

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de la corrosión por picadura a través de técnicas electro- analíticas en acero inoxidable 304 sin protección y recubierto electroquímicamente con aleaciones de Níquel-Fósforo

Brenda Caballero Mendoza

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia
2019

Estudio de la corrosión por picadura a través de técnicas electro- analíticas en acero inoxidable 304 sin protección y recubierto electroquímicamente con aleaciones de Níquel-Fósforo

Brenda Caballero Mendoza

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Ingeniería Química

Director:

Jaime León Aguilar (Ph. D.)

Co-director:

Marco Fidel Suárez (D. Phil.)

Línea de Investigación:

Procesos electroquímicos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia

2019

Dedicado a:

*A mi madre, por su apoyo constante y
dedicación.*

Agradecimientos

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento al Ingeniero Jaime Aguilar, quien me dio la posibilidad de iniciar este trabajo y confío en mi compromiso y capacidad para la culminación del mismo. Así mismo, quiero agradecer al profesor Marco Fidel Suárez por su valioso aporte académico, paciencia, constancia y compromiso con el trabajo realizado sin el cual no habría sido posible el apropiado desarrollo de este proyecto.

Extiendo mis agradecimientos a Luz, Ángela, Johanna, Juan David, Juan Albán y Andrea por su apoyo y ánimo constante. A Juliana, Javier, Johan y Jean Pierre por brindar un sabio consejo en el momento adecuado y por su valioso aporte durante este proceso. A mi novio Jorge por toda su paciencia, apoyo, comprensión y fiel compañía en toda esta etapa, sin las cuales habría sido muy difícil superar numerosas dificultades.

Finalmente, quiero agradecer al ingeniero Jorge Manrique, Ricardo, Óscar, Edgar y todo el personal de la Universidad, por ayudarme de forma tan diligente con todas las herramientas requeridas en este proyecto.

Resumen

En este documento se desarrolla la caracterización de los procesos de corrosión de acero inoxidable AISI 304 y el acero AISI 304 recubierto electroquímicamente con aleaciones níquel-fósforo, a través de diferentes técnicas electroquímicas, a saber; voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia y cronoamperometría a diferentes temperaturas. A través de los métodos utilizados es posible determinar el valor de los potenciales de corrosión en función de la concentración de electrolito, cloruro de sodio, y el parámetro de velocidad de barrido en el caso de la voltametría cíclica. En este estudio se muestra que para obtener medidas representativas de los potenciales de corrosión es necesario trabajar a velocidades de lectura muy bajas, 0,167 mV/s según lo recomendado por la ASTM G61. Entre tanto, el potencial de picadura y repasivación se ven afectados principalmente por la concentración de la solución y la naturaleza de la aleación.

Para los recubrimientos realizados de níquel-fósforo se determina que las principales variables que afectan el recubrimiento son la densidad de corriente y la temperatura de horneado, ya que modifican la estructura y brindan mejores propiedades a la película frente a la corrosión general y localizada. De este modo, es posible obtener aleaciones con potenciales de corrosión de 165 mV para recubrimientos a 5 A/dm² y tratados en atmósfera de N₂ a 500 °C, este valor se encuentra por encima del valor registrado para acero AISI 304, 247 mV, en una solución al 3,5 % p/p de NaCl y una velocidad de lectura de 2 mV/s, indicando la protección contra la corrosión generaliza del metal de base.

Palabras clave: Voltametría cíclica, Espectroscopía de impedancia, temperatura crítica de picadura, corrosión por picadura.

Abstract

This document develops the characterization of the corrosion processes of stainless steel AISI 304 and steel AISI 304 electrochemically coated with nickel-phosphorus alloys through different electrochemical techniques, namely cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and chronoamperometry at different temperatures. By the use of the electrochemical techniques it is possible to determine the value of the corrosion potentials as a function of the concentration of electrolyte, sodium chloride, and the scan rate which is a parameter of cyclic voltammetry. This study reveals that in order to obtain representative values of corrosion potential the measurement must be developed at a very low value of scan rate, 0.167 mV/s as recommended by ASTM G61. On the other hand, the potential for pitting and repassivation potential are mainly affected by the concentration of the solution and the structure of the alloy.

For nickel-phosphorus coatings, the results are in good agreement with other previous works, the main variables affecting the coating are current density and annealing temperature, as they modify the structure and give better properties to the film related to general and localized corrosion. It is possible to obtain alloys with corrosion potentials of 165 mV for coatings at 5 A/dm² and treated in N₂ atmosphere at 500 °C. The result is above the value obtained for stainless steel AISI 304, 247 mV, in a solution at 3.5 % w/w NaCl and a scan rate of 2 mV/s indicating corrosion protection over the metal base.

Keywords: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, critical pitting temperature, pitting corrosion.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XVI
Lista de símbolos y abreviaturas.....	XVIII
Introducción.....	1
1. Marco Conceptual	5
1.1 Corrosión	5
1.1.1 Definición.....	5
1.1.2 Tipos.....	7
1.1.3 Parámetros proceso de corrosión	16
1.2 Prevención de la corrosión	24
1.2.1 Modificación del medio	24
1.2.2 Modificación estructural	24
1.2.3 Modificación superficial.....	24
1.3 Técnicas electroquímicas	25
1.3.1 Voltamperometría cíclica	26
1.3.2 Temperatura crítica de picadura	30
1.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica	31
1.3.4 Cronoamperometría.....	37
2. Caracterización de acero inoxidable AISI 304	39
2.1 Aleaciones de acero.....	39
2.1.1 Composición.....	39
2.1.2 Denominación de aleaciones y propiedades.....	42
2.1.3 Parámetros de corrosión.....	43
2.2 Procedimiento experimental	44
2.3 Resultados y análisis de resultados	48
2.3.1 Caracterización morfológica.....	48
2.3.2 Caracterización electroquímica.....	50
2.4 Conclusiones.....	65

3. Estudio electroquímico de recubrimientos de níquel-fósforo obtenidos por vía electrolítica.....	67
3.1 Recubrimientos con metales.....	67
3.1.1 Definición	67
3.1.2 Tipos de recubrimientos	68
3.1.3 Recubrimientos níquel-fósforo.....	71
3.2 Procedimiento experimental.....	81
3.3 Resultados y análisis de resultados	84
3.4 Conclusiones	100
4. Conclusiones y Recomendaciones	101
4.1 Conclusiones	101
4.2 Recomendaciones	102
A. Anexo: Diagrama de Pourbaix del hierro.....	103
B. Anexo: Temperatura crítica de picadura ASTM G150.....	105
C. Anexo: Calibración temperatura de la muestra- Temperatura crítica de picadura.....	109
D. Anexo: Análisis estadístico caracterización acero AISI 304	110
E. Anexo: Análisis volumétrico soluciones de níquel.....	127
F. Anexo: Determinación gravimétrica de espesor y contenido de níquel	130
G. Anexo: Análisis estadístico recubrimientos níquel fósforo.....	132
H. Anexo: Diagrama de fases aleación níquel-fósforo.....	151
Bibliografía.....	152

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Representación celda electroquímica, configuración de 3 electrodos. Elaboración propia.	6
Figura 1-2. Dependencia de la velocidad de la reacción con el potencial del metal. Sin iones agresivos (ABCDE) con un medio reactivo (ABCGH). Tomado de [19].	9
Figura 1-3. Esquema unidimensional picadura. Adaptado de Pitting corrosion of metals [21].	10
Figura 1-4. Descripción zonas de una curva de corrosión curva de polarización anódica. Donde E_{corr} , E_p , E_{rp} y E_{pit} , son los potenciales de corrosión, pasivación, repasivación y picadura, respectivamente [15][5][28].	12
Figura 1-5. Niveles de corrosión en los metales [14].	17
Figura 1-6. Modelo de doble capa [32].	21
Figura 1-7. Esquema curva Tafel.	28
Figura 1-8. Curva típica voltamperometría cíclica, modificado de [32].	29
Figura 1-9. Curva variación de corriente con la temperatura, modificado de ASTM G150 [40].	30
Figura 1-10. Esquema entrada agua destilada celda AVESTA.	31
Figura 1-11. Respuesta lineal sistema de espectroscopia de impedancia electroquímica. [44].	32
Figura 1-12. Representación del vector resistencia a) rotando a una velocidad angular ω b) en el plano complejo.	33
Figura 1-13. Representación tridimensional impedancia [43].	35
Figura 1-14. Representaciones de Nyquist para diferentes circuitos equivalentes a) Capacitor y resistor en paralelo, b) Resistor y Capacitor en serie, c) Resistor y Elemento Warburg en serie y d) Circuito Randles con elemento Warburg en serie a la resistencia de carga [47].	36
Figura 1-15. Estímulo y respuesta en una cronoamperometría de un solo paso.	37
Figura 2-1. Diagrama de Fases Hierro-Carbono. Tomado de [51].	40
Figura 2-2. Esquema celda electroquímica configuración de tres electrodos marca Gamry®.	48
Figura 2-3. Microscopia electrónica de Barrido (SEM) del acero AISI 304 comercial sin tratamiento superficial.	49
Figura 2-4. Caracterización estructural acero AISI 304.	49
Figura 2-5. Potencial de circuito abierto (OCP) acero AISI 304 en función de la concentración molar de NaCl.	50

Figura 2-6. Variación de la resistencia a la polarización con la concentración de NaCl (M).	51
Figura 2-7. Potencial de corrosión E_{corr} (V) en función de la concentración de NaCl (M) de la solución, para diferentes velocidades de barrido (mV/s).	52
Figura 2-8. Voltamperometrías cíclicas de acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl a. 0,01 M, b. 0,1 M, c. 0,6 M y d. 1 M y diferentes velocidades de lectura (mV/s).	53
Figura 2-9. Superficie de respuesta potencial de corrosión acero AISI 304.	54
Figura 2-10. Potencial de picadura (V) en función de la concentración molar de NaCl (M) y la velocidad de barrido (mV/s).	55
Figura 2-11. Potenciales de repasivación (V) del acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl y velocidades de barrido (mV/s).	57
Figura 2-12. Corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de acero AISI 304 en NaCl (M) a diferentes concentraciones y velocidades de barrido (mV/s).	58
Figura 2-13. Velocidad de corrosión (mm/año) acero AISI 304 a diferentes velocidades de barrido (mV/s) y concentraciones de NaCl (M).	59
Figura 2-14. Apariencia gráfica de impedancia de acuerdo con el tipo de poro [63].	60
Figura 2-15. Impedancias acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl.	61
Figura 2-16. Circuito equivalente de Brug.	62
Figura 2-17. Representación esquemática elementos constitutivos celda electroquímica acero AISI 304.	62
Figura 2-18. Detalle Impedancias acero AISI 304 a bajas frecuencias.	63
Figura 2-19. Cronoamperometría acero AISI 304 a diferentes potenciales en NaCl 0,6 M.	64
Figura 2-20. Gráfica de temperatura crítica de Picadura en NaCl 0,6 M y 0,450 V.	65
Figura 3-1. Contenido de fósforo y níquel en recubrimientos Níquel-fósforo en función de la concentración de ácido fosforoso a una densidad de corriente de 5 A/dm ² .	85
Figura 3-2. Morfología recubrimientos níquel fósforo a) 0, b) 5, c) 20 y d) 40 g/L de H ₃ PO ₃ .	86
Figura 3-3. Variación del potencial de corrosión en función de la densidad de corriente aplicada y la concentración de ácido fosforoso.	88
Figura 3-4. Contenido de fósforo obtenido por EDS en la película en función de la densidad de corriente.	89
Figura 3-5. Imágenes de SEM de películas formadas a una densidad de corriente de 1 A/dm ² a) 0, b) 5, c) 20 y d) 40 g/L de H ₃ PO ₃ .	90
Figura 3-6. Velocidad de corrosión para recubrimientos de níquel-fósforo obtenidos a 1 y 5 A/dm ² .	91
Figura 3-7. Potencial corrosión en función de la temperatura de horneado en muestras recubiertas a 5 A/dm ² .	92
Figura 3-8. Contenido de fósforo de muestras recubiertas a 5 A/dm ² en función de la temperatura de horneado en atmósfera inerte.	93

Figura 3-9. Morfología recubrimientos a 5 A/dm ² , tratados a 500 °C en N ₂ y a) 0 g/L, b) 65 g/L, c) 20 g/L y d) 40 g/L de ácido fosforoso en solución.	94
Figura 3-10. Penetración por corrosión en muestras tratadas a 500 °C y 60 °C y recubiertas a una densidad de corriente de 5 A/dm ²	95
Figura 3-11. Difractogramas obtenidos para muestras de Níquel-fósforo recubiertas con una concentración de 40 g/L a diferentes densidades de corriente y temperatura de horneado.	96
Figura 3-12. Curvas de temperatura crítica de picadura para diferentes aleaciones de níquel fósforo obtenidas a 5 A/dm ² a 60°C, 1 A/dm ² a 60°C y 5 A/dm ² a 500 °C en N ₂ . .	98
Figura 3-13. Circuitos equivalentes usados para el análisis de los parámetros de Impedancia de muestras de acero AISI 304 recubiertas con aleación níquel fósforo.	99

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Tipos de Corrosión [14].....	8
Tabla 1-2. Valores de E_{pit} vs Electrodo estándar de calomel (SCE) para algunos materiales en una solución de 0,1 M NaCl [5].	15
Tabla 1-3. Asociaciones del CPE con otros elementos del circuito.	34
Tabla 2-1. Clasificación de las aleaciones de acero [52].	41
Tabla 2-2. Propiedades algunos aceros inoxidable [50] [55].	43
Tabla 2-3. PREN y CPT para aleaciones de acero inoxidable [57][17][58].	44
Tabla 2-4. Composición reportada fabricante acero inoxidable AISI 304 Wesco Colombia.	45
Tabla 2-5. Factores y variables de respuesta del estudio electroquímico de la corrosión en acero AISI 304.	47
Tabla 2-6. Potencial de Corrosión (V) de acero AISI 304 en función de la concentración de NaCl (M) y la velocidad de barrido (mV/s).	52
Tabla 2-7. Potencial de picadura (V) en función de la concentración molar de NaCl (M) y la velocidad de barrido (mV/s).	55
Tabla 2-8. Potenciales de repasivación (V) del acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl y velocidades de barrido (mV/s).	56
Tabla 2-9. Corrientes de corrosión ($\mu A/cm^2$) de acero AISI 304 en NaCl (M) a diferentes concentraciones y velocidades de barrido (mV/s)	58
Tabla 2-10. Velocidad de corrosión (mm/año) acero AISI 304 a diferentes velocidades de barrido (mV/s) y concentraciones de NaCl (M).	59
Tabla 2-11. Resumen resultados ajuste resultados de impedancia.	63
Tabla 3-1. Tipos de aleaciones. [74]	70
Tabla 3-2. Trabajos realizados en aleaciones níquel fósforo.	76
Tabla 3-3. Potenciales de Corrosión en NaCl Aleaciones Níquel-Fósforo.	81
Tabla 3-4. Composición de solución de níquel.	82
Tabla 3-5. Resultados potenciales de corrosión para los diferentes recubrimientos níquel-fósforo.	84
Tabla 3-6. Relación de la corriente y velocidad de corrosión en recubrimiento níquel-fósforo en función de la concentración de ácido fosforoso.	87
Tabla 3-7. Corriente y velocidad de corrosión de recubrimientos realizados a 1 A/dm ² . .	91

Tabla 3-8. Corriente y velocidad de corrosión para muestras tratadas a 500 °C/N ₂ y 5 A/dm ²	95
Tabla 3-9. Temperatura crítica de picadura para acero y muestras recubiertas con aleación níquel fósforo.	97
Tabla 3-10. Valores medios de los parámetros para los circuitos de impedancia de las muestras de níquel fósforo recubiertas sobre acero AISI 304.....	99

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
I	Corriente	Amperios	Ver ASTM G15
V	Voltaje	Voltios	Ver ASTM G15
R	Resistencia	Ohm	Ver ASTM G15
Z	Impedancia	Ohm	Ec.(1.33)
z	Coeficiente estequiométrico de electrones	NA	NA
i,j	Densidad de corriente	Amperios/área	Ec.(1.2)
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius	Celsius	NA

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α	Significancia estadística	NA	ASTM G 16
β	Pendiente curva Tafel	Voltio/década	Ec 1.27
ω	Frecuencia	Herzios	ASTM G 15

Subíndices

Subíndice	Término
corr	Corrosión
pit	Picadura
rp	Repasivación
a	Anódico
c	Catódico
o	Inicial
t	Tiempo

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AC	Alternating Current
AISI	American Iron and Steel Institute
<i>ANOVA</i>	Analysis of Variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>CPT</i>	Critical Pitting Temperature
CV	Cyclic Voltammetry
DC	Direct Current
E	Potencial
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
<i>LSD</i>	Least Significant Difference
<i>pH</i>	Potencial de Hidrógeno
PH	Precipitation Hardening
T	Temperatura

Introducción

La corrosión es un proceso natural e irreversible que consiste en la alteración química de un material, que afecta sus propiedades mecánicas por acción del medio ambiente en el que este se encuentra (temperatura, agentes químicos, humedad, etc.). La corrosión se puede dar por reacciones de oxidación, reducción, disolución, cambio de fases, difusión, etc. Al ser un proceso común en todos los materiales, es natural que el hombre haya establecido relaciones entre el “desgaste” de los metales frente a determinadas sustancias y los factores que modifican este proceso.

