



**UNIVERSIDAD MICHOCANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
POSGRADO EN CIENCIAS DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**CARACTERIZACIÓN DEL EFECTO A LA
CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN AGUA
MARINA DE ACEROS INOXIDABLES 304 Y 410**

**TESIS
QUE, PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE INGENIERÍA
MECÁNICA,**

**PRESENTA:
ING. MARCO ANTONIO PULIDO VARELA**

A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ASESOR:
DR. LUIS BÉJAR GÓMEZ**

Morelia Michoacán; Octubre 2022

INDICE

RESUMEN.	4
ABSTRACT.	4
INTRODUCCIÓN.	5
OBJETIVOS.	7
<i>Objetivo General.</i>	7
<i>Objetivos Específicos.</i>	7
JUSTIFICACION.	8
HIPOTESIS.	8
II. ESTADO DEL ARTE.	9
III. MARCO TEORICO.	15
3.1. CORROSIÓN.	16
3.2. TIPOS DE CORROSIÓN.	18
3.2.1. Corrosión generalizada.	18
3.2.2. Corrosión Localizada.	19
3.2.3. Corrosión por picadura. (pitting).	19
3.2.4. Corrosión galvánica.	20
3.2.5. Corrosión intergranular.	22
3.2.6. Corrosión por cavitación.	23
3.2.7. Corrosión por fisura.	24
3.3. CORROSION MARINA.	25
Figura 3.8. Corrosión Marina. Fuente: https://www.quimsaitw.com/como-evitar-la-corrosion-en-metales/	26
3.3.1. Propiedades físico-químicas del agua de mar.	26
3.3.2. Temperatura.	27
3.3.3. Salinidad.	27
3.3.4. Grado de acidez o pH.	28
3.3.5. Elementos químicos en agua de mar.	28

3.4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS.	30
3.4.1. Resistencia a la polarización.	31
3.4.2. Curvas de polarización.....	32
3.4.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	33
3.5. ACEROS INOXIDABLES.	35
3.5.1. Pasividad.	36
3.5.2. Efecto de los elementos aleantes.	36
3.6. CLASIFICACIÓN.....	40
3.6.1. Aceros inoxidable Ferríticos.	40
3.6.2. Aceros inoxidable Austeníticos.....	41
3.6.3. Aceros inoxidable Martensíticos.	42
3.6.4. Aceros inoxidable Duplex.	43
IV. METODOLOGIA.	44
4.1. Materiales y equipo.....	44
4.2. Diagrama de flujo.	45
4.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	46
4.4. CONCENTRACIONES AGUA DE MAR DE ACAPULCO Y VERACRUZ.	47
4.5. PRUEBAS ELECTROQUIMICAS.....	51
V. RESULTADOS DE LA METODOLOGIA.	54
5.1. ANALISIS ELECTROQUIMICO PROBETAS 304 Y 410.	54
Tabla 5.1. Parámetros de polarización obtenidos por el método de los interceptos. ...	55
5.2 PRODUCTOS DE CORROSION ACERO 410 CON AGUA DE ACAPULCO Y VERACRUZ.....	59
CONCLUSIONES.	63
BIBLIOGRAFIA.	64

DEDICATORIA.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 2.1. Potencial de corrosión (E_{corr}) del acero AISI 304 a diferentes meses de exposición en agua artificial de mar: 1 día; 1, 2, 3 y 4 meses. (Karina Jauregui-Coto, 2013).	11
Figura 2.2. Morfología (SEM 2000x) de: (a) la superficie del acero inoxidable AISI 304 después de 1 mes de exposición en agua de mar artificial y, (b) la superficie liberada (decapada) de productos de corrosión. (Karina Jauregui-Coto, 2013).	12
Tabla 2.3. Composición nominal de las aleaciones. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018). ...	12
Figura 2.3. Variación del circuito abierto en el tiempo. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).	13
Tabla 2.4. Valores de R_p obtenidos por Método de Polarización lineal. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).	13
Figura 2.4. Diagrama de Bode (a) y Nyquist (b) obtenidos de los ensayos de EIE realizados a las aleaciones 304, 174HP, F6NM y 416 en. una solución de 10.000 ppm NaCl a temperatura ambiente. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).	14
Figura 2.5. Curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones estudiadas. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).	15
Figura 3.1. Celda electroquímica. (Salazar-Jiménez, 2015).	17
Figura 3.3. Corrosión por picadura. Fuente: https://www.bricolemar.com/blog/como-evitar-corrosion	20
Figura 3.4. Corrosión Galvánica. Fuente: https://stevedmarineconsulting.com/understanding-and-preventing-aluminum-corrosion/	22
Figura 3.5. Corrosión intergranular. (Raúl Andrés Montejo Serrano, 2014).	23
Figura 3.6. Corrosion por Cavitacion. Fuente: https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2016/07/corrosion-por-cavitacion.html	24
Figura 3.7. Corrosión por fisura. Fuente: https://corrosioncarlos.files.wordpress.com/2015/07/agrietamiento.jpg	25
Figura 3.8. Corrosión Marina. Fuente: https://www.quimsaitw.com/como-evitar-la-corrosion-en-metales/	26

Figura 3.9. Representación Esquemática de las curvas de polarización anódica y catódica (La línea continua representa los “datos experimentales”; la línea de puntos representa las extrapolaciones de las rectas Tafel respectivas) (QUICANA, 2014). 32

Figura 3.10. La impedancia Z trazada como un vector plano usando coordenadas rectangulares y polares. (Evgenij Barsoukov, 2005). 34

Figura 3.11. Efecto de los elementos aleantes en los aceros inoxidable sobre las curvas de polarización anódicas. (Bilmes, 2008). 37

Figura 3.12. Comparación esquemática entre la curva de polarización entre un acero al carbono y un acero inoxidable 12% Cr. (Bilmes, 2008). 38

Figura 4.1. Área de exposición de las muestras. 46

Tabla 4.1. Representación de análisis agua de mar Acapulco en toneladas milla cubica.... 48

Tabla 4.2. Representación elementos por porcentaje de agua mar Acapulco. 48

Tabla 4.3. Representación elementos en porcentaje en peso total de agua mar Acapulco. . 48

Tabla 4.4. Representación de análisis agua de mar Veracruz en toneladas milla cubica. ... 49

Tabla 4.5. Representación elementos por porcentaje de agua mar Acapulco. 49

Tabla 4.6. Representación elementos en porcentaje en peso total de agua mar Veracruz. . 49

Figura 4.2. Tabla comparativa del porcentaje en peso de cada elemento existente en agua de mar Veracruz y Acapulco. 50

Figura 4.3. Computadora de trabajo para la obtención de datos a través de programa Sequencer..... 51

Figura 4.4. Celda electroquímica..... 52

Figura 5.1. Curvas de polarización dinámica (potenciodinámica) Tafel inmersas en solución agua de mar (Veracruz y Acapulco). 55

Tabla 5.1. Parámetros de polarización obtenidos por el método de los interceptos. 55

Figura 5.2. Variación en la velocidad de corrosión para las muestras 304 y 410. 56

Figura 5.3. Curvas de Bode del módulo de impedancia de las muestras 304 y 410 inmersas en agua de mar de Veracruz y Acapulco. 57

Figura 5.4. Diagrama de Nyquist muestras de acero inoxidable 304 y 410 a 24 horas..... 59

Figura 5.5. Micrografías 1000X y 15X a) Puntos de corrosión en acero inoxidable con agua de mar Acapulco. b) Puntos de corrosión en acero inoxidable 410 con agua de mar Veracruz. 60

Figura 5.6. Análisis micro elemental (EDS) del punto 1 en acero 410 inoxidable. 60

Tabla 5.2. Valores obtenidos en análisis micro elemental (EDS) del punto 1, 2, 3 en acero 410 inoxidable. 61

Figura 5.7. Micrografías 15X y 15X a) Puntos de corrosión en acero inoxidable 304 con agua de mar Acapulco. b) Puntos de corrosión en acero inoxidable 304 con agua de mar Veracruz..... 61

Tabla 5.3. Valores obtenidos en análisis micro elemental (EDS) del punto 1, 2, 3 y 4 en probetas de acero 304 inoxidable inmersos en agua de mar..... 62

Figura 5.8. Valores representativos del porcentaje en peso de los elementos encontrados en las probetas de acero inoxidable 410 inmersos en agua de mar. 62

RESUMEN.

La finalidad del proyecto es el análisis mediante técnicas electroquímicas y caracterización microestructural de las probetas de acero inoxidable 304 y 410, con la finalidad de poder determinar su comportamiento a la corrosión. Para el estudio se emplearon técnicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización Tafel, LPR y microscopia electrónica de barrido (MEB), con la finalidad de obtener resultados que nos ayuden a determinar el tipo de corrosión que ocurrió y su comportamiento de cada una de las probetas tomando en cuenta para su análisis aguas marinas de diferente región y composición química en porcentajes de elementos diferentes.

Palabras clave (corrosión, electroquímica, agua de mar).

ABSTRACT.

The purpose of the project is the analysis by means of electrochemical techniques and microstructural characterization of the 304 and 410 stainless steel specimens, in order to be able to determine their corrosion behavior. For the study, techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization curves, LPR and scanning electron microscopy (SEM) were used, in order to obtain results that help us determine the type of corrosion that occurred and its behavior. of each of the test tubes taking into account for analysis marine waters from different regions and chemical composition in percentages of different elements.

Keywords (corrosion, electrochemistry, sea water).

INTRODUCCIÓN.

Actualmente el agua de mar es un medio muy agresivo para los metales y causa severos daños de corrosión a las estructuras metálicas en muy cortos lapsos de tiempo, convirtiéndolas paulatinamente en productos de corrosión, hasta su destrucción completa. Además, estos productos pueden contaminar el medio ambiente. La presencia de iones de Cl^- , como parte del agua del mar, agentes altamente corrosivos para el acero inoxidable, da lugar a la posterior formación de productos iniciales de corrosión, como FeCl_3 y MnCl_4 en las trazas de manganeso del acero (SEDRIKS, 1996).

La mayoría de los metales, cuando están expuestos a la atmósfera salina de cloruro de sodio, y en presencia de oxígeno, sufren alteraciones químicas estructurales basadas en fenómenos de oxidación-reducción. Estos cambios químicos desembocan un mecanismo de desintegración conocido comúnmente como corrosión (Schumacher, 1979).

La corrosión genera pérdidas que van más allá de lo económico, afecta la salud y la vida, por ejemplo, la transmisión de enfermedades como el cólera, otras diarreas, la disentería, la hepatitis A, la fiebre tifoidea y la poliomiелitis entre otras más. México tiene una gran cantidad de industrias como la petrolera, marina, pesquera y turística entre otras más que se ven afectadas debido a que sus estructuras se encuentran en contacto con el agua de mar.

Por lo tanto, es importante llevar a cabo una investigación sobre el comportamiento de los aceros inoxidable 304 austenítico y 410 martensítico frente a la corrosión en ambiente marino, las aplicaciones industriales en entornos marinos son muy exigentes, pero para ello están los productos de acero inoxidable. Estos aceros son perfectos para esta industria debido a que resisten el óxido mejor que otros metales como el latón, el bronce o el acero galvanizado, tienen las propiedades físicas y químicas para mejorar la calidad, durabilidad, estabilidad y resistencia a la corrosión que se requiere en las estructuras expuestas a ambientes corrosivos agresivos, por lo que se propone mediante técnicas de análisis electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización (R_p), evaluar la velocidad de desgaste por corrosión, analizando así el deterioro de la superficie mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

Con esta investigación se propone dar a conocer de mejor manera el efecto a la corrosión en las probetas de acero inoxidable 304 y 410 ya que normalmente son aceros de gran impacto en la industria marina, el mar es un medio corrosivo agresivo por lo que de igual manera se analizan las dos regiones diferentes de agua de mar para dar una cuantificación de elementos en su composición química y determinar qué tipo de corrosión ocurrió, que elementos fueron más corrosivos, así como el comportamiento a la corrosión de cada una de las probetas de acuerdo a un análisis electroquímico.

OBJETIVOS.

Objetivo General.

- Analizar el efecto del ambiente marino, característico de las aguas oceánicas que bordean a México, en los aceros 304 inoxidable austenítico y 410 martensítico, que están diseñados para ser altamente resistentes a los ambientes corrosivos salinos.

Objetivos Específicos.

- Analizar electroquímicamente las probetas de acero inoxidable 304 y 410 con agua de mar, mediante técnicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización Tafel, ILPR, LPR.
- Analizar los componentes y concentraciones del agua de mar proveniente de Acapulco (Pacífico de México) y Veracruz (Océano Atlántico) mediante espectroscopia de absorción atómica.
- Caracterización de la microestructura, mediante microscopia electrónica de barrido, de los aceros inoxidables 304 y 410 corroídos por la exposición al agua de mar.
- Analizar y comparar los resultados obtenidos de las probetas de acero inoxidable 304 y 410 para medir su comportamiento a la corrosión con las distintas composiciones de agua de mar.

JUSTIFICACION.

En la actualidad se pierde mucho dinero debido a las complicaciones que genera la corrosión marina, por esta razón las propiedades fisicoquímicas que nos ofrecen los aceros inoxidable son de mucha importancia disminuyendo factores como: desgaste abrasivo, corrosión, resistencia al impacto, entre otras. Con base en los estudios reportados en la literatura, se han caracterizado aceros inoxidable expuestos a ambientes corrosivos marinos. Sin embargo, la respuesta electroquímica por distintos equipos de medición es limitada ya que por lo regular el agua de mar que utilizan para la experimentación es sintética o se utilizan aguas con altos porcentajes de cloro y sales, por lo que no representa adecuadamente la respuesta de estos aceros al ambiente corrosivo de las aguas oceánicas que bordean a México.

Es importante mencionar que esta investigación se realizó con el fin de aportar información técnico-científica del proceso de corrosión marina de los aceros inoxidable 304 y 410. Cabe mencionar que las técnicas electroquímicas permitirán tener información acerca de la cinética de corrosión de la matriz metálica inmersa en la solución que simulan una condición agresiva, siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, mixta o localizada y corroborándose mediante el análisis superficial de la película de productos de corrosión, que pueda generarse en el compuesto.

HIPOTESIS.

Se espera que los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas de corrosión confirmen que el acero inoxidable 304 austenítico tiene un mejor comportamiento a la corrosión marina debido a los porcentajes de Cr y Ni que contiene su aleación en comparación a un acero inoxidable 410 martensítico.

II. ESTADO DEL ARTE.

Actualmente el agua de mar es un medio muy agresivo para los metales y causa severos daños de corrosión a las estructuras metálicas en muy cortos lapsos de tiempo, convirtiéndolas paulatinamente en productos de corrosión, hasta su destrucción completa. Además, estos productos pueden contaminar el medio ambiente. La presencia de iones de Cl^- , como parte del agua del mar, agentes altamente corrosivos para el acero inoxidable, da lugar a la posterior formación de productos iniciales de corrosión, como FeCl_3 y MnCl_4 en las trazas de manganeso del acero (Sedriks, 1996).

La corrosión genera pérdidas que van más allá de lo económico, afecta la salud y la vida. México tiene una gran cantidad de industrias como la petrolera, marina, pesquera y turística entre otras más que se ven afectadas debido a que sus estructuras se encuentran en contacto

Los aceros inoxidables son un producto típico del siglo XX, y su descubrimiento se produjo en vísperas de la primera guerra mundial, entre 1912 y 1914. Sus aplicaciones se extienden a casi todas las industrias. En Alemania, al trabajar con aleaciones de Fe - Cr - Ni, el metalurgista Pasel de la empresa Krupp solicita dos patentes, una el 17 de octubre y la otra el 20 de diciembre de 1912 (concedidas en 1918), en las que se habla de aceros inoxidables austeníticos al 18% de cromo y 8% de níquel. (Caprio, 1998).

