar para seguimientos en el tiempo. Medición de elevada precisión.	Tiempo relativamente largo de experimentación
Resistencia a la polarización	Permite medir las tasas de corrosión de forma directa	Perturbación del sistema por la polarización aplicada El potencial debe ser estable
Curvas de polarización	Brinda información diferencial sobre las velocidades instantáneas de corrosión.	Método aproximado, fiable si se aplica correctamente pero no exacto. Modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las polarizaciones aplicadas.
Potencial a circuito abierto	A través del potencial se conoce la capacidad protectora del recubrimiento sobre el sustrato	Mide los procesos anódicos y catódicos simultáneamente. Falta de información sobre la velocidad de corrosión

Capítulo 3

Deformación en los aceros

3.1. Introducción

Las propiedades mecánicas de los materiales son fundamentales, ya que de ellas depende el comportamiento de los mismos bajo diversas sollicitaciones. La respuesta dependerá del estímulo aplicado, así como de la estructura cristalina y el número de imperfecciones presentes; en los materiales de uso en ingeniería, tales como defectos puntuales, límite de grano, dislocaciones, entre algunas otras.

El deslizamiento entre planos atómicos es el mecanismo predominante de la deformación plástica. Sin embargo, se ha podido comprobar que el deslizamiento entre planos se lleva a cabo por el movimiento de defectos que poseen todos los metales llamados dislocaciones.[14]

3.2. Deformación

Se define como el cambio en sus dimensiones que sufre un cuerpo bajo efectos externos. Se caracteriza principalmente por un cambio de porcentaje en la longitud por unidad, en tres direcciones distintas.

Además se debe al movimiento de las dislocaciones, las cuales crecen durante la deformación plástica.

3.3. Esfuerzos

Intensidad de las fuerzas internas que actúan sobre un plano dado y es la respuesta que ofrece el material a las cargas aplicadas [1].

3.3.1. Gráfica Esfuerzos vs Deformación

Cuando un espécimen es sujeto a la aplicación de una carga , primero experimenta una deformación elástica seguido de una deformación plástica. [15] El diagrama Esfuerzo vs Deformación se caracteriza por la existencia de una zona elástica; en la los esfuerzos y deformaciones están relacionados entre sí linealmente, seguida por la zona plástica, donde se presentan deformaciones considerables a esfuerzos constantes. Finalmente se encuentra la zona en donde ocurren endurecimientos por deformación, donde se localiza un incremento de deformación acompañado de un incremento de esfuerzos hasta llegar a la ruptura.

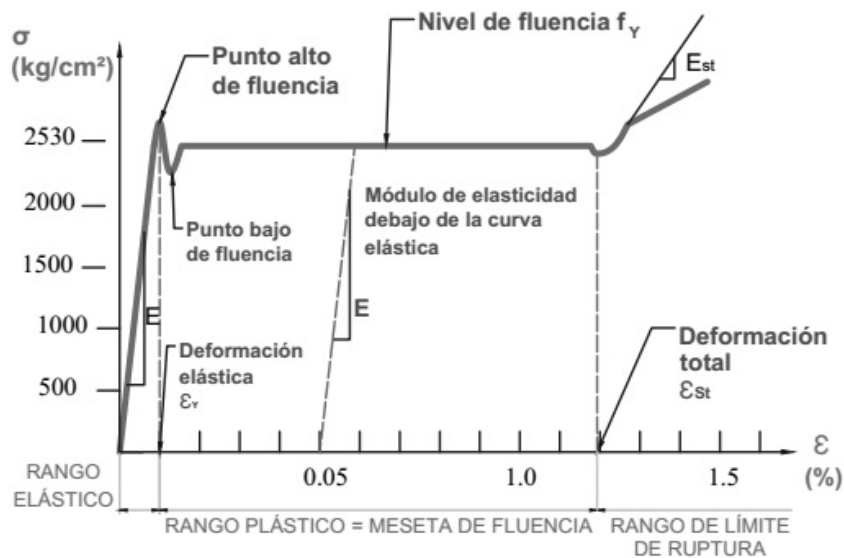


Figura 3.1: Curva esfuerzo vs deformación [1].

La gráfica permite obtener información respecto a las propiedades mecánicas tales como resistencia, tenacidad, ductilidad, resiliencia y rigidez [1].

La curva de esfuerzo-deformación para el acero difiere significativamente entre aceros templados (carbono-manganeso) y los aceros de alta resistencia y baja aleación. Como se observa a continuación en la Figura 3.2

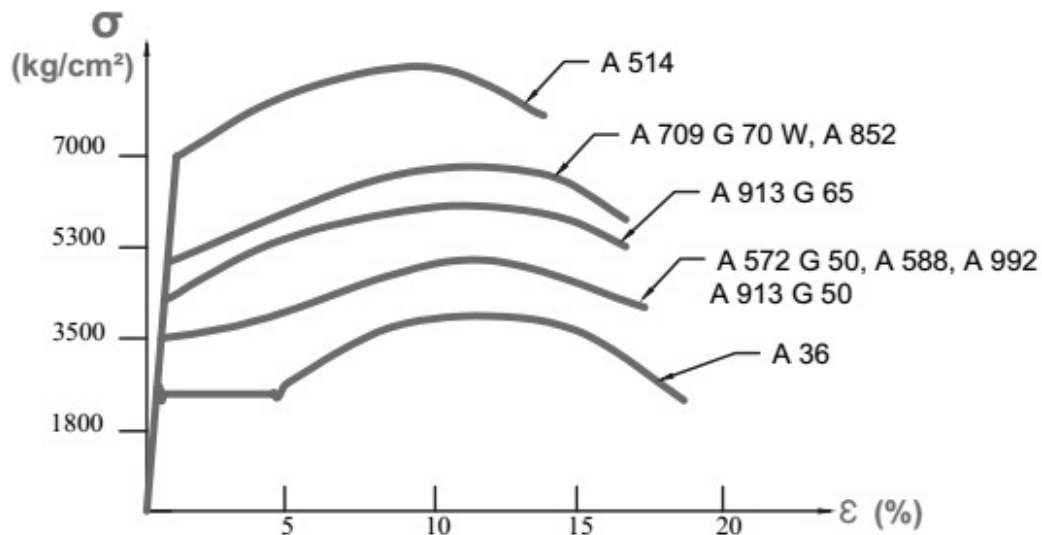


Figura 3.2: Curva Esfuerzo vs Deformación [1].

Módulo de elasticidad

Define la mayor o menor capacidad de un material de deformarse bajo tensiones; es decir su resistencia a la deformación elástica [3].

Límite de elasticidad

Es el esfuerzo máximo uniaxial que se puede aplicar a un material sin causarle ninguna deformación permanente[14]

Límite de fluencia

Es el esfuerzo a partir del cual el material presenta un gran incremento en sus deformaciones, sin existir incrementos correspondientes en sus esfuerzos. En la gráfica Esfuerzo vs Deformación, al trazar una tangente a dicha curva está quedaría en posición horizontal; en ese punto se localiza dicho límite[14].

Deformación Elástica

La deformación se caracteriza por ser reversible; la deformación es proporcional a los esfuerzos. La relación entre esfuerzos y deformaciones está dada por la Ley de Hooke.

Deformación Plástica

En esta zona la carga aplicada a un material excede el límite elástico , esto provoca un deformación permanente conocida como deformación plástica.

3.4. Dislocaciones

Un sólido cristalino está formado por estructuras ordenadas también contiene defectos cristalinos los cuales son puntuales, lineales, y de superficie. Un defecto cristalino es una irregularidad o imperfección en la red, el cual tiene una o más de sus dimensiones de orden.

Aunque muchas de las propiedades de los materiales son afectadas por esas irregularidades, la influencia no siempre es adversa, a veces algunas características específicas son deliberadamente conferidas mediante la introducción de cantidades controladas de defectos particulares. Tal es el caso de las dislocaciones que facilitan la deformación del material al permitir el movimiento de los átomos en la estructura[16].

La mayoría de materiales cristalinos, especialmente metales, tienen dislocaciones en su estado preformado, como resultado de tensiones (mecánicas, térmicas) asociadas con el proceso de conformado. Dentro de los planos de deslizamiento hay direcciones cristalográficas preferentes para el movimiento de la dislocación. El conjunto de planos y direcciones constituye el sistema de deslizamiento. Son los de mayor densidad de empaquetamiento. El movimiento de dislocación ocurre a lo largo del sistema de deslizamiento con orientación favorable [17].

3.5. Relación de la pasivación respecto a la deformación

Los esfuerzos aplicados sobre aleaciones dúctiles o metales puros puede inducir una severa deformación con multiplicación de defectos y dislocaciones en su red cristalina. Cada desorden en la microestructura puede influir en la reactividad de la superficie de las aleaciones, además del comportamiento de la corrosión en el sustrato [18].

Numerosos estudios sobre los efectos de una deformación mecánica sobre el comportamiento de la corrosión de las aleaciones, han sido desarrollado en aceros inoxidables deformados en frío o en soluciones tal como ácido sulfúrico [18].

Los resultados encontrados que se obtuvieron a partir de dichas investigaciones, es la variación en la resistencia a la corrosión, respecto a la deformación; la cual

tiene relación con la actividad superficial y el comportamiento de dislocación en la superficie de la muestra.

A pesar de que muchas aportaciones y con la consideración de algunos aspectos que afectan a la corrosión de los aceros tensados, se sigue necesitando un análisis detallado teniendo en cuenta las diferentes expresiones de deformación plástica (campo de tensión, densidad y distribución de dislocación, rugosidad superficial) para conocer el efecto del estado mecánico sobre los procesos de corrosión [19]

Algunas otras investigaciones sugieren la estimación de la ductilidad de una película pasiva forzando el metal cubierto por la película y observando la corriente necesaria para mantener la película a un espesor constante.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

4.1. Introducción

En este capítulo se abordará la metodología para la elaboración de las pátinas, así como su evaluación electroquímica y óptica correspondiente para cada deformación presentada por las muestras de hacer. Se menciona también los fundamentos teórico-prácticos que en conjunto, fincaron las bases del entendimiento del estudio propuesto. Por lo anterior, a continuación se indican las técnicas y metodologías que se utilizaron en esta investigación.

4.2. Fabricación de probetas

En la preparación de las probetas de acero con dimensiones de 3cm x 2cm, donde se realizaron las pátinas y las evaluaciones de las mismas mediante técnicas electroquímicas fueron cortadas mediante un disco de corte. Para la caracterización del acero se utilizó la técnica de espectroscopía de emisión, con el fin de obtener la composición química de éste.

En la Tabla 4.1 se muestra la composición química obtenida para cada tipo de placa.

Tabla 4.1: Composición del acero, determinada mediante el método de espectroscopía de emisión

	C %	Cr %	Mn %	Ni %	Mg %	Si %	P %	S %	Al %
Placa 1	0.199	0.068	0.713	0.073	0.051	0.145	0.003	0.02	
Placa 2	0.191	0.072	0.681	0.078	0.051	0.153	0.001	0.016	
Placa 3	0.207	0.07	0.76	0.069	0.053	0.159	0.003	0.02	0.012

De acuerdo a la nomenclatura de la American Iron and Steel Institute (AISI), el acero cumple con los estándares de un acero AISI 1018, referidas a la composición química (0.15-0.20 % de carbono, 0.6-0.9 de Mn, y 0.05 % de S). En referencia al manganeso (Mn), es un elemento típico para estos aceros, debido a que evita la formación de sulfuro de hierro (FeS), el cual fragiliza al acero. El silicio (Si) se utiliza como desoxidante en concentraciones de hasta 0.3 %, por lo que no afecta a la aleación. El azufre (S) no forma impurezas que provoquen fragilidad al permanecer por debajo de 0.03 %, al igual que el fósforo (P) al estar por debajo de 0.03 % evita el endurecimiento y la alta fragilidad. El cromo (Cr), molibdeno (Mo) y níquel (Ni) en concentraciones pequeñas no tiene influencia sobre este acero.



Figura 4.1: Probetas utilizadas siendo P1, P2 Y P3 en el orden correspondiente

4.3. Caracterización

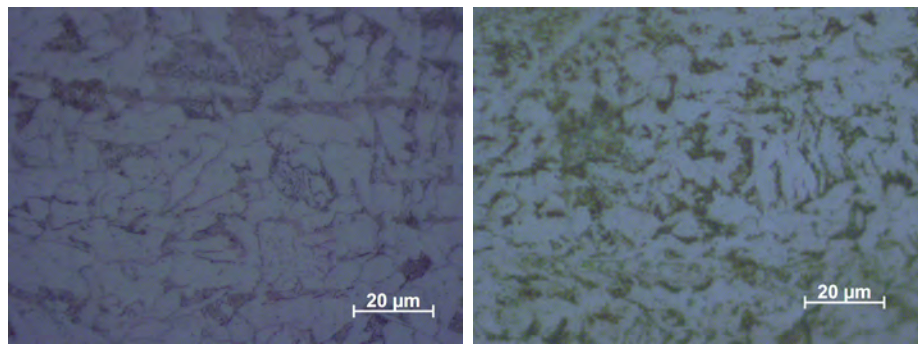
La caracterización metalográfica de los diferentes tipos de acero utilizados se prepararon las probetas desbastando con diferentes lijas de acuerdo a la siguiente numeración No. 80, 120, 240,320, 600. El pulido se llevó a cabo con ayuda de un paño fino para pulido junto con alúmina de 0.05m de tamaño de partícula como abrasivo con el objetivo de obtener un acabado espejo. Posteriormente se efectuó el ataque químico utilizando Nital 3%(3% de HNO₃ en alcohol metílico), durante un tiempo de 8[s] y enjuagando las piezas con alcohol; finalmente fueron observadas las muestras atacadas mediante el microscopio óptico.

La microestructura del acero AISI 1018 que se muestra en la Figura 4.2. Las micrografías obtenidas por el microscopio metalográfico a 100X, se observan las características esenciales de este acero.

Como primer punto, se distinguen dos fases en equilibrio, la ferrita Fe α (fase oscura) y la perlita (fase clara). La ferrita presenta un acomodo de átomos de Hierro en forma cúbica centrada en el cuerpo (bcc), es una estructura dúctil de muy baja dureza y la solubilidad máxima del carbón en ella es de 0.008 a 0.02 %.

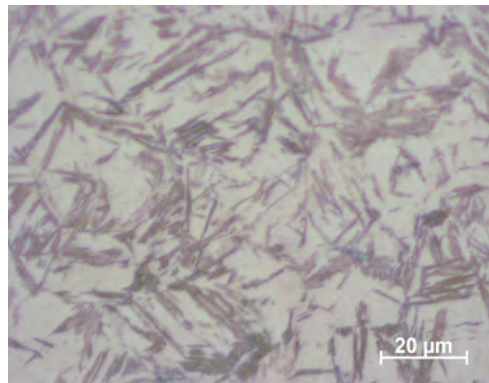
La perlita formada por capas alternadas de ferrita y cementita, que dependiendo del grosor de las laminillas la dureza resultante se encuentra entre 20 a 35 Rockwell

C. Normalmente presenta buenas propiedades de maquinabilidad, alta plasticidad y baja resistencia a la tracción y límite elástico. Las características estructurales de este acero, son representativas de un acero AISI 1018.



(a) Placa 1 100X

(b) Placa 2 100X



(c) Placa 3 100X

Figura 4.2: Caracterización de las diferentes muestras.

4.4. Pruebas electroquímicas

Para evaluar el sustrato del acero, así como las pátinas formadas sobre la superficie, se utilizaron las técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. Para ello se utilizó un bi-potenciostato marca Bio-LogicScience Instruments modelo SP300.



Figura 4.3: Bio-LogicScience Instruments modelo SP300

Se utilizó un matraz de cinco bocas (Figura 4.5) constituido de un electrodo de trabajo de acero AISI 1018, un electrodo saturadocalomelanos (ESC) como electrodo de referencia, un contra-electrodo de platino y además de los medios de evaluación tales como agua destilada, agua de lluvia proveniente de CDMX y agua corriente, en la Tabla 4.2 se muestra el pH registrado por éstos medios, así como el equipo utilizado.



Figura 4.4: Montaje de la celda electroquímica



Figura 4.5: Celda electroquímica

Tabla 4.2: Valor del pH de los medios de exposición

Solución	pH
Agua destilada	7
Agua de lluvia CDMX	5
Agua corriente	6



Figura 4.6: Equipo para medir PH

La programación del equipo para realizar las pruebas electroquímicas fue la siguiente: Para el acero desnudo se registró el potencial a circuito abierto durante 55 minutos, posteriormente se llevó a cabo las prueba de resistencia a la polarización aplicando un barrido de potencial de 20mV catódicos a 20mV anódicos con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 5mV/min (0.0833mV/s). Posteriormente se realizó la curva de polarización con un barrido de 300mV catódicos a 800mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV/min, no sin antes dejar entre cada prueba, un período de tiempo de 3 minutos. Después se utilizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) aplicando 10mV RMS haciendo un barrido de frecuencias de 40MHz a 100MHz tomando Siete puntos por década.

En el caso de la evaluación de las pátinas de hierro, únicamente el proceso es similar, sin embargo no se utilizó la técnica de alto campo ya que es una técnica destructiva ocasionando el deterioro de la película depositada. En este caso mediante los resultados de EIE se determinó la energía libre de adsorción de los sistemas mediante isothermas de Langmuir.