En el año 1675 se empieza a hablar de los procesos de *corrosión* cuando Boyle describió este proceso como el producto de la reacción de un metal y el medio ambiente [1]. El tipo de corrosión más estudiada es la electroquímica (la debida a reacciones de óxido-reducción). Pero fue hasta 1819 con la publicación anónima de un artículo por parte de dos investigadores de nacionalidad francesa, que se atribuyó la corrosión a un fenómeno electroquímico, estudiando el caso particular de la rápida corrosión de zinc con impurezas; comportamiento debido al intercambio electroquímico entre las especies presentes en la aleación [2]. Posteriormente, entre 1834-1840 las investigaciones realizadas por Faraday reforzaron la evidencia de la relación entre las reacciones químicas y el paso de corriente, como resultado de sus investigaciones Faraday publicó las Leyes de la Acción Electroquímica. No fue hasta después de 1900 que la electroquímica fue utilizada para la comprensión de la corrosión, cuando las publicaciones de Nernst, Ostwald y Wilsmore sobre los potenciales de electrodos fueron asimiladas. En décadas posteriores se trabajó en la corrosión de acero expuesto a ambientes ácidos y neutros. Además, se dio lugar al concepto de corrosión galvánica y a la importancia de los gradientes de oxígeno en los procesos corrosivos. Finalmente, después del año 1935 luego de la descripción de los procesos anódicos y catódicos, se comprendió el efecto inhibitorio de algunos materiales y pinturas, así como pinturas basadas en zinc, que hacían protección catódica, y otros óxidos metálicos que “pasivaban” la superficie [3].

Con el tiempo se dio lugar al estudio de nuevos materiales resistentes a los ambientes agresivos y de condiciones de trabajo de mayor exigencia; esto se evidencia en el desarrollo de las aleaciones de hierro basadas en cromo y níquel (aceros inoxidables), las cuales, se descubrieron y expandieron en el siglo XX debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Posteriormente, se evidenció el desgaste excesivo de estos nuevos materiales frente a condiciones de mayor exigencia mecánica y térmica, lo que llevó a la creación de aceros de mayor resistencia y una profundización el conocimiento de los procesos que involucran el fenómeno de la corrosión. El uso, cada vez más intensivo de los metales en construcción, transporte y almacenamiento, hace necesaria la predicción de las propiedades en función del tiempo en el instante en que se introduce una nueva tecnología [4]; lo anterior se debe a costos en reparaciones y cambio de piezas, así como, al aseguramiento de procesos [5]. Es tan importante el estudio de la corrosión que, se estima que países como Japón, Estados Unidos, Rusia, Suecia y Finlandia, destinan del 2 al 4% de su producto interno bruto a la prevención y estudio de los procesos de corrosión [1]. De la cifra anterior, se ha identificado que para los Estados Unidos, el mayor porcentaje del costo se presenta en las áreas de servicios, transporte, infraestructura y manufactura [6].

Dentro de las principales estrategias para la prevención y control de la corrosión se encuentran el recubrimiento del metal base, ya sea con películas orgánicas, inorgánicas, aleaciones resistentes a la corrosión, plásticos, polímeros y, agentes que funcionan como inhibidores de la corrosión. Las aleaciones resistentes a la corrosión datan del descubrimiento de los aceros inoxidables en 1913 por Harry Brearly, quien fundió y forjó una aleación de hierro con alto contenido en cromo. Posteriormente, el doctor H. W. Hatfield continuó con el desarrollo de los aceros inoxidables obteniendo la aleación 18/8 por su contenido de cromo y níquel, respectivamente. Como consecuencia de sus buenas propiedades y de la comprensión de los fenómenos que modificaban las características del acero, se desarrollaron diferentes clases de aceros inoxidables: martensíticos, austeníticos, ferríticos, dúplex y de endurecimiento por precipitación. Se estima que el consumo de acero ronda los 1,6 billones de toneladas métricas alrededor del mundo [7]. De la producción mundial de acero, el 75% corresponde a acero austenítico, representado en su mayoría por la aleación AISI 304 [8]. El anterior se identifica como un acero cuya composición corresponde a contenidos de cromo entre el 16-19%, de níquel entre el 8-10% y menos de un 0,04% de carbón. Esta aleación es usada en la mayoría de las

industrias debido a su facilidad de trabajo en frío, resistencia a la corrosión y soldabilidad. Sin embargo, su resistencia a la corrosión frente a ambientes marítimos es pobre y no se usa para aplicaciones en costa.

Así mismo, existen recubrimientos como el cromo que brindan dureza y protección a la corrosión. Estos recubrimientos fueron utilizados ampliamente debido al acabado brillante, la dureza de la película, que evita el desgaste por abrasión y la resistencia a la corrosión. Pese a su importante aplicación industrial el cromo se encuentra en proceso de ser reemplazado a causa de la elevada contaminación producida por el manejo de sus sales y la baja eficiencia en la obtención de los recubrimientos. Debido a lo anterior, se vio la necesidad de estudiar recubrimientos que permitan proporcionar tanto dureza como resistencia a la corrosión. Dentro de este grupo de recubrimientos se encuentra el níquel, que es conocido por brindar un acabado plateado brillante y por ofrecer una elevada resistencia frente a numerosas sustancias. Se ha descubierto también que si el níquel forma aleaciones con otros metales y metaloides se tiene como resultado aleaciones con una resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas mejoradas. Ejemplo de estas aleaciones son los recubrimientos de níquel-fósforo y níquel-boro, los cuales se han sintetizado tradicionalmente por vía auto-catalítica, es decir, por métodos de reducción química (electroless plating) a través de la inmersión en una solución que contiene el metal en estado catiónico y la acción de un agente reductor [9].

Es de este modo que los recubrimientos de níquel-fósforo se perfilan como materiales de ingeniería por su dureza, actividad catalítica y resistencia a la corrosión. Pese a que el proceso de reducción química es el más ampliamente difundido debido al bajo costo y simplicidad en la preparación, a través de esta metodología se obtienen velocidades de recubrimiento muy bajas. Por su parte, los procesos electrolíticos pueden ser operados de tal forma que modifiquen significativamente el contenido de fósforo y las propiedades estructurales del mismo, tales como el tamaño de cristal y las fases presentes [10]. Los procesos auto catalíticos se llevan a cabo de forma general por la adición de una sal en la que el fósforo se encuentre disponible, así mismo, trabajan a temperaturas cercanas a los 90 °C, valores de pH de 4,5 -6 y tiempos de recubrimiento elevados, mayores a 2 horas [11]. Entre tanto, los procesos electroquímicos se llevan a cabo en soluciones a valores de pH de 1-5 y temperaturas de 50 a 70 °C, dando como resultado película con muy buenas propiedades mecánicas y de fácil modificación [12]. De los trabajos reportados se

establece que la dureza y el tamaño de cristal están relacionadas con altos contenidos de fósforo, los procesos de horneado posteriores (>200 °C) y el contenido de la fuente de fósforo presente en la solución inicial [13]. Debido a la complejidad con la que se desarrolla el mecanismo de reacción en este tipo de aleaciones se requiere una profundización de las variables de proceso y su influencia en los procesos corrosivos.

Por todo lo anterior, se establece la necesidad de realizar un estudio del proceso de recubrimiento electroquímico con aleaciones de níquel-fósforo teniendo en cuenta variables tales como la presencia de aditivos para el mejoramiento de la película, la densidad de corriente y el contenido de fósforo en solución, seleccionando en este caso un metal con una buena resistencia a la corrosión, en este caso acero AISI 304. El estudio mencionado anteriormente es el objeto de este documento, que comprende la determinación de las características morfológicas, cristalográficas y de resistencia a la corrosión del metal base y el comportamiento de películas de níquel-fósforo obtenidas por vía electroquímica sobre este material. El presente documento se divide en un marco conceptual inicial presentado en el capítulo 1, que comprende los fundamentos básicos de los procesos de corrosión electroquímica y las técnicas utilizadas para su estudio; voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y cronoamperometría. Posteriormente, en el capítulo 2 se describen las características de los aceros austeníticos, en particular de la aleación trabajada y los resultados experimentales de la caracterización electroquímica realizada sobre dicho material. Luego, en el capítulo 3, se profundiza en los recubrimientos electrolíticos de níquel y níquel-fósforo, presentando al lector un marco del estado del arte y el estudio de las variables de los recubrimientos y su efecto sobre la resistencia a la corrosión. Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo experimental desarrollado para futuros estudios.

1. Marco Conceptual

Con el fin de poder presentar las variables que afectan los procesos de corrosión sobre los materiales, se realiza una revisión de la teoría electroquímica de estos procesos y los mecanismos de corrosión aceptados para la descripción de estos procesos. Se brindan además, las bases para la comprensión e interpretación de las técnicas electroquímicas utilizadas en el presente documento.

1.1 Corrosión

1.1.1 Definición

Cualquier alteración de las propiedades mecánicas (resistencia, dureza, estructura, tenacidad, fragilidad, entre otras.) de un material como consecuencia de la exposición a un medio ambiente determinado se considera un proceso de corrosión, sin importar los efectos sobre el material o las etapas iniciales y finales del proceso. La corrosión se entiende como un proceso de transformación en el que se involucran una o más reacciones de óxido-reducción, transformación de fases, disolución y difusión. En la corrosión electroquímica hay una corriente anódica y otra catódica que se encuentran balanceadas de forma neta dando como carga total una corriente cero [14][15]. Debido a que los procesos de corrosión se desarrollan mayoritariamente en metales, se describe el proceso de intercambio en la Ecuación 1.1.



Donde:

M: Metal.

M_{aq}^{z+} : Ión metálico acuoso de carga relativa +z.

e_M^- : Electrones provenientes del metal.

Los procesos de corrosión se suelen dar en una interfaz metal/electrolito, de modo tal que, se establece un sistema de intercambio en el cual se tienen en cuenta no solamente el transporte de carga, sino también el transporte de masa. Para comprender cómo se lleva a cabo el proceso de corrosión es necesario establecer la definición básica de una celda electroquímica (Figura 1-1), la cual se encuentra conformada por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contra electrodo, adicionalmente es posible usar un capilar luggin para compensar interferencias en la lectura.

El sistema electroquímico más sencillo es aquel compuesto por dos metales distintos sumergidos o en contacto con el mismo electrolito y a la vez en contacto físico entre ellos. En este caso se genera una diferencia de potencial entre los dos metales que hace que uno de ellos actúe como cátodo y el otro como ánodo. El cátodo es donde ocurre la reacción de reducción y el ánodo donde ocurre la reacción de oxidación.

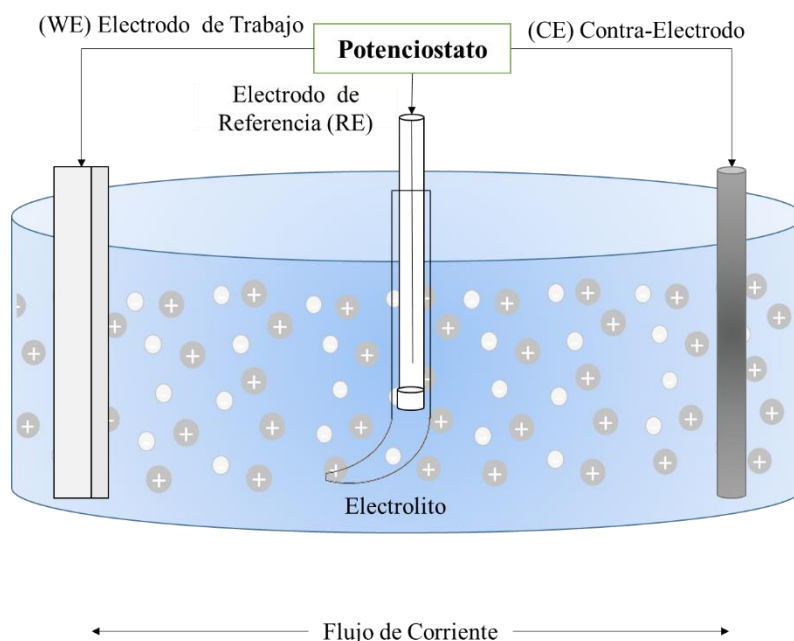


Figura 1-1. Representación celda electroquímica, configuración de 3 electrodos.
Elaboración propia.

La ley de Faraday expresa matemáticamente la relación entre la carga eléctrica que fluye a través de cada metal (electrodo) y la cantidad de sustancia transformada durante la reacción electroquímica (Ecuación 1.2).

$$\frac{1}{A} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{i}{zF} \quad (1.2)$$

$\frac{\Delta n}{\Delta t}$: número de moles consumidas por unidad de tiempo.

A: área de corrosión.

i: Densidad de corriente (Corriente/Área).

F: Constante de Faraday = 96486 Coulomb/mol.

z: Coeficiente estequiométrico de electrones transferidos (adimensional).

Normalmente, la corrosión se expresa en términos de la pérdida de espesor de un material ($\Delta \varepsilon$) en un año expuesto a determinadas condiciones. Por lo que es posible expresarlo de acuerdo a la Ecuación 1.3, la cual es función de la densidad de corriente del sistema.

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} = \frac{i M}{zF \rho} \quad (1.3)$$

Donde:

M: Masa molecular del compuesto corroído.

ρ : Densidad del material.

1.1.2 Tipos

La corrosión se presenta de diferentes formas; en la clasificación general se distingue entre corrosión uniforme y corrosión localizada (Tabla 1-1). La primera se presenta en metales activos (metales lábiles a la corrosión) o pasivados (metales con capas de óxido protectoras) a una baja velocidad, ello implica que la superficie sufre un ataque generalizado que, en la mayoría de los casos, puede ser modelado y por lo tanto prevenido. En el segundo caso, se presenta en forma de corrosión por picadura (*pitting*), corrosión intersticial y por depósito; este tipo de ataque suele ser difícil de prever y ocurre generalmente por la creación de sitios activos, sea por la pérdida del recubrimiento o pares

galvánicos [16]. La corrosión localizada genera importantes problemas a nivel estructural debilitando la pieza y llevando a la pérdida total de la misma en casos severos. Al ser una de las formas más agresivas de corrosión y por tanto la de mayor importancia, se enfatiza a continuación en el mecanismo de corrosión por picadura.

1.1.2.1 Corrosión por picadura

Debido a las fallas estructurales producidas en el material, este es uno de los más comunes e importantes tipos de corrosión en la industria. Por tanto, el potencial de picadura E_{pit} es reportado en las especificaciones de aleaciones de aceros inoxidables [17]. Si bien existen técnicas de protección, es necesario conocer los mecanismos bajo los cuales ésta se desarrolla y así mejorar la metodología empleada para su prevención.

Tabla 1-1. Tipos de Corrosión [14].

Tipo	Descripción
Uniforme	Toda la superficie del metal se corroe a la misma velocidad
Localizada	Defectos superficiales o estructurales producen corrosión acelerada en ciertas zonas.
Disolución Selectiva	Uno de los componentes de una aleación es removido selectivamente.
Corrosión-Factor mecánico	Ataque localizado o fractura debida a la acción sinérgica del factor mecánico y la corrosión.

Si bien existen diferentes técnicas para la cuantificación de especies generadas y simulación de los procesos de corrosión, ninguna de estas proporciona una velocidad o gradiente de transformación, salvo el análisis de la densidad de corriente del sistema, para la obtención de la concentración de los iones y el estudio cinético de la reacción. Se ha encontrado que es posible determinar las condiciones de crecimiento de la picadura en función de su profundidad y la densidad de corriente, en un punto de acidificación crítico. Sin embargo, en este modelo únicamente se toma en cuenta la variación del pH, aun cuando en el proceso se presentan fenómenos asociados de difusión y migración de las especies producidas (Figura 1-2).

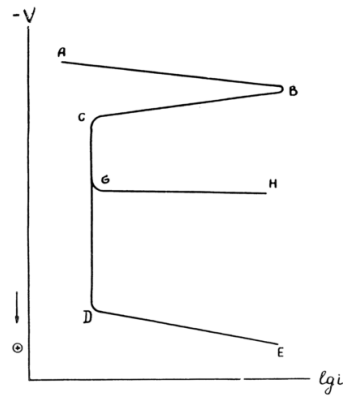


Figura 1-2. Dependencia de la velocidad de la reacción con el potencial del metal. Sin iones agresivos (ABCDE) con un medio reactivo (ABCGH). Tomado de [19].

1.1.2.2 Factores que afectan la corrosión

- Película de pasivación

Las aleaciones de ingeniería, tales como aceros inoxidable, son útiles debido a una película pasivante sobre su superficie; esta película se encuentra formada por óxidos metálicos, la cual pese a tener un muy bajo espesor (3-5 nanómetros en el caso de los aceros inoxidable) brinda protección frente a la corrosión. Sin embargo, algunos iones pueden generar corrosión localizada y producir una ruptura en la película de pasivación, resultando en una rápida disolución del metal. Si el ataque se inicia en una superficie expuesta previamente por la ruptura de la película de pasivación en algún punto de la superficie del metal, esta corrosión se denomina corrosión por picadura [18].

- Presencia de especies aniónicas

La corrosión por picadura se da preferencialmente en superficies pasivadas y en la presencia de especies aniónicas agresivas; si bien la más usual de ellas es el ion cloruro, no es la única especie que puede originar el ataque sobre la superficie; en general, aniones de la serie del cloro del grupo VII de la tabla periódica. La razón por la que el cloruro resulta tan agresivo para las superficies metálicas se debe a que este ion puede participar en equilibrios ácido base y en reacciones de formación de complejos, posee una elevada difusividad y un radio iónico pequeño. De forma adicional, la presencia de agentes

oxidantes incrementa de forma considerable la corrosión localizada, por lo que pruebas realizadas con FeCl_3 combinan el efecto del cloruro y un agente fuertemente oxidante.