Una de las características de los aceros inoxidables y uno de los motivos de la continua generalización de su empleo es, sin duda, su resistencia a la corrosión. Su resistencia a la corrosión depende de muchos factores, como sus condiciones intrínsecas (principalmente su composición química y estructural), el tipo de ambiente en el que se encuentran, el modo en el que se unen entre sí o con otros materiales, el proceso tecnológico al que están expuestos, etc. (DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS, 2008).

El agua de mar y las atmósferas marinas son particularmente agresivas debido a la cantidad de iones cloruro presentes, los cuales favorecen la corrosión por picadura en algunos metales y aleaciones, tales como los aceros inoxidables. Aunque el mecanismo de corrosión por picadura aún no está bien establecido, existen varios procesos posibles a través de los cuales los iones cloruro pueden penetrar la película de óxido y producir cráteres o huecos en la

superficie del sustrato adyacentes a la película pasiva. Estos procesos involucran el transporte de iones a través de la película de óxido, el cual se asocia con la adsorción de los iones cloruro sobre la superficie del óxido y la disolución localizada de la película. (Carlos José Rodríguez, 2013).

Los aceros inoxidable austeníticos son dentro del grupo de los aceros inoxidable los de mayor uso, representando su fabricación del 65-70% del total de la de los aceros inoxidable. Siendo los austeníticos al Cr-Ni los más comúnmente empleados. (Esteban, 1995).

Las características de buena resistencia a la corrosión se deben a la propiedad de esta aleación de pasivarse, en un ambiente suficientemente oxidante (aire, por ejemplo), por medio de la formación de una película superficial de oxígeno absorbido. En estas condiciones se habla de acero inoxidable en estado “pasivo”. La película pasiva vuelve a regenerarse cuando se daña, si el ambiente es lo suficientemente oxidante y si el oxígeno puede entrar en contacto con la aleación. Dicha película protege el material del ataque por corrosión. (Esteban, 1995).

La película pasiva en AISI 304 contiene los óxidos de Cr-Ni-Fe principalmente y es extremadamente delgada (2 a 5×10^{-7} mm de espesor) y presenta un aspecto de espejo. Sin embargo, los iones de halógenos (como los cloruros) son agentes muy agresivos y pueden romper esta película pasiva, penetrando en sus poros, ocasionando al acero una corrosión localizada conocida como corrosión por picaduras. (Karina Jauregui-Coto, 2013).

Por otro lado, la combinación del cromo (11,48 %), hierro (87,92 %) y manganeso (0,57 %) se obtiene el acero inoxidable martensítico ASTM-410. La resistencia a la corrosión de los grados martensítico es más baja que la de los grados austenítico comunes. (S´aenz, 2009).

Estos aceros son muy utilizados en la industria petrolera, en cuchillería, en la fabricación de alabes de turbinas, ejes de bombas, pistones de motores marinos y en la fabricación de material quirúrgico y estructuras expuestas a ambientes marinos. (S´aenz, 2009).

Dada la situación expuesta anteriormente, a continuación, se presentan diferentes tipos de investigaciones que envuelven y analizan el panorama actual referente a esta problemática.

En el 2013 Karina Jauregui-Coto (Karina Jauregui-Coto, 2013) presenta la concentración de iones de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) liberados durante los cuatro meses de exposición de las

muestras del AISI 304 en el agua de mar. En este proceso influye mucho el pH del medio ambiente, el cual determina la posible disolución de algunos productos de corrosión de un metal dado. Los iones de hierro son considerados de alto riesgo de punto de vista ecológico en aguas y en la biosfera. Este proceso es debido al ataque corrosivo de los iones cloruros del agua del mar que logran la destrucción de la capa pasiva de una forma localizada, formándose picaduras y productos de corrosión del hierro, que llenan estos sitios de corrosión.

En la figura 2.1 se muestran los meses posteriores E_{corr} se desplazó bruscamente hacia valores más negativos, alcanzando aproximadamente -0.35 V en el tercer y cuarto mes. Este hecho indica la ruptura de la capa pasiva debido a la formación de múltiples picaduras y de esta manera pérdida de la pasividad del acero en el tiempo.

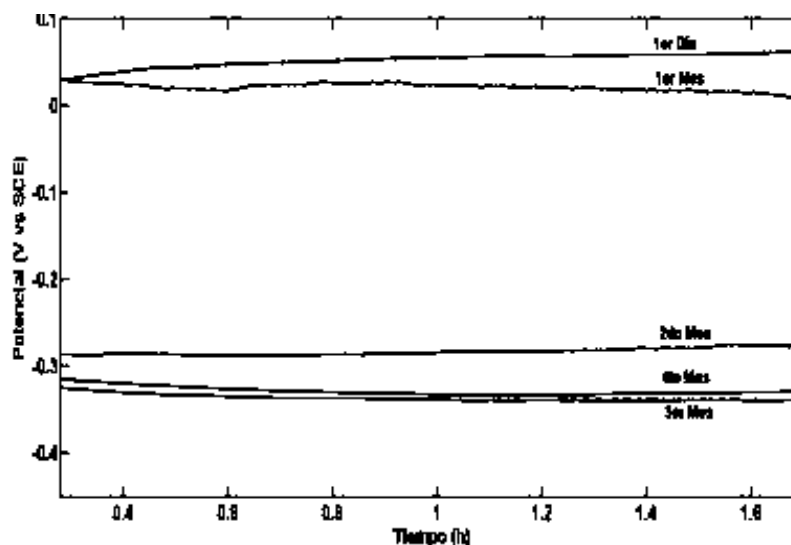


Figura 2.1. Potencial de corrosión (E_{corr}) del acero AISI 304 a diferentes meses de exposición en agua artificial de mar: 1 día; 1, 2, 3 y 4 meses. (Karina Jauregui-Coto, 2013).

Las imágenes del SEM muestran el ataque corrosivo que ocurre en las superficies del AISI 304, expuestas durante los cuatros meses en el agua de mar artificial. Como se puede observar, la formación de las primeras picaduras no es uniforme desde sus etapas iniciales figura 2.2.

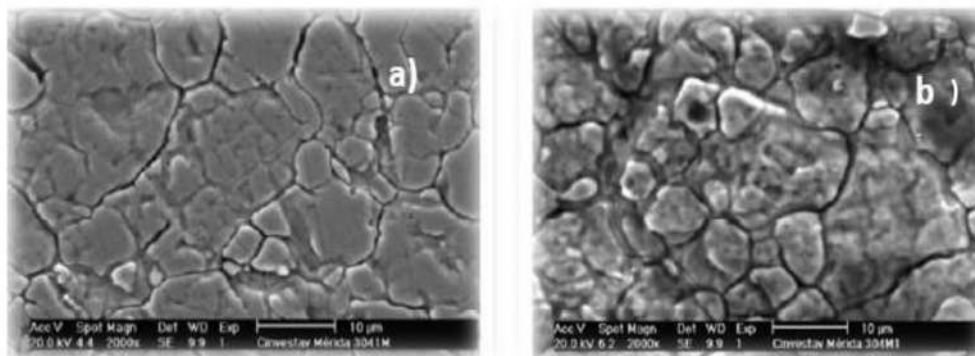


Figura 2.2. Morfología (SEM 2000x) de: (a) la superficie del acero inoxidable AISI 304 después de 1 mes de exposición en agua de mar artificial y, (b) la superficie liberada (decapada) de productos de corrosión. (Karina Jauregui-Coto, 2013).

Por otro lado, en el 2018 Natalia Silvina Zadorozne (Natalia Silvina Zadorozne, 2018) estudio el comportamiento electroquímico de una serie de aceros inoxidables en solución de NaCl a 10.000 ppm de Cl y a temperatura ambiente, evaluando las propiedades de acuerdo a las diferencias de estructuras (austenítica y martensítica) y a la composición de las aleaciones tabla 2.3, 304, 416 17-4PH y F6NM, buscando una relación entre su comportamiento.

Tabla 2.3. Composición nominal de las aleaciones. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).

ALEACIÓN	PREN	MICROESTRUCTURA	COMPOSICIÓN NOMINAL (% EN PESO)						
			Ni	Cr	Mo	Mn	Nb	Cu	Fe
304	18	Austenítico	8						Bal.
416	13	Martensítico							Bal.
17-4PH	17	Martensítico PH	4.5		0.7	0.3	0.3	3.3	Bal.
F6NM	15	Martensítico	4	0.75					Bal.

Las medidas de resistencia a la polarización (R_p) se realizaron por dos métodos: por el Método de Polarización lineal y por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Para la determinación de las pendientes de Tafel, se obtuvieron las curvas de polarización

potenciodinámica en un entorno reducido de potenciales, esto es 50 mV alrededor de potencial de corrosión (E_{corr}), tanto en zonas catódicas como anódicas. De acuerdo al Método de Polarización Lineal R_p puede gráficamente obtenerse como la tangente a la curva de polarización en E_{corr} .

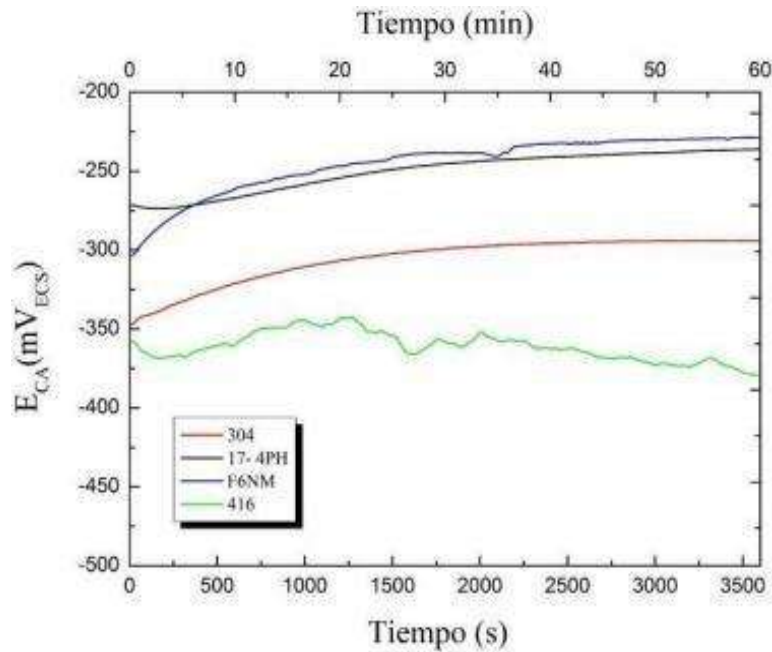


Figura 2.3. Variación del circuito abierto en el tiempo. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).

La Figura 2.3 muestra la evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo para los materiales estudiados. Se observó que todas las aleaciones se estabilizaron en aproximadamente una hora, alcanzando los valores finales de -229 mVECS la aleación F6NM, -236 mVECS la aleación 17-4PH, -292 mVECS la aleación 304 y -362 mVECS la aleación 416.

Tabla 2.4. Valores de R_p obtenidos por Método de Polarización lineal. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).

ALEACIÓN	PREN	Ecorr (MvECS)	Rppol ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ba (mV)	bc (mV)
416	13	-379.5	5,58E+04	115	130
F6NM	15	-240	1,83E+05	160	185
17-4PH	17	-252.5	2,05E+05	245	75
304	18	-301.5	3,23E+05	165	95

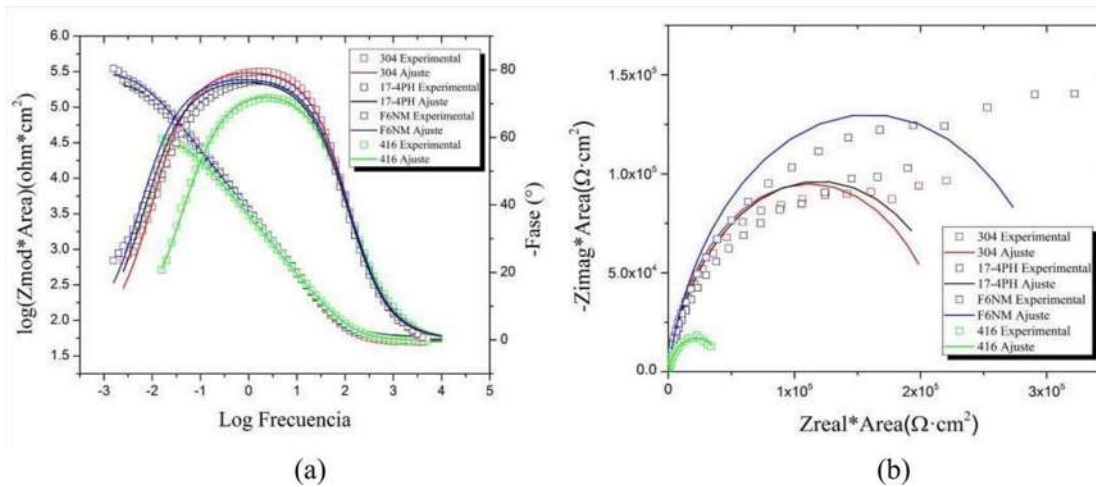


Figura 2.4. Diagrama de Bode (a) y Nyquist (b) obtenidos de los ensayos de EIE realizados a las aleaciones 304, 174HP, F6NM y 416 en una solución de 10.000 ppm NaCl a temperatura ambiente. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).

De acuerdo a las pruebas corrosivas se presentan en la figura 2.4 la comparativa entre el diagrama de Bode y Nyquist obtenidos en los ensayos electroquímicos. Para todas las aleaciones se evidencia una sola contribución capacitiva, por lo cual el ajuste de los datos se llevó a cabo utilizando el circuito equivalente. Se observó que las aleaciones 304, F6NM y 17-4PH presentaron un potencial de corrosión (E_{corr}) y una zona de pasividad similar entre

sí, en tanto que la aleación 416 mostró una zona de pasividad a valores de densidad de corriente más altos y un potencial de corrosión 50 mV menor que las demás. A partir de estas curvas se obtuvieron los valores del potencial de repasivación (ER) y de picado (Ep).

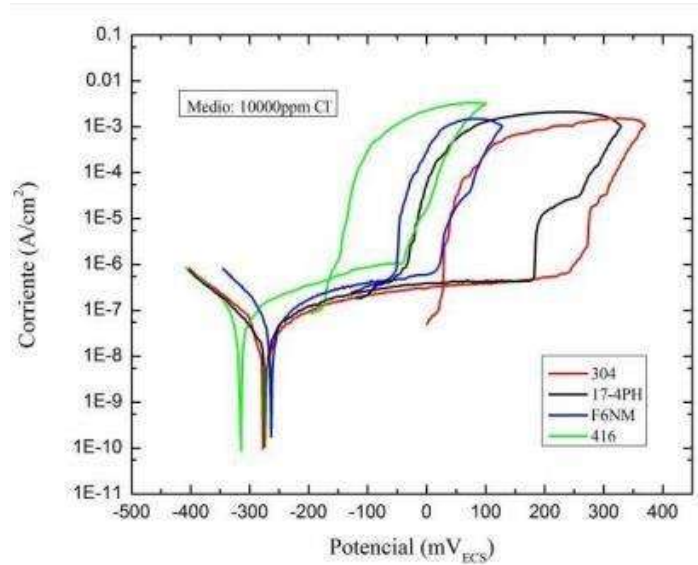


Figura 2.5. Curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones estudiadas. (Natalia Silvina Zadorozne, 2018).