4.5. Elaboración de pátinas

Como se mencionó anteriormente los distintos grados de color por oxidación se producen según el tipo de óxido que se produce en la película superficial. A continuación se mencionan los reactivos y la metodología utilizada para la formación de las pátinas artificiales.

Para la elaboración del color marrón, se necesita de los siguientes compuestos químicos con sus respectivas proporciones:

Tabla 4.3: Compuestos utilizados en la formación de la pátina

Compuesto	
Cloruro Férrico ($Fe(NO_3)_3$)	13-39 gr
Agua destilada	1/2 litro



Figura 4.7: Cloruro férrico

Con el mismo compuesto químico se desarrollaron dos pátinas de acuerdo a la forma de aplicación, la primera a través de cepillado, diluido en un 50 % de agua destilada. Se distribuyó de manera uniforme la solución en la superficie del metal siendo ésta calentada a una temperatura de 93C [20]; con la ayuda de una brocha simulando un movimiento de limpieza uniforme. Con las mismas condiciones, la segunda manera se desarrolló por inmersión en la solución. Una vez logrado el color deseado además de un enfriamiento lento del metal al aire, posteriormente se enjuaga. En las Figura

4.8 y 4.9 se observan los resultados correspondientes para cada tipo de aplicación de la solución.



Figura 4.8: Pátina formada por inmersión

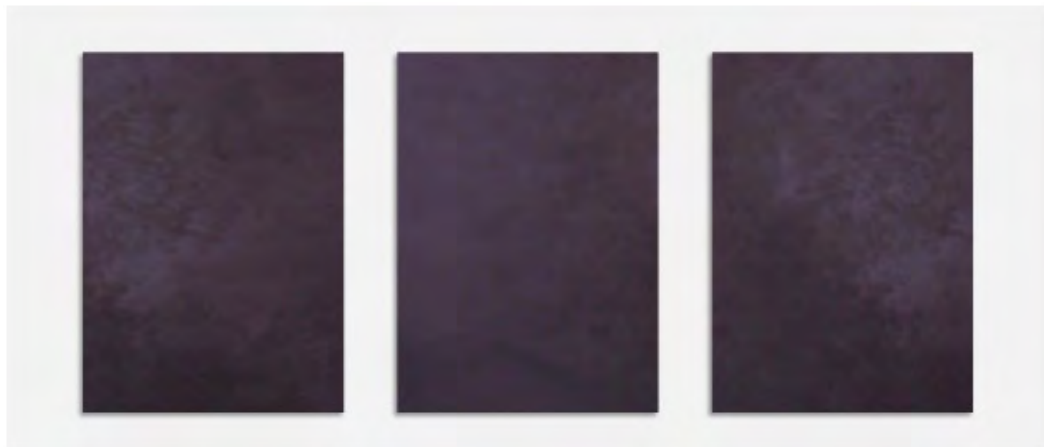


Figura 4.9: Pátina formada por aplicación superficial

Capítulo 5

Resultados y análisis de resultados

5.1. Resultados de las probetas de acero

El propósito de este capítulo es presentar los resultados de las diferentes etapas del trabajo de investigación, así como su discusión de manera integral para el entendimiento y resolución de los objetivos planteados. Los resultados se presentan a partir de la secuencia mostrada en el diagrama de flujo que se observa en la Figura 5.1. Las placas de acero AISI 1018 deformadas en frío utilizadas en este trabajo de investigación presentaron los espesores siguientes

Tabla 5.1: Valor del pH de los medios de exposición

Muestra	Nomenclatura	Espesor (mm)
Placa 1	P1	9.1
Placa 2	P2	6.2
Placa 3	P3	2.8

La evaluación electroquímica consistió en medir el potencial a circuito abierto para registrar la estabilización de éste, con el fin de establecer si el sistema reacciona con los diferentes medios, así como de verificar si existe desprendimiento de las pátinas formada sobre el sustrato metálico del acero. Para el metal desnudo se caracterizó mediante resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), registrando los parámetros de Resistencia a la polarización, resistencia a la transferencia de carga, con el fin de determinar cómo actúa la superficie del acero con los medios propuestos, obteniendo la I_{corr} y la V_{corr} de los sistemas de estudio, y se compararon con los obtenidos mediante las curvas de polarización

(pendientes de Tafel, y el método gráfico). En el caso de las pátinas depositadas en el acero, la diferencia es de que no fueron evaluadas por las curvas de polarización debido a que existe un deterioro de las pátinas al ser una técnica destructiva. Cabe señalar que mediante EIE se determinó el tipo de adsorción que presenta las pátinas al ser depositadas usando los teoremas de Lagnmuir.

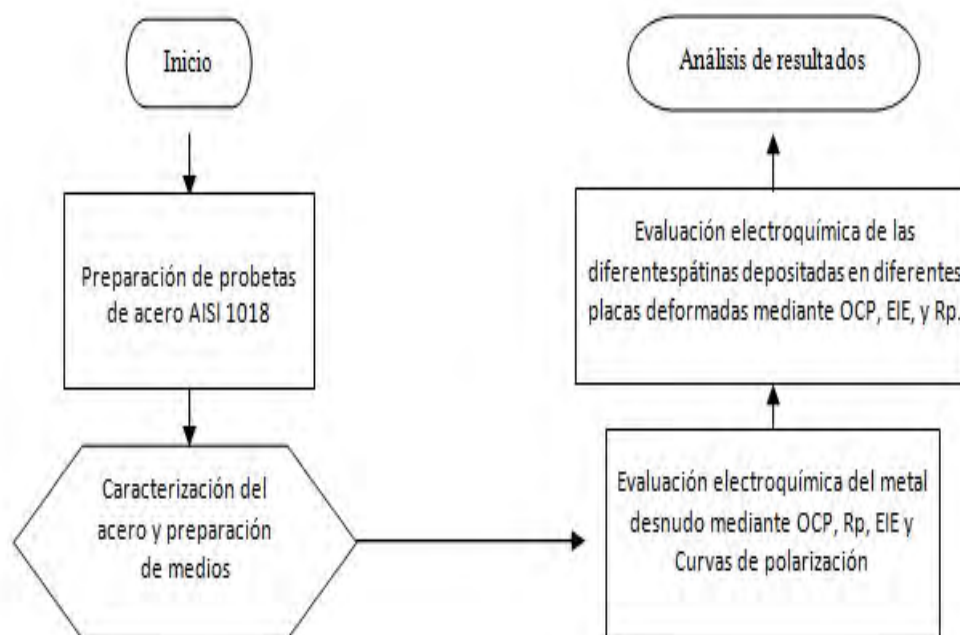


Figura 5.1: Diagrama de flujo

5.1.1. Potencial a circuito abierto

El potencial de estabilización obtenido por la técnica de potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) del acero AISI 1018 se muestra en la Figura 5.2, 5.3 y 5.4, en los respectivos medios utilizados.

En agua destilada se observan potenciales de estabilización entre -51mV a -56mV , siendo la placa más delgada la que tarda más en llegar al equilibrio tardando más de 2500s, mientras que la placa más gruesa, siempre se mantuvo sobre un potencial, esto implica que la placa que tiene mayor energía en función de su proceso de manufactura, presenta una cinética de reacción más alta que la placa de menor energía, reaccionando más rápidamente con el medio.

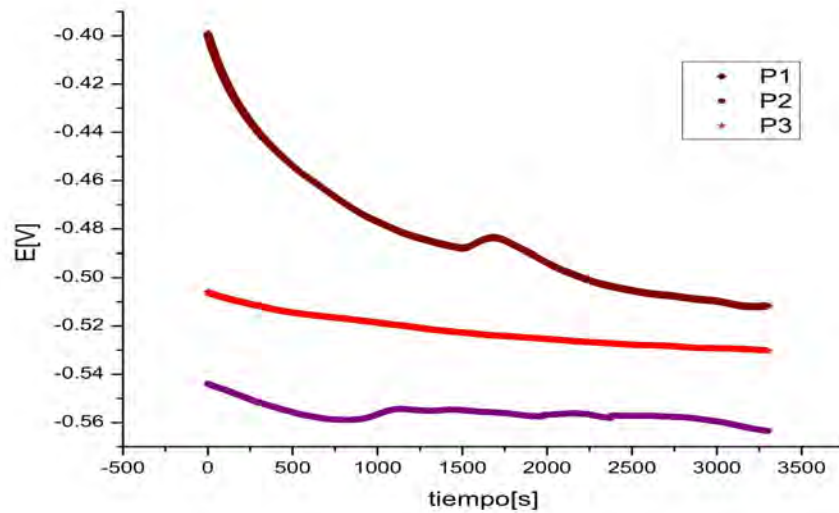


Figura 5.2: Potencial a circuito abierto(Agua destilada).

En el caso del agua de lluvia las placas P1 y P3 presentan un potencial de estabilización similar (-55mV) mientras que la placa 2 tardo 2500s para llegar al potencial de estabilización de 51mV, esta prueba quiere decir que los iones presentes en el medio, tal es caso del oxígeno disuelto reacciona con el sustrato metálico, obteniendo potenciales similares.

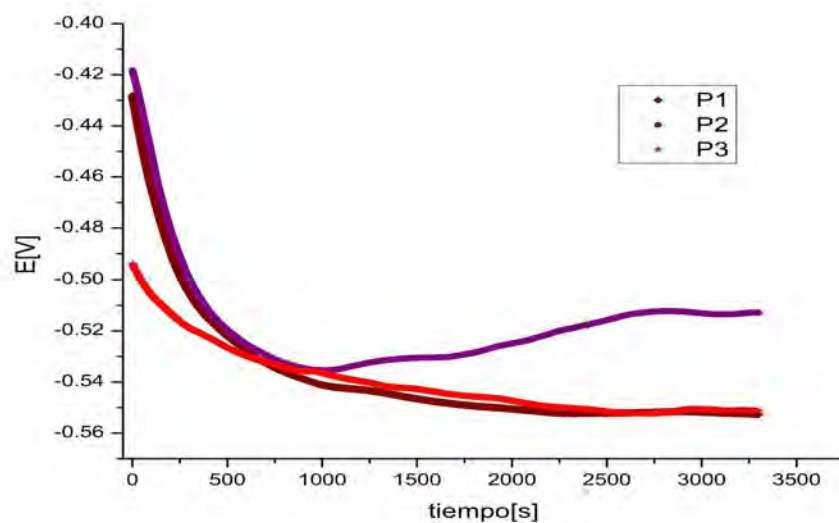


Figura 5.3: Potencial a circuito abierto(Agua de lluvia)

En el caso del agua corriente se observa con mayor claridad el efecto de la interacción de las tres placas con los iones presentes en el medio, ya que es muy rápida

esta interacción que se lleva en los primeros 1000s, posteriormente ya que hubo una reacción y al parecer ya hay productos de ésta el potencial se estabiliza entre -49 y -52mV.

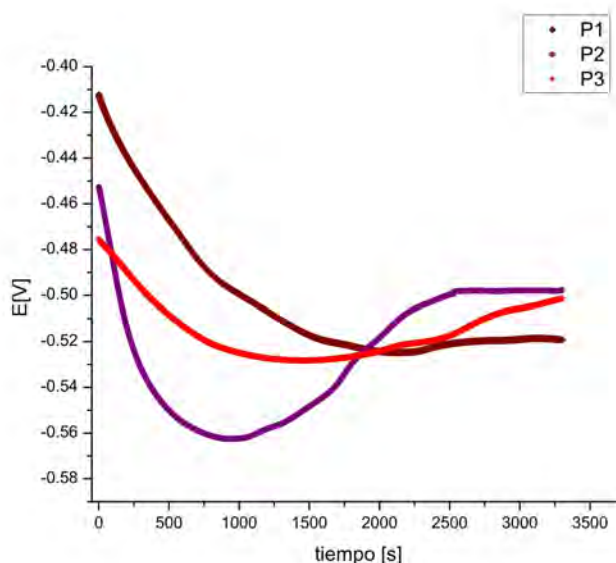


Figura 5.4: Potencial a circuito abierto(Agua corriente)

En las gráficas de OCP obtenidas se observa que el potencial a circuito abierto, presenta en la mayoría un comportamiento similar, una caída rápida de éste en un cierto tiempo, posteriormente una disminución de la pendiente, para finalmente se obtiene la estabilización, esto es debido que el acero aun cuando el proceso de manufactura de las placa es diferente se obtienen una cinética de reacción muy similar, que va depender de los iones presentes en el medio y su relación con uniformidad del material, el cual logra mantener cierta uniformidad en la reacción, que es donde interviene el proceso de manufactura de la placa, ya que puede reducir o aumentar la reacción del medio con el sustrato de la aleación.

5.1.2. Curvas de polarización

A continuación, se presentan las curvas de polarización obtenida para cada placa de acero desnudo expuesto a los diferentes medios utilizados, en ellas se puede observar el comportamiento en la zona anódica, y la interacción del sustrato con el medio corrosivo cuando se aplica una polarización al sistema, siendo el potencial de corrosión (E_{corr}) un punto de interés para el estudio de estos sistemas.

En las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se observan las curvas de polarización de las placas de acero expuestas al agua destilada, agua de lluvia y agua corriente respectivamente.

En ellas se puede observar de manera muy clara que el E_{corr} obtenido se encuentra en un intervalo entre -480mV y -550mV . Es importante señalar que en las zonas anódicas de curvas no se observan regiones de pasividad o pasivación, mientras que en la zona catódica hay una pequeña región de desprendimiento de hidrógeno.

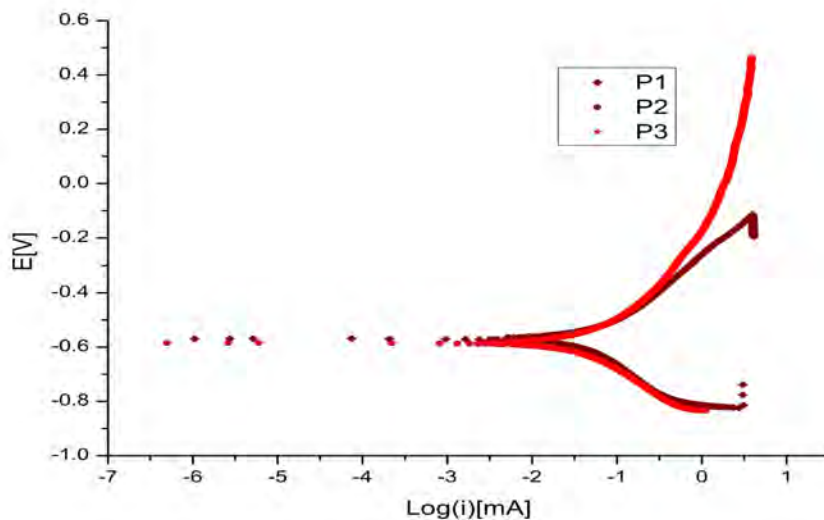


Figura 5.5: Curvas de polarización(Agua destilada).

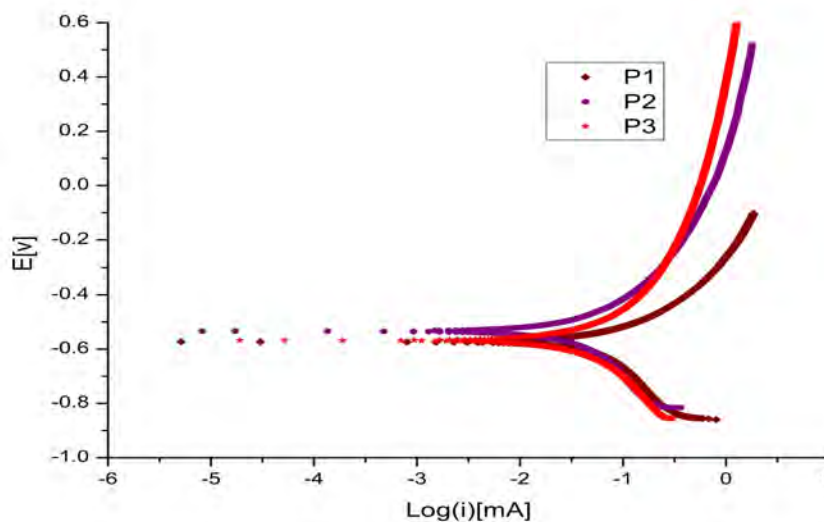


Figura 5.6: Curvas de polarización(Agua de lluvia).

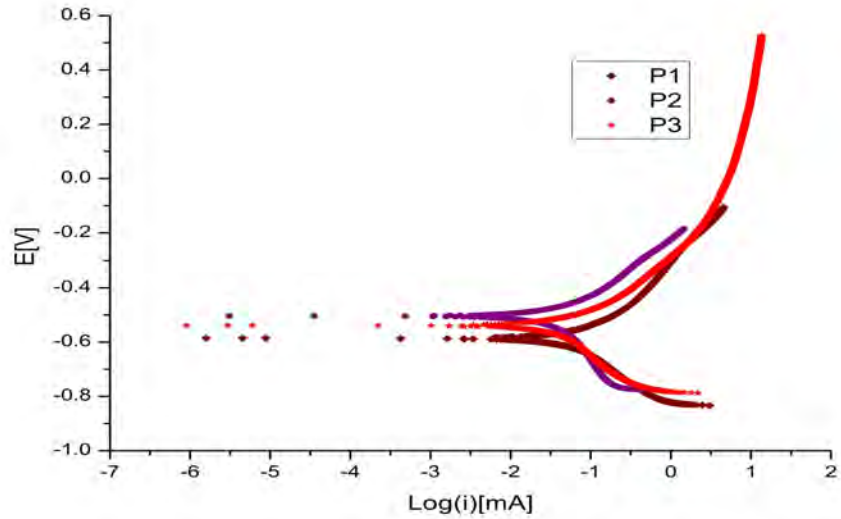


Figura 5.7: Curvas de polarización(Agua corriente).