Este proceso de corrosión es considerado auto-catalítico; lo que indica que, una vez la picadura aparece, las condiciones desarrolladas son tales que las reacciones al interior son promovidas incrementando el tamaño del poro. Debido a que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en sitios separados físicamente, el poro presenta condiciones ácidas lo cual incrementa el proceso de corrosión en los límites del mismo. El interior del poro se encuentra enriquecido en cationes (iones metálicos) razón por la cual los aniones a fin de mantener electroneutralidad, migran al interior del metal promoviendo reacciones de formación de complejos [20]. El pH al interior del poro es menor debido a la hidrólisis del catión y a la ausencia de una reacción catódica local genera un ambiente rico en cloruros y bajo pH lo cual promueve el incremento del tamaño del poro.

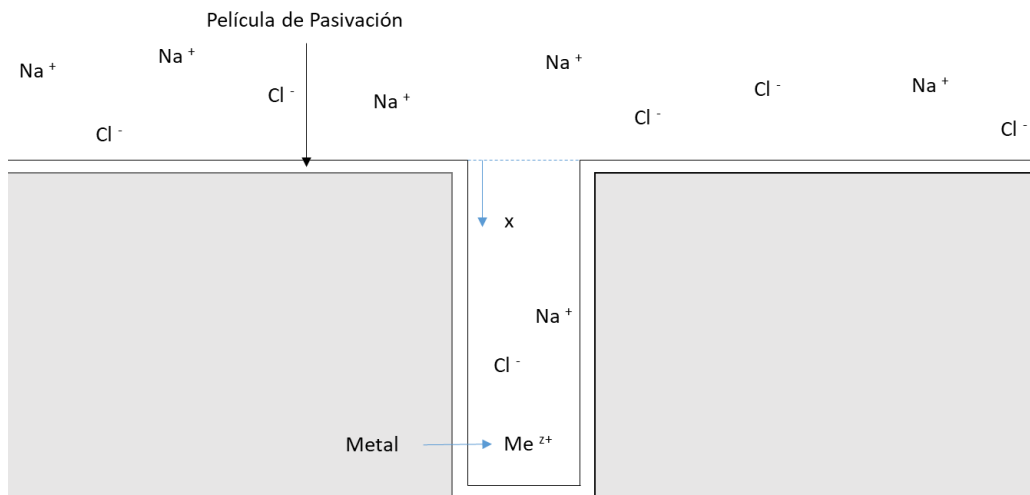


Figura 1-3. Esquema unidimensional picadura. Adaptado de Pitting corrosion of metals [21].

En 1976 Galvele [21] y su equipo desarrollaron un modelo unidimensional de análisis para el crecimiento y propagación de los poros, el cual ha sido ampliamente usado y modificado. Galvele encontró que existe un valor crítico de x_i , donde x es la longitud del poro e i es la densidad de corriente, este valor corresponde a una acidificación crítica del poro para su crecimiento estable (Figura 1-3). A partir de esta relación es posible determinar la densidad de corriente necesaria para el origen de un poro de una longitud x determinada. Si bien

Galvele realizó una importante aproximación al modelo de propagación, despreció efectos tales como el transporte de masa al interior del poro y la concentración crítica del electrolito.

A medida que la densidad de corriente del poro incrementa, también lo hace la concentración iónica en la solución al interior del poro, alcanzando en algunas ocasiones una condición de supersaturación. Una película de sal se puede formar sobre la superficie del poro, en la cual la concentración iónica caerá hasta un valor de saturación, el cual es un valor en equilibrio con la película de sal. Bajo estas condiciones el crecimiento del poro está limitado por el transporte de masa fuera del poro. La película de sal no es requerida para la formación del poro, pero refuerza la estabilidad al proporcionar un buffer de especies iónicas que pueden disolverse en el poro hasta reconcentrarse en el ambiente en el caso de la pérdida de esa cubierta del poro. Bajo un crecimiento de poro condicionado por los procesos de transferencia de masa la forma del poro será hemisférica con superficies pulidas. En la ausencia de una película salina los poros tendrán formas irregulares.

- Potencial

Se ha encontrado que existen potenciales característicos en los cuales se desarrollan las diferentes etapas de la corrosión por picadura. Así, por ejemplo, poros estables autocatalíticos que no forman película de pasivación con el cambio del potencial, se forman a un valor de potencial más noble que el presentado para el valor inicial del potencial de picadura, E_{pit} . Por otro lado, existe una histéresis entre el proceso de picado y el de repasivación, E_{rp} , que depende fuertemente del tamaño, y número de poros formados. De este modo, se establece que para detener el proceso de picadura se necesita aplicar un potencial mucho más negativo que el potencial necesario para formar los primeros poros, E_{pit} .

En la Figura 1-4 se observa la parte anódica de una curva de polarización cíclica en la que en el valor dado por E_{pit} hay un incremento marcado en la corriente, en este punto comienza el crecimiento del poro. Al invertir la dirección de barrido de potencial se observa un punto en el cual la corriente llega a un mínimo, en este punto se define el potencial de repasivación E_{rp} . Se ha establecido como criterio que altos valores de E_{pit} y E_{rp} se presentan en materiales altamente resistentes a la corrosión. A partir de esta conclusión, se ha

tomado la diferencia $E_{pit} - E_{rp}$ como criterio de resistencia a la corrosión. Sin embargo, trabajos anteriores [22][23][24] han demostrado que el potencial de repasivación y de picadura, son dependientes de la velocidad de lectura en la técnica de polarización. Esto se debe a que se ha encontrado evidencia de la formación de poros metaestables a potenciales inferiores a los potenciales de picadura [18][21].

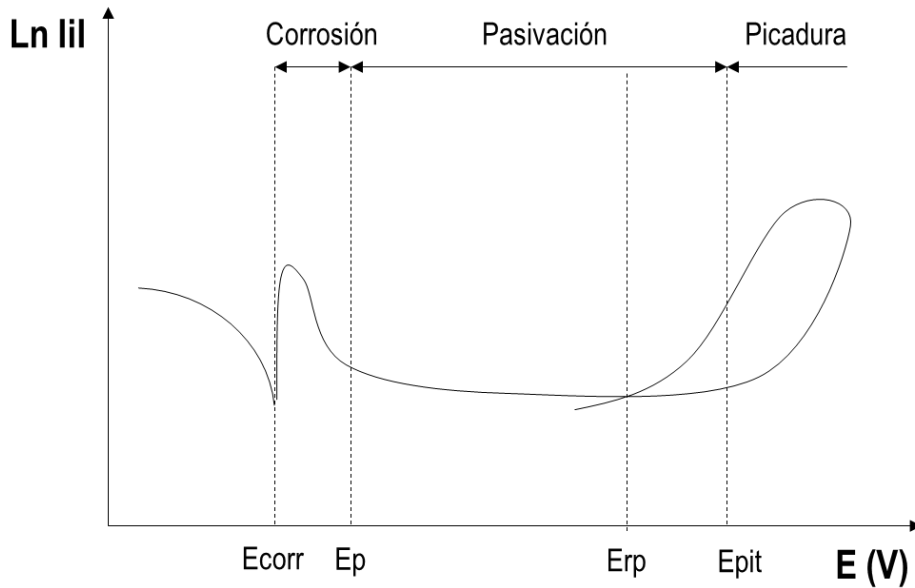


Figura 1-4. Descripción zonas de una curva de corrosión curva de polarización anódica.

Donde E_{corr} , E_p , E_{rp} y E_{pit} , son los potenciales de corrosión, pasivación, repasivación y picadura, respectivamente [15][5][28].

Si bien los parámetros de potencial de picadura y de repasivación son aún cuestión de estudio, se han desarrollado diferentes técnicas para su determinación en las que, se procuran tiempos de estabilización para mantener estados estables a bajas velocidades de lectura [25][26][27]. Se asume de forma general que, existe un potencial crítico al cual se genera una densidad de corriente necesaria para la iniciación del poro. Así mismo, se establece que la ruptura de la capa de pasivación se debe a la adsorción del anión Cl^- en la superficie del metal, la cual es promovida en la medida en la que se produce un incremento en la diferencia de potencial.

- Efectos estructurales

La composición de la aleación y su estructura pueden determinar el comportamiento del material frente a la picadura. En el caso de los aceros inoxidable la adición de cromo por encima del 13% incrementa de forma considerable la resistencia a la picadura. Así mismo, la adición de molibdeno y nitrógeno en presencia de cromo mejoran esta propiedad notablemente aun cuando son añadidos en bajas cantidades.

Se debe tener presente que la picadura siempre se inicia por la remoción de la capa pasivante debido a efectos mecánicos o reacciones químicas localizadas. La corrosión por picadura se puede iniciar por la presencia de dislocaciones, inclusiones, daño mecánico, límites de grano o presencia de diferentes impurezas. En el caso de los aceros inoxidable se cree que el inicio de la picadura se debe a la inclusión de compuestos sulfurados en la estructura (como el MnS) [29]. Se establece que diferentes formas de azufre producen un detrimento en el potencial crítico de picadura de diferentes aceros inoxidable.

La picadura puede ser difícil de detectar visualmente ya que en el caso de algunos aceros inoxidable su cubierta queda con un remanente de la película de repasivación o restos de metal. Es recomendable, realizar una limpieza por ultrasonido para remover la capa de pasivación y evitar interferencias con tratamientos posteriores, como por ejemplo recubrimientos electroquímicos.

- Temperatura

La temperatura es otro factor importante que influencia la aparición y crecimiento de los poros. A partir de una temperatura característica un material puede presentar picadura de forma estable. Justo por encima de la temperatura crítica de picadura (CPT) la corrosión por picadura ocurre a un potencial significativamente menor que el encontrado a temperatura ambiente. El valor de CPT es independiente de parámetros ambientales y es una medida de la resistencia a la formación y crecimiento de los poros. El valor de la CPT para diferentes aceros inoxidable se ubica entre 20 y 100 °C. Entre más alto el valor de CPT mayor es la resistencia a la propagación de la picadura.

i) Etapas [18]

Una vez discutidos los parámetros que afectan el proceso de corrosión por picadura se discuten a continuación las diferentes etapas del proceso de picadura [30].

a. Ruptura de película de pasivación

La ruptura de la película de pasivación normalmente es difícil de detectar y depende de la composición, estructura y espesor de dicha película. Sin embargo, se describen tres modelos principales para la ruptura de dicha película:

- Mecanismo de penetración

Esta etapa se puede analizar a partir del modelo de defectos estructurales, en el cual la ruptura de la capa de pasivación ocurre por el excesivo transporte de defectos puntuales (electrones, iones, vacantes en el metal y el óxido) que no pueden ser compensados por la oxidación del metal, originando defectos en la capa de óxido y de este modo iniciando el proceso de picadura.

- Mecanismo de adsorción

La capa de óxido pasivante disminuye su espesor en puntos de adsorción de diferentes especies agresivas del medio, en este punto hay un incremento del campo eléctrico local, llevando finalmente a la ruptura de la película.

- Mecanismo de ruptura

Este mecanismo considera que la película de pasivación se encuentra en un estado dinámico de ruptura y reparación, la cual es promovida por efectos superficiales. Esta capa puede ser recuperada en ambientes no agresivos, pero en ambientes con cloruro hay una inhibición de la repasivación permitiendo la iniciación de la picadura.

b. Picadura metaestable

Los poros metaestables son aquellos que inician y crecen por un período de tiempo limitado, del orden de segundos, antes de repasivarse. Este tipo de poros puede

iniciarse a potenciales muy por debajo del potencial de picadura, E_{pit} , el cual se asocia a la formación de poros estables.

c. Crecimiento del poro

Los poros crecen a una velocidad que depende de la composición del material, la concentración de electrolito en el poro y el potencial mínimo del poro. Este proceso ocurre luego de alcanzar el valor E_{pit} , a partir del cual el poro aumenta su diámetro y profundidad sin repasivación.

Tabla 1-2. Valores de E_{pit} vs Electrodo estándar de calomel (SCE) para algunos materiales en una solución de 0,1 M NaCl [5].

Metal o Aleación	E pit vs SCE (V)
Zinc	-1.02
Aluminio	-0.70
Hierro	-0.41
Cobre	-0.04
Níquel	-0.08
Acero inoxidable 304	+0.30
Acero Inoxidable 316	+0.50
Titanio	>+1.0

El potencial de picadura E_{pit} , es el parámetro determinante para el estudio de la corrosión estructural (Tabla 1-2); ya que, si bien este potencial no asegura que no exista corrosión, es un factor límite para la propagación de picadura bajo las condiciones de trabajo; siendo E_{pit} un parámetro guía para establecer la resistencia a la corrosión de un material. Una curva de polarización anódica se utiliza normalmente para la determinación del potencial de corrosión y picadura de una determinada muestra, como se mostró en la sección anterior. En esta curva se observa un potencial de pasivación (E_p) en el cual no persiste la corrosión activa y se produce la pasivación del metal luego del inicio del proceso de corrosión a un potencial E_{corr} . Al incrementar el voltaje generado en la celda se alcanzan las condiciones para que los poros metaestables formados pierdan la capa protectora y se inicie un proceso de picadura

activa a E_{pit} . Una vez se disminuye el potencial es posible alcanzar un potencial de repasivación E_{rp} , en el cual los poros metaestables recuperan su película de pasivación. Se ha encontrado que entre menor sea el potencial E_{rp} mayor es el tamaño del poro. Esto es debido a que el proceso de picadura es un proceso auto-catalítico y a diámetros de poro importantes es difícil detener el proceso de corrosión al interior de cada poro [28].

1.1.3 Parámetros proceso de corrosión

La corrosión se desarrolla en función de las diferentes características tanto del material (defectos estructurales, presencia de fases, entre otras) como del medio involucrados en el proceso. A continuación, se presentan los parámetros estructurales y cinéticos de los procesos de corrosión.

i) Parámetros estructurales

Como se mencionó con anterioridad, a nivel estructural existen numerosos defectos que favorecen los procesos de corrosión; los cuales, se discutirán brevemente a fin de aclarar términos básicos a utilizar en el resto del documento.

En la práctica, es imposible evitar totalmente las impurezas en cualquier sistema, aún cuando se trabajan disoluciones sólidas. Cuando se realiza una aleación se debe tener en cuenta similitudes del material, estas son establecidas por Hume-Rothery [31]:

- a) La diferencia entre radios atómicos debe ser inferior al 15%.
- b) Los dos metales deben tener la misma estructura cristalina.
- c) Electronegatividad similar.
- d) Igual valencia.

Debido a lo anterior y la dificultad que todos los compuestos cumplan con estos requisitos, las aleaciones sólo son posibles en pequeñas proporciones. De forma adicional, al incluir en la estructura cristalina original se generan defectos como los que se mencionan en la Figura 1-5. Niveles de corrosión en los metales [14]. En esta se presenta un esquema general de los niveles en los cuales ocurre la reacción en los metales y las principales causas estructurales. Como se puede evidenciar sitios activos y límites de grano, son

una constante en el proceso de corrosión. Estas características de los materiales alteran la forma en que se lleva a cabo la reacción en cada superficie.

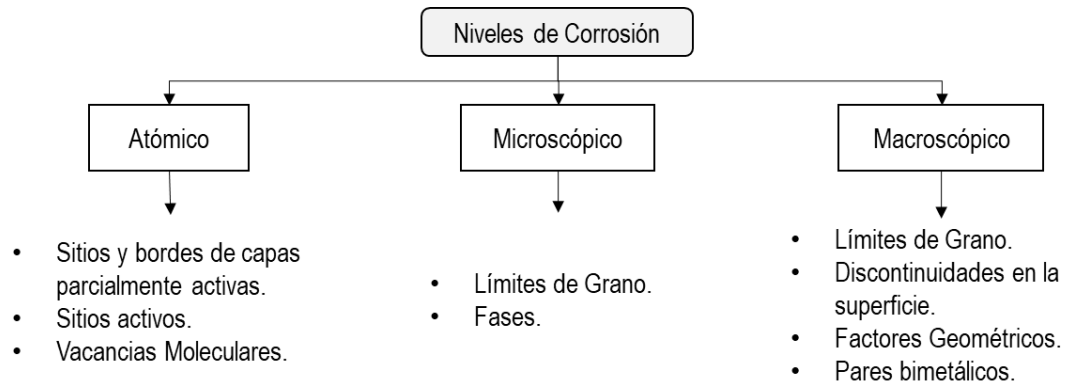


Figura 1-5. Niveles de corrosión en los metales [14].

ii) Parámetros termodinámicos

Debido a que la corrosión es un proceso de transformación en el que se ven involucradas reacciones de óxido-reducción, es fundamental el estudio de las energías libres de reacción, al igual que en cualquier otro proceso químico [32].

$$\Delta G = \sum \mu_{\text{Productos}} - \sum \mu_{\text{Reactivos}} \quad (1.4)$$

Dónde: ΔG = Cambio energía Libre del Sistema.

μ_i = Potencial Químico de la especie i.

Se debe considerar en primer lugar que para que una reacción proceda, el cambio de la energía libre en función del avance de la reacción y a presión constante debe ser negativa, como se muestra en la Ecuación 1.4, si la energía de los reactivos es mayor a la presentada por los productos, la reacción es viable. Cuando la reacción no es viable de forma natural, se requiere de otra reacción química o proceso que acoplado a la reacción no viable permita que esta ocurra. La energía libre estándar de una reacción electroquímica está relacionada con el potencial estándar de acuerdo a la Ecuación 1.5, en ella se presenta la dependencia del potencial en función del potencial estándar de celda, las actividades de las especies presentes, la carga transferida y una constante,

0,059, producto de la reducción del término RT/F de la ecuación original en condiciones normales de trabajo.

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad (1.5)$$

En la cual: ΔG° : Cambio de energía libre estándar.
 zF : Carga total por mol de iones involucrados en la reacción.
 E° : Potencial estándar.