III. MARCO TEORICO.

3.1. CORROSIÓN.

El fenómeno de corrosión consiste en el proceso de deterioro de materiales metálicos mediante reacciones químicas y electroquímicas, debido a que estos materiales buscan alcanzar un estado de menor potencial energético. La corrosión tiene muchas repercusiones a nivel económico, de seguridad y de conservación de materiales, por lo que su estudio y mitigación es de suma importancia. (Salazar-Jiménez, 2015).

Los materiales metálicos son los más susceptibles a este fenómeno ya que los productos de corrosión generados por el ambiente al que están expuestos provocan una disminución significativa importante en la resistencia, propiedades mecánicas y físicas del acero. En los procesos de corrosión por lo general existen reacciones del fenómeno reducción – oxidación, estas reacciones se producen debido a que en un ambiente corrosivo actúan por lo general electrodos en donde actúan como un ánodo y cátodo, para el caso de una celda electroquímica (Figura 3.1), existe una conexión eléctrica entre los electrodos provocando reacciones electroquímicas mediante una reacción redox (celda galvánica o voltaica), donde el ánodo es por definición, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación, y el cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reducción.



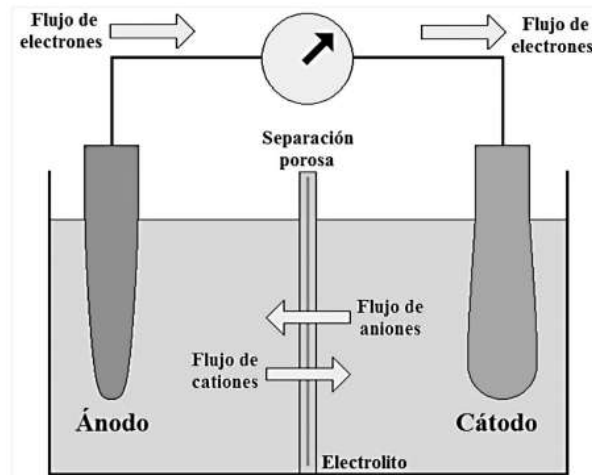


Figura 3.1. Celda electroquímica. (Salazar-Jiménez, 2015).

La corrosión, en su definición más simple, es el proceso de un metal que regresa al estado termodinámico del material. Para la mayoría de los materiales, esto significa que la formación de los óxidos o sulfuros de los que partieron originalmente cuando fueron sacados de la tierra antes de convertirse en útiles materiales de ingeniería. (Schweitzer, 2010).

Estos cambios son reacciones electroquímicas que siguen las leyes de la termodinámica comprenden las interacciones de los materiales con su entorno ahora adquiere la dimensión adicional de la química y la electricidad. Estos conceptos ayudan a explicar por qué los procesos de corrosión dependen del tiempo y la temperatura. También establecen que las reacciones de corrosión, o velocidades, son afectados por concentraciones de iones y corrosivos, y explique por qué algunas reacciones son reversibles o controlables mientras que otras no lo son. (Schweitzer, 2010).

La corrosión en soluciones acuosas es el más común de todos los procesos de corrosión. El agua, el agua de mar y varias corrientes de procesos en la industria proporcionan un medio acuoso. La humedad en la atmósfera y el agua en el suelo cuentan para la corrosión acuosa en estos medios. En todos estos casos, el agua rara vez se presentes en forma pura. Más bien, varias sales y gases permanecen disueltos en él, y su disociación hace que el agua sea

algo conductora. A todos los efectos prácticos, actúa como un electrolito. La naturaleza química de este electrolito. puede ser ácido, alcalino o neutro. (Schweitzer, 2010).

3.2. TIPOS DE CORROSIÓN.

El fenómeno de la corrosión se presenta dependiendo el ambiente y composición química de los aceros, muchas veces invisible a la vista humana por lo que se requieren distintos métodos y equipos sofisticados para poder identificar qué tipo de corrosión se trata. Podemos clasificar estos fenómenos como: corrosión generalizada, corrosión localizada, corrosión combinada entre otros.

3.2.1. Corrosión generalizada.

Este tipo de corrosión presenta un ataque uniforme en metales o aleaciones la cual se puede identificar a simple vista, siendo una tasa uniforme de pérdida de metal sobre la superficie expuesta. Desde el punto de vista técnico este tipo de corrosión es deseable porque es predecible y, por lo tanto, aceptable para el diseño considerando, por ejemplo, sobre espesores de los componentes y permitiendo el cálculo de la vida útil de los materiales. (Bilmes, 2008). Se puede observar comúnmente en materiales, sobre todo en la industria de la construcción, a base de hierro no aleado con metales inoxidables, como el níquel y el cromo, puede evaluarse fácilmente a través de medidas tales como pérdida en peso y pérdida de espesor. La velocidad de corrosión para estos casos, es altamente influenciada por la existencia de impurezas y fases distintas en el material, ya que estas inducen a una variación en la energía potencial, formando electrodos a pequeña escala, propiciando el proceso de corrosión. (Salazar-Jiménez, 2015).



Figura 3.2. Corrosión generalizada. Fuente: <https://www.nervion.com.mx/conocimientos/corrosion-tipos>

3.2.2. Corrosión Localizada.

La corrosión localizada, al contrario de la corrosión uniforme, representa un mayor riesgo potencial, debido a su difícil detectabilidad ya que se manifiesta en zonas específicas en el material, determinadas tanto por la naturaleza del material, la geometría de este, y las condiciones del medio al que se somete. Estos tipos de corrosión se dan también en otros metales o aleaciones, pero excede el contenido de este capítulo. Existen básicamente cinco tipos de corrosión localizada que requieren el uso de grados específicos de aceros inoxidables para prevenirlas o mitigarlas: corrosión por picadura, corrosión por rendija, corrosión intergranular, corrosión bajo tensión y corrosión galvánica. (Bilmes, 2008).

3.2.3. Corrosión por picadura. (pitting).

La corrosión por picadura es la disolución localizada y acelerada de un metal, esto como resultado de la ruptura de la película de óxido. Muchas aleaciones como el acero inoxidable, son útiles solo porque producen en forma espontánea una película pasivada de óxido, la cual reduce en forma importante la tasa de corrosión. La severidad del pitting tiende a variar

logarítmicamente con la concentración de cloro. El cloro es un anión de un ácido fuerte, y muchos cationes metálicos muestran considerable solubilidad en soluciones con cloro. Este compuesto es un anión relativamente pequeño y de alta difusividad, lo que interfiere en la pasivación natural. (TPI, 2012).



Figura 3.3. Corrosión por picadura. Fuente: <https://www.bricolemar.com/blog/como-evitar-corrosion>.

3.2.4. Corrosión galvánica.

La corrosión galvánica por contacto se produce cuando dos metales o aleaciones que poseen potenciales estacionarios en el medio muy alejados entre sí se unen, creando una celda galvánica donde el elemento de potencial más negativo funcionará como ánodo de la celda. Si se analizan las curvas de polarización anódica y catódica del par se podrá observar que la máxima corriente de corrosión del sistema se obtiene en el acople del par galvánico. (Dr. Wilfredo Francisco Martín, 2014).

(Dr. Ing. Pablo D. Bilmes, 2010). El empleo de distintos metales en una solución electrolítica no significa que la corrosión galvánica sea inevitable. Los factores que influyen en la corrosión galvánica son:

- **Conductividad del circuito:** tiene que existir el contacto entre metales diferentes en una solución de alta conductividad para que se produzca el ataque galvánico.

- **Potencial entre ánodo y cátodo:** la posición que ocupa cada metal en la serie galvánica determina el potencial y la dirección del flujo de corriente cuando se compone una celda. El metal que ocupa la posición más alta (más positiva) en la serie constituye el cátodo. El otro metal es el ánodo (posición más negativa en la serie) y, debido a ello, es el que resulta atacado por la acción de la celda. El potencial se incrementa cuanto más apartadas unas de otras son las posiciones ocupadas por cada metal o aleación en la serie. Los aceros inoxidables en estado pasivo figuran en la serie justo a continuación de la plata, del grafito y del oro. Así pues en una solución oxidante, los aceros inoxidables pasivos suelen constituir el cátodo, mientras que serán los otros metales los que serán atacados.
- **Polarización:** este efecto es el que se produce sobre los electrodos de una celda galvánica por el depósito sobre los mismos de gases liberados por la corriente. La evolución de hidrógeno puede cambiar de pasiva en activa la superficie del acero inoxidable, acelerando así la corrosión del ánodo.
- **Relación de áreas del cátodo y ánodo:** la relación de área de las superficies ejerce un efecto pronunciado sobre el daño producido por la acción galvánica. Un pequeño ánodo con un cátodo grande produce una corriente de elevada densidad y acelera la corrosión del ánodo. Deberán evitarse pequeñas áreas en el metal menos noble (más negativo en la serie galvánica). Por ejemplo, no se deben utilizar piezas de sujeción de aluminio para el acero inoxidable.
- **Relación geométrica entre superficies de distintos metales:** un borde o una esquina del metal menos noble no deberá estar en contacto con el centro de un área de gran superficie del metal que ha de constituir el cátodo si llega a formarse una celda galvánica.



Figura 3.4. Corrosión Galvánica. Fuente: <https://stevedmarineconsulting.com/understanding-and-preventing-aluminum-corrosion/>.

3.2.5. Corrosión intergranular.

La corrosión intergranular es un ataque preferencial en el borde de grano de los aceros inoxidables. Es en general el resultado de la sensibilización que es una condición que ocurre cuando un ciclo térmico resulta en la precipitación en borde de grano de carburos, nitruros o fases Inter metálicas en un tiempo tal que no permite la difusión del Cr a las zonas que quedan empobrecidas de este elemento en solución sólida. (Dr. Ing. Pablo D. Bilmes, 2010).

El precipitado en borde de grano no es el punto susceptible de ataque sino la región de bajo contenido de Cr adyacente al precipitado (Fig. 15 y 16). La sensibilización no es necesariamente perjudicial a menos que el acero sensibilizado se utilice en un ambiente capaz de atacar la región. Esta condición además puede aumentar la susceptibilidad en las zonas empobrecidas en Cr a otras formas de corrosión como picado, por rendija y bajo tensión. (Bilmes, 2008).

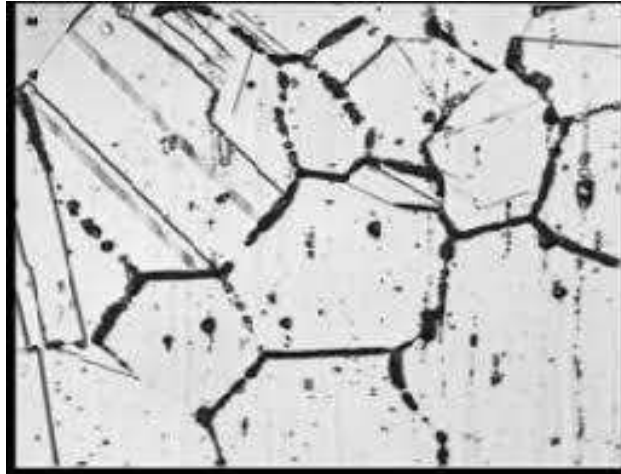


Figura 3.5. Corrosión intergranular. (Raúl Andrés Montejo Serrano, 2014).

3.2.6. Corrosión por cavitación.

La corrosión por cavitación ocurre en sistemas de transporte de líquidos, hechos de materiales pasivados, donde por cambios de presión en el sistema, se producen flujos turbulentos que forman burbujas de aire, las cuales implosionan contra el material del sistema, deteriorando la capa de pasivación, facilitando el desarrollo del proceso de corrosión, de forma similar a la corrosión por picaduras, cuya diferencia se observa, en que el efecto de la cavitación es de mayor tamaño.

Se ve afectada por la velocidad, la turbulencia, el impacto, la presencia de sólidos en suspensión, temperatura y condiciones de cavitación prevalecientes. La aceleración del ataque se debe a la destrucción o remoción de la película protectora por fuerzas mecánicas, exponiendo superficies metálicas frescas que son anódicas a la película no erosionada. Una película dura, densa y adherente, como en el acero inoxidable, es más resistente que una película blanda y quebradiza como la que presenta el plomo cuando es expuesto a ambientes corrosivos. (Schweitzer, 2010).



Figura 3.6. Corrosion por Cavitacion. Fuente: <https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2016/07/corrosion-por-cavitacion.html>.

3.2.7. Corrosión por fisura.

se define como la falla retardada de las aleaciones por agrietamiento cuando se exponen a ciertos ambientes en presencia de tensión de tracción estática. El nivel de esfuerzo al que ocurre la falla está muy por debajo del esfuerzo requerido por una falla mecánica en ausencia de corrosión. (Schweitzer, 2010). Este tipo de corrosión es similar a la corrosión galvánica, que se produce en zonas estrechas donde la concentración de oxígeno es mucho menor que en el resto del sistema, y cuyo efecto induce a que estas zonas de menor concentración de oxígeno actúen como un ánodo, propiciando el proceso de corrosión, en las fisuras. (Salazar-Jiménez, 2015).



Figura 3.7. Corrosión por fisura. Fuente: <https://corrosioncarlos.files.wordpress.com/2015/07/agrietamiento.jpg>.

3.3. CORROSION MARINA.

La ciencia de los materiales se ha expandido conforme avanzan las tecnologías, por lo que hoy su área de investigación es muy amplia y tiene como un importante objetivo preservar los materiales de su degradación, debido a su interacción fisicoquímica con el medioambiente. Uno de los ambientes reconocidos como extremadamente agresivos para los metales es el agua del mar. El agua de mar es uno de los electrolitos más abundantes en el planeta, ya que cubre más del 70% de la superficie terrestre. Esta agua es altamente agresiva para estructuras metálicas, debido a la presencia de iones cloruros proveniente de diferentes sales iónicas disueltas en ésta y debido a eso ocurre una severa corrosión. (David L. López-Aguilar, 2013).

Además del ataque corrosivo del agua del mar, los metales están sometidos a la formación de incrustaciones biológicas adheridas sobre sus superficies, conocidas como bio-fouling marino. Algunos desechos de la vida biológica de los microorganismos asentados en la superficie metálica, por ejemplo, ácidos orgánicos, conllevan a la aceleración del proceso de corrosión. De esta manera, el fenómeno bio-fouling tiene un impacto dañino para las estructuras metálicas expuestas en agua del mar, aportando al desarrollo de bio-corrosión. (José A. López García L. V.-L.-S., 2013).



Figura 3.8. Corrosión Marina. Fuente: <https://www.quimsaitw.com/como-evitar-la-corrosion-en-metales/>.

3.3.1. Propiedades físico-químicas del agua de mar.

La propiedad física más notable del agua de mar es, sin duda, la temperatura, como la propiedad química más relevante es la salinidad. Ambas propiedades son las que determinan la densidad del agua. Aunque no son las únicas propiedades interesantes del agua de mar. Resulta de gran interés biológico conocer cómo se propagan la luz y el sonido en el océano, o el color de las aguas, el grado de acidez, la clorinidad y el contenido de materia orgánica.