La I_{corr} obtenida por las pendientes de Tafel, el método gráfico y por el análisis de la zona de bajo campo de la curva de polarización, así como la velocidad de corrosión se muestran en el Tabla 5.2 para el agua destilada, Tabla 5.3 para el agua de lluvia y el Tabla 5.24 para el agua corriente, usando las placas de acero de bajo carbono 1018 como electrodo de trabajo. La velocidad de corrosión (V_{corr}) obtenida por las curvas de polarización se obtuvo a partir de la I_{corr} por los diferentes métodos, para ello se utilizó el siguiente sistema de conversiones.

$$V_{corr} = \left(\frac{mA}{cm^2}\right) \left(\frac{1A}{1000mA}\right) \left(\frac{1C}{1As}\right) \left(\frac{1eqAcero}{96500Coulomb}\right) \left(\frac{1mol}{2eq}\right) \left(\frac{56gAcero}{1mol}\right) \left(\frac{1cm^3}{7,85\frac{g}{cm^3}}\right) \left(\frac{3600s}{1hr}\right) \left(\frac{365días}{1año}\right) \left(\frac{10mm}{1cm}\right) \left(\frac{24hr}{1día}\right) \quad (5.1)$$

Cabe señalar que este sistema también se utilizó para las técnicas de EIE y R_p también obtener la I_{corr} se utilizó la siguiente expresión:

$$I_{corr} = \frac{0,026}{R_p} \quad (5.2)$$

Tabla 5.2: Agua destilada

Muestra	P1	P2	P3
$i_{corr}(g)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.113	0.22	0.1
ba	0.305	0.592	0.0339
bc	-0.188	-0.35	-0.1183
$i_{corr}(p)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.212	0.084	0.02
ba	0.095	0.1649	0.1183
bc	-0.04	-0.029	-0.039
$i_{corr}(ps)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.035	0.096	0.02
$v_{corr}(g)[\text{mm}/\text{y}]$	0.132	0.2564	1.117
$v_{corr}(p)[\text{mm}/\text{y}]$	0.247	0.0836	0.225
$v_{corr}(ps)[\text{mm}/\text{y}]$	0.355	1.15	0.294

Tabla 5.3: Agua de lluvia

Muestra	P1	P2	P3
$i_{corr}(g)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.0404	0.1044	0.0327
ba	0.724	0.54	0.031
bc	-0.368	-0.28	-0.123
$i_{corr}(p)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.325	0.266	0.466
ba	0.097	0.0098	0.03
bc	-0.056	-0.05	-0.123
$i_{corr}(ps)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.0579	0.049	0.018
$v_{corr}(g)[\text{mm}/\text{y}]$	0.482	0.30	0.521
$v_{corr}(p)[\text{mm}/\text{y}]$	0.379	0.121	0.308
$v_{corr}(ps)[\text{mm}/\text{y}]$	0.67	0.514	0.208

Tabla 5.4: Agua corriente

Muestra	P1	P2	P3
$i_{corr}(g)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.069	0.146	0.22
ba	0.265	0.201	0.116
bc	-0.277	-0.256	-0.29
$i_{corr}(p)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.135	0.505	0.0836
ba	0.085	0.0104	0.113
bc	-0.04	-0.0274	-0.045
$i_{corr}(ps)[\text{mA}/\text{cm}^2]$	0.0413	0.0332	0.0072
$v_{corr}(g)[\text{mm}/\text{y}]$	0.803	0.589	0.97
$v_{corr}(p)[\text{mm}/\text{y}]$	0.157	0.170	0.20
$v_{corr}(ps)[\text{mm}/\text{y}]$	0.389	0.084	0.370

Los análisis de las velocidades de corrosión obtenidas por las curvas de polarización para el acero desnudo inmerso en distintos medios se muestran en la Tabla 5.5, y se grafican en la Figura 5.8. Los resultados muestran que los métodos utilizados para la obtención de V_{corr} a partir de la I_{corr} para P1 y P2 aún cuando los valores de V_{corr} hay diferencias hasta de un 365%, presentan el mismo comportamiento, mientras que P3 su comportamiento es diferente a estas dos placas, esto es debida a la deformación generada en la placa. Es importante mencionar que la energía almacenada para cada sistema va tener influencia sobre el depósito de la pátina, que se va ver reflejada sobre la adherencia de ésta.

Tabla 5.5: Velocidades de corrosión obtenida por las curvas de polarización a partir de la I_{corr} por los diferentes métodos

Muestra	Agua destilada			Agua de lluvia			Agua corriente		
	G	P	E	G	P	E	G	P	E
P1	0.132	0.2564	1.17	0.482	0.3	0.308	0.803	0.589	0.97
P2	0.247	0.0836	0.225	0.79	0.12	0.308	0.157	0.17	0.2
P3	0.355	1.15	0.294	0.67	0.514	0.208	0.389	0.084	0.37

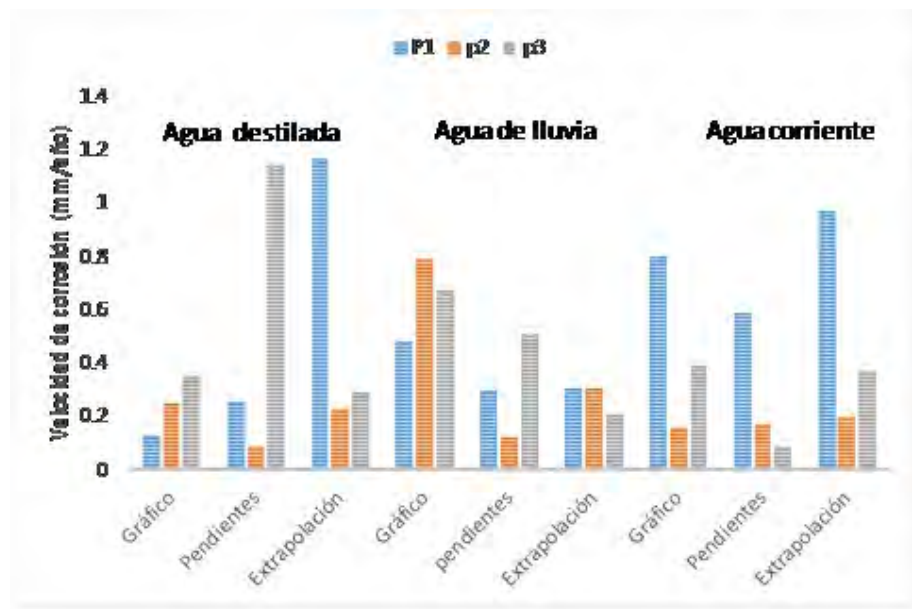


Figura 5.8: Velocidades de corrosión obtenida por las curvas de polarización a partir de la I_{corr} obtenida por los diferentes métodos

5.1.3. Resistencia a la polarización

La técnica de resistencia a la polarización lineal al ser una técnica de bajo campo no altera la superficie metálica del acero, con el cual es una manera rápida y sencilla de obtener la V_{corr} , a partir de la pendiente de la recta, también conocida como resistencia a la polarización (R_p) que se obtiene de graficar los valores de corriente vs potencial, donde usando la Ec. 5.2 para la obtención de I_{corr} . En la Figura 5.9 se muestra un ejemplo en el desarrollo para la obtención de la V_{corr} a partir de la resistencia a la polarización

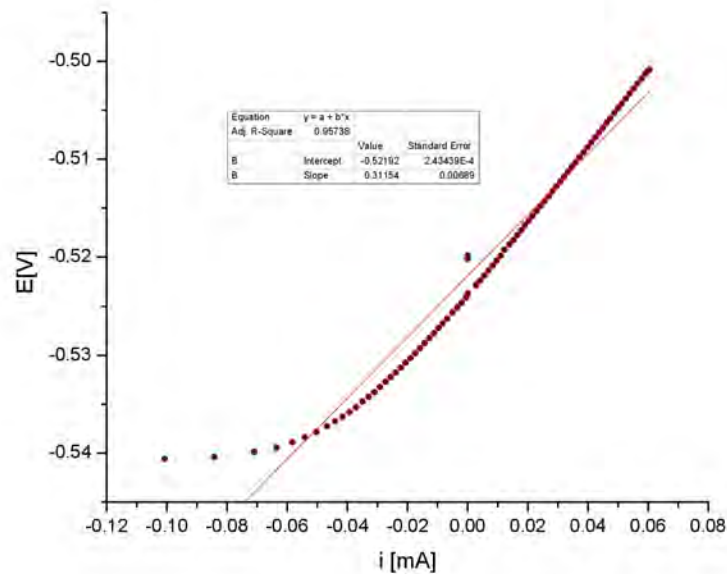


Figura 5.9: Resistencia a la polarización (Agua corriente)

En la Tabla 5.6 se muestran los valores de R_p , I_{corr} y V_{corr} del acero desnudo inmerso en agua destilada, agua de lluvia y agua corriente. En las Figura 5.10, se observa la V_{corr} obtenida mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal del acero desnudo a diferentes deformaciones e inmersos en distintos medios.

Tabla 5.6: Resultados obtenidos mediante resistencia a la polarización

Muestra	Agua destilada			Agua de lluvia			Agua corriente		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
R_p (mA/V)	0.437	0.666	0.552	0.522	1.115	1.089	0.312	0.821	0.461
i_{corr} [mA/cm ²]	0.0594	0.0390	0.047	0.049	0.023	0.023	0.083	0.031	0.053
v_{corr} [mm/y]	0.693	0.455	0.294	0.580	0.271	0.278	0.970	0.369	0.629

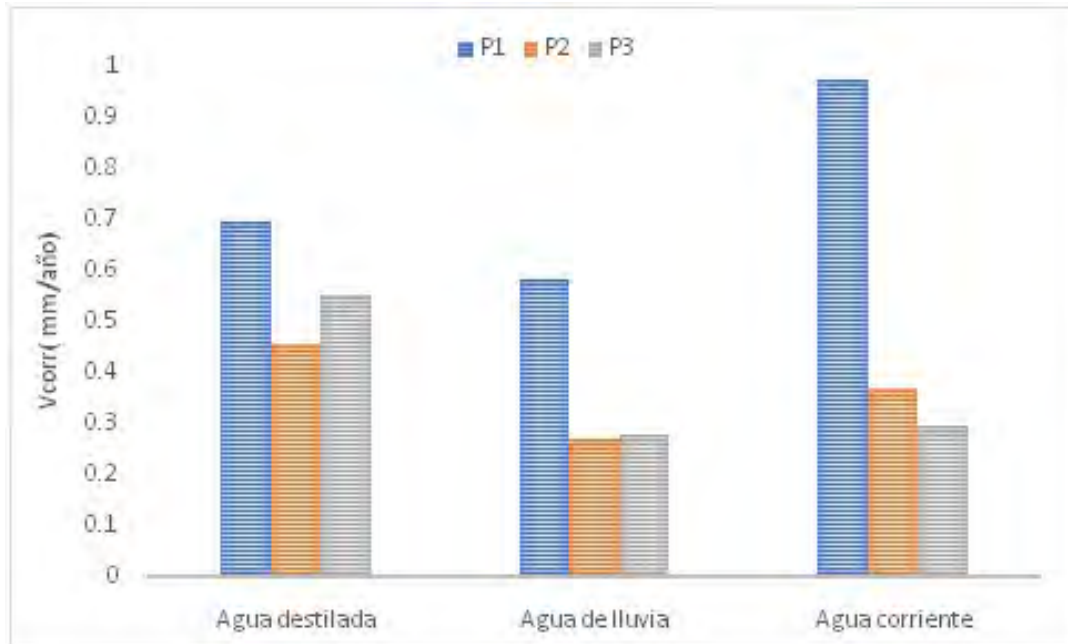


Figura 5.10: V_{corr} obtenida mediante la técnica de Resistencia a la Polarización del acero desnudo inmerso en distintos medios

La V_{corr} obtenida por R_p para el caso de la P1, presenta una mayor velocidad de corrosión en los tres medios evaluados, mientras que para P2 y P3 presentan un comportamiento similar con una V_{corr} menor. Al comparar los resultados de la V_{corr} con los obtenidos por las curvas de polarización, los valores que más se asemejan son los que se obtienen por pendientes de Tafel y por el método gráfico, mientras que por extrapolación presenta mayores diferencias.

5.1.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Mediante la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), se evaluaron las tres placas de acero desnudo para determinar el comportamiento del sustrato metálico respecto a la exposición del agua destilada, agua de lluvia y agua corriente, la programación del potencióstato, así como los parámetros requeridos para la realización de estas pruebas están indicados en el capítulo anterior. En la Figura 5.11 se muestra el diagrama de Nyquist, el cual describe la superficie del sustrato metálico que interviene directamente en las lecturas de EIE.

Para la obtención de V_{corr} mediante EIE primeramente se obtuvo el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), considerando un mecanismo activacional se puede suponer que la R_{tc} es igual a la R_p de manera que se puede obtener el valor de I_{corr} , el cual con el sistema de conversión se obtiene la V_{corr} del sistema.

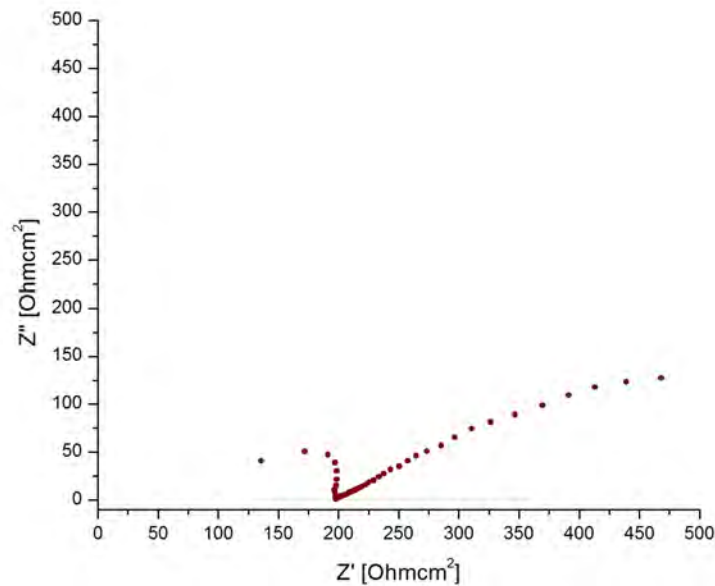


Figura 5.11: Diagrama de Nyquist(Agua destilada).

$$i_{corr} = \left(\frac{0,026}{R_p}\right) = \left(\frac{0,026}{R_{tc}}\right) = \left(\frac{0,026}{200,028}\right) = 0,00012\left(\frac{mA}{cm^2}\right) \quad (5.3)$$

$$v_{corr} = \left(0,00012\frac{mA}{cm^2}\right)\left(\frac{1A}{1000mA}\right)\left(\frac{1C}{1As}\right)\left(\frac{1eqAcero}{96500Coulomb}\right)\left(\frac{1mol}{2eq}\right)\left(\frac{56gAcero}{1mol}\right)\left(\frac{1cm^3}{7,85\frac{g}{cm^3}}\right) \\ \left(\frac{3600s}{1hr}\right)\left(\frac{365días}{1año}\right)\left(\frac{10mm}{1cm}\right)\left(\frac{24hr}{1día}\right) \quad (5.4)$$

En la Figura 5.12 se muestra el diagrama de Nyquist de las tres placas de acero desnudo inmersas en agua destilada, en ella se muestra dos arcos capacitivos para P1 y P2 característicos de las constantes de tiempo de dos procesos electroquímicos diferentes que pueden estar orientados tanto al área expuesta, o bien resistividad del electrolito o bien la formación de un óxido inestable sobre el acero debido a la interacción con el oxígeno presente en el medio.

Para la placa P3 se aprecia la resistencia a la transferencia de carga más baja de las tres evaluadas, esto implica que ésta presenta una velocidad de corrosión más alta, o bien es una superficie más activa. Una explicación de este suceso es que la placa 3 al ser la superficie con mayor energía almacenada debido al proceso de manufactura debido a que sufrió una mayor deformación, ésta puede ser utilizada para que se lleve a cabo esta reacción de oxidación.

En la Figura 5.13 se muestra el diagrama de Bode para el acero expuesto en agua destilada, aquí nuevamente se aprecia el efecto de la deformación de las placas, ya que a altas frecuencias los valores de impedancia registran cambios considerables que se observan fácilmente. En P3 al presentar mayor deformación este cambio es más perceptible que P2 que presentan un cambio muy pequeño o P1 que no presenta este cambio. Cabe señalar que a bajas frecuencias se observa que la reacción generada sobre el sustrato metálico de la aleación de hierro es la misma en los tres casos.