A partir del potencial estándar y las concentraciones de las especies electroactivas es posible determinar el potencial de equilibrio (de circuito abierto) de una celda galvánica. La ecuación que arroja este resultado es la expresión propuesta por Nernst (Ecuación 1.6), en la cual se establece un potencial de celda reversible para la reacción y se tienen en cuenta las actividades de las especies trabajadas en la Ecuación 1.1. De este modo, si el resultado de la Ecuación 1-5 es negativo, ello indica que la reacción es viable de forma natural.

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.6)$$

Donde: z : coeficiente estequiométrico de los electrones intercambiados en la reacción.

iii) Cinética del proceso de transferencia de carga

Puesto que el fenómeno de corrosión implica la presencia de dos o más reacciones, para cada una de las reacciones es posible establecer una definición de la energía libre de activación (Ecuación 1.7 y 1.8) [32].

$$\Delta G_{red}^{+/-} = \Delta G_{red}^{\circ+/-} + \alpha nF(E - E^\circ) \quad (1.7)$$

$$\Delta G_{ox}^{+/-} = \Delta G_{ox}^{\circ+/-} - (1 - \alpha)nF(E - E^\circ) \quad (1.8)$$

Siendo:

n : Número de electrones intercambiados.

α : Coeficiente de simetría de la reacción.

La velocidad a la cual se lleva cabo la reacción, tanto de oxidación como de reducción, se obtiene a partir de la teoría del estado de transición:

$$k_{red} = A_{red} \exp\left(\frac{\Delta G_{red}^{+/-}}{RT}\right) \quad (1.9)$$

$$k_{ox} = A_{ox} \exp\left(\frac{\Delta G_{ox}^{+/-}}{RT}\right) \quad (1.10)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 1.5 y 1.6, reemplazando en los respectivos términos, se obtiene:

$$k_{red} = k^{\circ}_{red} \exp\left(-\frac{\alpha n F (E - E^{\circ})}{RT}\right) \quad (1.11)$$

$$k_{ox} = k^{\circ}_{ox} \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F (E - E^{\circ})}{RT}\right) \quad (1.12)$$

Finalmente, las constantes k°_{ox} y k°_{red} son iguales, ya que de acuerdo a la teoría del estado de transición estas constantes tan solo dependen de la temperatura y de constantes físicas bien conocidas (h , k_B), dando lugar a un único término de la reacción k° . Esta constante se presenta en la ecuación de Buttler-Volmer [33]:

$$I = AnF k^0 \left[[Ox] \exp\left(-\frac{\alpha n F (E - E^{\circ})}{RT}\right) - [Red] \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F (E - E^{\circ})}{RT}\right) \right] \quad (1.13)$$

Donde:

I : Corriente que fluye por el electrodo de trabajo.

A : Área del electrodo de trabajo (cm).

F : Constante de Faraday.

α : Constante de simetría, se determina para cada reacción.

k° : Constante de transferencia del sistema (cm/seg).

n : Número equivalente de electrones intercambiados.

$[Ox]$: Concentración molar de la especie oxidada (moles/litro) en la disolución adyacente al electrodo de trabajo.

$[Red]$: Concentración molar de la especie reducida (moles/litro) en la disolución adyacente al electrodo de trabajo.

$(E - E^\circ)$: η : Diferencia potencial aplicado y potencial de equilibrio, conocido como sobrepotencial, η (V).

Esta ecuación es válida en sistemas en equilibrio cuando la transferencia de carga es el elemento determinante sobre el sistema y no los procesos de transporte.

iv) Transporte de masa

La cinética de transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito implica al menos tres fenómenos; el transporte de electrones dentro del metal, el transporte iónico dentro del electrolito y la cinética de la reacción de óxido-reducción. En secciones anteriores se relacionó el transporte de carga con la cinética de la reacción, pero cabe resaltar que durante el proceso también se lleva a cabo el transporte de masa que favorece o disminuye la velocidad a la cual se lleva a cabo el proceso. El transporte de masa se ve influenciado por procesos de convección (Figura 1-6), migración, la temperatura y el sobrepotencial aplicado a la celda.

Para establecer el mecanismo de transporte de masa durante la corrosión es necesario delimitar las condiciones del volumen de control. Si bien los sistemas electroquímicos en fluidos deben ser agitados para mantener la homogeneidad de las especies en solución; se crea, al igual que en otros procesos, una capa límite que al estar muy cerca de la matriz sólida no presenta la misma distribución de concentración que el resto del sistema, es decir, la electro-neutralidad en un volumen infinitesimal del espacio no es respetada y se establece entonces un modelo de doble capa eléctrica en el que se diferencian estas zonas cerca al lugar de la reacción.

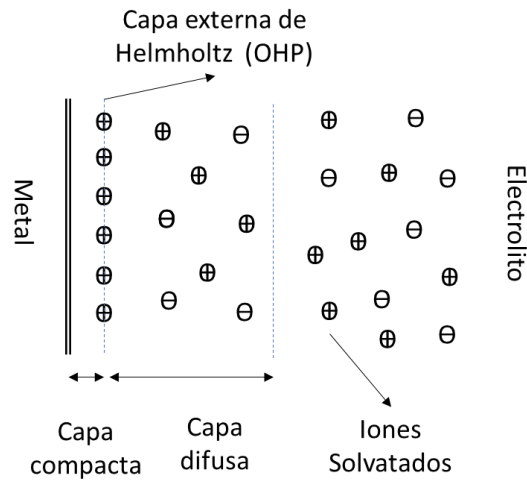


Figura 1-6. Modelo de doble capa [32].

El transporte de masa macroscópico se diferencia a través de tres tipos [33], a saber:

a. Difusión:

Las especies son transportadas bajo los efectos del gradiente de concentración, la cual tiende a homogeneizar la solución. Este tipo de transporte se presenta en la capa más próxima al metal, denominada capa de Nernst. El modelo de Nernst asume la condición de frontera dada por Stokes, donde pese a la presencia de las fuerzas convectivas la velocidad del fluido en la interfaz sólida es cero.

En el caso de electrodos planos se puede definir la influencia de la difusión sobre el electrodo a partir de la primera ley de Fick.

$$-J_{O(x,t)} = D_O [\partial c_{O(x,t)} / \partial x] \quad (1.14)$$

Donde:

D_O : Coeficiente de Difusión especie Oxidada.

$c_{O(x,t)}$: Concentración de la especie oxidada a la distancia x de la superficie del electrodo y un tiempo t.

Si la concentración de la especie oxidada cambia en función del tiempo (proceso dinámico), se debe tener en cuenta la segunda ley de Fick.

$$[\partial c_{O(x,t)} / \partial x] = D_O [\partial^2 c_{O(x,t)} / \partial x^2]_t \quad (1.15)$$

La relación entre la densidad de corriente de una reacción de oxidación-reducción y el proceso de difusión en la superficie del electrodo es:

$$j/nF = -J_{O(0,t)} = D_O \left[\frac{\partial c_{O(x,t)}}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (1.16)$$

La solución de las ecuaciones diferenciales parciales anteriores permite obtener las concentraciones de las especies O y R en cualquier instante de tiempo y distancia del electrodo. La solución se debe dar conociendo valores iniciales, para cada uno de los procesos de difusión se establecen 3 casos principales de difusión con sus respectivas condiciones de frontera.

Condiciones iniciales:

$$c_{O(x,0)} = c^*$$

$$c_{R(x,0)} = 0$$

Donde: c^* = Concentración molar inicial en la solución.

$c_{R(x,0)}$ = Concentración de la especie reducida a un tiempo 0.

Condiciones de frontera:

- Difusión Semi-infinita

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{O(x,t)} = c_O^*$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{R(x,t)} = 0$$

Cuando no hay agitación sobre el sistema, se asume una gran distancia desde el electrodo, donde la concentración de la solución no cambia. Se puede considerar $x \rightarrow \infty \gg \sqrt{2D\tau}$

Siendo τ el tiempo de duración del experimento.

- Difusión Finita

Esta situación se presenta en experimentos con una alta agitación. Después de cierto espesor de la capa de difusión (δ) la concentración es constante y existe una reposición infinita de los reactantes.

$$c_{O(x > \delta, t)} = c_O^*$$

- Difusión Limitada

$$c_O(x > L) = 0$$

Se aplica para casos en los cuales existe una capa delgada del reactivo sobre la superficie del electrodo. En este sistema no hay reposición de los reactivos dando una concentración limitada.

b. Migración:

Es el movimiento de las especies cargadas bajo los efectos de un campo eléctrico. El flujo por migración puede ser descrito considerando la corriente de migración I_m y el transporte de la especie i , t_i y la corriente total del sistema.

$$\frac{I_m}{nF} = \pm \frac{t_i I}{z_i F} \quad (1.17)$$

La corriente total del sistema se describe tanto por el aporte de la corriente de migración como por el de la corriente de difusión.

$$I = I_d + I_m \quad (1.18)$$

El término correspondiente a migración se elimina de la ecuación de transporte de masa a través de la adición en exceso de un electrolito soporte, es decir un compuesto polar que al disolverse en agua produce iones. La función del electrolito soporte es el de reducir la resistencia del medio, compactar la doble capa eléctrica y algunas veces servir como amortiguador del pH, pero debe ser inerte electroquímicamente.

c. Convección:

Movimiento relativo de un medio fluido líquido o gaseoso. En sistemas electroquímicos se suelen usar condiciones hidrodinámicas bien definidas, como en un electrodo rotatorio o en una celda de flujo laminar, para tener un control total de las variables que afectan el transporte de materia. Lo anterior, además, facilitar el desarrollo de las ecuaciones de transporte.

1.2 Prevención de la corrosión

Como se mencionó anteriormente, la corrosión puede darse por el contacto con sustancias en medio acuoso, gaseoso o sólido. Dependiendo del tipo de corrosión, del metal y el tiempo de vida útil, es posible establecer diferentes mecanismos encaminados a la prevención o control de la corrosión sobre los materiales. Dentro de estos métodos se destacan [34]:

1.2.1 Modificación del medio

Esta técnica se basa en la alteración de las propiedades del medio para disminuir o inhibir las reacciones de oxidación. Esta modificación se realiza a través de la adición de soluciones de inhibidores en el medio. Estos mecanismos actúan por tres vías principales.

- Disminución o modificación de la capa de óxido existente, disminuyendo de este modo la velocidad de disolución de sitios anódicos.
- Precipitación de compuestos tales como hidróxidos en sitios anódicos o catódicos, retardando las reacciones parciales o incrementando la resistencia en el circuito electroquímico.
- Producción de una capa adherida sobre la superficie del metal, estableciendo una barrera física al paso de oxígeno, agua u otros iones.

1.2.2 Modificación estructural

Es la inclusión de otro metal en la estructura del metal de base, con el fin de incrementar la resistencia a la corrosión, como es el caso de la mezcla de cromo y molibdeno en los aceros inoxidables. También se aplica al uso de cobre y níquel para aleaciones resistentes a la corrosión en agua salada, aleaciones de magnesio y cobalto.

1.2.3 Modificación superficial

La modificación de la superficie del sólido se puede hacer bien sea mediante el recubrimiento de la superficie del metal base con una capa metálica protectora o la creación de una capa de óxido del metal de base que evita posteriores reacciones. En el primer caso hay dos posibilidades recubrir con un metal más activo, como el Zn, o con un

metal menos activo, como Sn o Ni. La formación de capa metálica de un metal más activo sobre el acero permite que cuando este se encuentre en contacto con un electrolito se corroa la película del metal activo y polarice negativamente el acero previniendo daños en el metal de base. Si el acero se recubre con Sn o Ni, que son metales más resistentes a la corrosión, la protección se da por el hecho que la superficie expuesta ya no es acero sino Ni o Sn, que necesitan potenciales más altos y condiciones más agresivas para ser oxidados. El problema con estos recubrimientos es que si quedan zonas de acero no recubiertas la corrosión va a ser más severa ya que se crea un par galvánico donde el acero actúa como ánodo y el Ni o Sn como cátodo, produciendo además corrosión localizada que produce un mayor riesgo de falla estructural que la corrosión generalizada. Finalmente, el acero se puede proteger mediante la formación de una película de óxido resistente a la corrosión sobre al acero mediante un proceso llamado anodización controlada o mediante el recubrimiento con un metal que al oxidarse forme óxidos adherentes como el Cr.

De los métodos anteriormente mencionados uno de los más importantes es la modificación superficial, que consiste en la aplicación de una capa de una sustancia que permita proteger el material de base. Es así como para la protección de estructuras de acero, equipos en la industria química y tuberías, se utilizan aleaciones resistentes a la corrosión. Así mismo, en el uso de piezas de unión y acabados decorativos, los recubrimientos brindan protección y acabado a la pieza. Debido a esto, es que en el presente trabajo se evaluará el comportamiento de una de las aleaciones más comúnmente usadas en la fabricación de equipos de ingeniería (acero Inoxidable AISI 304 [35]) frente a un recubrimiento galvánico y recubrimiento con películas protectoras de níquel.

1.3 Técnicas electroquímicas

Como se determinó anteriormente, a través de la medida de la corriente que pasa a través de una celda electroquímica a un potencial específico, es posible determinar tanto los parámetros cinéticos como los parámetros termodinámicos de estas reacciones. Con el fin de controlar el desarrollo de una reacción específica se modifica tanto el voltaje como la corriente que pasa a través del sistema.

1.3.1 Voltamperometría cíclica

Existen dos técnicas de barrido lineal de potencial, estas son: la voltamperometría de barrido lineal en una sola dirección de barrido (LSV, por sus siglas en inglés) y la voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés). La CV es la técnica más utilizada para el análisis de la corrosión en las superficies ya que permite hacer estudios cinéticos de la reacción, y estudiar las propiedades de la doble capa eléctrica [36].

En el análisis no se emplea agitación con el fin de tener condiciones bien definidas para el transporte de materia por difusión y poder de este modo analizar desde el punto de vista teórico el comportamiento de la corriente en función del potencial haciendo uso de la ecuación diferencial dada por la segunda ley de Fick y las condiciones de frontera apropiadas.

En el caso de reacciones reversibles, el potencial pico de la reacción anódica y catódica corresponde a:

$$E_{pc} = E_c^0 - 1.109 \frac{RT}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{ox}^{\frac{1}{2}}}{D_{Red}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.19)$$

$$E_{pa} = E_c^0 + 1.109 \frac{RT}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{ox}^{\frac{1}{2}}}{D_{Red}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.20)$$

Si se asume que los coeficientes de difusión son similares se tiene que la diferencia de potenciales en reacciones reversibles es función de los electrones transferidos

$$E_{pa} - E_{pc} = 2 * \left(1.109 \frac{RT}{nF} \right) \approx \frac{57}{n} mV \quad (1.21)$$

Esta relación se toma como uno de los criterios de reversibilidad [33]. A partir de la ecuación de Butler Volmer (Ecuación 1.13) y si $j = I/A$, a bajos sobre potenciales se tiene que $[Ox](x) \approx [Ox](1 + x)$

$$j = j_o n \frac{F}{RT} \eta \quad (1.22)$$

A partir de la ecuación anterior se puede definir la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Donde j_o corresponde a la densidad de corriente de intercambio, que es igual a las densidades de corriente de intercambio anódicas y catódicas divididas por el área del electrodo $j_o=j_a=|j_c|$ y η la diferencia de potencial aplicado.

$$R_{ct} = \frac{d\eta}{dj} = \frac{RT}{nFj_o} \quad (1.23)$$

A altos sobre potenciales ($\eta > \frac{0.118}{n}, V$) las densidades de corriente estarán dadas por:

$$j_c = -j_o \exp\left(-\alpha_c n \frac{F}{RT} \eta\right) \quad \text{si } \eta \ll 0 \quad (1.24)$$

$$j_a = -j_o \exp\left(\alpha_a n \frac{F}{RT} \eta\right) \quad \text{si } \eta \gg 0 \quad (1.25)$$

$$j = j_c + j_a \quad (1.26)$$

La gráfica del logaritmo de j en función del sobrepotencial se denomina curva Tafel (Figura 1-7). Estas curvas se utilizan para obtener los valores de corrientes y potenciales de corrosión característicos de un sistema. Estos valores son de gran importancia ya que permiten la comparación entre diferentes materiales, proporcionando una estimación de la velocidad y tendencia a los procesos de corrosión. A partir de lo anterior se define la ecuación de Stern-Geary (Ecuación 1.27) la cual relaciona el valor de las pendientes anódicas y catódicas con el valor de la corriente de corrosión [37].

$$i_{corr} = \frac{\beta_A |\beta_C|}{2.303 (\beta_A + |\beta_C|)} \left(\frac{1}{R_p}\right) = \frac{B}{R_p} \quad (1.27)$$

Donde,

R_p : Resistencia a la Polarización del electrodo o resistencia a la transferencia de carga.

β_A : Constante de Tafel anódica.

β_C : Constante de Tafel catódica.

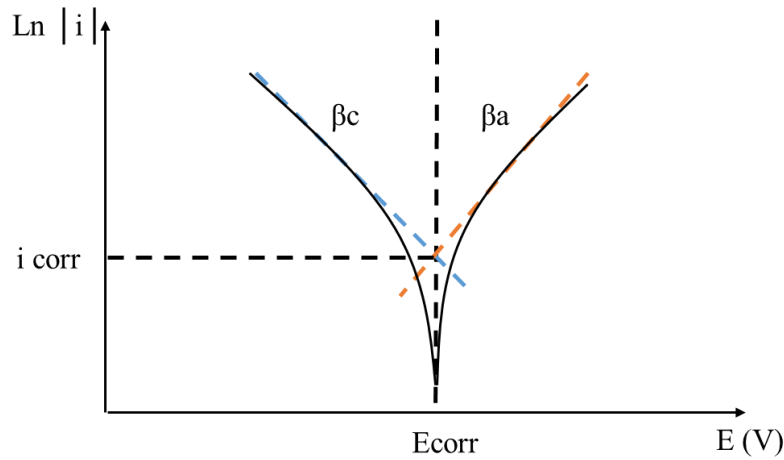


Figura 1-7. Esquema curva Tafel.