El proceso de corrosión está influido por los contaminantes provenientes de las descargas de efluentes industriales, municipales y agrícolas y a pesar de aparecer en concentraciones muy bajas, inciden sobre la durabilidad de los materiales de ingeniería y la infraestructura, perjudican la salud humana, alteran la vida acuática y la propia calidad del agua. El conocimiento y el control de la corrosión contribuyen también a mantener la calidad del medio ambiente, lo cual ya es considerado como una disciplina central de ciencia, ingeniería y tecnología moderna, fuertemente ligada a los problemas cruciales del cambio climático, el calentamiento global y la emisión de gases de invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2), cual además es un factor corrosivo crítico. (José A. López García L. V.-L., 2013).

3.3.2. Temperatura.

Las propiedades térmicas del agua marina dependen del calor que absorbe de las radiaciones solares, y de la cantidad de calor que regresa del mar a la atmósfera. La temperatura del agua de mar se sitúa entre -2°C (aguas polares) y 37° (en el mar Rojo). El rango de temperaturas en tierra es mayor y abarca desde los -68°C (en Siberia) hasta los 56°C (alcanzados en el Valle de la Muerte, California). De este modo se aprecia el gran poder termo-estabilizante del mar, debido a que, en realidad, el aire, la tierra y las formaciones rocosas del planeta se calientan muchísimo más rápido y de forma mucho más fácil que el agua. Y lo mismo sucede para enfriarse. Por ello, los océanos son unos excelentes moderadores de la temperatura. En una ciudad costera si nos acercamos al mar durante el día, notamos que la sensación térmica es más fresca y agradable, mientras que alejándose de la costa es más calurosa. Durante la noche pasa exactamente lo contrario. Todo esto se debe a los procesos de calentamiento y enfriamiento del agua del mar. Otro hecho relacionado con la temperatura del agua de mar, es que las sales disueltas hacen que baje su punto de congelación, evitando que gran parte del agua del planeta sea sólida. (GARCÍA, 1997).

3.3.3. Salinidad.

El agua del mar es evidentemente salada y la salinidad indica la concentración de sal existente en el agua de mar. Esta propiedad es fruto de la combinación de diferentes sales que se encuentran en el agua de mar, siendo las principales los cloruros, los carbonatos y los sulfatos. De estas sales, la más abundante en cantidad es el cloruro de sodio, conocido como la sal común, que constituye el 80% de las sales, el resto son otros componentes en diversas proporciones. La densidad del agua de mar depende de la cantidad de masa de sales que contiene, por lo que está relacionada con la salinidad. A mayor salinidad, más densa será el agua. Por su parte, la temperatura también influye en la densidad, ya que, a mayor temperatura, menor densidad. (GARCÍA, 1997).

3.3.4. Grado de acidez o pH.

El indicador de la acidez de una sustancia es el pH. La palabra pH es la abreviatura de pondus Hydrogenium (en latín, peso del hidrógeno). El pH es un indicador del número de iones de hidrógeno en una sustancia. A mayor presencia de hidrógeno, más ácida será una sustancia, es un factor muy importante, porque determinados procesos químicos solamente pueden tener lugar a un determinado pH. El agua de mar es ligeramente alcalina y su pH es de 8. (GARCÍA, 1997).

3.3.5. Elementos químicos en agua de mar.

- *Cloro y sodio.*

Son los constituyentes fundamentales del agua del mar y se encuentran en forma de *cloruro de sodio* que se conoce como la sal común. Representa el 80 por ciento de las sales en solución. (GARCÍA, 1997).

- *Magnesio.*

Es el elemento más abundante en el agua del mar, se encuentra en una relación constante respecto al cloro. Se combina con otros elementos formando cloruro de magnesio, sulfato de magnesio y bromuro de magnesio y está presente en el esqueleto de algunos organismos marinos. (GARCÍA, 1997).

- *Azufre.*

Se encuentra en forma de *sulfatos*, compuestos cuya concentración varía poco, aunque pueden cambiar notablemente sus proporciones en las aguas próximas al litoral debido a la influencia de las aguas fluviales, más ricas en sulfatos que las marinas. (GARCÍA, 1997).

- *Calcio.*

En el mar presenta una extraordinaria movilidad determinada por la abundancia y distribución de estos organismos oceánicos, debido a que el calcio concentrado por los seres vivos para formar su esqueleto o su caparazón se disuelve lentamente una vez muertos y de esta manera se mantiene constante la cantidad de calcio en el mar a causa de este comportamiento cíclico. (GARCÍA, 1997).

- *Potasio.*

Intervienen otros factores como: aportes de agua dulce, presencia en el agua del mar de sustancia orgánica en descomposición llamada detritus y formación de compuestos arcillosos. (GARCÍA, 1997).

- *Bromo.*

Forma bromuros, aunque su proporción es pequeña al encontrarse 65 g/m³ de agua del mar, se ha logrado extraerlo en cantidades industriales y se utiliza como detonante de los combustibles líquidos. (GARCÍA, 1997).

- *Estroncio.*

Es un elemento que se ha encontrado en el agua oceánica, pero ha sido poco estudiado, se detecta junto con el calcio por la dificultad técnica para poder separarlo. Puede formar parte del esqueleto de algunos organismos marinos. (GARCÍA, 1997).

- *Boro.*

Está en forma de ácido bórico y colabora en el equilibrio de los carbohidratos. (GARCÍA, 1997).

- *Flúor.*

Constituye fluoruros conociéndose poco sobre su significado en el mar. (GARCÍA, 1997).

- *Nitrógeno.*

Es el gas que se encuentra en mayor proporción en el mar, pero por su carácter inerte no interviene en el ciclo biológico de las sustancias nitrogenadas, aunque existen en el mar ciertas bacterias que son capaces de producirlo y otras de fijarlo. (GARCÍA, 1997).

- *Oxígeno.*

La distribución del oxígeno en el océano depende de la circulación de las masas de agua. En la superficie del agua está en equilibrio con la cantidad que existe en la atmósfera siendo sus valores altos. El oxígeno en el océano puede variar de cero a 8.5 centímetros cúbicos por litro. Por debajo de los 2 000 metros la concentración de oxígeno apenas varía, manteniéndose entre 3.4 y 6.6 centímetros cúbicos por litro en el Atlántico y algo menos en el Pacífico. (GARCÍA, 1997).

3.4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS.

La electroquímica es considerada una técnica científica y tecnológica, derivada de la fisicoquímica, esta técnica permite el estudio de reacciones en un material conductor, como por ejemplo un metal y un electrolito. Las técnicas electroquímicas específicamente se enfocan en las reacciones de óxido-reducción, permitiendo la transferencia de electrones entre sustancias, la solución de la muestra y otras características que intervienen (CARLOS GARCÍA GONZÁLEZ, 2019).

El estudio de la corrosión no solo requiere conocer su tendencia si no también la velocidad del proceso, proponiendo así la vida útil de cada material en un ambiente específico. Existen diversos procesos para determinar la velocidad de corrosión, dando oportunidad a las técnicas electroquímicas, entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico.

3.4.1. Resistencia a la polarización.

Es una técnica no destructiva debido a que emplea bajas perturbaciones, proporciona velocidad de corrosión instantánea. Se fundamenta en la ecuación desarrollada por Stern y Geary la cual lleva su nombre donde la velocidad de corrosión (i_{corr}) estará dada por la relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente con la resistencia a la polarización. En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, en donde la limitante se encuentra limitada por el transporte de masa del electrolito (difusión) ocasionando que la pendiente de Tafel catódica tienda al infinito, en estas condiciones la técnica no nos serviría, sin embargo existe una aproximación en la cual la pendiente catódica se desprecia y la única influencia que se presenta es la Tafel anódica que se encuentra en la zona activacional. (NANCY ROSARIO ALVAREZ LEMUS, 2015).

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{Rp} \quad (3)$$

El método ha sido utilizado por años para determinar las velocidades de corrosión, generalmente se encuentra expresada en mili-pulgadas por año (mpy). Estas mediciones se las puede obtener rápidamente, normalmente podremos obtener resultados en menos de diez minutos. Durante muchos años de investigación científicos observaron experimentalmente el grado de polarización en una determinada corriente aplicada fue mayor a una velocidad de corrosión. Además, se observó una aparente linealidad en el origen de la curva de polarización, por lo tanto, la pendiente de la curva lineal es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. (Daniel Estuardo Corte Morquecho, 2009).

3.4.2. Curvas de polarización.

Estos ensayos permiten determinar la intensidad de corrosión y el potencial, mediante extrapolación de las pendientes de Tafel, también permiten determinar el potencial de picadura y la estabilidad de la capa de pasivación. Las curvas que muestran la relación entre la densidad de corrosión y el potencial se denominan curvas de polarización catódica o anódica y se representan mediante el diagrama de Evans, tal y como puede observarse en la figura 3.1.

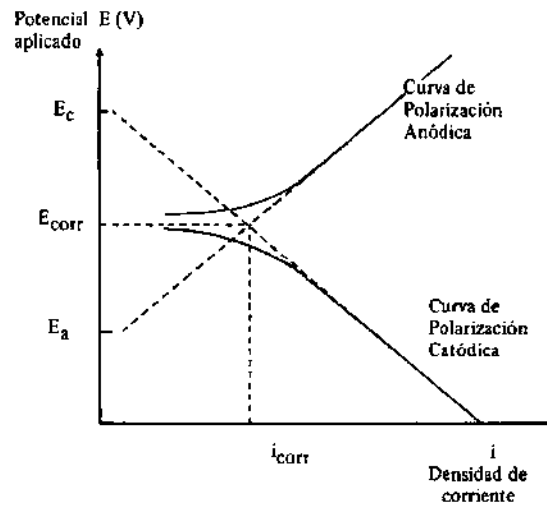


Figura 3.9. Representación Esquemática de las curvas de polarización anódica y catódica (La línea continua representa los “datos experimentales”; la línea de puntos representa las extrapolaciones de las rectas Tafel respectivas) (QUICAÑA, 2014).

Gráficamente las pendientes se pueden determinar mediante el trazo de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización, con este método se puede obtener la i_{corr} extrapolando cualquiera de las rectas de Tafel hasta el valor de E_{corr} .

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, en donde la limitante se encuentra limitada por el transporte de masa del electrolito (difusión) ocasionando que la pendiente de Tafel catódica tienda al infinito, en estas condiciones la técnica no nos serviría, sin embargo, existe una aproximación en la cual la pendiente catódica se desprecia y la única influencia que se presenta es la Tafel anódica que se encuentra en la zona activacional. (ecuación 4).

$$E_{\text{corr}} = \frac{ba}{2.303Rp} \quad (4)$$

Donde a y b son constantes.

Las pendientes de Tafel están dadas por la ecuación [5] y [6].

$$ba = \frac{2.3RT}{F} \quad (5)$$

$$bc = \frac{2.3RT}{F} \quad (6)$$

Donde:

ba: pendiente anódica.

bc: pendiente catódica.

3.4.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La Impedancia Electroquímica, es una técnica no destructiva que usa corriente alterna y consiste en excitar la interfase con una señal de voltaje alterno con una amplitud fija, variando las frecuencias en un rango de KHz hasta los MHz, permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito teniendo aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales expuestos a ambientes corrosivos y generalmente los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación.

La impedancia es, por definición, una cantidad compleja y solo es real cuando $q = 0$ y, por tanto, $Z(\omega) = Z\phi(\omega)$, es decir, para un comportamiento puramente resistivo. En este caso la impedancia es completamente independiente de la frecuencia. Cuando se encuentra que $Z\phi$ es una función variable de frecuencia, las relaciones de Kronig-Kramers (transformada

integral de Hilbert) (Macdonald y Brachman [1956]), que conectan holísticamente partes reales e imaginarias entre sí. Por tanto, sólo cuando $Z(\omega) = Z\phi$, independiente de la frecuencia, entonces $Z\phi = R$, una resistencia lineal ordinaria, que $Z(\omega)$ es puramente real. (Evgenij Barsoukov, 2005).

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z|\cos(\Theta) \quad (7)$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z|\sin(\Theta) \quad (8)$$

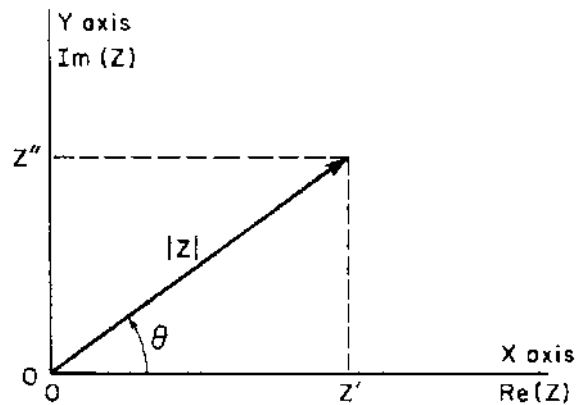


Figura 3.10. La impedancia Z trazada como un vector plano usando coordenadas rectangulares y polares. (Evgenij Barsoukov, 2005).

La frecuencia comúnmente se mide con una señal monocromática para evaluar el comportamiento electroquímico del electrodo y/o los materiales, incluso cuando los valores de impedancia se deben por la transformación de Fourier del dominio del tiempo, la impedancia se presenta como un conjunto de frecuencias individuales y, por lo tanto, es una impedancia de corriente alterna.

3.5. ACEROS INOXIDABLES.

La ventaja que ofrecen los aceros inoxidable ante ambientes corrosivos es de gran impacto ya que nos abre nuevas oportunidades, sobre todo a obtener un mejor manejo y rendimiento de los recursos materiales que se encuentran expuestos a ambientes corrosivos, por lo que existen un gran número de aleaciones resistentes a la corrosión, teniendo como elemento principal el Cromo por encima del 11-12%.

En la actualidad, los aceros inoxidable se pueden clasificar en forma general en cuatro grandes familias:

- Aceros inoxidable Ferríticos.
- Aceros inoxidable Austeníticos.
- Aceros inoxidable Martensíticos.
- Aceros inoxidable Austenoferríticos (dúplex).

El uso de los aceros inoxidable se ha incrementado en los últimos años y la tendencia seguirá en aumento. Está intensificándose en aplicaciones estructurales y vehículos de transporte debido a su atractiva apariencia superficial y bajos requerimientos de mantenimiento a través de la vida útil del producto. El acero inoxidable es único entre los aceros en virtud de una invisible y protectora capa superficial de óxido rico en cromo que se forma espontáneamente e instantáneamente en presencia de oxígeno. Esta capa superficial llamada película pasiva, protege al acero inoxidable de la corrosión. (Bilmes, 2008).

3.5.1. Pasividad.

Los aceros inoxidable o más apropiadamente designados, resistentes a la corrosión, adquieren esta propiedad a través de la formación de una capa superficial invisible, continua, no porosa, insoluble y muy adherente de un óxido muy rico en cromo. Si se deteriora, esta capa se forma y recompone espontáneamente en presencia de oxígeno. El rango de condiciones sobre las cuales la pasividad puede mantenerse depende del ambiente específico y de la familia y composición del acero inoxidable en cuestión, pero la presencia de oxígeno es fundamental en todos los casos. Si la pasividad se destruye bajo condiciones que no permiten la restauración de la película, los aceros inoxidable podrán corroerse tanto o aún más que un acero al carbono. (Bilmes, 2008).

Los contenidos de cromo son de fundamental importancia ya que a porcentajes de 11-12% se puede formar una capa superficial efectiva ante ambientes corrosivos agresivos. Por otro lado, cuando el contenido de cromo se eleva entre 17-20% (aceros inoxidable austeníticos) o entre 26-29% (aceros superinoxidable) la capa pasiva aumenta notoriamente.