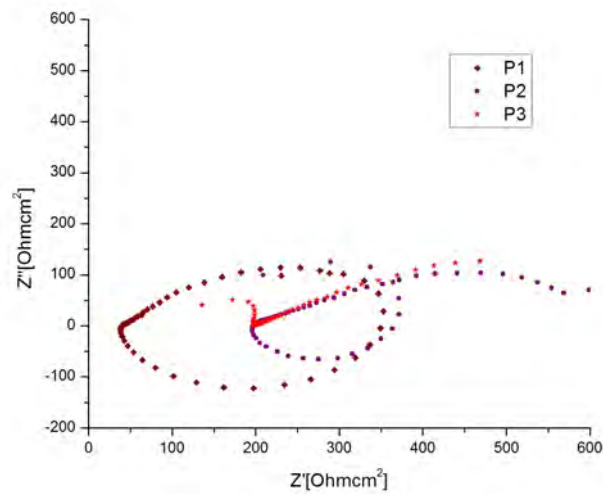


Figura 5.12: Diagrama de Nyquist(Agua destilada).

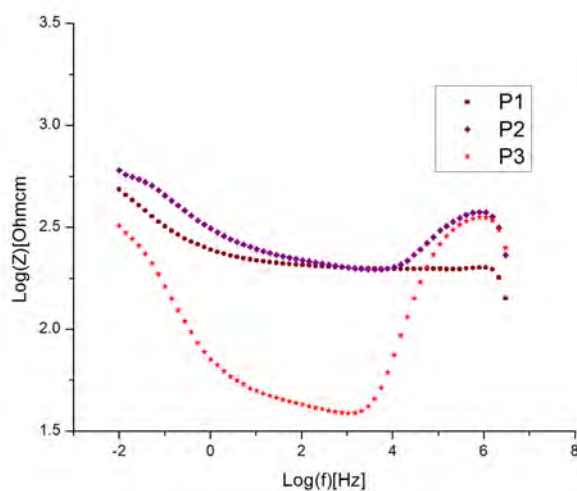


Figura 5.13: Diagrama de Bode(Agua destilada)

El diagrama de Nyquist de las tres placas de acero desnudo inmersas en agua lluvia

se muestra en la figura 5.14 en ella se observa la R_{tc} generada por el metal desnudo, mostrándose en altas frecuencias al igual que en agua destilada hasta tres constante de tiempo ocasionada por sistemas electródicos, sin lugar a dudas es debido a la deformación de la muestra y al diseño de la celda electroquímica y su relación con los parámetros de ésta, como la relación de área de electrodo de trabajo, la cual fue demasiado grande en el ensayo, la caída óhmica del sistema, la distancia entre los electrodos, y también nuevamente se observa con claridad el comienzo de una reacción, la cual muy probablemente sea la oxidación del acero.

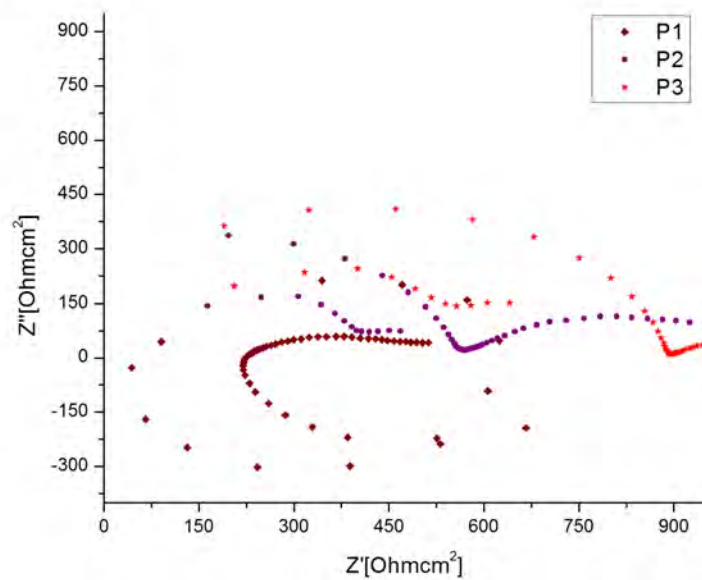


Figura 5.14: Diagrama de Nyquist(Agua de lluvia)

El diagrama de Bode para este sistema (ver la Figura 5.15) se observa con mayor claridad el efecto de la deformación ya que los valores de impedancia a altas frecuencias presenta el comportamiento de los parámetros mencionados, que al final a bajas frecuencias se observa que se suscita la misma reacción para todas las placas. Se puede mencionar que la deformación del acero sí participa sobre la doble capa electroquímica, ya que la influencia se detecta en altas frecuencias, por lo que este parámetro si tendrá un efecto sobre la formación de la pátina cuando ésta se este formando sobre el sustrato metálico.

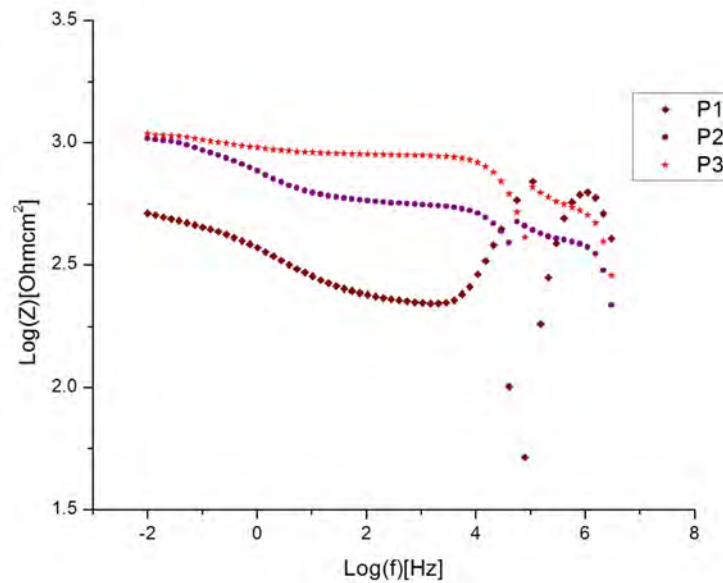


Figura 5.15: Diagrama de Bode(Agua de lluvia)

Los datos del ensayo de EIE para agua corriente que se muestra en el diagrama de la Figura 5.16, solamente se observan dos constantes de tiempo una es ocasionada por la R_{tc} del metal desnudo y el otro es por la formación de una película de óxido, al igual que se observa la resistencia del electrolito que es aproximadamente de 24 Ohms, también se observa que el óxido generado sobre el sustrato metálico en P1 es el que será una película más compacta que las desarrolladas en P2 y P3, puesto que el segundo semicírculo es más grande, indicando este comportamiento. Al relacionar la deformación que sufren estas placas de acero con la reacción que se suscita sobre el sustrato metálico, se puede mencionar que a mayor deformación habrá una la interacción mayor del sustrato metálico, con los iones presentes en el medio circundante.

En la Figura 5.17 se observa el diagrama de Bode para el agua corriente donde P2 y P3 siguen un mismo patrón de comportamiento, lo que indica que las reacciones que se llevan a cabo sobre el sustrato metálico se realizan al mismo tiempo, en cambio para P1, la reacción final es la misma, no así en el inicio de la interacción con el medio, ya que hay el desarrollo o la integración de un proceso electrodicos que ocasiona estos cambios y que pueden contribuir a la adherencia de las pátinas que se estén desarrollando sobre el sustrato metálico.

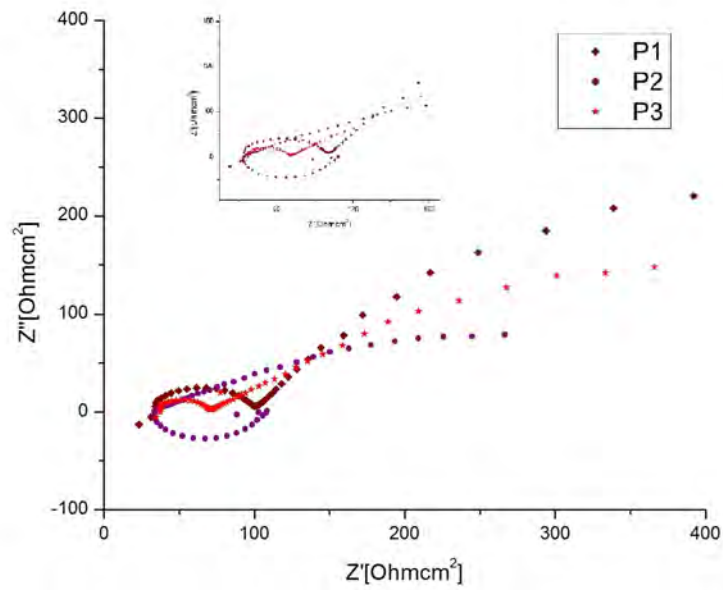


Figura 5.16: Diagrama de Nyquist(Agua corriente)

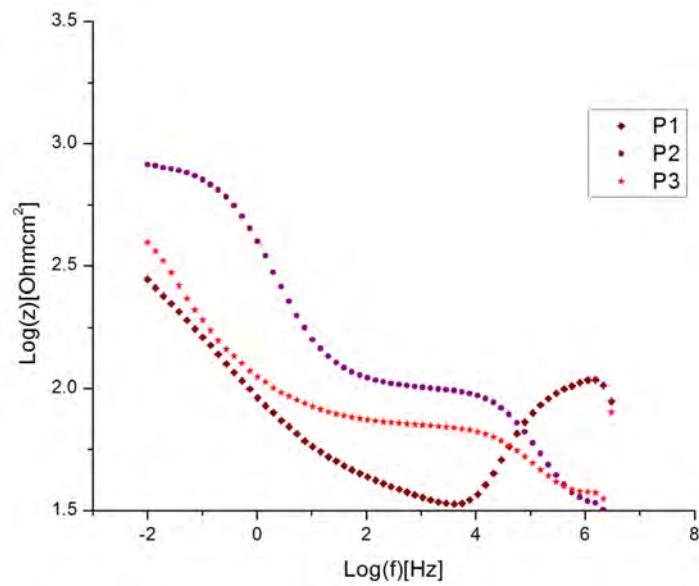


Figura 5.17: Diagrama de Bode(Agua corriente)

Las velocidades de corrosión obtenidas al obtener los valores de I_{corr} a partir de la R_{tc} de la técnica de EIE al sumergir las placas de acero desnudo en diferentes medios se muestran en la Tabla 5.7 para agua destilada, 5.8 para agua de lluvia y 5.9 para el agua corriente.

Tabla 5.7: Agua destilada

Muestra	P1	P2	P3
R_{tc} [Ohm/cm ²]	200.028	196.60	39.94
i_{corr} [mA/cm ²]	0.00012	0.00013	0.00065
v_{corr} [mm/y]	0.00151	0.00153	0.00758

Tabla 5.8: Agua de lluvia

Muestra	P1	P2	P3
R_{tc} [Ohm cm ²]	220.724	566.370	893.658
i_{corr} [mA/cm ²]	0.00011	$4.59 \cdot 10^{-5}$	$2.90 \cdot 10^{-5}$
v_{corr} [mm/y]	0.00137	0.00053	0.000339

Tabla 5.9: Agua corriente

Muestra	P1	P2	P3
R_{tc} [Ohm cm ²]	33.28	29.94	35.58
i_{corr} [mA/cm ²]	0.00078	0.00090	0.00073
v_{corr} [mm/y]	0.00091	0.0102	0.00085

En la Figura 5.18 se muestran las V_{corr} obtenidas por EIE de las placas de acero desnudo al ser sumergidos en diferentes medios. El medio que presenta la V_{corr} más bajas fue el agua de lluvia, seguida por las obtenidas por el agua destilada, por lo que en agua corriente la V_{corr} es más alta.

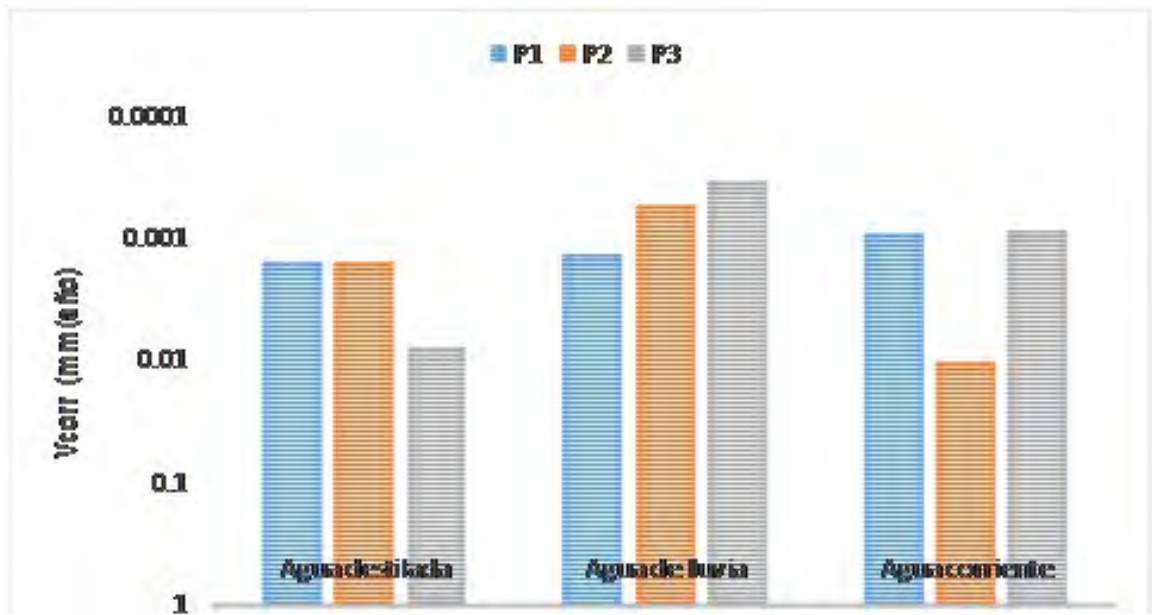


Figura 5.18: V_{corr} obtenido por EIE de las placas de acero desnudo al ser sumergidos en diferentes medios

El efecto de la deformación de las placas de acero es de suma importancia para el desarrollo de este trabajo de investigación, como consecuencia se ve reflejado en las velocidades de corrosión obtenidas por EIE, ya que éstas presentan fluctuaciones debidas a los acontecimientos que se llevan a cabo entre el sustrato metálico y los medios expuestos, tal es caso el agua corriente que registra una velocidad de corrosión menor al aumentar la deformación, no así en agua destilada que el efecto de la deformación provoca que aumente la V_{corr} , sin embargo en agua corriente se presenta un sentido inverso, o bien en el caso del agua corriente P1 y P3 no presenta cambios en la V_{corr} , pero si en P2. Esta discrepancia de valores de V_{corr} puede explicarse en función que el proceso de deformación existen sitios activos ocasionados por la energía almacenada dentro de las placas, ya que ésta no se distribuye de manera homogénea sobre la superficie de la placa, quedando zonas de alta y baja energía la cual provoca diferentes interacciones con el medio que los rodea.

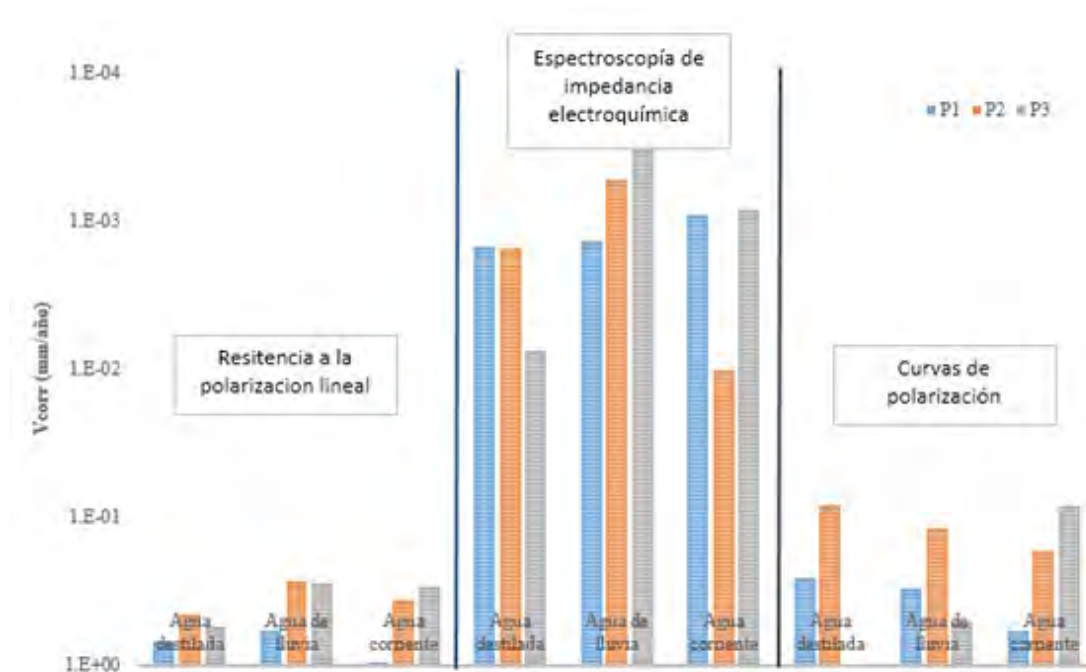


Figura 5.19: V_{corr} obtenido por Espectroscopía de impedancia electroquímica, Resistencia a la polarización lineal (R_p) y curvas de polarización (CP), de las placas de acero desnudo al ser sumergidos en diferentes medios

5.2. Resultado de las probetas de acero patinado

5.2.1. Evaluación de las probetas de acero patinado

Para determinar el efecto de la deformación del acero sobre la formación de las pátinas de hierro, se realizaron los ensayos electroquímicos de OCP, EIE, ya que la polarización requerida para realizarlas es tan pequeña que no altera al sistema, considerándose estas técnicas no destructivas.