Se debe tener en cuenta que la Ecuación 1.30 presenta mejor desempeño a velocidades de barrido de potencial muy bajas [38]. La resistencia a la polarización se determina haciendo experimentos a bajos sobrevoltajes (que es el potencial actual menos el potencial de corrosión).

$$i_{corr} = \frac{\beta_A}{2.303 R_p} \quad (1.28)$$

$$i_{corr} = \frac{|\beta_c|}{2.303 R_p} \quad (1.29)$$

$$R_p = \left. \frac{\Delta E}{\Delta I} \right|_{E=E_{corr}} \quad \text{Cuando } \Delta E \rightarrow 0 \quad (1.30)$$

Donde,

R_p : Resistencia a la polarización (Ohm/cm^2).

ΔE : Cambio en el potencial (Voltios).

ΔI : Cambio en la corriente del sistema ($\text{Amperios}/\text{cm}^2$).

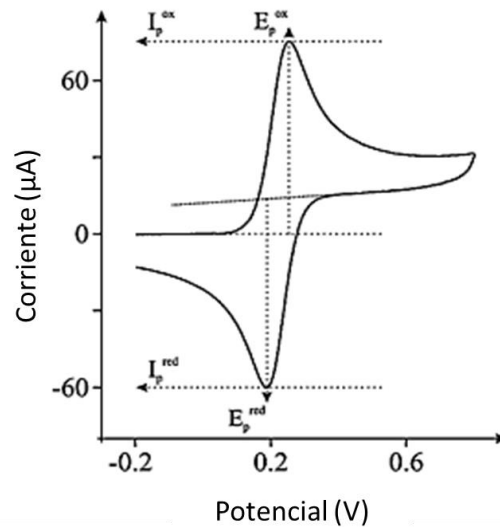


Figura 1-8. Curva típica voltamperometría cíclica, modificado de [32].

- Reversibilidad electroquímica [33]

Se dice que un proceso electroquímico es reversible cuando se cumple la ecuación de Nernst en la interfaz electrodo-electrolito o, lo que es lo mismo k° es muy grande (Figura 1-8). La ecuación de Nernst expresa la relación entre la concentración de las especies electroactivas en la solución adyacente a la superficie del electrodo y el potencial al cual se encuentra éste en condiciones de equilibrio local (en la interfaz del electrodo).

La irreversibilidad en un sistema electroquímico se da por efectos tales como barreras en la transferencia de masa, dando como consecuencia una transferencia de carga es lenta (k° , Ecuación 1-14, es muy pequeña). Con el fin de observar un cambio en la corriente, la reacción asociada a la transferencia de carga debe ser activada sea en la dirección anódica o catódica por la aplicación de un sobrepotencial alto, en valor absoluto. Cuando el comportamiento de la transferencia de carga no resulta ser limitante pero tampoco permite hablar de sistemas reversibles, se habla de sistemas cuasi reversibles. Así, si la constante de transferencia de carga $k^\circ \gg k_m$ (constante de velocidad de difusión) el sistema es reversible, si $k^\circ \ll k_m$ el sistema es irreversible y en él predomina el transporte de masa.

Finalmente, se establece que el criterio de reversibilidad es una función del estrés aplicado al sistema, es decir, de qué tan rápido se genera el cambio de potencial dentro

del mismo. Así, velocidades de lectura altas llevan al corrimiento de los picos y a la pérdida de simetría. Esto ocurre para reacciones donde el coeficiente de transferencia de carga k° es menor a $0,3 \vartheta^{1/2}$, siendo ϑ la velocidad de lectura en V / s [39].

1.3.2 Temperatura crítica de picadura

Esta técnica corresponde a un método potencioestático en el cual se varía la temperatura de la muestra con el fin de determinar la temperatura crítica de picadura (CPT). Esta se define como la mínima temperatura a la cual se propaga de forma estable la corrosión por picado en la superficie de análisis, bajo condiciones de ensayo específicas indicadas por un rápido incremento de la densidad de corriente anódica [40].

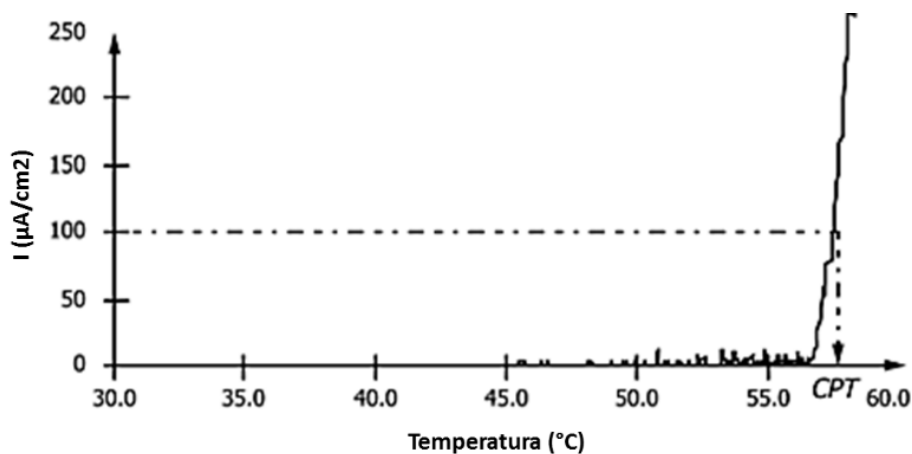


Figura 1-9. Curva variación de corriente con la temperatura, modificado de ASTM G150 [40].

La temperatura crítica de picadura se define como la temperatura a la cual el incremento en la corriente de la celda es superior a 100 mA/dm^2 durante más de 60 segundos; lo que asegura la propagación estable de la picadura sobre la pieza (Figura 1-9). De acuerdo a la norma ASTM G150 para las aleaciones de acero se recomienda un potencial de 700 mV vs SCE en una solución de cloruro de sodio 1 M. Sin embargo, tanto el potencial como la concentración de la solución pueden variar dependiendo de la aleación y de las condiciones de estudio. Se debe aclarar que, si se realizan voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas los datos deberían coincidir con los presentados por esta técnica.

Los experimentos se desarrollan en una celda tipo AVESTA [41][42], la cual está específicamente diseñada para evitar la corrosión por juntas, la cual se suele presentar debido a los soportes en los que se colocan las muestras para análisis. Esta corrosión también es localizada y bastante agresiva para las muestras, pero su presencia proporciona resultados erróneos en la determinación de la temperatura crítica de picadura, particularmente en aleaciones de alta resistencia a la corrosión (ej. Aceros dúplex) donde se requiere el uso de elevadas temperaturas de ensayo.

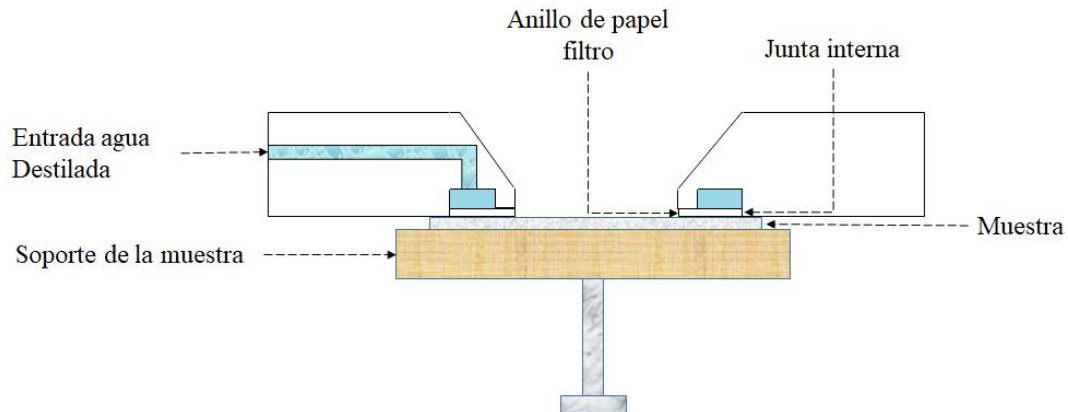


Figura 1-10. Esquema entrada agua destilada celda AVESTA.

La Figura 1-10 presenta la celda AVESTA[®], consistente en una celda termostataada con un cubre-muestras de PTFE al cual se conecta una entrada de agua destilada; esta agua tiene el fin de diluir localmente la concentración de iones cloruro evitando de este modo la corrosión localizada alrededor de la zona de contacto entre el soporte y la muestra, a través del uso de un anillo de papel filtro, el cual tiene el fin de limitar el área de contacto de la muestra y asegurar el contacto con el agua destilada. Cabe destacar que es posible evitar la corrosión por juntas si se limita el área de trabajo a través del uso de un aislante adherido a la muestra, pero esto está limitado a las condiciones de trabajo.

1.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia consiste en medir la amplitud y ángulo de fase de la corriente inducida por un voltaje de amplitud constante a distintas frecuencias de oscilación de voltaje. Esta técnica proporciona una gran cantidad de información sobre las

resistencias, condensadores, constantes de transferencia de carga, procesos de transporte o adsorción relacionados con el proceso de transferencia de carga sobre un electrodo [43].

De forma similar a la resistencia, la impedancia es la propiedad de un material para resistir el flujo de la corriente eléctrica alterna. Desde este punto de vista, no solo las resistencias, sino todos los elementos del circuito afectan el flujo de corriente alterna en él. En el análisis de impedancia electroquímica se aplica un voltaje alterno a una celda compuesta por un electrodo de trabajo (muestra), un contra-electrodo y un electrodo de referencia, midiendo la corriente que pasa a través de la celda.

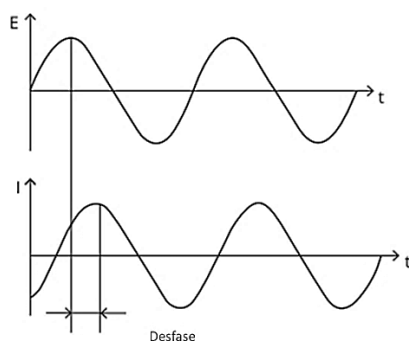


Figura 1-11. Respuesta lineal sistema de espectroscopia de impedancia electroquímica.

[44]

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (1.31)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (1.32)$$

$$Z = \frac{E}{I} \quad (1.33)$$

Donde:

\dot{E}_t : Vector respuesta del voltaje dependiente del tiempo (V).

\dot{I}_t : Vector respuesta de la corriente dependiente del tiempo (A).

\dot{Z} : Vector respuesta impedancia (Ohm)

ω : Frecuencia Radial (Radianes/segundo).

ϕ : Diferencia de fase entre el voltaje y la corriente.

De acuerdo a la Ecuación 1.32, la corriente en el sistema presenta un desfase frente a la oscilación de voltaje (Ecuación 1.31 y Figura 1-11), la relación entre el voltaje y la corriente medidos proporciona el valor de impedancia Z (Ecuación 1.33 [45]) que es muy similar a la expresión desarrollada por Ohm para circuitos DC. En el valor de la impedancia descrita se presentan no solamente los elementos resistivos, si no también aquellos otros elementos que constituyen el sistema, tales como, capacitores e inductores. La anterior dependencia da a lugar a procesos matemáticos muy extensos, por lo tanto, el tratamiento vectorial de la impedancia se simplifica a una parte real y una parte imaginaria (Ecuación 1.34, Figura 1-12), de forma tal que, puede ser expresada a través de notaciones exponenciales, trigonométricas y geométricas.

$$Z = Z_{real} + jZ_{im} \quad (1.34)$$

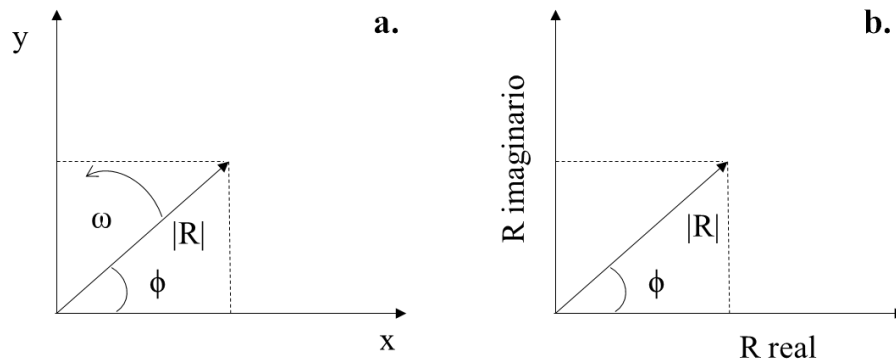


Figura 1-12. Representación del vector resistencia a) rotando a una velocidad angular ω b) en el plano complejo.

Cada uno de estos elementos en el circuito presenta una respuesta diferente en el sistema; de modo tal que, para resistencias perfectas $\phi=0$, y para capacitores $\phi=-\pi/2$. Cuando los condensadores no se comportan de forma ideal se recurre a elementos de fase constante (CPE). Estos elementos se asocian comúnmente a capacitores imperfectos y su capacitancia se describe en función de un factor exponencial (n) y un valor Q , que son dependientes de la frecuencia (Ecuación 1.35 [45]).

$$Z = \frac{1}{Q \omega i^n} e^{-\frac{\pi}{2}ni} \quad (1.35)$$

a) Circuitos equivalentes

El concepto de impedancia está asociado al comportamiento de circuitos y sus elementos. A nivel experimental es posible aproximar los elementos y resultados de los procesos de transferencia de carga de un sistema a los elementos de un circuito conectados tanto en paralelo como en serie, estas aproximaciones corresponden a los denominados circuitos equivalentes. Cabe aclarar que la selección de dichos circuitos se debe realizar en los fenómenos físico- químicos del sistema de estudio, ya que a través de la combinación de diferentes elementos es posible conseguir un ajuste cercano a los datos experimentales mediante diferentes circuitos, que representan fenómenos físicos diferentes. A continuación, se describen algunos de los elementos característicos de estos circuitos (Tabla 1-3) y la respuesta observada de combinaciones comunes de los mismos.

Tabla 1-3. Asociaciones del CPE con otros elementos del circuito.

n	CPE interpretación	q (Significado)	Unidades
1	Capacitancia	C	$F = \Omega^{-1} s$
0	Resistencia	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	Inductancia	L^{-1}	$H = \Omega^{-1} s^{-1}$
0.5	Elemento Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-1/2}$

- Diagramas representación impedancia

Debido a que la respuesta del sistema se expresa a través de un ángulo de fase, en función de una frecuencia (función del tiempo) y una perturbación DC, los resultados de impedancia son normalmente diagramas tridimensionales (Figura 1-13) [43]. De los anteriores de acuerdo al eje seleccionado se obtienen las gráficas de Bode ($\log |Z|$ vs \log frecuencia y ángulo de fase ϕ vs \log frecuencia) y Nyquist (Z_{real} vs $Z_{imaginario}$) en las que usualmente se representan las impedancias de cada sistema.

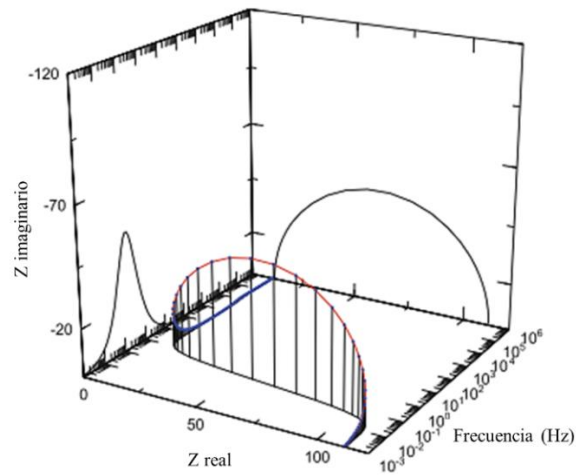


Figura 1-13. Representación tridimensional impedancia [43].

La representación de cada uno de los elementos constitutivos del sistema cambia en función de la combinación de estos en un determinado sistema. Así, para sistemas en los que un capacitor se encuentra conectado en paralelo a una resistencia, Figura 1-14, a), se obtiene un semicírculo con origen 0 a altas frecuencias, por su parte, si los mismos elementos se disponen en un arreglo en serie el gráfico resultante corresponde a una línea recta en el valor de R, Figura 1-14, b). Estas representaciones se asocian a elementos tales como resistencia de la solución, capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga definida como la relación del voltaje y la corriente valores muy bajos de sobre potencial, en función de los electrones transferidos en la reacción química [46]. Así mismo, se presentan otros elementos como el elemento Warburg cuando el sistema es controlado por la transferencia de masa su efecto se observa en la Figura 1-14 c) y d) al ser conectado a una resistencia en serie y a una celda Randles Modificada [47].