3.5.2. Efecto de los elementos aleantes.

El uso de aceros inoxidable nos abre un panorama bastante amplio sobre la aplicación e interacción del medio corrosivo con los elementos aleantes que el acero presente, esto debido a que un grado de acero inadecuado puede sufrir un desgaste superior a un acero no inoxidable. La importancia de elegir el acero inoxidable adecuado minimiza el riesgo y costos a largo plazo. Además del cromo existen otros elementos aleantes que mejoran el comportamiento a la corrosión.

A través de las curvas de polarización anódica en soluciones acuosas es posible visualizar el efecto de los mismos. En la Fig. 1 se muestra como los elementos tales como Cr, Mo, N, W, V o Ni mueven E_p hacia valores más nobles mientras que el Cr, Ni, W y N disminuyen la i_{pas} y el Cr y N disminuyen E_{pp} . Todos estos efectos hacen que el rango de pasividad del acero

sea más extenso y, por lo tanto, sea más resistente a la corrosión. Por otro lado, los elementos que disminuyen la $i_{m\acute{a}x}$ facilitarán la pasivación. (Bilmes, 2008).

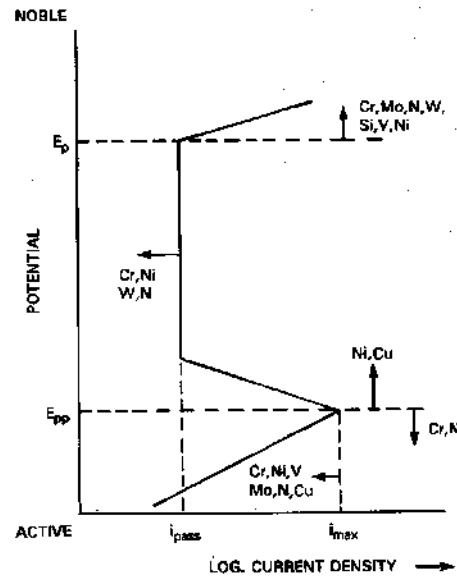


Figura 3.11. Efecto de los elementos aleantes en los aceros inoxidables sobre las curvas de polarización anódicas. (Bilmes, 2008).

Cromo.

La comparación entre un acero al carbono y un acero inoxidable al efecto de la corrosión en soluciones acuosas se debe a que el acero sin elementos aleantes no consigue llegar a una zona de pasivación lo que determina una baja resistencia a la corrosión. En cambio, el acero inoxidable contiene elementos aleantes como el cromo que a mayor porcentaje aumenta la pasivación disminuyendo la velocidad de corrosión ($i_{m\acute{a}x}$) y la densidad de corriente (i_{pas}).

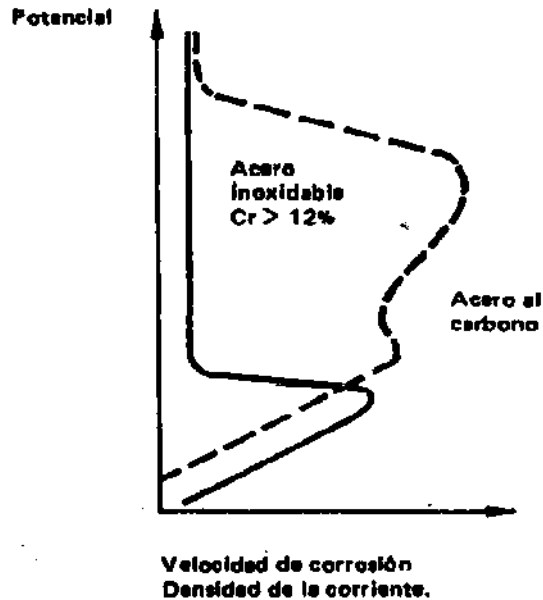


Figura 3.12. Comparación esquemática entre la curva de polarización entre un acero al carbono y un acero inoxidable 12% Cr. (Bilmes, 2008).

Níquel.

En cantidades suficientes, estabiliza la estructura austenítica y con ello potencia favorablemente sus propiedades mecánicas y características de fabricación. El Ni además promueve la repasivación, especialmente en ambientes reductores. Es particularmente efectivo para resistir a la corrosión en ácidos minerales y otras soluciones ácidas fuertes. Con un contenido de Ni entre 25-30% se logra una muy alta resistencia a la corrosión bajo tensiones. El Ni disminuye tanto $i_{\text{máx}}$ como i_{pas} . 25

Cobre.

El cobre mejora la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en soluciones ácidas y también mejora la resistencia a la corrosión por picado. Disminuye imáx.

Manganeso.

En cantidades moderadas y en asociación con el Ni, cumple el mismo rol que éste. El reemplazo total de Ni por Mn dio lugar al desarrollo de los aceros de la serie AISI 2XX. En altas cantidades, el Mn promueve propiedades mecánicas inusuales y útiles asociadas al endurecimiento por deformación. El Mn, con azufre forma sulfuros. La morfología y composición de los sulfuros puede tener efectos importantes sobre la resistencia a la corrosión por picado pudiendo ser iniciadores del fenómeno. El Mn disminuye tanto la imáx como ipas.

Molibdeno.

En combinación con el Cr, es fundamental para dar al acero inoxidable resistencia a la corrosión por picado ya que estabiliza la película pasiva en presencia de iones cloruros. De igual forma actúa en relación a la corrosión por rendijas. El nitrógeno y el cobre actúan también en el mismo sentido. El Mo mejora la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables frente a la mayoría de los medios corrosivos.

Carbono.

Es importante en los grados martensíticos ya que permite aumentar la resistencia mecánica y al desgaste con moderada resistencia a la corrosión. En otras aplicaciones es perjudicial para

resistir a la corrosión por su reacción con el cromo, retirándolo de la matriz y formando carburos. En los grados ferríticos es perjudicial respecto a la tenacidad.

Nitrógeno.

Aumenta la resistencia a la corrosión por picado y endurece por solución sólida en los grados austeníticos. Retarda la formación de fases fragilizantes como la fase sigma. En los grados ferríticos es tan perjudicial como el carbono. Disminuye ipas y imáx y aumenta el rango de pasividad.

3.6. CLASIFICACIÓN.

3.6.1. Aceros inoxidables Ferríticos.

Este tipo de aleaciones tienen contenidos de Cr entre 12 y 29% y muy bajos contenidos de Ni (<2%) Reciben su nombre debido a que su microestructura está constituida completamente por ferrita.

Este tipo de aceros inoxidables son los más económicos debido a su bajo contenido de Ni. Sin embargo, las ventajas económicas que se derivan de ello no se pueden aprovechar del todo en estas aleaciones debido principalmente a los problemas tecnológicos asociados a la elevada tendencia a precipitación de fases secundaria (dificultad de elaborar productos de gran espesor y problemas de soldabilidad). Sin embargo, debido a su buena resistencia a la corrosión bajo tensión (CBT), a la corrosión por picaduras y por resquicios, en medios conteniendo cloruros, pueden ser seleccionados en determinadas aplicaciones, como alternativa a los aceros inoxidables austeníticos. (Padilla, 1999).

3.6.2. Aceros inoxidables Austeníticos.

Los aceros inoxidables austeníticos (Cr = 16 a 25%, C= 0.03 a 0.15%, Ni= 8 a 20%), son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades. Se obtienen agregando níquel al acero aleado, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita y de aquí adquiere el nombre. Contienen elementos como Mo, Nb, Ti, Cu, que les confieren resistencia a formas particulares de corrosión. Los de mayor aleación (en particular con Mo entre 6-8%) se llaman superausteníticos. El Ni estabiliza la austenita a temperatura ambiente. No son magnéticos y tienen un coeficiente de expansión térmica que es aproximadamente un 50% mayor que el de los aceros inoxidables ferríticos y martensíticos. (Bilmes, 2008). Entre los tipos más comunes de estos aceros se encuentran el AISI 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317.

Propiedades.

- Elevada resistencia a la corrosión.
- Excelente factor de higiene.
- Buena maleabilidad.
- Buena soldabilidad.
- No se endurecen por tratamiento térmico.
- Se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a altas temperaturas.

Características.

- Su estructura es austenítica a temperatura ambiente. No son endurecibles por tratamiento térmico (formación de martensita) pero endurecen por deformación plástica en frío. Su soldabilidad es excelente.

- Son los más resistentes a la corrosión en virtud del mayor contenido de cromo y níquel. Son resistentes a altas temperaturas (tienen muy buena resistencia a la oxidación y resistencia al creep).
- En servicios a temperaturas mayores a los 600°C durante tiempos prolongados, pueden precipitar fases fragilizantes (σ , χ). La sensibilización entre 400°C y 800°C puede promover la corrosión intergranular.
- Los aceros de este tipo fundidos presentan un pequeño porcentaje de ferrita delta en la microestructura. Esto es positivo para evitar la fisuración en caliente, pero es negativo en cuanto a la tenacidad, en especial a bajas temperaturas. Los aceros forjados (chapas, placas, redondos, etc.) son recocidos para lograr 100% de austenita en la microestructura.

3.6.3. Aceros inoxidables Martensíticos.

Son aleaciones que tienen una estructura austenítica a elevadas temperaturas y que puede ser transformada a martensita después de un tratamiento térmico de temple, elevando su dureza y resistencia al desgaste. El contenido de carbono de estas aleaciones varía en un amplio rango (entre 0.15% y 1% C), mientras que el contenido de Cr suele oscilar entre el 12% y 18%. Los aceros inoxidables de bajo contenido de carbono (0.15% C) están asociados a un menor contenido de Cr en el acero, debido a que éste tiende a estabilizar la ferrita a elevadas temperaturas, lo que impide al acero sufrir la transformación martensítica después del temple. (Raquel Hernandez Gonzalez, 2009).

Dentro de este grupo el acero inoxidable más representativo es el tipo AISI 410 (12% Cr-0,15% C – 1,0% Mn) que junto al acero AISI 431 puede ser empleado en la fabricación de pernos, ejes de bombas, válvulas, alabes de turbinas a gas y vapor. Aceros inoxidables martensíticos de alto contenido de carbono (>0,2% C) son empleados como acero para cuchillería (tipos AISI 420 y AISI 440). La resistencia a la corrosión de este tipo de aceros inoxidables está asociado a su contenido de Cr y a su microestructura. Las aleaciones de

mayor contenido de C exhiben una menor resistencia a la corrosión en condición de temple y revenido, debido a la mayor susceptibilidad a la precipitación de carburos de cromo que presentan estos materiales. (Raquel Hernandez Gonzalez, 2009).

3.6.4. Aceros inoxidables Duplex.

Estos aceros inoxidables, prácticamente desconocidos en nuestro medio, no son precisamente nuevas aleaciones, pues fueron producidas por primera vez hace ya más de 60 años. Sin embargo, los primeros aceros inoxidables dúplex presentaron una serie de inconvenientes, como una elevada susceptibilidad a la precipitación de fases secundarias (como la fase sigma), baja tenacidad, baja resistencia a la corrosión y poca soldabilidad. El empleo del N como elemento de aleación revolucionó el desarrollo de estas aleaciones y permitió la aparición de la segunda generación de aceros inoxidables dúplex en la década de los 80, del cual es más representativo es sin lugar a dudas el acero inoxidable del tipo 22% Cr-5% Ni. (Raquel Hernandez Gonzalez, 2009).

IV. METODOLOGIA.

4.1. Materiales y equipo.

- **Componentes de la celda electroquímica.**

Electrodo de trabajo-muestras de acero inoxidable 304 y 410.

Electrodo de referencia-electrodo de calomel saturado (ECS)

Electrodo auxiliar-electrodo de grafito.

Celda electroquímica de acrílico

- **Materiales.**

Material de laboratorio: vaso de precipitado, vidrio de reloj, embudo y agitador.

- **Equipos.**

Microscopio electrónico de barrido.

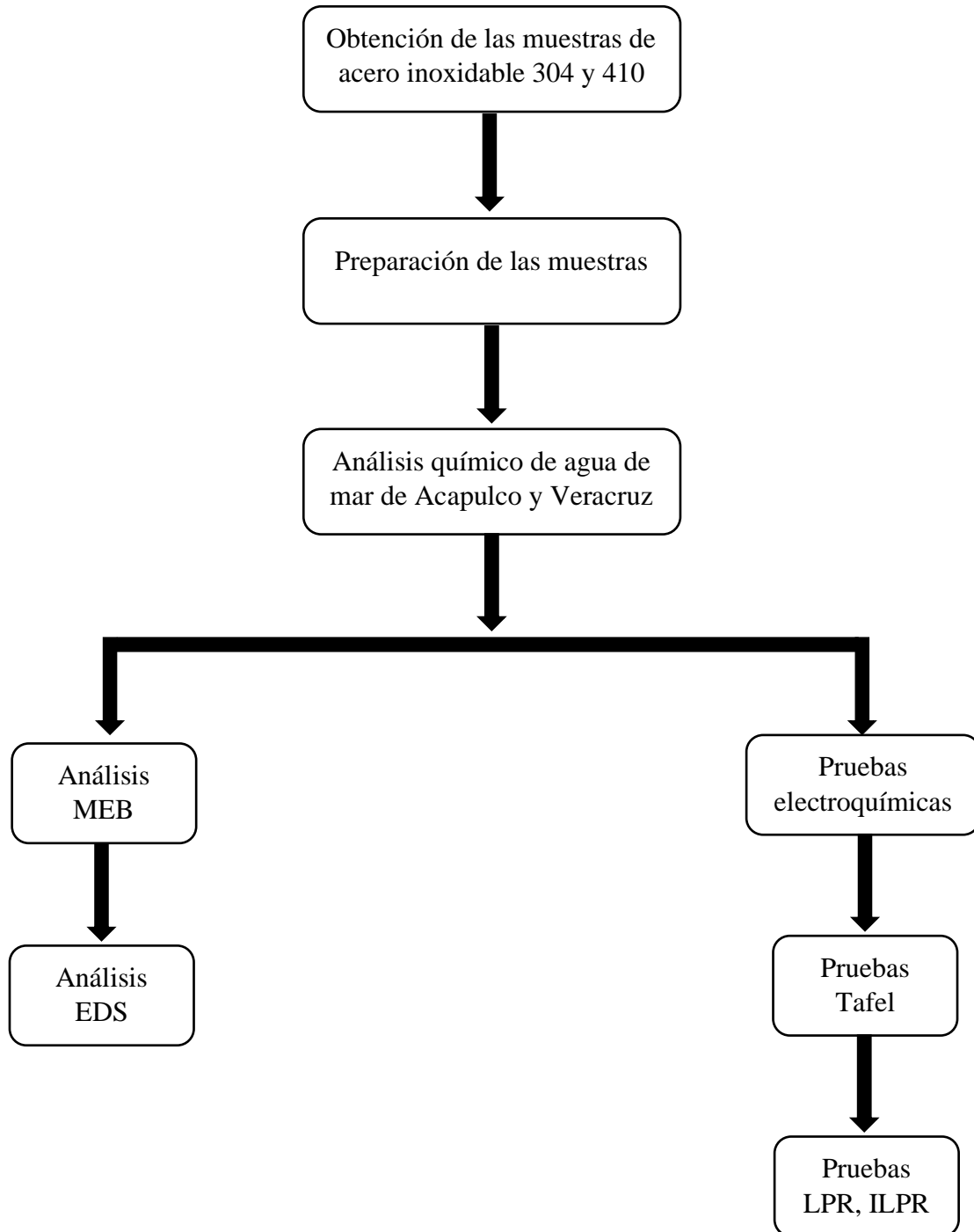
Potenciostato / Galvanostato ACM Instruments GillAC.