5.3. Pátina 1

5.3.1. Potencial a circuito abierto

El OCP obtenido para la primera pátina desarrollada depositadas en la superficie del acero el cual se encuentra inmerso en agua destilada, se muestra en la Figura 5.20 para P1 y P2 el sistema se estabiliza en menos de los 400s, en cambio para P1 tarda más de 600s, lo que implica que la deformación si afecta a la pátina formada.

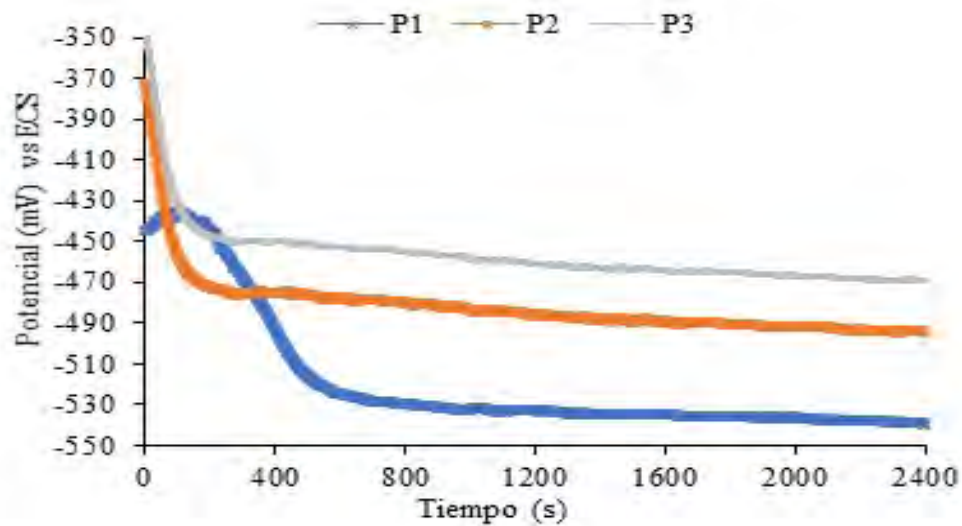


Figura 5.20: OCP obtenido para la pátina 1 inmerso en agua destilada

En el caso del agua de lluvia el comportamiento del potencial de estabilización sigue un mismo comportamiento, aunque los valores de potencial presentes diferencias de hasta 40mV, este comportamiento establece que la pátina depositada es homogénea y muy estable. Cabe señalar que a diferencia del agua destilada los potenciales registrados son más negativos del orden de hasta 300mV.

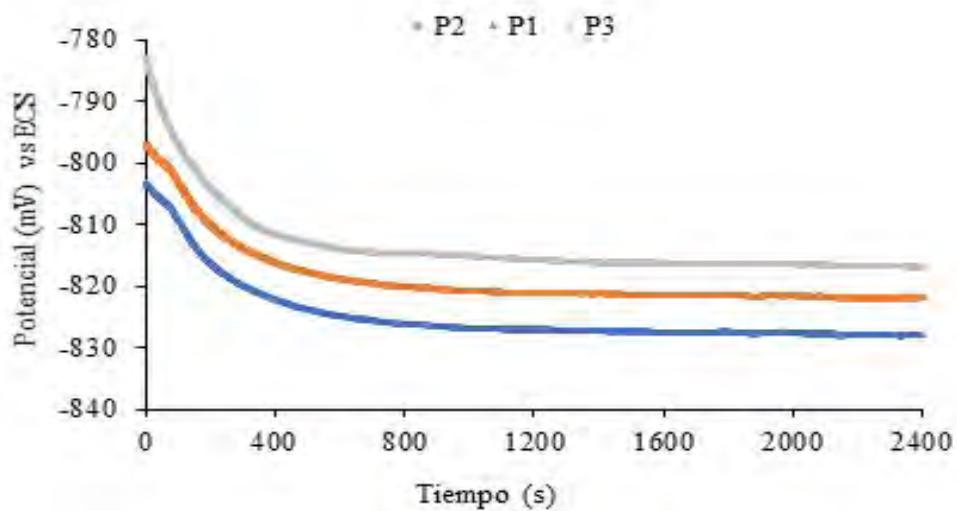


Figura 5.21: OCP obtenido para la pátina 1 inmerso en agua de lluvia

En el caso de del agua corriente la pátina formada es muy estable para P2 y P3, en cambio para P3 tarda 1600s para que se estabilice, por lo nuevamente la deformación de la placa de acero, contribuye al comportamiento electroquímico de esta pátina

protectora, cabe señalar que los valores obtenidos en este sistema son similares a los obtenidos al del agua de lluvia.

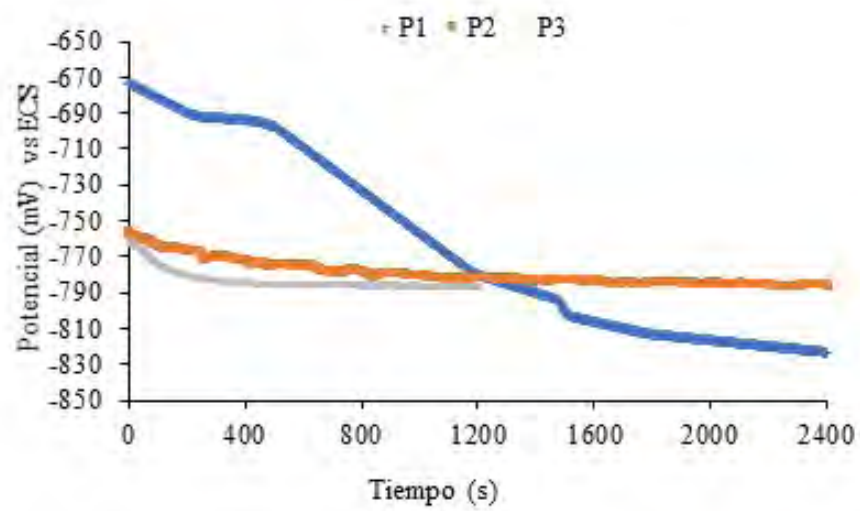


Figura 5.22: OCP obtenido para la pátina 1 inmerso en agua corriente.

5.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados de Espectroscopía de impedancia electroquímica para la pátina 1 formada en las tres placas con diferente deformación inmersa en agua destilada, se muestran en un diagrama de Nyquist logrando observar en cada sistema, una sección de un semicírculo que al extrapolarlo al eje de la impedancia real (Z'), se obtiene la R_{tc} , requerida para la obtención de la I_{corr} de cada sistema, por lo que la P1 es la que presenta la R_{tc} menor, mientras que para P3 sería mayor este valor. Como R_{tc} es inversamente proporcional a la V_{corr} , entonces la pátina formada en P3 es la que presenta menor velocidad de corrosión, seguida de P2 siendo P1 la más alta. Es importante señalar que no se observan depresiones del diagrama, por lo que se asegura que el diseño de la celda fue apropiado para la evaluación de esta pátina.

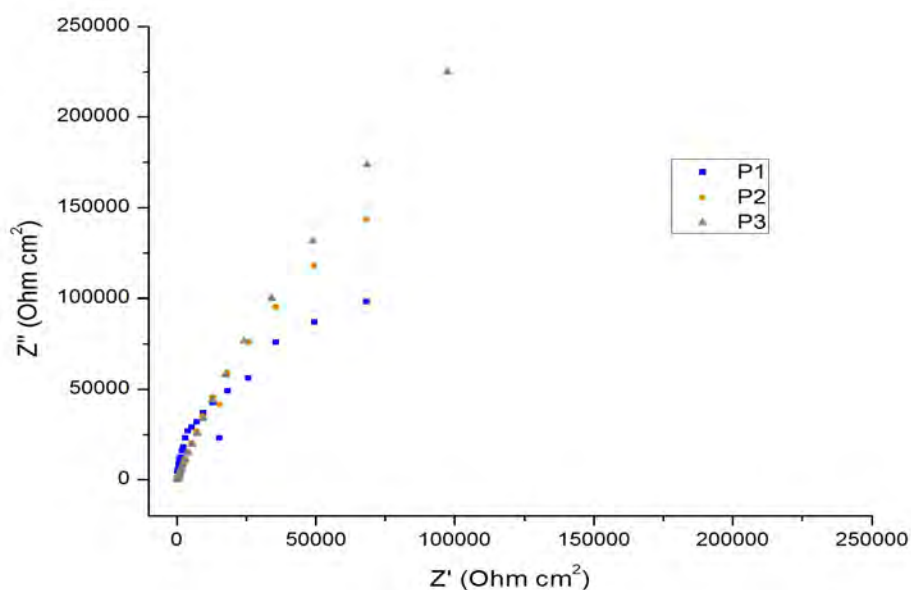


Figura 5.23: Diagrama de Nyquist(Agua destilada)

El diagrama de Bode obtenido para este sistema se observa que la pátina desarrollada en el sustrato metálico es homogénea en las tres placas, sin embargo, si hay una diferencia que se muestra a altas frecuencias, la que la cresta formada se relaciona con la deformación de la placa, donde este comportamiento ha sido observado desde al inicio de la investigación.

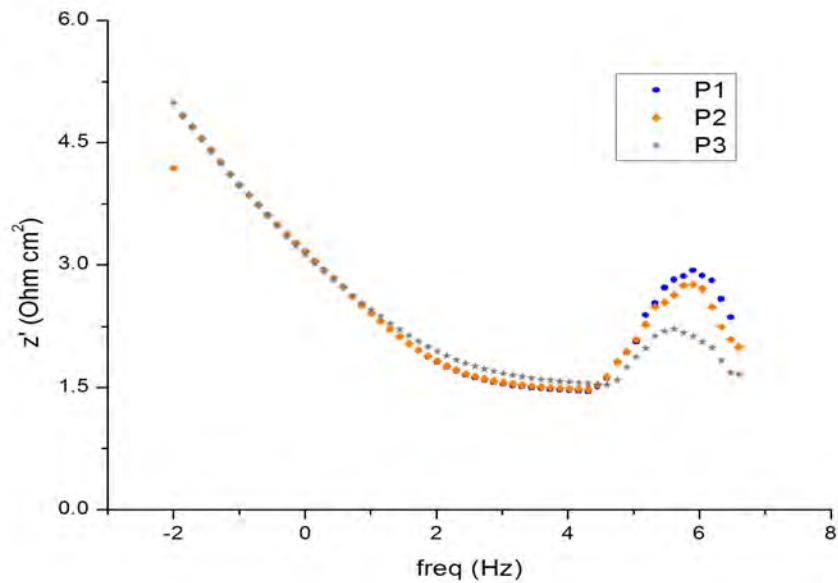


Figura 5.24: Diagrama de Bode(Agua destilada)

En la Figura 5.25 se muestra el diagrama de Nyquist para las placas de acero patinadas (pátina 1) inmersas en agua de lluvia, donde nuevamente se observa un semicírculo para cada ensayo, estableciendo que la pátina depositada en cada probeta actúa como una película protectora adherente y compacta. Cabe señalar que la placa P1 que es la que presenta mayor deformación, presenta los valores más pequeños mientras que P2 y P3 tiene el mismo comportamiento.

Para este sistema el diagrama de Bode nuevamente presenta a altas frecuencias una cresta características de cada placa, éstas puede tener su origen en la deformación presente de las probetas estudiadas. La técnica de EIE menciona que los fenómenos capacitivos se llevan a cabo en la zona de esta protuberancia lo que indica que sobre el sustrato metálico se suscitan mecanismos que actúan con la pátina, interviniendo de manera directa sobre la deposición de la misma.

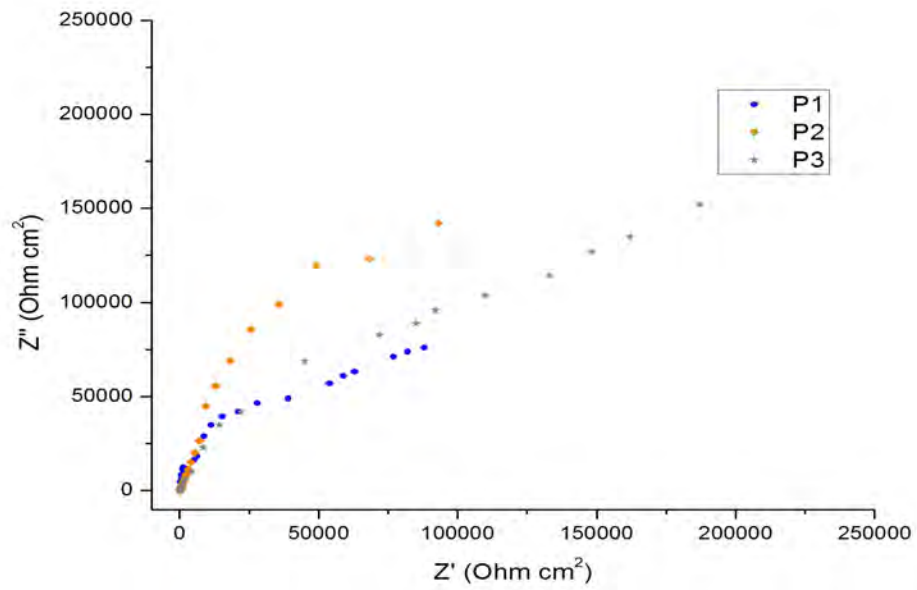


Figura 5.25: Diagrama de Nyquist(Agua de lluvia)

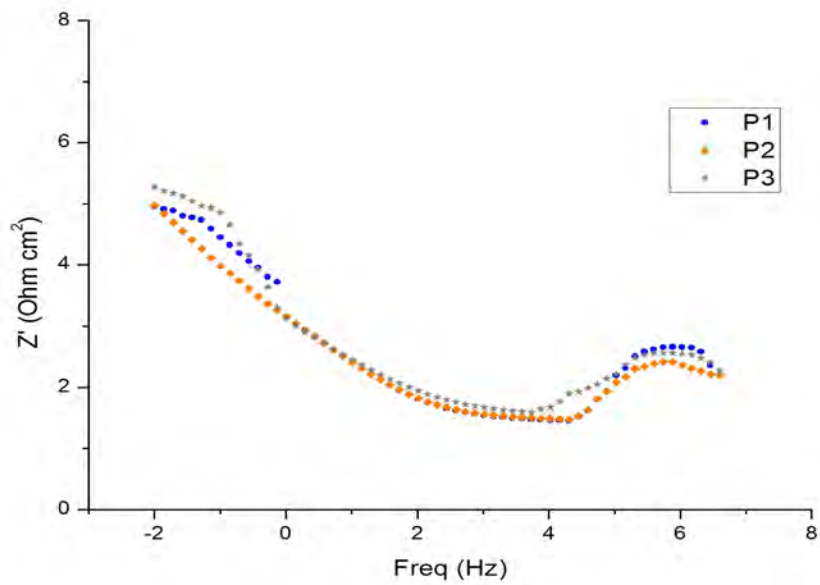


Figura 5.26: Diagrama de Bode(Agua de lluvia)

En agua corriente se obtuvieron los resultados de la prueba de EIE, los cuales se

observan en el diagrama de Nyquist Figura 5.27 y el diagrama de Bode 5.28. Nuevamente en estos medios se suscitan los mismos resultados que en agua destilada y agua de lluvia, solamente que cambian los valores de impedancia, en este caso son más altos que en los otros sistemas. Sin embargo en este caso P1 presenta los valores más altos de impedancia.

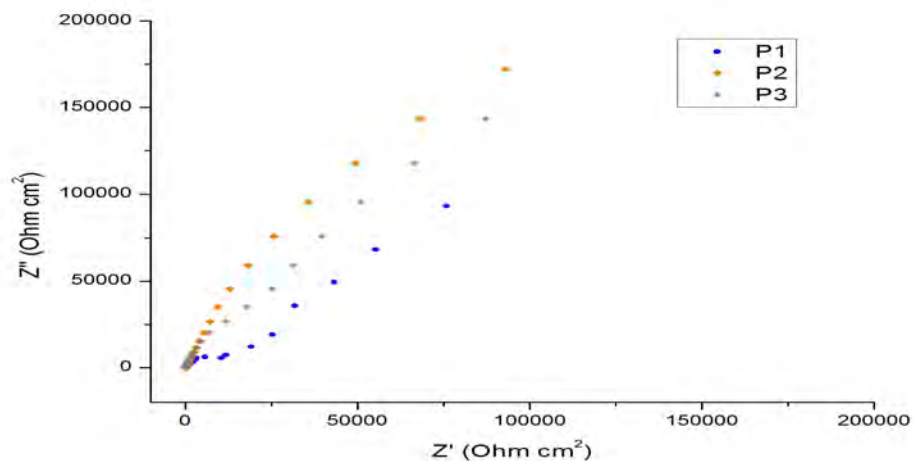


Figura 5.27: Diagrama de Nyquist(Agua corriente)

En el diagrama de Bode al igual que los casos anteriores se ven los fenómenos a altas frecuencias. La técnica de EIE menciona que los fenómenos capacitivos se llevan a cabo en la zona de esta protuberancia lo que indica que sobre el sustrato metálico se suscitan mecanismos que actúan con la pátina, interviniendo de manera directa sobre la deposición de la misma.