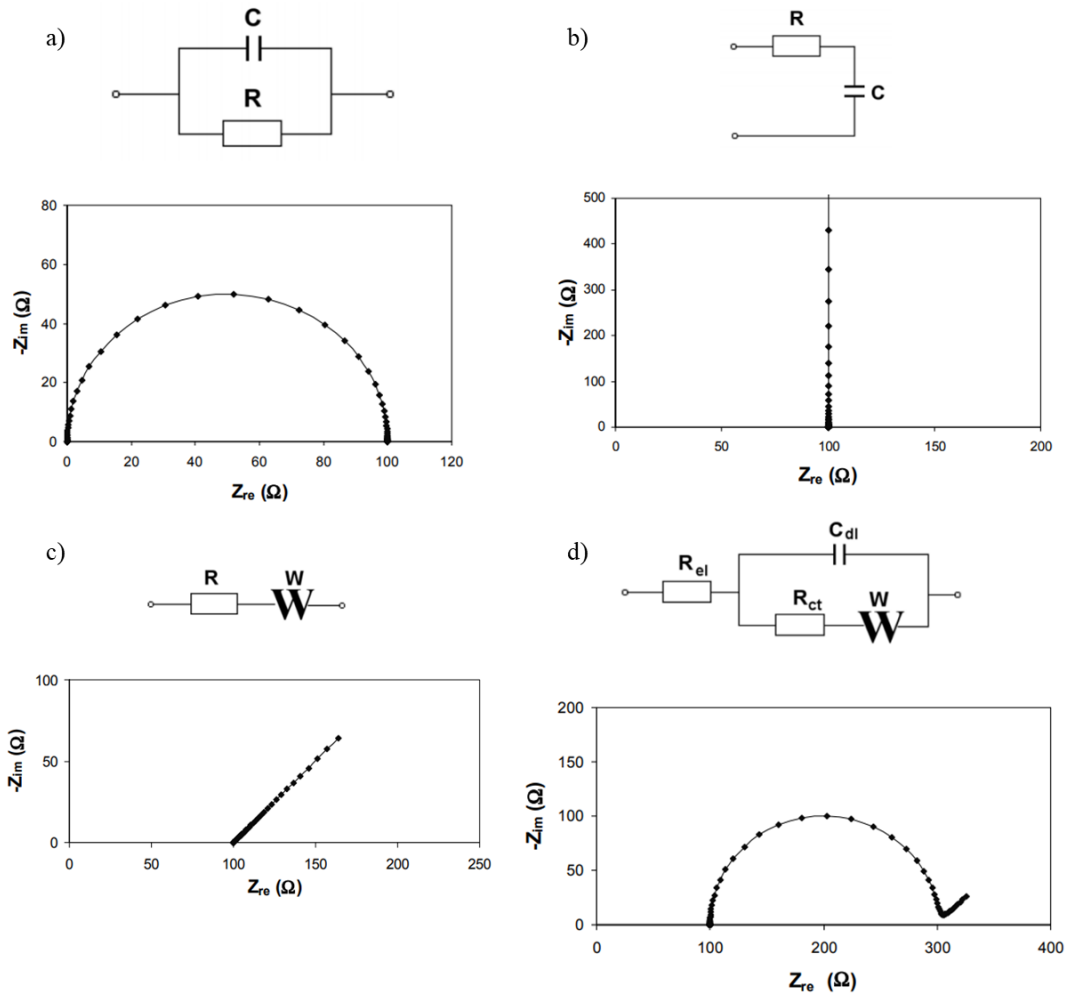


Figura 1-14. Representaciones de Nyquist para diferentes circuitos equivalentes a) Capacitor y resistor en paralelo, b) Resistor y Capacitor en serie, c) Resistor y Elemento Warburg en serie y d) Circuito Randles con elemento Warburg en serie a la resistencia de carga [47].

$$R_{ct} = \frac{RT}{n F i_0} \quad (1.36)$$

Donde,

R_{ct} : Transferencia de carga.

R : Constante de los gases ideales.

T : Temperatura.

n : Electrones transferidos.

F: Constante de Faraday.

i_0 : Densidad de corriente de intercambio.

1.3.4 Cronoamperometría

Esta técnica de análisis también consiste en la variación del potencial, pero, a diferencia de la voltamperometría cíclica, el potencial no varía a un rango constante, sino que el cambio se presenta a través de saltos programados, en los que se estudia el comportamiento de la corriente bajo condiciones de difusión; esto quiere decir que el sistema solamente presenta transporte de materia por difusión, manteniendo la concentración de la solución esencialmente constante [48]. En la Figura 1-15, se representa el comportamiento del potencial, la corriente y el espesor de la capa de difusión en la técnica de cronoamperometría. En ella se puede observar que si se mantiene una diferencia de potencial constante durante un tiempo determinado en un sistema reversible, la corriente decae a medida que se realiza el intercambio de materia en la solución, de modo tal que se incrementa la capa en la cual ocurren los procesos de difusión (doble capa)[33].

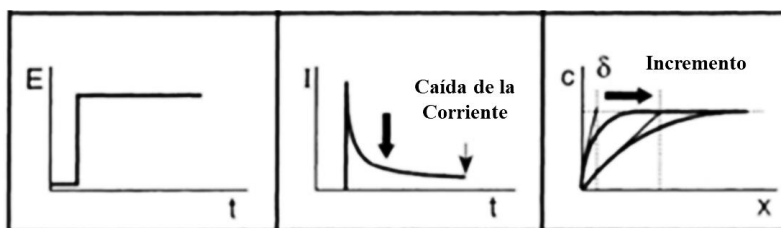


Figura 1-15. Estímulo y respuesta en una cronoamperometría de un solo paso.

La cronoamperometría se basa en el principio de que la difusión de las especies activas gobierna los procesos de transferencia. Así, se observa un perfil de concentración variable cerca al electrodo; por esto esta técnica también puede ser utilizada para la determinación de los coeficientes de difusión o los electrones transferidos en la reacción. En sistemas reversibles y para una respuesta como la descrita en la Figura 1-15, la densidad de corriente está relacionada a través de la ecuación de Cottrell (Ecuación 1.37). La cual relaciona el gradiente de concentración con la difusividad y el tiempo transcurrido [33].

$$i_t = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.37)$$

Donde,

i_t : Densidad de corriente en función del tiempo

n : Electrones transferidos

A : Área del electrodo.

D_0 : Difusividad

C_0^* : Concentración inicial del electrolito

t : Tiempo transcurrido

2. Caracterización de acero inoxidable AISI 304

Los aceros inoxidable, descubiertos accidentalmente por Harry Brearly en 1913 [49], tienen notables propiedades mecánicas y químicas que los hacen muy útiles como materias primas en la industria de la construcción y manufactura. Por lo anterior, en el presente capítulo se estudia la corrosión de un acero inoxidable ampliamente usado a nivel mundial, como el AISI 304, mediante técnicas electroquímicas y caracterización física, con el fin de comprender los principales parámetros que influyen la resistencia a la corrosión de este material.

2.1 Aleaciones de acero

El acero inoxidable varía en su composición de hierro (>50% p/p), cromo (>11% p/p), carbono (<1%) y cantidades variables de otros compuestos tales como níquel, molibdeno y manganeso. En función del contenido de cada componente el acero presenta propiedades mecánicas muy diferenciadas. Así mismo, el contenido de carbono forma diferentes fases con el hierro que se estabilizan y mejoran con los componentes anteriormente mencionados. A continuación, se realiza una descripción de las fases y principales efectos de los elementos adicionados a las mismas [50].

2.1.1 Composición

Las aleaciones basadas en hierro varían notablemente sus propiedades en función de la temperatura de trabajo y el contenido de carbono en las mismas. En la Figura 2-1, se presenta el diagrama de fases Fe-C, en el cual se describen las principales fases presentes en las aleaciones binarias de hierro-carbono; se debe tener en cuenta que los aceros inoxidable presentan contenidos de carbono inferiores al 1% p/p lo que implica que las principales fases presentes son las fases austenítica y ferrítica, las cuales son fases cúbicas centradas en la cara y en el cuerpo. A partir de cada una de estas fases son

denominados los aceros inoxidables. En la Tabla 2-1 se muestran los diferentes tipos de aceros usados actualmente y sus características principales.

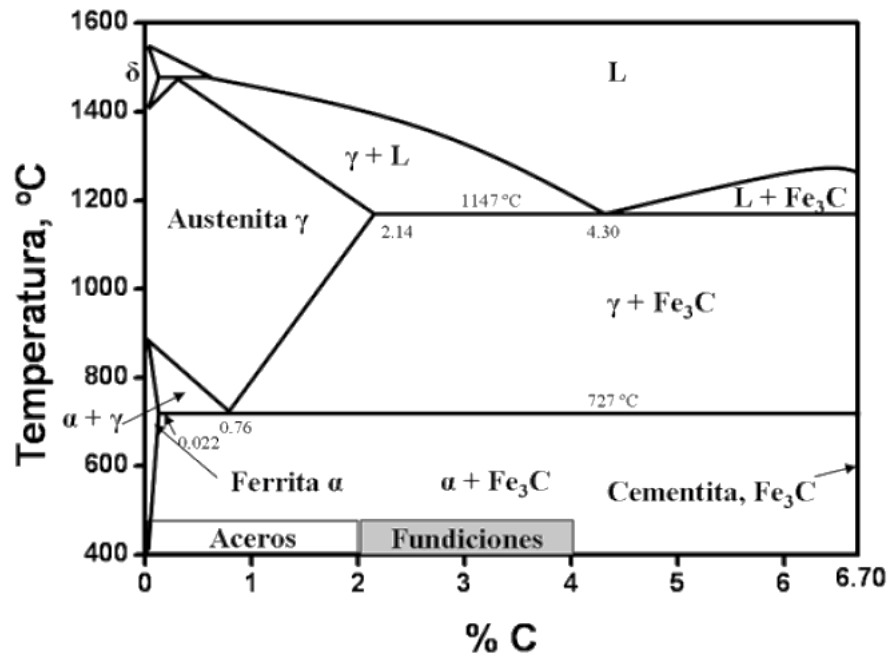


Figura 2-1. Diagrama de Fases Hierro-Carbono. Tomado de [51].

a. Clasificación por fase

- Aceros Ferríticos

Estos aceros presentan la misma estructura cristalina del hierro a temperatura ambiente por lo que son ferromagnéticos hasta su temperatura Curie de 760°C (temperatura de cambio de propiedades magnéticas). Estas aleaciones son las más económicas de la serie de aceros inoxidables, son usados cuando no se requiere una elevada resistencia a la corrosión.

- Aceros Martensíticos

Estos aceros son producto del tratamiento térmico de la fase austenítica; el enfriamiento rápido impide la formación de la fase de ferrita y cementita, dando lugar a una aleación metaestable de máxima dureza.

Tabla 2-1. Clasificación de las aleaciones de acero [52].

Denominación	Composición	Características
Martensíticos	11-17% Cromo	Presentan ferromagnetismo.
	0.1-0.5% Carbono	Son considerados inoxidables al agua.
Ferríticos	11-27% Cromo	No se pueden templar.
	0.35% máx. Carbono	Ferromagnéticos. Poseen una moderada resistencia química.
Austeníticos	18-25% Cromo	Baja temperatura de transición (-200°C).
	8-12% Níquel	Usados en procesos criogénicos. Alta ductilidad (60% adelgazamiento).
Dúplex (Austenítico- Ferrítico)	20-25% Cromo 8% máx. Níquel	No presentan corrosión intergranular, ni corrosión bajo tensión.

- Aceros Austeníticos

Son formados a elevadas temperaturas (950-1400 °C) y están compuestos principalmente de una fase de austenita. Esta aleación contiene níquel con el fin de estabilizar la fase y permitir su trabajo a temperatura ambiente. No presentan propiedades ferromagnéticas y su resistencia a la corrosión puede ser modificada variando las composiciones de cromo, níquel y otros compuestos.

- Aceros Dúplex

La adición de otros elementos a la fase austenítica puede mejorar la resistencia a la corrosión, es el caso de la adición de manganeso y nitrógeno, aportando además dureza a la aleación.

- Aceros endurecidos por precipitación (PH)

Son aceros sometidos a un proceso de tratamiento térmico en presencia de metales como; cromo y titanio con el fin de mejorar su dureza. Dentro de esta clasificación los aceros martensíticos, semi-austeníticos y aceros austeníticos PH. Esta categoría recoge los aceros de mayor dureza y resistencia a la temperatura.

b. Efectos de los elementos químicos en la aleación

▪ Cromo:

Se encarga de la estabilización de la fase ferrítica, promoviendo una fase homogénea. Confiere pasividad a los aceros inoxidables, aumentando el potencial de picadura. Si el cromo se presenta en una concentración superior al 12%, forma una bicapa protectora, en la cual una de las fases es de naturaleza amorfa, compuesta por CrOH, CrO_4^{-2} , Cr_2O_3 . Entre tanto, la segunda capa, es externa y se encuentra formada por hidróxidos hidratados, que protegen al metal de base de la corrosión [53].

▪ Níquel:

Su función es la estabilización de la fase austenítica del metal, lo que permite la adición de mayores cantidades de cromo al sistema. Además, mejora notablemente las propiedades mecánicas dando aceros dúctiles y tenaces [53].

▪ Molibdeno:

Este componente mejora la resistencia a la corrosión localizada, pero sólo es efectivo si se usa en presencia de cromo.

▪ Nitrógeno:

El nitrógeno se solubiliza en el metal entre la fase austenítica y ferrítica formando nitruros con el cromo y el molibdeno en lugar de carburos, aumentando la resistencia a la corrosión localizada.

2.1.2 Denominación de aleaciones y propiedades

La denominación de las aleaciones se realiza a través de la clasificación de sus diferentes propiedades establecidas por el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI por sus siglas en inglés), el cual reconoce más de 40 composiciones de acero inoxidable, así mismo, la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM) hace uso de la clasificación AISI con especificaciones mecánicas adicionales y tolerancias dimensionales. El Instituto de Fundición de Aleaciones (ACI) especifica las composiciones para diferentes

aceros inoxidables en las categorías de aleaciones resistentes a las altas temperaturas y la corrosión [50]. El sistema Unificado de numeración UNS es el más usado a nivel mundial para la designación de las aleaciones de acero. La mayoría de los grados se compone de 3 dígitos; las series 200 y 300 son generalmente aceros austeníticos, entre tanto las series 400 son tanto ferríticos como martensíticos. Algunos de los grados presentan una o dos letras indicando una modificación particular de la composición. Entre las que se incluyen los aceros dúplex, súper austeníticos y los aceros endurecidos por precipitación [54], los cuales tienen aplicaciones específicas en la industria (ver Tabla 2-2).

Tabla 2-2. Propiedades algunos aceros inoxidables [50] [55].

Tipo	Martensítico	Ferrítico	Austenítico		Dúplex	PH
Grado AISI	410	430	304	316	2205	17-4 Ph
W_{Cr}	10,5-12,5%	16-18%	18-20%	16-18%	21-23%	15-17,5%
Aplicación común	Bombas, turbinas	Elementos de cocina, turbinas	Materiales resistentes a la corrosión acuosa			Aletas de turbinas
Resistencia a la tensión (Mpa)	448	448	517	517	620	1310
% Elongación	22	22	40	40	25	10

2.1.3 Parámetros de corrosión

Como se mencionó en el Capítulo 1, una de las formas más agresivas de corrosión es aquella correspondiente a la picadura en la que se produce un daño estructural irreversible. Es por lo que comúnmente se utiliza un parámetro indicativo de la resistencia a este tipo de corrosión a parte de los ya mencionados potenciales de corrosión, de picadura y de repasivación. Este índice corresponde al PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) que corresponde al número equivalente de resistencia a la picadura. El cual se calcula a partir de los contenidos de cromo molibdeno y nitrógeno [56].

$$PREN = W_{Cr} + 3.3W_{Mo} + 16W_N \quad (2.1)$$

Donde,

W_{Cr} : Porcentaje en peso de cromo

W_{Mo} : Porcentaje en peso de Molibdeno

W_N : Porcentaje en peso de Nitrógeno

Este índice se basa en datos experimentales y a mayor valor, mayor es la resistencia a la corrosión localizada. Se debe tener en cuenta que cada tipo de material presenta corrosión bajo diferentes concentraciones de cloruro (Cl⁻), temperatura y estrés inducido al material por lo cual se determinan experimentalmente. En la Tabla 2-3 se presentan algunos valores del PREN y las temperaturas críticas de picadura, de acuerdo a las normas ASTM G48 en FeCl₃ y G150 en NaCl para las aleaciones de acero inoxidable más comunes.

Tabla 2-3. PREN y CPT para aleaciones de acero inoxidable [57][17][58]

Tipo	Martensítico	Ferrítico	Austenítico		Dúplex	PH
Grado AISI	410	430	304	316	2205	17-4 Ph
PREN	10,5-12,5	16-18	17,5- 20,8	23,1- 28,5	30,8- 38,1	17
CPT ASTM G48 (°C)	<0	<0	<0	10	20	NR
CPT ASTM G150 (°C)	20+/-2	27+/-3	<10	7-57	52 +/- 3	NR

2.2 Procedimiento experimental

Se utilizó acero inoxidable AISI 304 comercial cuya composición reportada por el fabricante se encuentra presentada en la Tabla 2-4. Adicionalmente, se realizó caracterización estructural al metal a través de difracción de rayos X y caracterización morfológica

mediante la microscopía de barrido electrónica. Durante el estudio, se realizó la caracterización electroquímica a través de voltamperometría cíclica DC, cronoamperometría, temperatura crítica de picadura y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Tabla 2-4. Composición reportada fabricante acero inoxidable AISI 304 Wesco Colombia.

Calibre	C %	Si%	Mn%	P%	S%	Ni%	Cr%	N%
0,40 mm	0,055	0.430	0.920	0.023	0.003	8.210	18.250	0.0053

Las caracterizaciones estructural y morfológica se llevaron a cabo inicialmente en muestras sin tratamiento superficial del metal con el fin de observar las características propias del material original. Las difracciones de rayos X (XRD), fueron llevadas a cabo en un equipo XPERT-PRO con una variación de posición 2θ de 40° a 140° y una radiación proveniente de un ánodo de cobre $\text{Cu K}\alpha$ a una longitud de onda de 1,54060 Angstroms (Å). Los espectros obtenidos fueron evaluados usando el software PANanalytical® versión 3.0.3 para determinar las fases presentes y su ajuste con lo reportado en literatura. Por su parte, las microscopías de barrido electrónico (SEM) se llevaron a cabo en un equipo TESCAN Vega 3SB que opera con un electrodo de tungsteno como medio de detección de electrones secundarios.