Espectroscopio de absorción atómica.

- **Solución.**

Agua de mar de Acapulco y Agua de mar de Veracruz.

4.2. Diagrama de flujo.



4.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Se obtuvieron las piezas de acero inoxidable 304 y 410 cilíndricas las cuales son muestras de piezas que se encuentran en constante uso en la industria, estos aceros tienen como composición Fe- 22.6Mn – 6.3Al – 3.1Cr – 0.675C para el acero INOXIDABLE 304 y Fe- 28.0Mn – 5.2Al – 5.1Cr – 2.8 Si – 0.95C para el acero INOXIDABLE 410.

Las piezas fueron cortadas mediante una sierra de corte y rectificadas con maquinaria de la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo del posgrado en ciencias en ingeniería mecánica con la finalidad de obtener ocho probetas, las cuales, mediante la técnica de desbaste y pulido, dando uso a lijas del número 60, 80, 100, 120, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 para posteriormente terminar con un acabado espejo a través de maquina pulidora.

La preparación de las muestras consistió en la unión eléctrica de la muestra con un alambre conductor de cobre, y sellando dicha conexión por medio de la utilización de resina, para poder cerrar un circuito eléctrico.



Figura 4.1. Área de exposición de las muestras.

4.4. CONCENTRACIONES AGUA DE MAR DE ACAPULCO Y VERACRUZ.

Se analizaron las concentraciones de agua de mar de Acapulco y Veracruz en las instalaciones de laboratorio de pruebas del OOAPAS en Morelia, Michoacán, con la finalidad de presentar los elementos y su cuantificación según la normativa NMX-AA-008-SCFI-2016 para obtener el valor de pH. y las normativas NMX-AA-073-SCFI-2001 para cloruros, NMX-AA-074-SCFI-2014 sulfatos, NMX-AA-051-SCFI-2016 sales, NMX-AA-051-SCFI-2016 manganeso, NMX-AA-051-SCFI-2016 zinc, NMX-AA-051-SCFI-2016 mercurio, NMX-AA-029-SCFI-2001 fosforo, NMX-AA-012-SCFI-2001 oxígeno, NMX-AA-077-SCFI-2001 fluoruros, NMX-AA-034-SCFI-2015 elementos totales en porcentaje de peso.

De acuerdo a las normas solo se mencionan los equipos y reactivos de relevancia para estos métodos:

Equipos:

- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.
- Potenciómetro para medición de pH.
- Materiales Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado, o en su caso debe estar calibrado.
- Frascos para muestreo de polietileno, polipropileno o vidrio de boca ancha de 500 .mL de capacidad.
- Bureta con certificado o en su caso debe estar calibrada.

Reactivos:

- Nitrato de plata (AgNO_3).
- Cloruro de sodio (NaCl).
- Cromato de potasio (K_2CrO_4).
- Hidróxido de sodio (NaOH).
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
- Sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado [$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

- Amoniaco concentrado (NH₃).
- Disolución indicadora de cromato de potasio.

De acuerdo al análisis para las especies de agua se tiene un PH de 7,5 para Acapulco y 8,0 para Veracruz, es decir, el agua de mar es un poco alcalina. El valor de PH del agua de mar depende fundamentalmente de la cantidad de CO₂, temperatura, salinidad, presión y actividad biológica como la función fotosintética.

Tabla 4.1. Representación de análisis agua de mar Acapulco en toneladas milla cubica.

ELEMENTOS	TONELADAS MILLA ³ DE AGUA DE MAR
CL	83 500 000
O	70 000 000
Na	37 500 000
Mg	2 400 000
S	1 200 000
Ca	25 900 000
K	1 800 000
Br	1000
B	23 000
F	17 500

Tabla 4.2. Representación de sales por porcentaje de agua mar Acapulco.

ELEMENTOS	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	NaBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
% GRAMOS (ppm)	24	5	4	1.1	0.7	0.2	0.096	0.026	0.024	0.003

Tabla 4.3. Representación de elementos en porcentaje en peso total de agua mar Acapulco.

ELEMENTOS	CL	O	Na	Mg	S	Ca	K	Br	Sr	B	F
% PESO	0.93	0.85	0.72	0.33	0.55	0.2	0.1	0.03	0.014	0.04	0.17

Tabla 4.4. Representación de análisis agua de mar Veracruz en toneladas milla cubica.

ELEMENTOS	TONELADAS MILLA ³ DE AGUA DE MAR
CL	70 500 000
O	74 000 000
Na	47 500 000
Mg	400 000
S	10 200 000
Ca	50 200 000
K	1 000 000
Br	500
F	20 500

Tabla 4.5. Representación de sales por porcentaje de agua mar Acapulco.

ELEMENTOS	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaBr	SrCl ₂	NaF
% GRAMOS (ppm)	24	5	4	1.1	0.7	0.096	0.024	0.003

Tabla 4.6. Representación de elementos en porcentaje en peso total de agua mar Veracruz.

ELEMENTOS	CL	O	Na	Mg	S	Ca	K	Br	Sr	B	F
% PESO	0.80	0.93	0.68	0.13	0.65	0.53	0.25	0.03	0.02	0.001	0.24

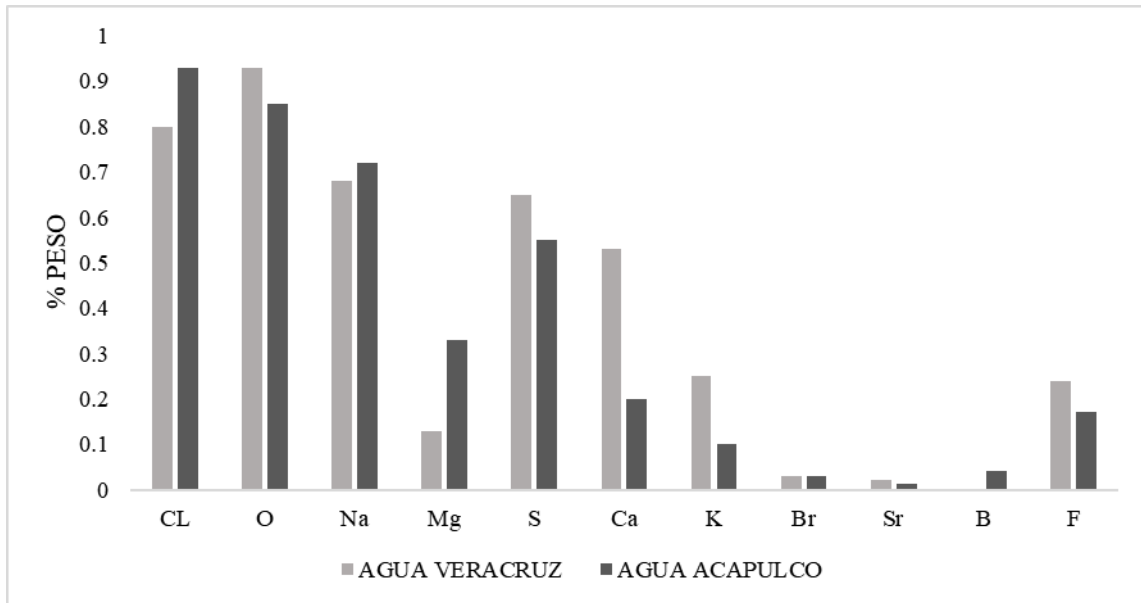


Figura 4.2. Tabla comparativa del porcentaje en peso de cada elemento existente en agua de mar Veracruz y Acapulco.

La representación cuantitativa de elementos de acuerdo a la figura 4.2 nos da como resultado que el agua de mar de Acapulco contiene en su mayoría sales y cloruros que potencian la corrosión en comparación del agua de mar de Veracruz, que contiene menos cloruros y sales, pero un porcentaje mayor de oxígeno en su composición lo cual favorece a la velocidad de corrosión en los aceros hasta un punto de pasivación, tal como sucede en pruebas potenciodinámicas.

4.5. PRUEBAS ELECTROQUIMICAS.

La primera etapa de mediciones electroquímicas se evaluó con una celda convencional de 3 electrodos. El electrodo de referencia fue el electrodo de calomel saturado (es un electrodo de referencia basado en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio), el electrodo auxiliar (una barra de grafito) y el electrodo de trabajo (la muestra de compósito). Figura 4.4.

El área de exposición de las muestras de trabajo fue de 1 cm² y el electrolito empleado fue una solución de agua de mar. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y para las mediciones electroquímica se utilizó un equipo potenciostato /galvanostato ACM Instruments GillAC el cual estaba acoplado a una computadora, los parámetros de acuerdo a la teoría en donde se usa como medio corrosivo agua de mar en función del potencial de circuito abierto donde se inició con un potencial catódico de -500mV, finalizando en 1500mV.



Figura 4.3. Computadora de trabajo para la obtención de datos a través de programa Sequencer.

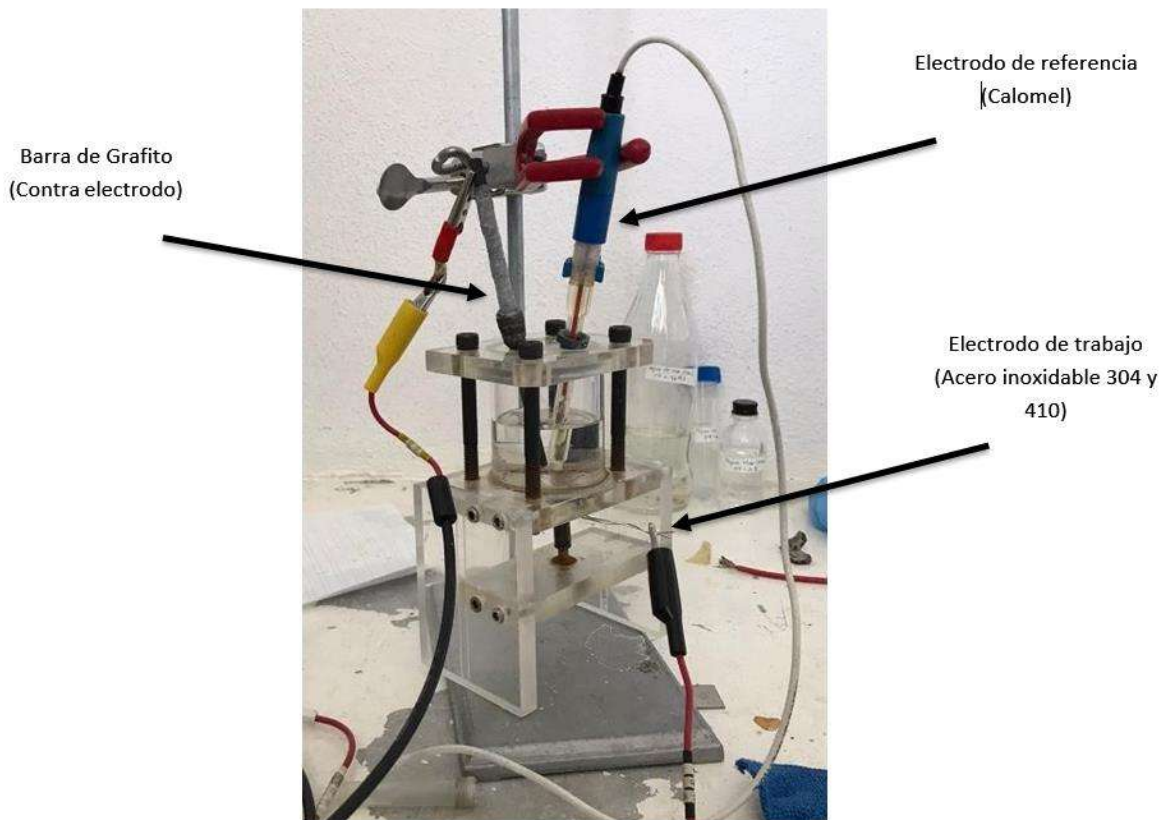


Figura 4.4. Celda electroquímica.

El procedimiento empleado consiste en dos etapas en las cuales se realizó, antes de cada prueba, un periodo de estabilización del material al entrar en contacto con la solución, este procedimiento es llevado a cabo por un tiempo de 30 minutos, monitoreando así los valores del potencial de corrosión (E_{corr}). Después del periodo de estabilización se efectuaron las mediciones electroquímicas.

La prueba consistió en un monitoreo de 24 horas, durante la inmersión de la muestra en el agua de mar sintética se llevó a cabo las pruebas de curvas de polarización (CPs) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

Para las curvas de polarización se polarizó ± 0.5 V con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), con una velocidad de barrido de 0.001 V/s. Es importante decir que las mediciones de CPs por su carácter destructivo se realizaron por separado de EIE. Para la espectroscopia de impedancia electroquímica, la amplitud del voltaje aplicado al electrodo de trabajo fue de

0.010 V con respecto al E_{corr} , en un rango de frecuencia de 10000 Hz a 0.01 Hz, tomando 10 puntos por década de frecuencia.

V. RESULTADOS DE LA METODOLOGIA.

5.1. ANALISIS ELECTROQUIMICO PROBETAS 304 Y 410.

La figura 5.1 presenta las curvas de polarización correspondientes a las probetas de acero inoxidable 304 y 410 inmersas en solución de agua de mar de Acapulco y Veracruz a temperatura ambiente, se puede observar que las curvas de polarización correspondientes a las aleaciones, en las ramas anódicas, las pendientes incrementan considerablemente y presentan valores que no pueden ser asociados con procesos puramente de transferencia de carga, por lo que también indican que los productos de corrosión han sido adsorbidos en las superficies de las muestras.

La probeta 410 Veracruz presento el potencial más negativo (o activo) con un valor de -364 mV vs SCE (electrodo de Calomel), mientras que la probeta 304 Acapulco presento el potencial más positivo alrededor de -321 mV vs SCE, las probetas 304 Veracruz (1) y 304 Acapulco (2), mostraron un potencial muy similar. Congruente con la actividad (potencial) la mayor densidad de corriente fue observada por la probeta 410 Veracruz (3) con una densidad de corriente de 0.006605 mA/cm^2 , mientras que la probeta 410 Acapulco (4) presento la densidad de corriente más baja 0.001506 mA/cm^2 , la cual corresponde a un valor de velocidad de corrosión distinta a comparación de las otras muestras. Es importante mencionar que a 24 horas y al final de la curva de polarización no se presenta el aumento de pendiente correspondiente a un proceso de pasivación, este comportamiento es atribuido principalmente a que la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie de las probetas es susceptible a la acción de los iones cloruro, los cuales mantienen el proceso de corrosión activo.

La tabla 5.1 muestra los parámetros de polarización obtenidos de las curvas potenciodinámica (de Tafel) obtenidas por el método de los interceptos.