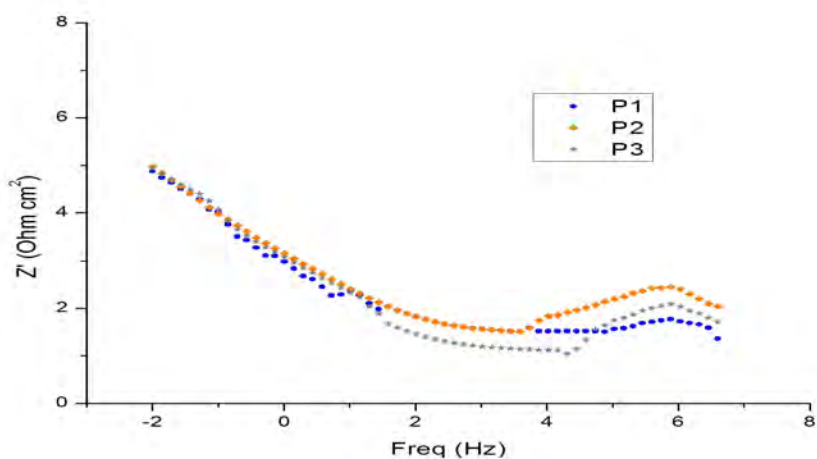


Figura 5.28: Diagrama de Bode(Agua corriente)

Tabla 5.10: Agua destilada

Muestra	P1	P2	P3
Rtc [Ohm cm ²]	175483.226	23636.474	297309.48
i_{corr} [/cm ²]	1.481*10 ⁻⁷	1.100*10 ⁻⁶	8.745*10 ⁻⁸
v_{corr} [mm/y]	1.727*10 ⁻⁶	1.282*10 ⁻⁵	1.019*10 ⁻⁶

Tabla 5.11: Agua de lluvia

Muestra	P1	P2	P3
Rtc [Ohm cm ²]	238996.002	308265.215	287461.128
i_{corr} [/cm ²]	1.088*10 ⁻⁷	8.43*10 ⁻⁸	9.04*10 ⁻⁸
v_{corr} [mm/y]	1.2688*10 ⁻⁶	9.831*10 ⁻⁷	1.054*10 ⁻⁶

Tabla 5.12: Agua corriente

Muestra	P1	P2	P3
Rtc [Ohm cm ²]	238996.002	308265.215	287461.128
i_{corr} [/cm ²]	1.088*10 ⁻⁷	8.434*10 ⁻⁸	9.045*10 ⁻⁸
v_{corr} [mm/y]	1.269*10 ⁻⁶	9.831*10 ⁻⁷	1.054*10 ⁻⁶

Las velocidades de corrosión obtenidas por EIE y Rp del acero patinado (pátina 1) inmersa en diferentes medios se muestran en la Tabla 5.13, los cuales se encuentran graficados en la Figura 5.29.

Tabla 5.13: Vcorr del acero patinado (pátina 1) inmersa en diferentes medios

	EIE (Vcorr mm/año)			Rp (Vcorr mm/año)		
	AD	ALL	AC	AD	ALL	AC
P1	1.73*10 ⁻⁶⁶	1.27*10 ⁻⁶	1.27*10 ⁻⁶	1.43*10 ⁻⁴	1.27*10 ⁻⁴	9.07*10 ⁻⁴
P2	1.28*10 ⁻⁵	9.83*10 ⁻⁷	9.83*10 ⁻⁷	1.08*10 ⁻³	9.83*10 ⁻⁴	9.83*10 ⁻³
P3	1.02*10 ⁻⁶	1.05*10 ⁻⁶	1.05*10 ⁻⁶	5.021*10 ⁻³	1.05*10 ⁻²	1.49*10 ⁻²

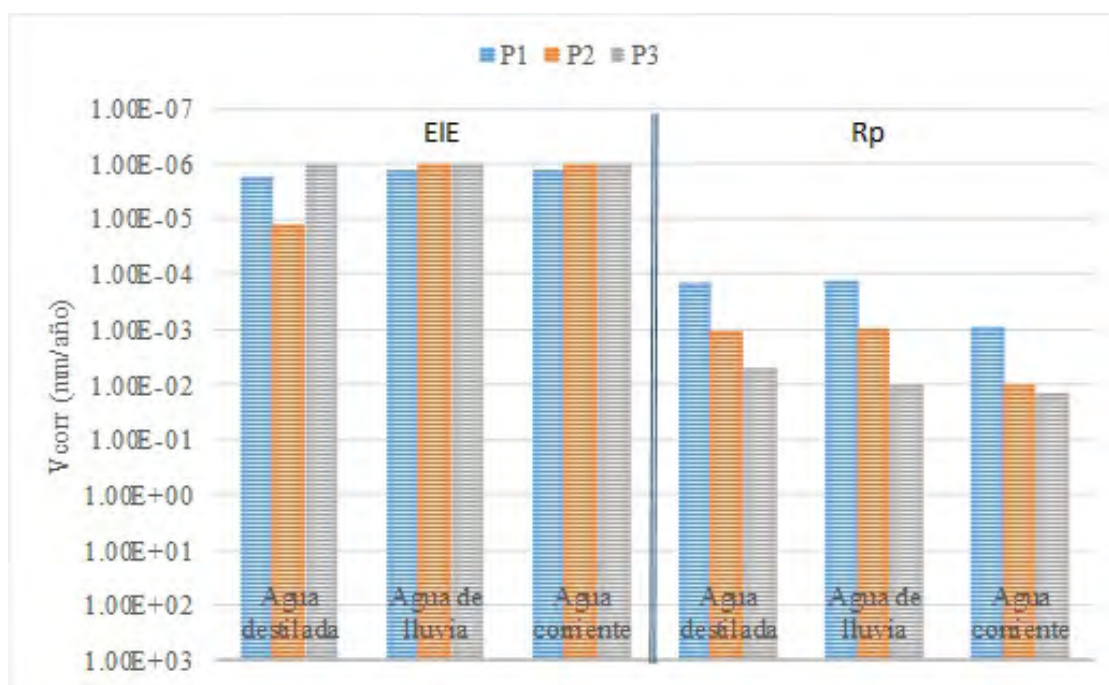


Figura 5.29: V_{corr} del acero patinado (pátina 1) inmersa en diferentes medios

En la Figura 5.29 se observa que los valores obtenidos por EIE son hasta tres órdenes de magnitud por debajo de los obtenidos por Rp, estos valores representan la actuación de un recubrimiento sobre el sustrato metálico, el cual es la pátina formada sobre el sustrato del acero. El efecto de la deformación solamente se observa en los valores de Rp ya que P1 presenta menor velocidad de corrosión no así para P3 que la velocidad es más alta.

5.4. Pátina 2

5.4.1. Potencial a circuito abierto

En el caso del OCP obtenido para la segunda pátina desarrollada, inmersa en agua destilada, se muestra en la Figura 5.30; donde se observa la estabilización a 400s para P1, en el caso de P2 su valor se encuentra cerca de los 800s al igual que para P3.

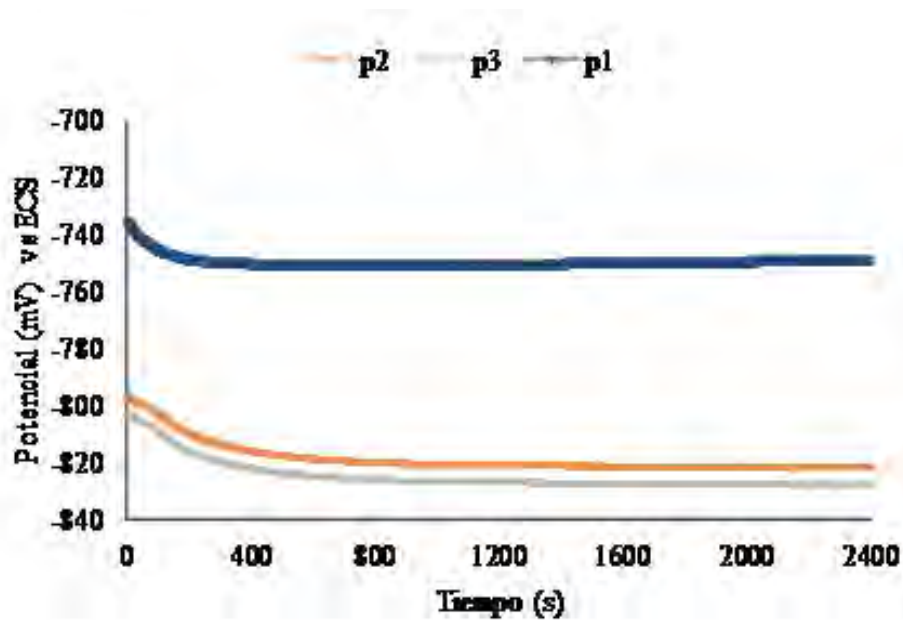


Figura 5.30: OCP obtenido para la pátina 2 inmerso en agua destilada

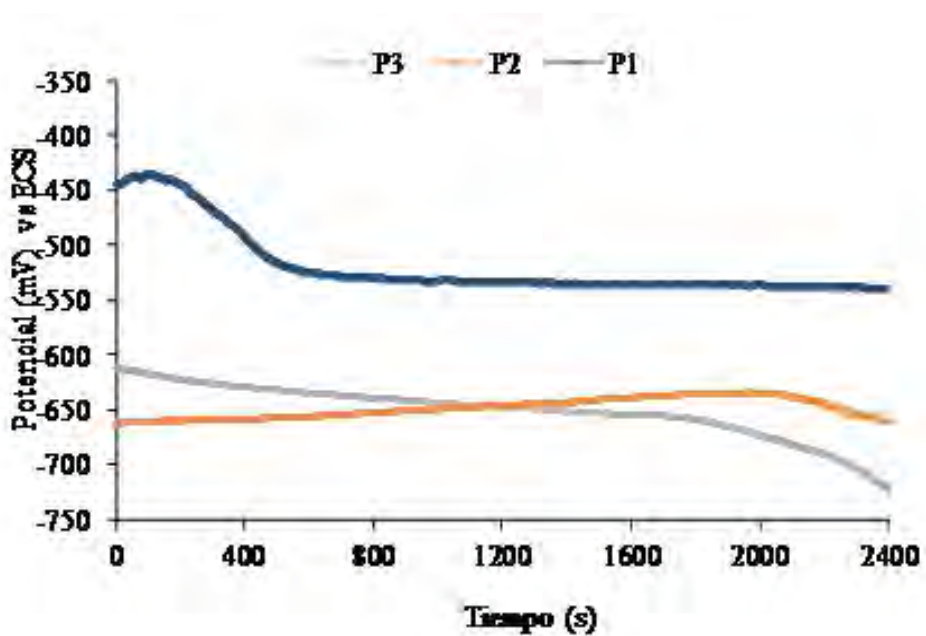


Figura 5.31: OCP obtenido para la pátina 2 inmerso en agua de lluvia

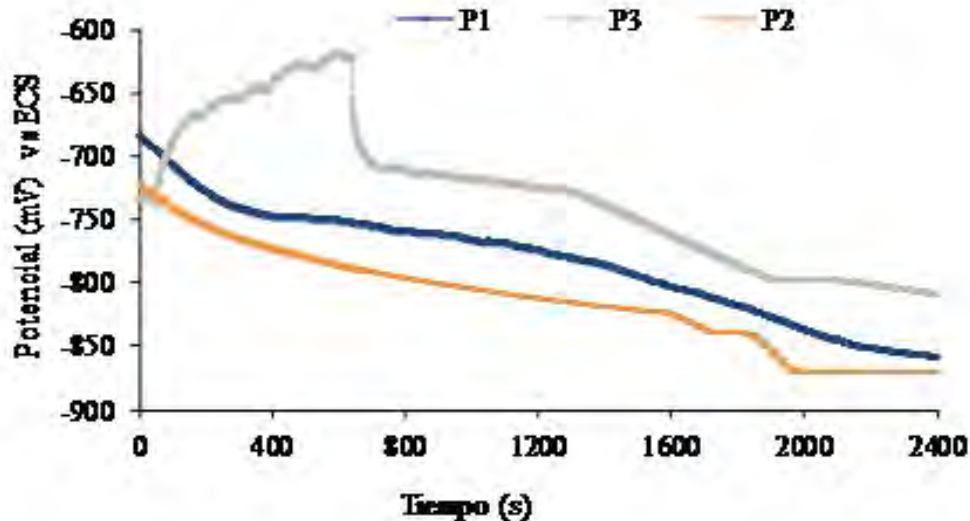


Figura 5.32: OCP obtenido para la pátina 2 inmerso en agua corriente

Para los resultados para las probetas inmersas en agua de lluvia se observan en la Figura 5.31, el potencial de estabilización aparentemente sigue un mismo comportamiento para P2 y P3, mientras que para P1, la estabilización se presenta después de los 400s.

Para el caso de del agua corriente la pátina formada no presenta estabilización, observando en los tres casos pendientes en el intervalo de los -750 a -850 mV, sin visualizar estabilidad en el sistema.

5.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados obtenidos a partir de espectroscopía de impedancia electroquímica para la pátina 2, depositadas en las probetas con su respectiva deformación inmersa en agua destilada, se muestran en un diagrama de Nyquist. Observando como consecuencia en cada uno de los sistemas, al igual que en la pátina 1, una parte de un semicírculo que al extrapolarlo al eje de la impedancia real (Z), se obtiene el valor de R_{tc} , necesaria para obtener I_{corr} ; de lo cual para R_{tc} de P1 es mayor, posteriormente le sigue R_{tc} de P2; Y finalmente R_{tc} de P3. Para los resultados de V_{corr} P2 presenta la más alta velocidad de corrosión en comparación con las otras probetas.

Una vez más, la gráfica no presenta depresiones, por lo que se observa que el diseño de la celda fue correcto.

El diagrama de Bode se observa en la Figura 5.36, donde se nota que la pátina 2 presenta un comportamiento homogéneo, aun que existen diferencias a altas frecuencias, debido a la deformación y la formación de la cresta para cada probeta.

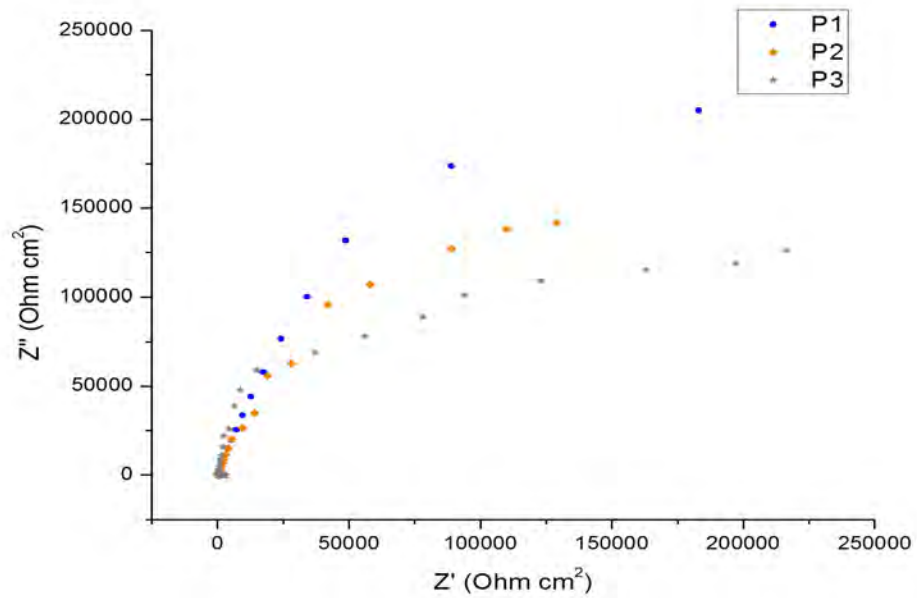


Figura 5.33: Diagrama de Nyquist(Agua corriente)

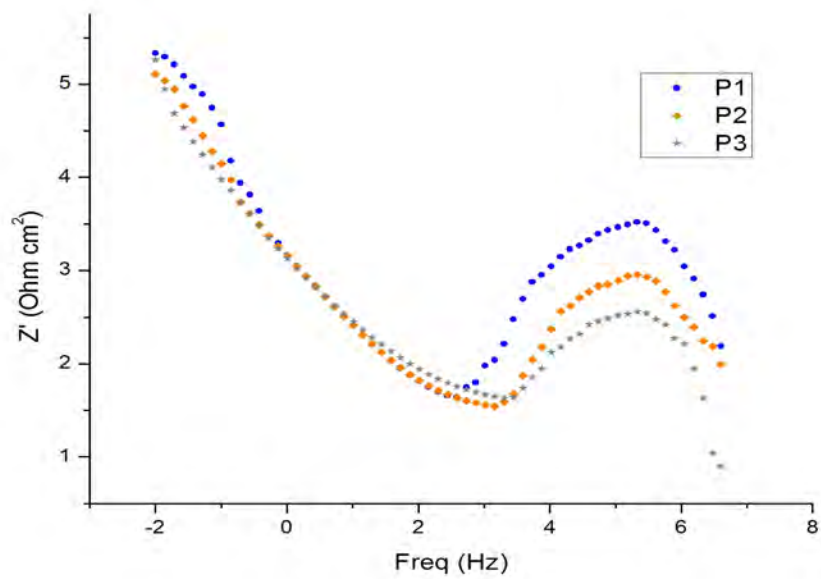


Figura 5.34: Diagrama de Bode(Agua corriente)

El diagrama de Nyquist que se observa en la Figura 5.35 para la pátina 2 desarrollada

en el sustrato metálico, inmersa en agua de lluvia, muestra un comportamiento similar como en agua destilada; la formación de un semicírculo del cual se visualizan características esenciales para la película superficial tal es el caso de la adherencia . Los valores para R_{tc} corresponden en orden ascendente P2, P1 y P3. Para este sistema el diagrama de Bode mostrado en la Figura 5.36, se presenta la cresta a altas frecuencias, permitiendo concluir que se establece como resultado de la deformación de cada probeta.