A partir de la composición reportada se realizan los cálculos para la velocidad de corrosión o corrosión por penetración de acuerdo a lo descrito por la norma ASTM G102 [59], relativa a los cálculos de las velocidades de corrosión y la información relacionada con las medidas electroquímicas. Para ello a partir de la ecuación de Faraday (ver Capítulo 1), se determina la velocidad de corrosión CR como:

$$CR = \frac{i_{corr} K EW}{\rho} \quad (2.2)$$

Donde,

CR: Velocidad de corrosión, depende de las unidades de K (mm/año).

i_{corr} : Densidad corriente de corrosión (A/cm^2).

K: Constante ajuste de unidades (3272 mm/ A cm año)

EW: Equivalente en masa de un metal que puede ser oxidado por el paso de un Faraday de carga eléctrica. Es el promedio ponderado de los equivalentes en carga de cada uno de los componentes (g/equivalente).

ρ : Densidad de la aleación. Para AISI 304 = 8 g/cm³.

$$EW = \frac{1}{\sum n_i f_i / W_i} \quad (2.3)$$

Donde,

n_i : Carga transferida por el elemento i . La valencia se determina a partir de un diagrama de Pourbaix en el medio y pH trabajados (Anexo A).

f_i : Fracción másica en la composición de la aleación. Se toman porcentajes superiores al 1%.

W_i : Peso molecular equivalente del elemento i .

La caracterización electroquímica consistió en el uso de tres técnicas y la influencia de diferentes variables incluidas parámetros de operación para la determinación de condiciones experimentales a través de un diseño factorial mixto 3*4 con 3 medidas repetidas (Tabla 2-5), todas las mediciones se realizaron en un potencióstato GAMRY® 1000 T. Las voltamperometrías cíclicas se llevaron a cabo en una configuración de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo láminas de acero AISI 304 limpiadas previamente en una solución de surfactante, pulidas con papel de lija 2000 y secadas en acetona. Como electrodo de referencia, se utilizó un electrodo Metrohm de Ag/AgCl 3 M KCl y como contra-electrodo se utilizó un electrodo de grafito (Figura 2-2). Todas las medidas se desarrollaron al interior de una caja de Faraday con el fin de disminuir perturbaciones durante el experimento. A través de esta técnica se evalúa la influencia de diferentes variables en el sistema tales como presencia de un electrolito soporte, concentración de la solución y velocidad de lectura. Finalmente, las condiciones usadas para la comparación posterior de los potenciales de corrosión se realizaron teniendo en cuenta el procedimiento descrito por la norma ASTM G61. En la cual se especifica una velocidad de barrido de 0,167 mV/s con un tiempo de estabilización de 1 hora en la solución

de medida que corresponde a cloruro de sodio NaCl 3,5% p/p, el potencial se varió de -0,5 a 1,5 V frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Tabla 2-5. Factores y variables de respuesta del estudio electroquímico de la corrosión en acero AISI 304.

Factor	Unidad	Nivel	Variables de respuesta
Velocidad de lectura	mV/s	20	Potencial de corrosión Potencial de picadura, Potencial de repasivación Corriente de corrosión
		2	
		0,167	
		0,01	
Concentración	Moles/Litro	0,1	
		0,6	
		1	

La determinación de la temperatura crítica de picado (CPT) se realizó en conformidad con la norma ASTM G150, que describe el uso de un potencial de 700 mV frente al electrodo estándar de calomel SCE y una variación del procedimiento a un potencial de 450 mV y una concentración de 3,56 % p/p de NaCl. Todas las medidas se desarrollaron en una celda tipo AVESTA Flex Cell® de Gamry Instruments (Anexo B). Para el control de temperatura se utilizó un baño termostataado variando la temperatura de 5°C a 70 °C a una velocidad de 1°C/min. La configuración utilizada consiste en una celda de tres electrodos usando como referencia un electrodo Ag/AgCl 3M, con un electrodo de grafito como contra electrodo y como electrodo de trabajo láminas de acero inoxidable AISI 304 sometidas a un proceso previo de limpieza con surfactante y acetona. El área de las muestras fue reducida a 0,16 cm², a través del uso de un soporte de PTFE y un empaque siliconado. En este caso las medidas se realizaron en una solución de NaCl 0,6 M con el fin de mantener la solución bajo agitación se utiliza burbujeo con nitrógeno durante todo el experimento.

Las medidas de cronoamperometría se realizaron únicamente a una concentración de trabajo de 3,5 % NaCl a potenciales de 0,40; 0,450 y 0,50 V vs Ag/AgCl 3 M, sin agitación en una celda de tres electrodos, como la descrita anteriormente. Finalmente, las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se desarrollaron en una celda con una configuración de tres electrodos, sin agitación y con un tiempo de estabilización en el potencial de circuito abierto (OCP) de una hora, las frecuencias de barrido partían de 0,1

a 20 000 HZ con un voltaje AC de 10 mV en función del potencial de corrosión y en soluciones de cloruro de sodio de 0,1- 1 M. Para la evaluación de los circuitos equivalentes y parámetros del sistema se utilizó el software Echem Analyst de Gamry® y el software de libre acceso EISanalyzer hasta alcanzar un ajuste tal que el error relativo fuese menor al 2% en cada uno de los parámetros ajustados.

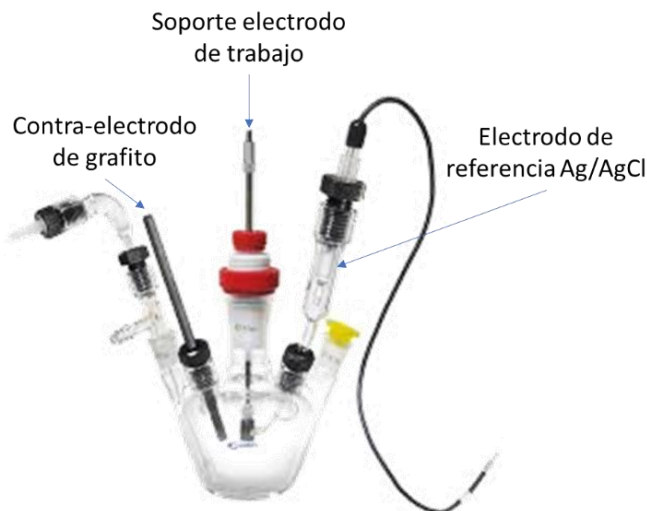


Figura 2-2. Esquema celda electroquímica configuración de tres electrodos marca Gamry®.

2.3 Resultados y análisis de resultados

2.3.1 Caracterización morfológica

De la caracterización morfológica del acero, presentada en la Figura 2-3, se observa que el producto del enfriamiento rápido es la formación de una superficie con muchas imperfecciones estructurales, el comportamiento de esta superficie es principalmente porosa y posee numerosos sitios activos para la corrosión.

En este tipo de superficie el recubrimiento de metales produce una estructura altamente irregular, por lo que normalmente se realiza un tratamiento mecánico con el fin de homogeneizar la superficie.

En la Figura 2-4 se presenta el difractograma obtenido para el acero AISI 304, en este se observa la presencia de las fases austeníticas (γ) y ferríticas (α) típicas de los aceros

austeníticos y presentados para el acero 304, este difractograma coincide con otros reportados en trabajos experimentales similares [60][61].

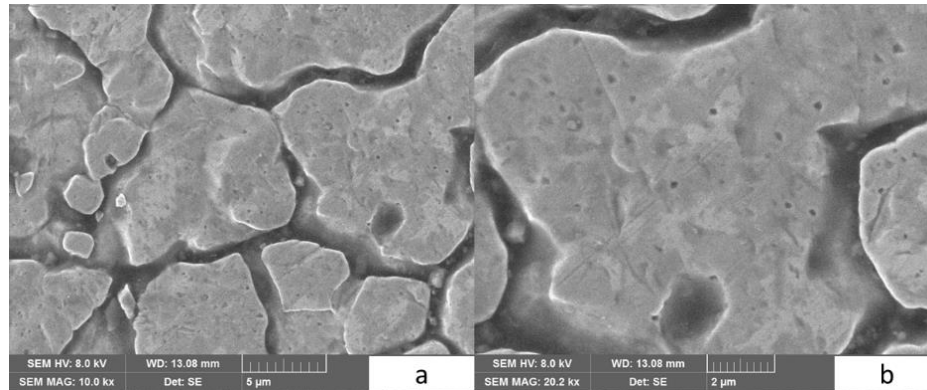


Figura 2-3. Microscopia electrónica de Barrido (SEM) del acero AISI 304 comercial sin tratamiento superficial.

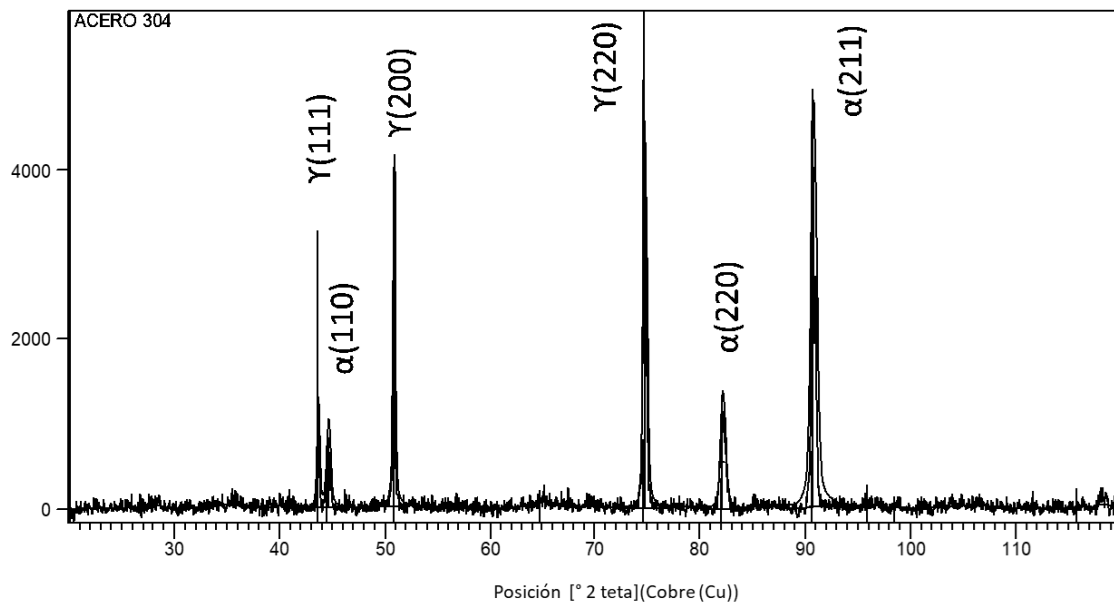


Figura 2-4. Caracterización estructural acero AISI 304.

2.3.2 Caracterización electroquímica

a) Potencial de circuito abierto

El potencial de circuito abierto corresponde al voltaje de la celda electroquímica sin que exista paso de corriente, es decir, se trata del potencial al que ocurre la corrosión de forma natural. Se puede utilizar como indicativo de qué tan fácilmente se oxida o reduce una celda electroquímica.

En la Figura 2-5 se presenta el potencial de circuito abierto. En el caso del acero inoxidable su valor es de alrededor $-0,045$ V vs Ag/AgCl 3M. Su valor no cambia significativamente a altas concentraciones de cloruro hay una mayor movilidad de los iones y por lo tanto no hay una variación importante en el sobrepotencial al cual se genera la corrosión localizada.

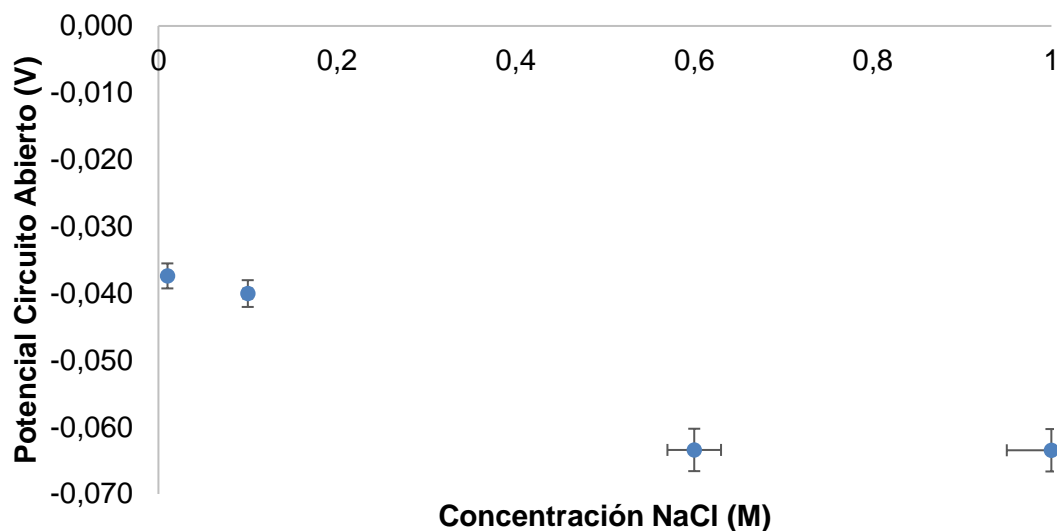


Figura 2-5. Potencial de circuito abierto (OCP) acero AISI 304 en función de la concentración molar de NaCl.

b) Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización fue determinada a partir de polarizaciones cercanas al punto de corrosión obteniendo la pendiente de la gráfica E vs. i.

Como se observa en la Figura 2-6 la resistencia a la polarización es más alta a bajas concentraciones de NaCl; a partir de 0,1 M, el valor de la resistencia a la polarización no cambia sensiblemente.

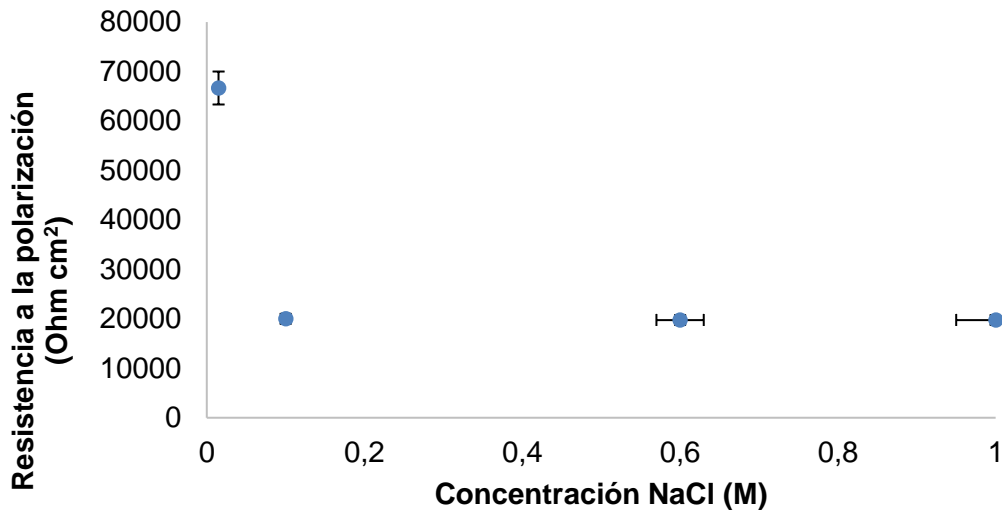


Figura 2-6. Variación de la resistencia a la polarización con la concentración de NaCl (M).

c) Potencial de Corrosión

Como se menciona en el procedimiento experimental el diseño de experimentos para el estudio de estas propiedades se basa en un sistema factorial de 3*4 con 3 repeticiones por cada ensayo. En la Tabla 2-6 se presentan los valores medios del potencial de corrosión para el acero AISI 304 en función de la velocidad de barrido y la concentración de la solución.

Para el potencial de corrosión se observa en la Figura 2.7 que después de una determinada concentración (0,1 M) no hay un cambio significativo en el valor del potencial, pero sí cambia sensiblemente en función de la velocidad de barrido. Lo anterior se debe a que altas velocidades de barrido ejercen un elevado estrés sobre la muestra debido a la rápida polarización efectuada, efecto que no se observa en los procesos de equilibrio estacionario (en ausencia de estímulos de potencial). Esto lleva a que, de forma preferencial, los estudios deben ser realizados a bajas velocidades de barrido. Así mismo, se observa que existe una importante diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial de circuito

abierto, esto se debe principalmente a la polarización y la velocidad de barrido. A medida que se incrementa la polarización, es decir, que el electrodo es llevado a potenciales diferentes al potencial de equilibrio se generan diferentes reacciones al tratarse de una aleación que, como se enfatizó depende de la velocidad a la cual se lleva cabo este cambio. Es así como a bajas velocidades se obtienen valores cercanos a los del OCP ya que, el electrodo se acerca al estado de equilibrio, altas velocidades de barrido por su parte, conllevan a reacciones alternas modificando la condición de equilibrio.

Tabla 2-6. Potencial de Corrosión (V) de acero AISI 304 en función de la concentración de NaCl (M) y la velocidad de barrido (mV/s).