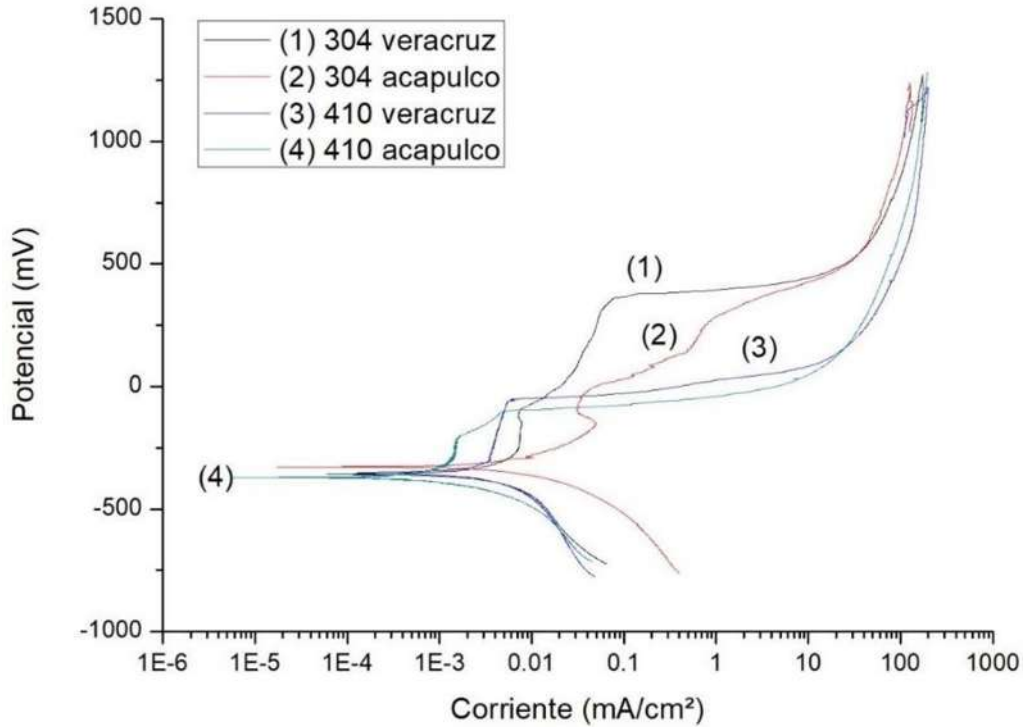


Figura 5.1. Curvas de polarización dinámica (potenciodinámica) Tafel inmersas en solución agua de mar (Veracruz y Acapulco).

Tabla 5.1. Parámetros de polarización obtenidos por el método de los interceptos.

Aleación	Solución	Microestructura	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c
			mA/cm^2	mV	mV	mV
304	Veracruz	Austenítico	0.002961	-325	200	214
304	Acapulco	Austenítico	0.003006	-321	174	320
410	Veracruz	Martensítico	0.006605	-364	190	205
410	Acapulco	Martensítico	0.001506	-340	173	258

De acuerdo al Método de Polarización Lineal R_p puede gráficamente obtenerse como la tangente a la curva de polarización en E_{corr} , donde todos los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo en una solución de 10.000 ppm de NaCl a temperatura ambiente.

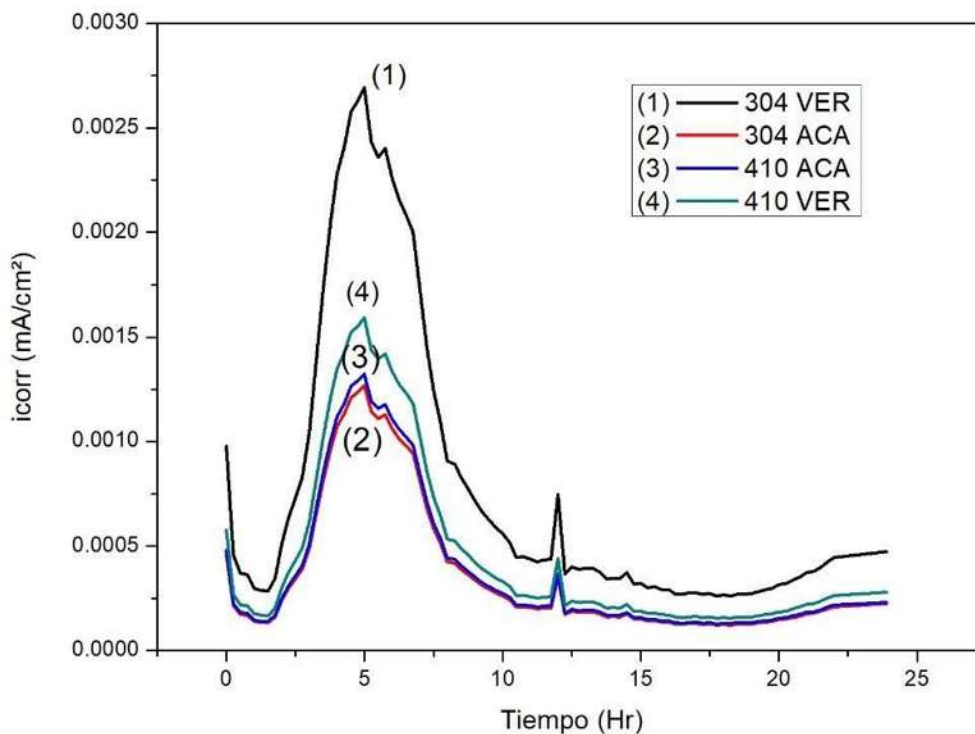


Figura 5.2. Variación en la velocidad de corrosión para las muestras 304 y 410.

La figura 5.2 muestra los resultados de evaluación de impedancia electroquímica (EIS) a 24 horas de las 4 probetas de acero inoxidable en inmersión en la solución en agua de mar de Veracruz y Acapulco. De acuerdo a estos resultados, podemos observar un comportamiento exponencial en forma de picos a las 5 horas de ataque corrosivo, donde la probeta 304 VER (1), presenta el pico más alto en la velocidad de corrosión, posteriormente le sigue la probeta 410 VER (4) y tenemos una similitud en velocidades de corrosión entre las probetas 410 ACA (3) y 304 ACA (2) esto a las bajas frecuencias que representan el valor de resistencia a la corrosión (0.01 Hz).

Teniendo las composiciones del agua de mar como se muestra en la figura 4.2 se confirma que la velocidad de corrosión es mas acelerada en el agua de mar de Veracruz debido a que contiene un mayor porcentaje de oxígeno.

En este sentido en la figura 5.3, a bajas frecuencias las probetas presentan valores de impedancia altos siendo la probeta 410 Acapulco (3) la que mayor valor de impedancia presenta siguiéndole la probeta 304 Veracruz (1), sucesivamente la probeta 304 Acapulco y por ultimo la probeta 410 Veracruz que presenta los valores más bajos de impedancia a bajas

frecuencias. En el caso de las altas frecuencias se puede atribuir al proceso de formación de la película de productos de corrosión sobre la superficie metálica, se puede observar que conforme al tiempo de inmersión del ensayo se observa una disminución de la impedancia, este efecto puede asociarse a la presencia de iones cloruros (Cl^-), los cuales rompen la capa pasiva, y que por consiguiente se generan pequeños canales de comunicación entre la superficie del material y el medio agresivo.

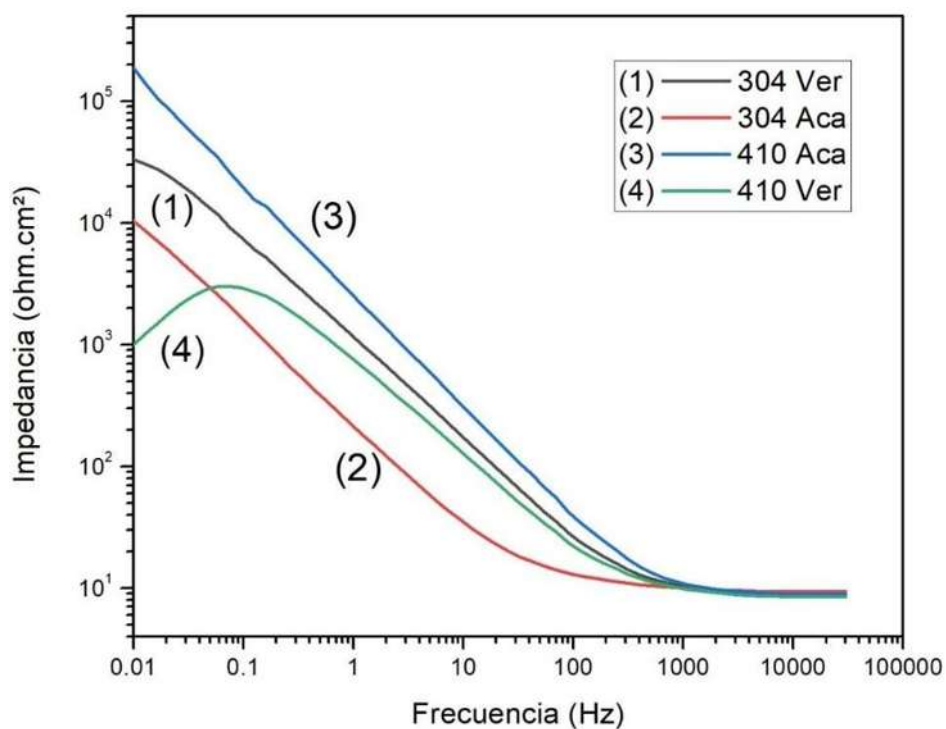


Figura 5.3. Curvas de Bode del módulo de impedancia de las muestras 304 y 410 inmersas en agua de mar de Veracruz y Acapulco.

En el diagrama de Nyquist de la figura 5.4 se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición del compuesto para los aceros inoxidable 304 Acapulco (1) y 410 Acapulco (3). Esta técnica nos permite evaluar o conocer el proceso de corrosión que se está llevando a cabo, en este caso y para todos los sistemas se lleva un proceso de transferencia de masa es decir que existen procesos de difusión a través de la matriz humectante y el de la película pasiva, así

mismo en el grafico observamos que los semicírculos aumentan tanto en la impedancia real como en la impedancia imaginaria lo que indica que es un proceso con mayor resistencia.

Debido a que la matriz del compósito es aluminio, y la reacción de oxidación es:



Mientras que la de reducción es:



El óxido presente sobre la superficie del metal tiene la función de proteger al metal de la corrosión. Sin embargo, debido a los iones cloruro el desempeño de la película de óxidos se ve disminuida a medida que el tiempo de exposición transcurre y, esto predispone al material a un ataque localizado.

Al inicio de la prueba (0 horas) se observan dos semicírculos, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso activacional a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, en los espectros de impedancia en la probeta 410 Veracruz (4) no dejan muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo, observándose solo una, atribuida al proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, se observa que la impedancia es mayor al inicio de la prueba y va disminuyendo hasta antes de las 24 horas de inmersión, en donde la impedancia aumenta nuevamente, dando como resultado que la velocidad de corrosión disminuya. Los resultados presentados en la figura 5.4 tienen una buena correlación con los resultados obtenidos en las curvas de polarización

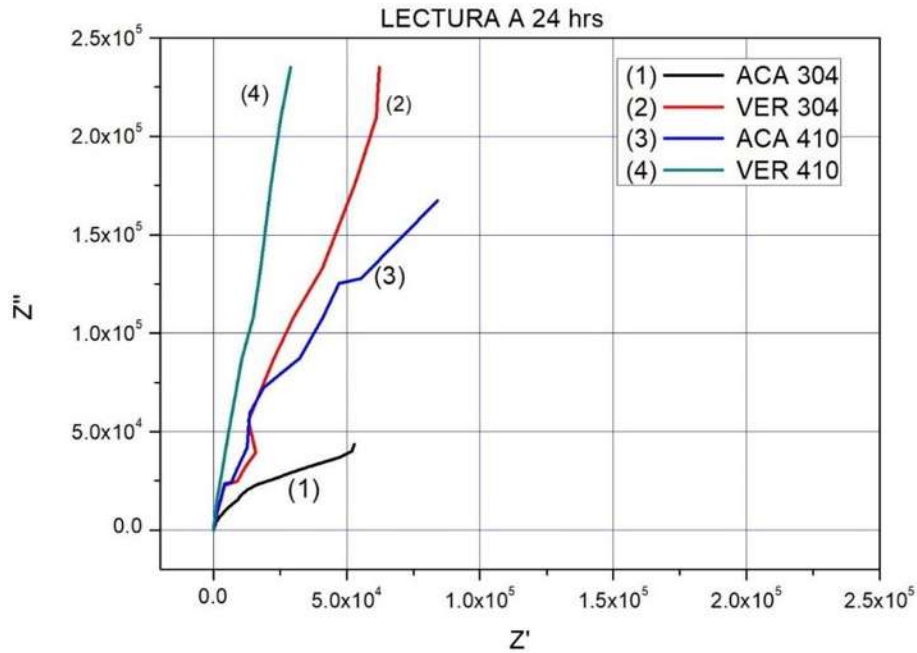


Figura 5.4. Diagrama de Nyquist muestras de acero inoxidable 304 y 410 a 24 horas.

5.2 PRODUCTOS DE CORROSION ACERO 410 CON AGUA DE ACAPULCO Y VERACRUZ.

Se analizó el comportamiento a la corrosión del acero 410 en agua de mar de Acapulco a través de microscopio electrónico de barrido, donde se encontraron productos de corrosión, en las figuras 5.5, 5.7, se toma como referencia tres puntos para detectar los elementos que se encuentran en la pieza de manera micro elemental con la técnica (EDS). Los valores obtenidos para el punto uno (1) se reflejan en la figura 5.6 y la tabla 5.2 se representan los valores de los elementos cuantitativamente con la finalidad de conocer los porcentajes de elementos encontrados. Esto mismo se refleja en la figura 5.7, y las tabla 5.3 para los puntos siguientes que es dos y tres (2 y 3).

Este mismo análisis se realizará para las probetas de acero inoxidable 304 inmersos en agua de mar de Veracruz y Acapulco, así como también la probeta de acero inoxidable 410 inmerso en agua de mar de Veracruz.

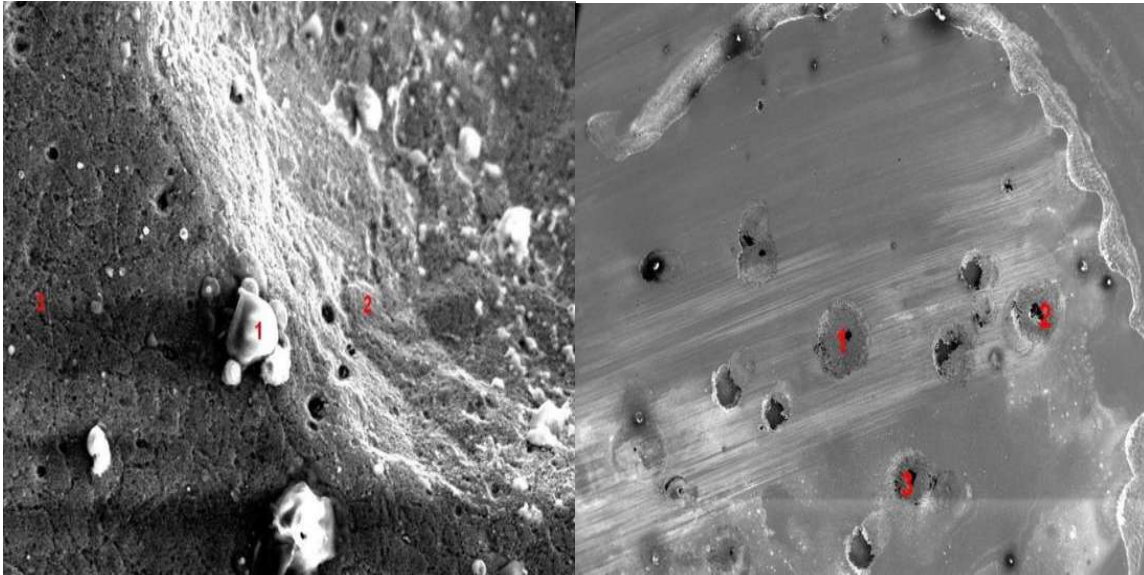


Figura 5.5. Micrografías 1000X y 15X a) Puntos de corrosión en acero inoxidable con agua de mar Acapulco. b) Puntos de corrosión en acero inoxidable 410 con agua de mar Veracruz.