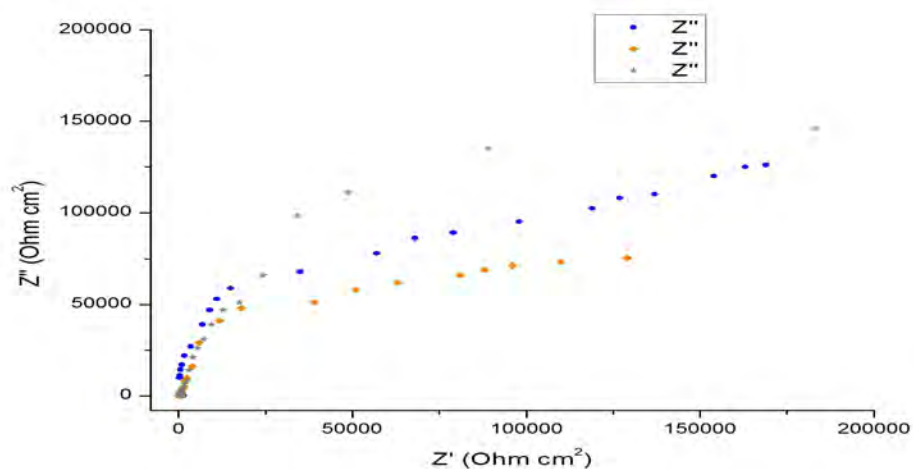


Figura 5.35: Diagrama de Nyquist (Agua de lluvia)

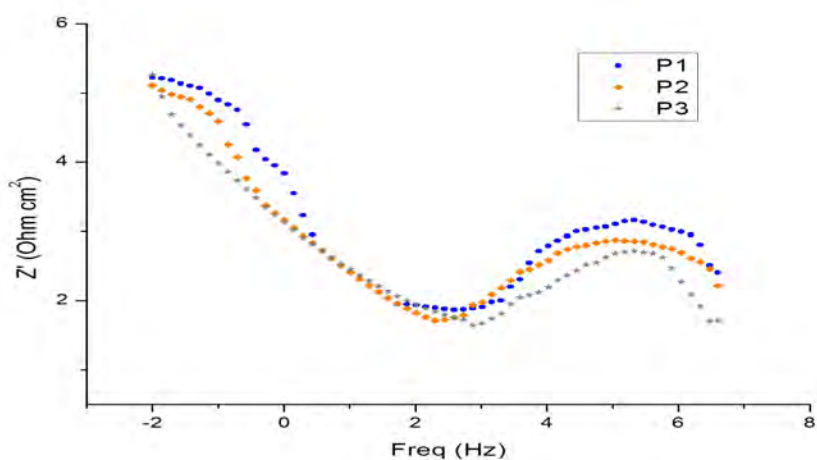


Figura 5.36: Diagrama de Bode (Agua de lluvia)

Los resultados para EIE en agua corriente, se observan en el diagrama de Nyquist en la Figura 5.37, así como el diagrama de Bode en la Figura 5.38. Donde se aprecia que

los resultados son similares, la formación de los semicírculos así como la aparición de crestas a altas frecuencias.

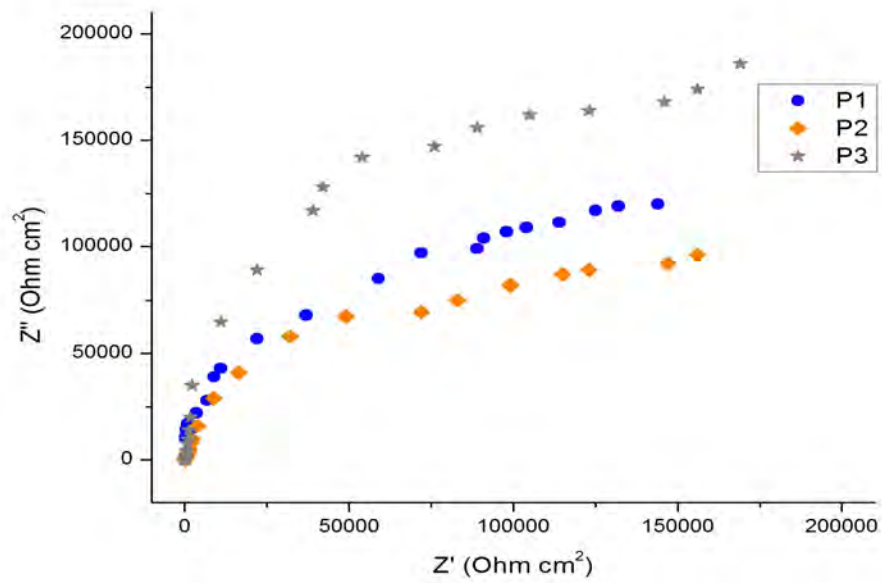


Figura 5.37: Diagrama de Nyquist(Agua corriente)

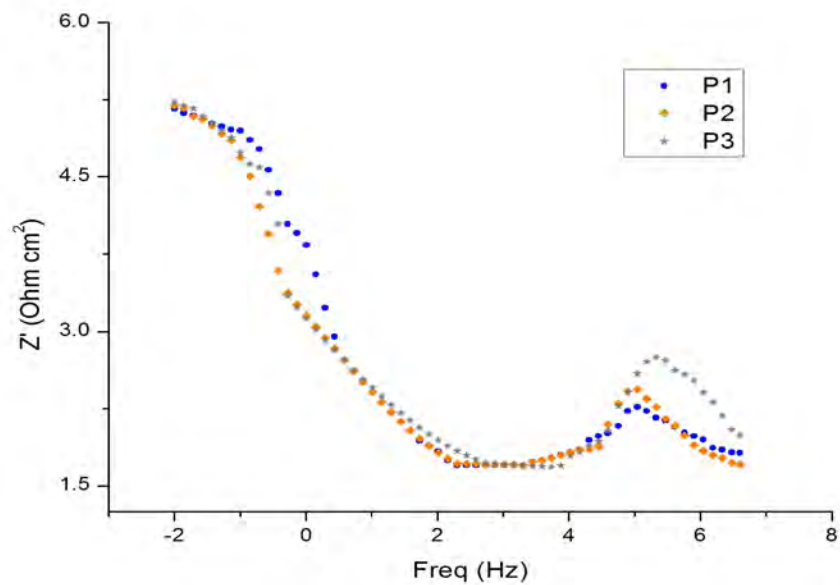


Figura 5.38: Diagrama de Nyquist(Agua corriente)

Los resultados obtenidos para la segunda pátina estan resgitrados en las Tablas 5.14,

5.15 y 5.16, para agua destilada, agua de lluvia, agua corriente respectivamente , así como los correspondientes I_{corr} y V_{corr} .

Tabla 5.14: Agua destilada

Muestra	P1	P2	P3
R_{tc} [Ohm cm^2]	421023.548	301071.865	388767.63
i_{corr} [/ cm^2]	$6.175 \cdot 10^{-8}$	$8.636 \cdot 10^{-8}$	$6.688 \cdot 10^{-8}$
v_{corr} [mm/y]	$7.19 \cdot 10^{-7}$	$1.01 \cdot 10^{-6}$	$7.80 \cdot 10^{-7}$

Tabla 5.15: Agua de lluvia

Muestra	P1	P2	P3
R_{tc} [Ohm cm^2]	377091.071	274523.323	433872.945
i_{corr} [/ cm^2]	$6.894 \cdot 10^{-8}$	$9.471 \cdot 10^{-8}$	$5.993 \cdot 10^{-8}$
v_{corr} [mm/y]	$8.037 \cdot 10^{-7}$	$1.10 \cdot 10^{-6}$	$6.99 \cdot 10^{-7}$

Tabla 5.16: Agua corriente

Muestra	P1	P2	P3
R_{tc} [Ohm cm^2]	302749.889	313647.268	383967.126
i_{corr} [/ cm^2]	$8.588 \cdot 10^{-8}$	$8.290 \cdot 10^{-8}$	$6.771 \cdot 10^{-8}$
v_{corr} [mm/y]	$1.005 \cdot 10^{-6}$	$9.66 \cdot 10^{-7}$	$7.89 \cdot 10^{-7}$

Tabla 5.17: V_{corr} del acero patinado (pátina 2) inmersa en diferentes medios

	EIE (V_{corr} mm/año)			Rp (V_{corr} mm/año)		
	AD	ALL	AC	AD	ALL	AC
P1	$7.19 \cdot 10^{-7}$	$8.037 \cdot 10^{-7}$	$1.005 \cdot 10^{-6}$	$3.43 \cdot 10^{-4}$	$3.27 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$
P2	$1.01 \cdot 10^{-6}$	$1.10 \cdot 10^{-6}$	$9.66 \cdot 10^{-7}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$
P3	$7.80 \cdot 10^{-7}$	$6.99 \cdot 10^{-7}$	$7.89 \cdot 10^{-7}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$3.42 \cdot 10^{-3}$	$8.32 \cdot 10^{-3}$

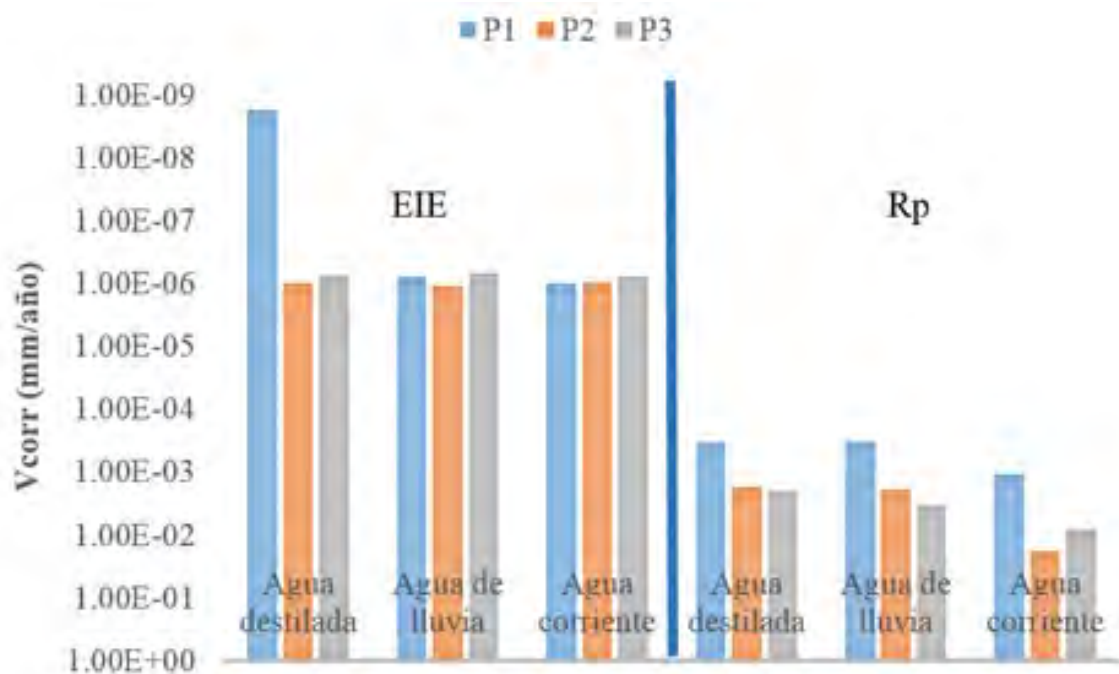


Figura 5.39: Vcorr del acero patinado (pátina 2) inmersa en diferentes medios

Al comparar los resultados de la Vcorr obtenidos por EIE y Rp de la pátina 2, se observa que al igual que la pátina 1 sigue el mismo patrón de comportamiento, por lo que la pátina al parecer la misma, aun cuando el proceso de elaboración de éstas es diferente. Cabe señalar que este recubrimiento protector es homogéneo y compacto, por lo que podría sugerirse como medio protector para sustratos de acero de bajo carbono en sus diferentes presentaciones, además de que podría colocarse un sistema alternativo de protección como una resina que aporte una mayor resistencia al ataque por condiciones abrasivas, en las que están expuestas estos sistemas.

5.5. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad adsorbida de la especie[21], por unidad de superficie y la concentración de dicha especie para calcular estas isotermas es necesario conocer el grado de recubrimiento [22] mediante la ecuación

$$\Theta = \frac{\%E(Rtc)}{100} \quad (5.5)$$

Las isotermas de Langmuir son las más utilizadas debido a que han resuelto problemas cinéticos de reacciones electroquímicas. Este modelo considera que toda la superficie tiene la misma actividad para la adsorción, que no existe interacción en-

tre moléculas adsorbidas, que el mismo mecanismo de adsorción se lleva a cabo en toda superficie y que el grado de adsorción es menor al de una capa completa en la superficie [23].

En términos del recubrimiento superficial Θ , se puede obtener la isoterma de Langmuir:

$$kC = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (5.6)$$

En la Tabla 5.18, se muestran los parámetros $\Theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$ y $\log = \frac{\Theta}{1-\Theta}$ para calcular las isotermas de Langmuir, del acero AISI 1018 patinado (pátina roja (Pat1)) expuesto en agua destilada, expuestos durante un periodo de tiempo de 48 horas.

Tabla 5.18: Parámetros $\Theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$ y $\log = \frac{\Theta}{1-\Theta}$ del acero AISI 1018 patinado (pátina 1)

Tiempo 0	Ad	Adll	Ac	Ad	Adll	Ac
	$\Theta = \frac{\%E(Rtc)}{100}$			$\log = \frac{\Theta}{1-\Theta}$		
0	0.520	0.343	0.431	-	-	-
6	0.478	0.633	0.694	-0.038	0.237	0.355
12	0.482	0.649	0.677	-0.031	0.267	0.322
18	0.557	0.657	0.675	0.099	0.282	0.317
24	0.571	0.665	0.694	0.124	0.298	0.355
30	0.574	0.719	0.677	0.129	0.407	0.322
36	0.583	0.713	0.701	0.146	0.395	0.369
42	0.603	0.722	0.704	0.182	0.415	0.376
48	0.633	0.742	0.678	0.236	0.460	0.323

En la Figura 5.40 se muestra las isotermas de adsorción de Langmuir de del acero AISI 1018 patinado (pátina 1).

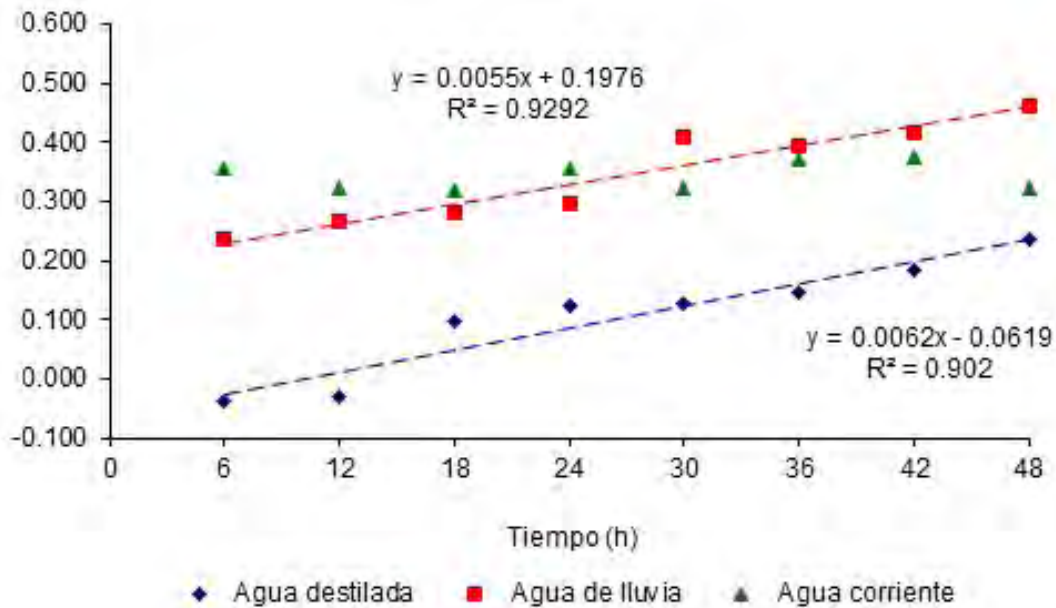


Figura 5.40: Las isoterma de adsorción de Langmuir del acero AISI 1018 patinado (pátina 1). Inmerso en distintos medios

Al obtener una línea recta al graficar $\log = \frac{\theta}{1-\theta}$ vs t, la isoterma aplica para los datos obtenidos. Ahora bien, para determinar qu tipo de adsorción que presentan los sistemas en estudio, se calculó la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) de la pátina de los sistemas en estudio, utilizando la ecuación

$$K = \left(\frac{1}{55,4}\right)e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (5.7)$$

Los valores se encuentran registrados en la tabla 5.19

Tabla 5.19: Energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) obtenidas de los sistemas en estudio

Isoterma	Agua destilada (ΔG_{ads})(Kjoule/mol)	Agua de lluvia (ΔG_{ads})(Kjoule/mol)	Agua corriente (ΔG_{ads})(Kjoule/mol)
Langmuir	-486	-718.17	-718.17
Langmuir	-384	-656.9	-690.2

El valor de negativo muestra la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de la película adsorbida sobre la superficie del acero de bajo carbono. Además, de acuerdo a los valores obtenidos en los tres sistemas en estudio, el tipo de adsorción que presenta la pátina se le atribuye a un proceso de quimiadsorción, en los tres medios.

5.6. Diagrama de Pourbaix

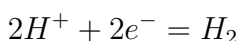
Para determinar el estado de la pátina que se forma sobre un sustrato del acero, una de las herramientas que puede utilizarse es el diagrama de Pourbaix, el cual ofrece información termodinámica de un sistema en estudio, donde se puede asociar las interacciones del metal con la solución. El diagrama representa la relación potencial pH, donde la abscisa es el grado de acidez de la solución y la ordenada es el Potencial electroquímico ligado al estado de oxidación del elemento químico.

Este diagrama delimita las zonas de estabilidad del elemento o compuesto, distinguiéndose el dominio de estabilidad de especies solubles (Corrosión), dominio de estabilidad de especies inertes (Inmunidad) y el dominio de estabilidad de especies pasivantes (Pasividad).

El diagrama de Pourbaix concentra el comportamiento global de las especies químicas en un solvente como es el caso del agua, en función de los cambios en su estado de oxidación y/o acidez de ésta. Por lo que pueden representarse familias, las cuales dependen del potencial y del pH. Cada familia corresponde a un valor definido del logaritmo de las actividades de las especies que participan en la reacción. Los diagramas de Pourbaix se utilizan para ayudar en la predicción de los estados más estables de un metal, sus productos de corrosión, y sus iones asociados en una solución acuosa. Aún cuando la adición de iones al sistema puede modificar el diagrama, tal es el caso de los iones orgánicos, el mismo sirve de referencia para determinar cómo actúan ciertos compuestos en los problemas asociados a la corrosión.

La construcción de diagramas de Pourbaix para los casos donde se adicionan compuestos o iones que modifican los diagramas simples Metal-H₂O, permite la comparación, y establece el efecto de éstos sobre las zonas del diagrama donde el material esta inmune, se pasiva o se corroe. El análisis de la información de estos diagramas permite establecer las especies más termodinámicamente estables que generen la pasivación; así mismo, pueden proporcionar la orientación para la evaluación experimental de sustancias o compuestos que estén interaccionando dentro de un sistema en estudio que de manera directa o indirectamente afectan la corrosión del metal base de la estructura. Para construir el diagrama de Pourbaix del hierro a 25C fue necesario utilizar las energías libres de Gibbs a 25C. Los equilibrios que constituyen este diagrama son los siguientes:

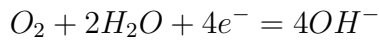
Equilibrio 1



$$e_{\frac{H^+}{H_2}} = -0,059PH$$

Oxidante disuelto que causa corrosión en aguas industriales y domesticas en agua.
Radica en la presencia de H^+ en soluciones ácidas libres de oxígeno.

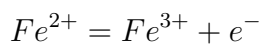
Equilibrio 2



$$e_{\frac{O_2}{H_2O}} = 1,229 - 0,059pH$$

Oxígeno en soluciones aireadas

Equilibrio 3

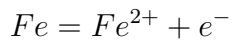


$$e_{\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}} = 0,771$$

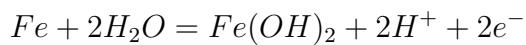
y la reacción redox

Además de otros iones de metal disueltos $M^{n+} + ne^- = M$. Otros oxidantes disueltos pueden usarse para la construcción de estos diagramas, pero ellos son a menudo demasiado lentos para causar corrosión significativa. Las reacciones del anódicas aceptadas para hierro son las siguientes:

Equilibrio 4

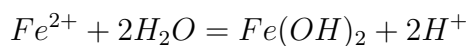


Equilibrio 5



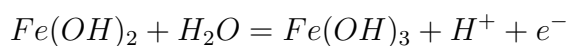
$$e_{\frac{Fe}{Fe(OH)_2}} = -0,0470 - 0,0591pH$$

Equilibrio 6



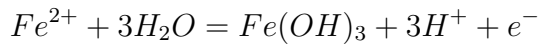
$$pH = 6,65 - 0,5\log(Fe^{2+})$$

Equilibrio 7



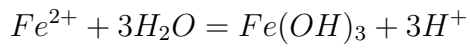
$$e_{\frac{Fe(OH)_2}{Fe(OH)_3}} = 0,271 - 0,059pH$$

Equilibrio 8



$$e \frac{Fe^{2+}}{Fe(OH)_3} = 1,057 - 0,1773pH - 0,00591\log(Fe^{2+})$$

Equilibrio 9



$$pH = 1,613 - (1/3)\log(Fe^{3+})$$

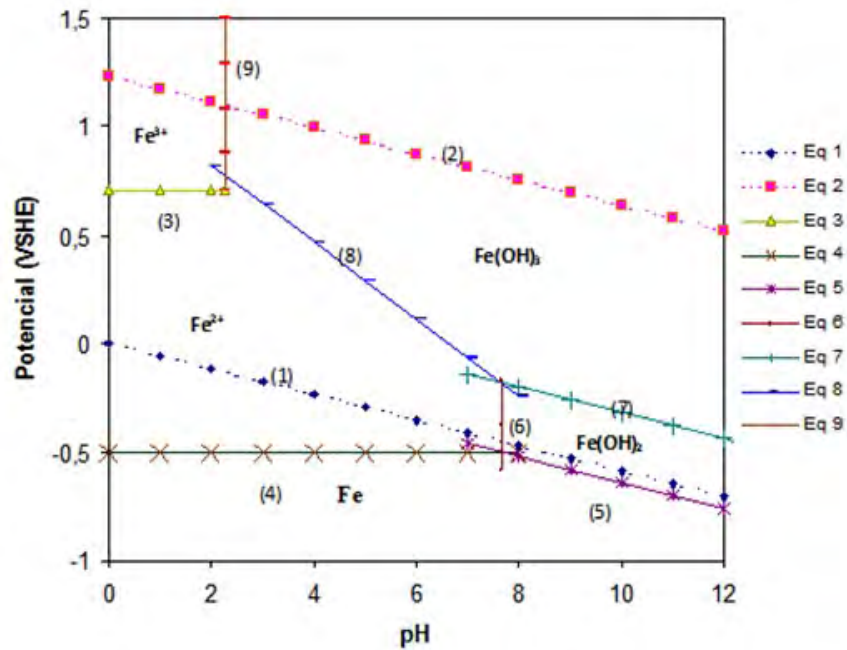


Figura 5.41: Diagrama de Pourbaix del Hierro. El número de paréntesis corresponde a las distintas reacciones que se llevan a cabo. Se asume una dilución de la especie de $10^{-2}mol/l$.

Con esta herramienta se puede discutir las pátinas formadas en el hierro, y también se puede verificar el efecto de la deformación, ya que se puede usar tanto el OCP registrado como el potencial de corrosión obtenido de las curvas de polarización con su relación del pH. Cabe señalar que la interpretación que arroja esta herramienta debe de comprobarse mediante el uso de técnicas analíticas con el fin de proporcionar un mejor entendimiento de estos fenómenos.

Con los datos obtenidos de OCP de las pátinas inmersas en distintos medios corrosivos se observa en la región de diagrama de Pourbaix del hierro que se muestra en la Figura 5.42

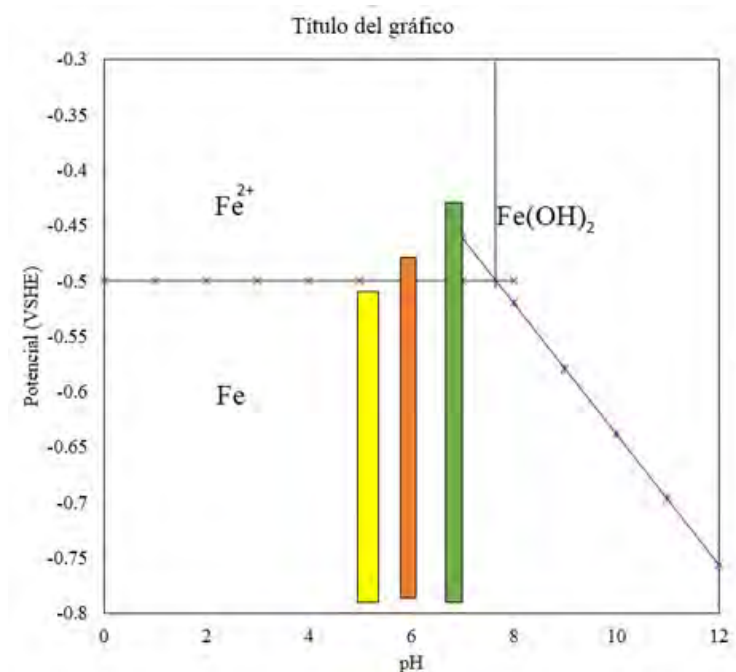


Figura 5.42: Análisis Diagrama de Pourbaix

Se observa que en agua destilada y agua de lluvia se puede suscitar la corrosión del sustrato metálico, mientras que en condiciones más ácidas que es el caso del agua corriente, ésta se encuentra en la zona inmune, por lo que la pátina sí actúa como un medio protector, sin embargo puede que ésta sea porosa, por lo cual puede que suscite el fenómeno de degradación del sustrato metálico: es por ello se recomienda el uso de un sistema de protección que apoye a la pátina a proteger a la superficie del acero, como puede utilizarse ceras microcristalinas, o resinas de carácter protector que no daan al sustrato ni interactúe con el óxido.

Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se aplicaron técnicas electroquímicas de corriente alterna y directa para estudiar el efecto de la deformación de la placa de acero sobre la pátina depositada mediante la inmersión y aplicación en cloruro férrico.

De los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

El desarrollo experimental llevado a cabo se orientó fundamentalmente hacia la utilización de técnicas electroquímicas de alto y bajo campo, para establecer en el efecto de la deformación sobre la naturaleza del sustrato metálico y posteriormente se analizó mediante los resultados de R_p , I_{corr} y V_{corr} , el comportamiento de las patinas elaboradas con cloruro férrico al sumergirse en distintos medios.

Se caracterizaron placas con diferente deformación de un acero 1018 desnudo, mediante las técnicas electroquímicas de OCP, R_p , CP e EIE usando diferentes medios acuosos para su evaluación, estableciendo que la deformación si presenta una influencia significativa en la respuesta electroquímica, que puede causar un efecto sinérgico o antagónico sobre la formación de una pátina en el sustrato metálico, ya que se identificó que el mecanismo de corrosión que se suscita inicialmente sobre el sustrato metálico es alterado por la deformación de la aleación de hierro.

Las patinas desarrolladas en el sustrato metálico del acero actúan como un recubrimiento protector frente a la corrosión, este comportamiento fue corroborado por las técnicas electroquímicas de OCP, R_p y EIS, ya que aumentaron considerablemente la resistencia a la corrosión.

La adsorción de las patinas desarrolladas es continua, lo que indica que se formó una película protectora con un grosor considerable con poca porosidad, que evita la transferencia de especies electroquímicamente activas, resultando en una disminución de sitios cinéticamente activos sobre la superficie del metal, así como en un aumento de la barrera energética de las reacciones anódicas y catódicas.

La adsorción de la pátina sobre el sustrato metálico en los tres medios corrosivos siguió el comportamiento de la isoterma de Langmuir. Los valores de la constante de equilibrio de adsorción (K) y los de la energía libre de Gibbs (G) indicaron un proceso de adsorción espontáneo y una estabilidad de la película adsorbida atribuida

al proceso de quimiadsorción.

Mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se puede observar como la deformación del acero afecta el comportamiento electroquímico de éste, ya que a altas frecuencia se detectan los procesos electródicos sobre la doble capa electroquímica, los cuales afectan la interacción con el sustrato, mientras que a bajas frecuencias se observa la ponderación de los valores R_{tc} debido a las pátinas protectoras desarrolladas sobre el sustrato metálico.

Esta propuesta llevada a cabo para estudiar el efecto de la deformación sobre la formación de una pátina de hierro no establece una relación entre el tiempo de exposición, la velocidad de corrosión y el tipo de ataque que se pueda suscitar en el sustrato; pero sí se identifica la integración y modificación que ocasiona la deformación del acero al formarse la película protectora sobre la superficie del acero 1018.

El uso del diagrama de Pourbaix para estudiar las pátinas desarrolladas, es una herramienta de gran utilidad que tanto establece el comportamiento de las pátinas depositadas sobre el sustrato metálico e identifica la relación del estado de la superficie con parámetros ambientales de interés, que permite la toma de decisiones sobre la condición de estado de ésta.

Bibliografía

- [1] C. Cházaro and V. Alvarez, *El acero hoy*. C.Gerdau, -.
- [2] P. Cuadro, *Aceros patinables (Cu, Cr, Ni): Resistencia a la corrosión atmosférica y soldabilidad*. PhD thesis, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), 2013.
- [3] G. D. Caprio, *Los aceros inoxidables: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex, endurecibles por precipitación; características; resistencia a la corrosión; elaboración por deformación plástica y por arranque de viruta; soldadura y unión; acabados superficiales; criterios de elección, de proyecto y de utilización; ambiente; construcción; energía; alimentaria; salud; transporte*. Grupinox, 1999.
- [4] T. F., *Corrosión y Protección*. Aguilar, 1959.
- [5] S. Flores, *Contaminantes salinos solubles en los productos de corrosión atmosférica del acero al carbono y zinc : su cuantificación y su efecto en el comportamiento de sistemas de pintura aplicados sobre aquellos substratos*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 1994.
- [6] R. Cornell, *The Iron Oxides: Structure, Properties Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-Vch, 2003.
- [7] A. Pérez, “Estudio de los tratamientos de conversión química de pavonado sellado con cerio en acero al carbono aisi 1018,” 2015.
- [8] M. Moreno, *La oxidación de soportes féreos en escultura contemporánea. estudio y propuesta de intervención de la obra homenaje a Manolo Gil de J. Oteiza*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia, 2016.
- [9] J. González, *Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, 1989.

- [10] H. Huo, Y. Li, and F. Wang, “Corrosion of az91d magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer,” *Corrosion science*, vol. 46, no. 6, pp. 1467–1477, 2004.
- [11] J. Vázquez, “Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales.aplicación a una aleacin biomédica de co-cr-mo,” 2007.
- [12] A. Méndez, M. Mata, and D.Dora, “Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos,” *Ingenierías*, pp. 22–28, 2005.
- [13] J. Calderón, O. Rossa, and O. Esteves, “Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino,” *Revista Facultad de Ingeniería*, no. 38, pp. 20–30, 2006.
- [14] F. castillo and A. Reyes, *Aceros, estructuras y tratamientos térmicos*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [15] F. Shanley, *Mecánica de materiales*. McGrawHill, 1967.
- [16] V. Satich, *Mechanical Propierties of Metals*. Material Science.
- [17] J. J. Arenas, *Efecto de la deformación en frío sobre la microestructura y propiedades de un Acero*. PhD thesis, Universidad de Sevilla, 2016.
- [18] Berthod, S. De Sousa, and J.-P. Philippe, “Influence de lorientation et de lampletude de la deformation plastique sur la durete, le comportement thermodynamique et la corrosion dun acier ferrito-perlitique,” *UPB Scientific Bulletin, series b: chemistry and materials science*, vol. 73, no. 1, pp. 173–186, 2011.
- [19] H. Yuan, Z. Liu, X. Li, and C. Du, “Influence of applied potential on the stress corrosion behavior of x90 pipeline steel and its weld joint in simulated solution of near neutral soil environment,” *Acta Metall Sin*, vol. 53, no. 7, pp. 797–807, 2017.
- [20] H. A., *Metal Colouring and Bronzing*. Mcmillan, 1982.
- [21] M. C. J., *Fundamentos de Electrodica. Cinética Electroquímica y su aplicación*. A. Alhambra, 1981.
- [22] M. Mihit, E. Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, and R. S. S. K. B. Hammouti, E. Ait Addi, “The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution. applied surface science.,” vol. 252, no. 6, pp. 2389–2395.

- [23] J. Smith, *Ingeniería de la cinética química*. CECSA, 1986.
- [24] McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*. Springer, 2010.
- [25] J. Malo and J. Uruchurtu, “La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión.”
- [26] Y. Wased and S. Susuki, *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. Springer, 2005.
- [27] S. Li and L. Hihara, “La iniciación a la corrosión atmosférica del acero a partir de partículas de sal de NaCl depositada de antemano en ambientes de alta humedad. la corrosión de ingeniería, ciencia y tecnología,” *La corrosión de Ingeniería, Ciencia y Tecnología*, vol. 45, no. 1, pp. 49–56.