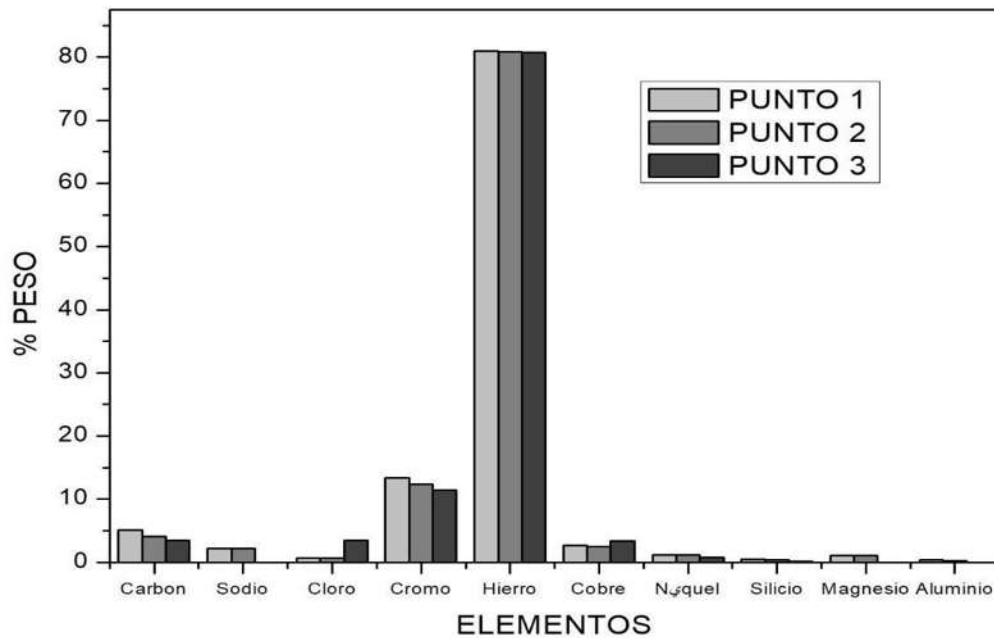


Figura 5.6. Análisis micro elemental (EDS) del punto 1 en acero 410 inoxidable.

Tabla 5.2. Valores obtenidos en análisis micro elemental (EDS) del punto 1, 2, 3 en acero 410 inoxidable.

Punto 1										
Elementos	Carbón	Sodio	Cloro	Cromo	Hierro	Cobre	Níquel	Silicio	Magnesio	Aluminio
[Peso.%]	5.14	2.16	0.67	13.34	80.97	2.73	1.12	0.45	1.07	0.35
Punto 2										
Elementos	Carbón	Sodio	Cloro	Cromo	Hierro	Cobre	Níquel	Silicio	Magnesio	Aluminio
[Peso.%]	4.11	2.18	0.67	12.34	80.90	2.53	1.23	0.39	1.06	0.31
Punto 3										
Elementos	Carbón	Sodio	Cloro	Cromo	Hierro	Cobre	Níquel	Silicio	Magnesio	Aluminio
[Peso.%]	3.48	0.00	3.48	11.48	80.81	3.37	0.77	0.21	0.00	0.00

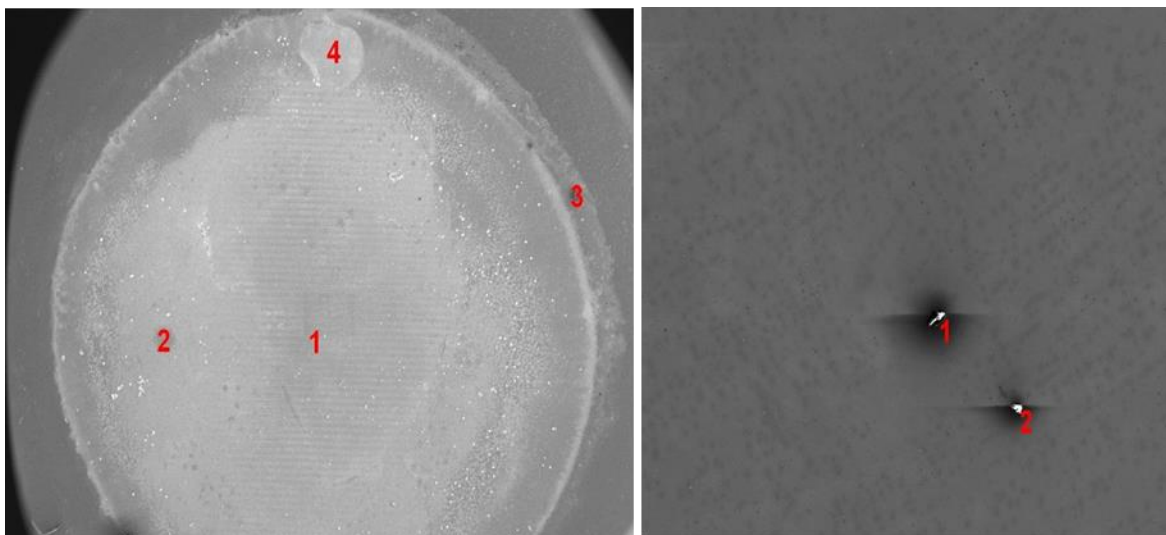


Figura 5.7. Micrografías 15X y 15X a) Puntos de corrosión en acero inoxidable 304 con agua de mar Acapulco. b) Puntos de corrosión en acero inoxidable 304 con agua de mar Veracruz.

Tabla 5.3. Valores obtenidos en análisis micro elemental (EDS) del punto 1, 2, 3 y 4 en probetas de acero 304 inoxidable inmersos en agua de mar

Punto 1															
Elementos	C	Na	Cl	Cr	Fe	Ni	Si	Mg	Al	Co	Mo	K	Ca	F	O
[Peso.%]	2.77	0.00	0.67	17.91	63.47	7.69	0.32	1.07	0.00	3.07	0.69	0.00	0.00	5.27	0.00
Punto 2															
Elementos	C	Na	Cl	Cr	Fe	Ni	Si	Mg	Al	Co	Mo	K	Ca	F	O
[Peso.%]	19.60	4.00	1.47	12.34	24.45	3.81	0.43	0.00	0.00	1.44	1.56	2.04	0.81	0.00	20.87
Punto 3															
Elementos	C	Na	Cl	Cr	Fe	Ni	Si	Mg	Al	Co	Mo	K	Ca	F	O
[Peso.%]	4.62	0.00	0.00	16.58	60.88	6.79	0.54	0.48	0.36	3.00	0.00	0.00	0.00	5.11	20.87
Punto 4															
Elementos	C	Na	Cl	Cr	Fe	Ni	Si	Mg	Al	Co	Mo	K	Ca	F	O
[Peso.%]	3.46	0.00	0.00	17.21	61.70	6.53	0.79	1.49	0.00	2.92	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00

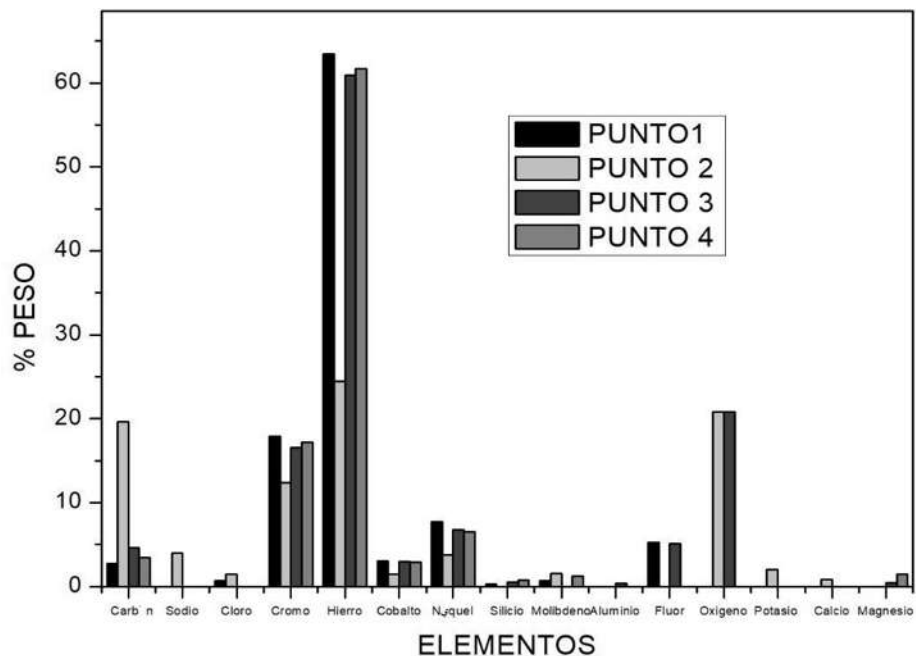


Figura 5.8. Valores representativos del porcentaje en peso de los elementos encontrados en las probetas de acero inoxidable 410 inmersos en agua de mar.

CONCLUSIONES.

De acuerdo al estudio electroquímico del compuesto expuesto en agua de mar sintética a condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica es posible concluir:

- Se ha encontrado que las probetas de acero inoxidable 410 en agua de mar de Acapulco y Veracruz presentan mayor susceptibilidad a corrosión localizada comparada con las probetas de acero inoxidable 304 y que la principal contribución de ataque surge en los huecos de la interfase matriz-refuerzo.
- En las curvas de Bode se muestra y se corrobora que la aleación con mayor resistencia a la corrosión fue la aleación 410 inmersa en agua de Acapulco mientras que la de menor resistencia es la de 410 inmersa en agua de mar de Veracruz.
- El acero inoxidable 304 que presento mayor resistencia a la corrosión es aquel que estuvo inmerso en agua de Veracruz a comparación al otro que estuvo en contacto con el agua de Acapulco, pero la diferencia es poca por lo que se pueden considerar similar.
- Es importante mencionar que la V_{corr} para las probetas de acero inoxidable 304 y 410 fue mayor en las primeras horas de exposición y a medida que aumentó el tiempo de exposición, la V_{corr} disminuyó, lo cual es atribuido al proceso de pasivación.
- El aumento y disminución de la V_{corr} con el tiempo, se atribuye principalmente a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión respectivamente, este comportamiento tiene buena correlación en V_{corr} obtenidas CPs y con el análisis cuantitativo de V_{corr} las técnicas de EIE.
- La aleación con más alta velocidad de corrosión inmersa en agua de mar de Veracruz fue el acero inoxidable 304, mientras que la de más baja velocidad de corrosión la presenta la muestra de acero inoxidable 304 inmersa en agua de Acapulco, las muestras de acero inoxidable 410 inmersas en las dos distintas aguas de mar presentan una velocidad de corrosión similar.

BIBLIOGRAFIA.

- Bilmes, D. I. (2008). *ACEROS INOXIDABLES*. Argentina: Facultad de Ingeniería .
- Caprio, G. D. (1998). *Los aceros inoxidable*. España: Metals Handbook.
- CARLOS GARCÍA GONZÁLEZ, A. T. (2019). *TÉCNICAS Y MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS*: . ECUADOR: UNIVERSIDAD TECNICA DE MACHALA.
- Carlos José Rodríguez, Y. F. (2013). EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO 316L A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA. *Saber, Universidad de Oriente*, 7.
- Daniel Estuardo Corte Morquecho, J. P. (2009). Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la polarizacion de varillas ASTM 42 en solución de agua al 3.5% de cloruro de sodio. *Revista Tecnológica ESPOL*, 1-8.
- DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS, H. A. (2008). Evaluación De La Corrosión Por Picado De Un Acero. *Revista UIS Ingenierías*, 13.
- David L. López-Aguilar, L. V.-L.-S. (2013). Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar. “*Ciencia y Tecnología*”, *Escuela de Postgrado* VOL.9, 11.
- Dr. Ing. Pablo D. Bilmes, M. I. (2010). *Aceros Inoxidables*. Argentina: Universidad Nacional de la plata.
- Dr. Wilfredo Francisco Martín, D. S. (2014). *Fundamentos de la Corrosión y protección de metales*. Cuba: Ministerio de Educación Superior. Universidad de cienfuegos.
- Esteban, M. V. (1995). *ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN DISTINTOS MEDIOS AGRESIVOS DE LOS ACEROS 304 Y 316L PREPARADOS POR PULVIMETALURGIA*. MADRID.: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE .
- Evgenij Barsoukov, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Canada: WILEY INTERSCIENCE.
- FUNDACION LA CAIXA, S. M. (2012). El agua de mar. *MEDLIC*, 28.
- GARCÍA, J. L. (1997). EL OCÉANO Y SUS RECURSOS II. LAS CIENCIAS DEL MAR: OCEANOGRAFÍA GEOLÓGICA Y OCEANOGRAFÍA QUÍMICA. *CIENCIA PARA TODOS*, 180.
- José A. López García, L. V.-L. (2013). Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar . *Ciencia y Tecnología*” *Escuela de Postgrado - UNT*, 10.
- José A. López García, L. V.-L.-S. (2013). Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar. “*Ciencia y Tecnología*”, *Escuela de Postgrado - UNT*, 10.

- Karina Jauregui-Coto, L. V.-L.-S. (2013). Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar. *Revista "Ciencia y Tecnología", Escuela de Postgrado – UNT, Vol.9 N° 9.*
- NANCY ROSARIO ALVAREZ LEMUS, D. R. (2015). *ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO*. Veracruz: UNIVERSIDAD VERACRUZANA.
- Natalia Silvina Zadorozne, J. D. (2018). Efecto de la composición sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos y martensíticos. . *REVISTA MATERIA*, 8.
- Padilla, E. D. (1999). APLICACIONES DE LOS ACEROS INOXIDABLES. *Rev. del Instituto de Investigación (RIIGEO), FIGMMG-UNMSM*, 8.
- Raquel Hernandez Gonzalez, M. A. (2009). Evaluacion a la resistencia a la corrosion de aceros pulvimetalurgicos inoxidable austeniticos sinterizados a baja temperatura. *Area academica de materiales y metalurgia Universidad autonoma del estado de Hidalgo*, 9.
- Raúl Andrés Montejó Serrano, R. M. (2014). Estudio de la corrosión intercrystalina en tuberías de acero inoxidable. *RCI*, 8.
- S'aenz, L. A. (2009). *Estudio del comportamiento mecanico del acero inoxidable ASTM 410*. Los Angeles.
- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de . *Tecnología en Marcha*, 10.
- Schumacher, M. (1979). *Seawater Corrosion*. New Jersey, USA: Notes Data Corporation.
- Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of CORROSION Mechanisms, Causes*., United States of America: CRC Press.
- Sedriks, A. (1996). *Corrosion of Stainless Steels*. New York: 2nd Edition, Wiley-Interscience.
- SEDRIKS, A. (1996). *Corrosion of Stainless Steels*. . USA: 2nd edition, Wiley-Interscience.
- TPI. (2012). *CORROSION*. Tecnología de Procesos Industriales S.A.