Concentración NaCl (M)	Velocidad de Barrido (mV/s)		
	20	2	0,167
0,015	-0,3705	-0,2589	-0,1705
0,1	-0,3582	-0,2510	-0,1152
0,6	-0,3737	-0,2477	-0,1240
1	-0,3529	-0,2297	-0,1702

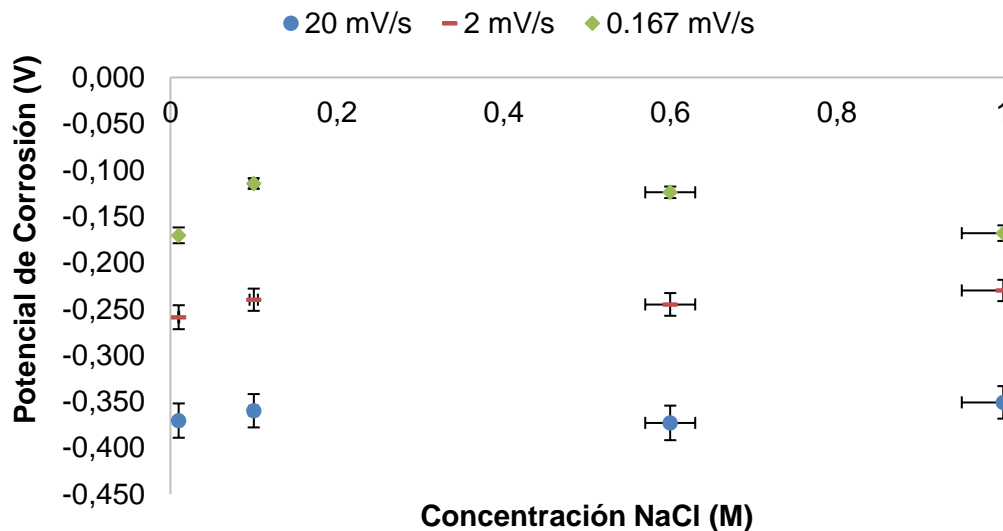


Figura 2-7. Potencial de corrosión E_{corr} (V) en función de la concentración de NaCl (M) de la solución, para diferentes velocidades de barrido (mV/s).

Lo descrito anteriormente se observa en la Figura 2-8, en la que se evidencia que en cada concentración la velocidad de lectura más baja, cambia de forma considerable el potencial de corrosión de la aleación de modo que, el valor tiende hacia el extremo positivo del potencial.

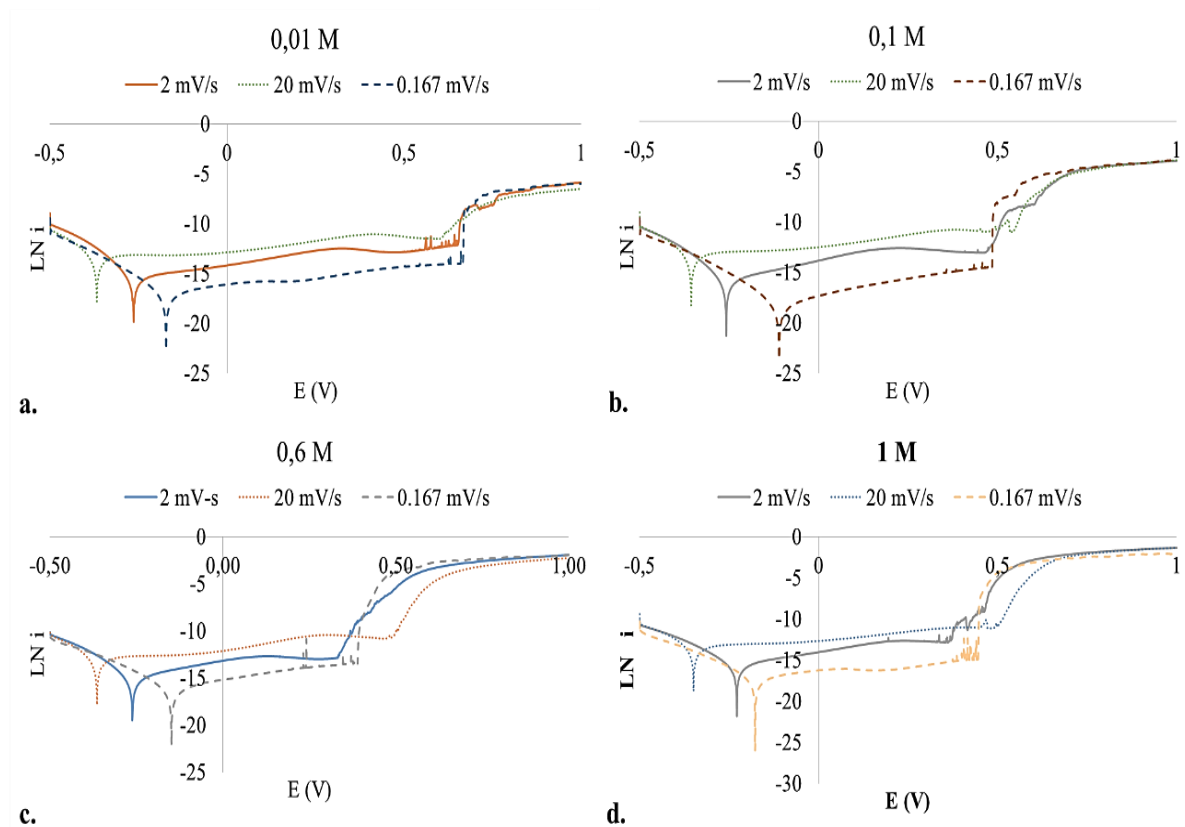


Figura 2-8. Voltamperometrías cíclicas de acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl a. 0,01 M, b. 0,1 M, c. 0,6 M y d. 1 M y diferentes velocidades de lectura (mV/s).

Es claro también, que la relación entre el potencial y la velocidad de barrido no es lineal, pero sí lo es a una misma velocidad de lectura y diferentes concentraciones. El resultado de graficar la Tabla 2-6, es la superficie de respuesta representada por la Figura 2-9 en la cual se observa claramente la dependencia del potencial en función del cambio de la velocidad de barrido.

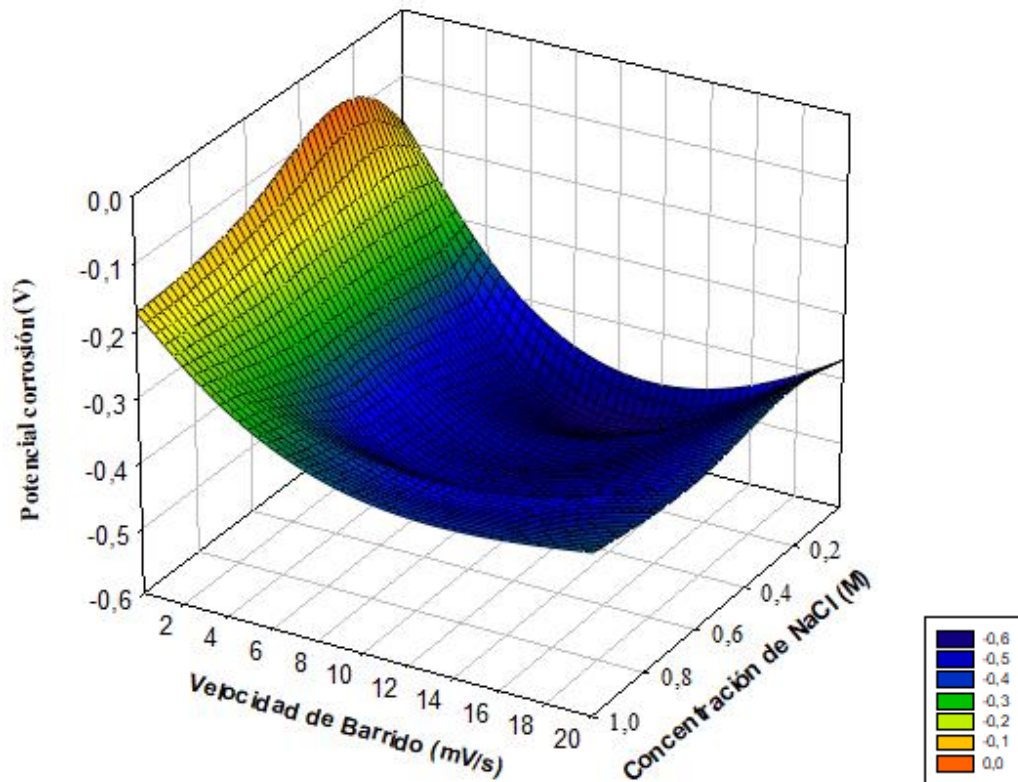


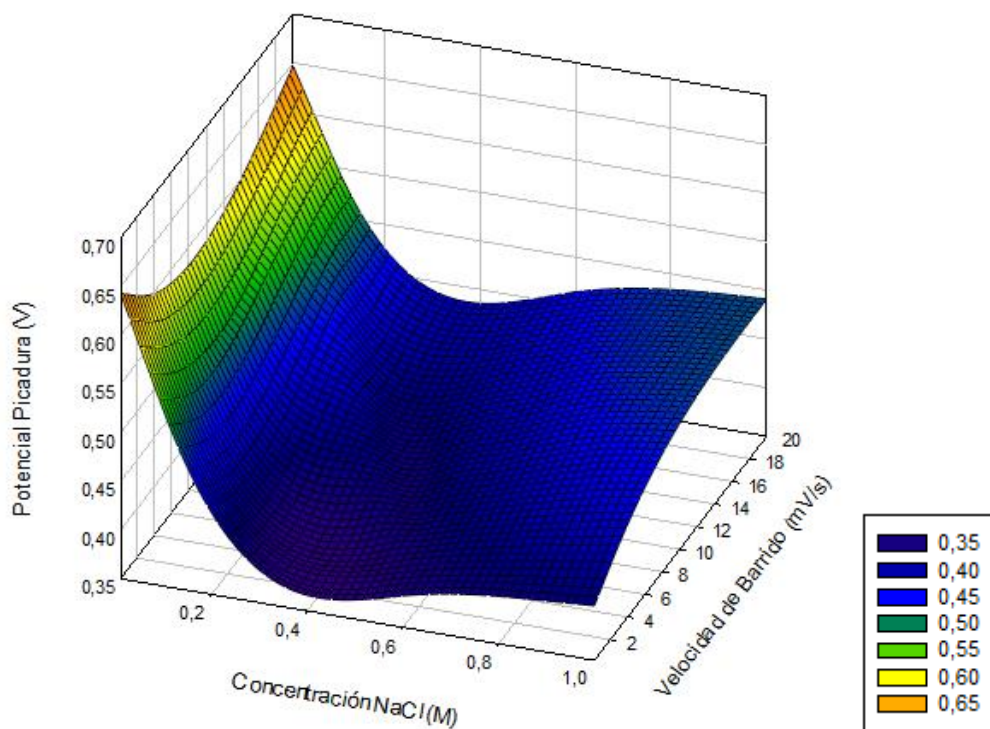
Figura 2-9. Superficie de respuesta potencial de corrosión acero AISI 304.

d) Potencial de Picadura y de repasivación

En la Tabla 2-7 se observan los potenciales de corrosión por picadura para las muestras de acero en función de la concentración de la solución y de la velocidad de barrido. En esta tabla se puede observar que, a bajas concentraciones el potencial de picadura presenta valores positivos altos; como se espera, a baja concentración el ataque con cloruro es bajo. Así mismo, se observa que para concentraciones superiores a 0,1 M de cloruro el potencial de picadura no varía sensiblemente con la concentración o la velocidad de barrido. De acuerdo a lo descrito en el capítulo 1, el potencial crítico necesario para el desarrollo de poros disminuye dependiendo de la facilidad con la que se sature la solución alrededor del sitio activo; en este caso para soluciones concentradas el potencial no varía sensiblemente, debido a la alta concentración de iones en toda la solución (Figura 2-10).

Tabla 2-7. Potencial de picadura (V) en función de la concentración molar de NaCl (M) y la velocidad de barrido (mV/s)

Concentración NaCl (M)	Velocidad de Barrido (mV/s)		
	20	2	0,167
0,015	0,6469	0,6196	0,6436
0,1	0,5526	0,4284	0,4942
0,6	0,4643	0,3543	0,3823
1	0,4909	0,4260	0,4060

**Figura 2-10.** Potencial de picadura (V) en función de la concentración molar de NaCl (M) y la velocidad de barrido (mV/s).

La Tabla 2-8 presenta los datos para los potenciales de repasivación representativos en cada ensayo. Los datos presentados para el potencial de repasivación muestran una alta variación (ver Anexo D). Esto se debe principalmente al tipo de proceso, se debe recordar que el proceso de picadura es un proceso estocástico, lo que implica que la picadura es un proceso aleatorio y depende tanto del tiempo como de la concentración,

así mismo, varía la forma en la que la capa de pasivación se re-integra a la superficie del metal. Por lo general las curvas de potencial dinámico se deben modificar para poder determinar los valores de repasivación, es decir, el procedimiento debe contar con etapas de estabilización en cada caso para permitir la formación de la película protectora. Es claro que, tanto el proceso de corrosión como el de repasivación dependen de los tiempos de exposición del material al anión agresivo, en este caso el anión cloruro.

Tabla 2-8. Potenciales de repasivación (V) del acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl y velocidades de barrido (mV/s).

Concentración NaCl (M)	Velocidad de barrido (mV/s)		
	20	2	0,167
0,015	0,2602	0,1072	-0,0645
0,1	0,1025	-0,1820	-0,3372
0,6	-0,0793	-0,3853	-0,3765
1	0,0086	-0,4420	-0,3720

Se observa que, de forma similar al potencial de corrosión el potencial de repasivación es dependiente del estrés inducido en el material, de modo tal, que altas velocidades de barrido llevan a potenciales de repasivación superiores. Esto implica que, la corrosión llevada a cabo en estos experimentos no es significativa ya que no se perturba demasiado la capa pasivante. Por su parte, bajas velocidades de barrido llevan a la formación un número mayor de poros en el tiempo, lo que implica una corrosión más importante en el material.

En la Figura 2-11 se observa la superficie de respuesta obtenida al graficar los datos de la Tabla 2-8. En ella se evidencia que a bajas concentraciones y elevadas velocidades de barrido se obtienen valores positivos del potencial de repasivación. Esto se debe principalmente al hecho que a altas velocidades de transferencia de carga no se obtienen las condiciones para la formación de picadura activa, es decir, que el factor x_i no alcanza un valor crítico (no se alcanzan las condiciones de acidez necesarias) y se lleva a cabo, por tanto, la formación de poros meta-estables que se pasivan al hacer el

retroceso del potencial. Como consecuencia de lo anterior, muy bajas velocidades de barrido y altas concentraciones conllevan a que el potencial al cual se produce la formación de poros estables sea menor (al alcanzar con mayor facilidad una carencia catiónica) y por lo tanto el potencial al cual se detiene el progreso del poro es cada vez más negativo (tiende a valores más activos).

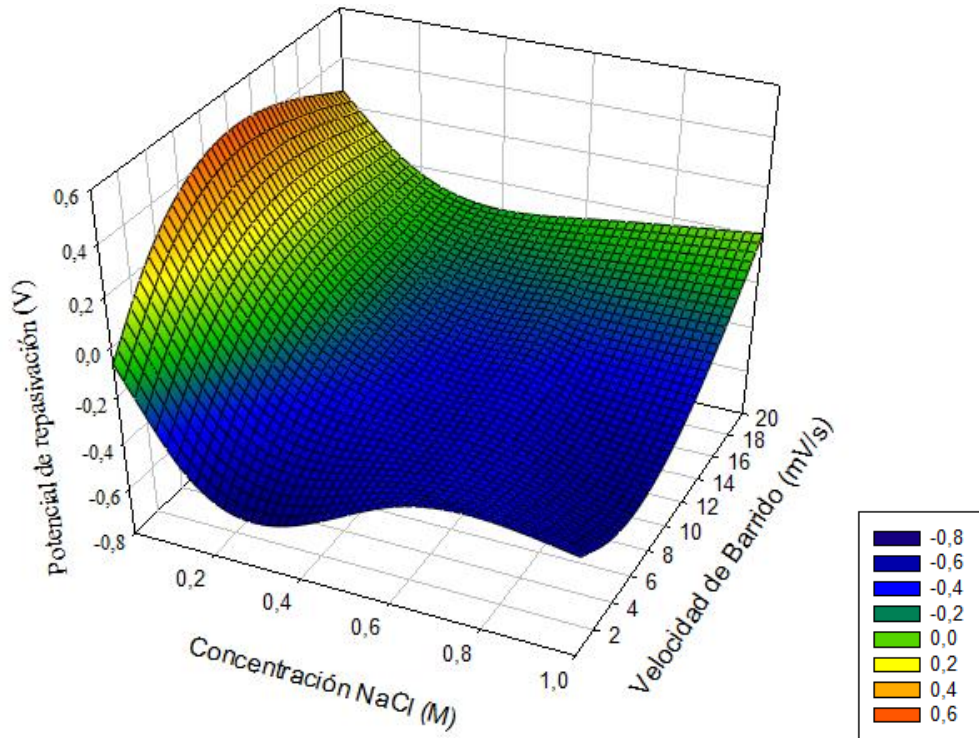


Figura 2-11. Potenciales de repasivación (V) del acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl y velocidades de barrido (mV/s).

e) Corriente de Corrosión y velocidad de corrosión

Aplicando la aproximación de Tafel para cada uno de los experimentos es posible determinar el valor de las constantes y una densidad de corriente de corrosión asociada. Esta densidad es un indicativo de qué tan severo fue el proceso de corrosión sobre el material. De este modo, al observar los valores consignados en la Tabla 2-9, el valor de la corriente de corrosión disminuye conforme disminuye la velocidad de barrido; esto se debe principalmente a que las corrientes capacitivas tienen menor influencia y el transporte de materia es menos efectivo cuando se trabaja a bajas velocidades de barrido. Se debe tener en cuenta que en procesos naturales la

corrosión se origina en tiempos de contactos prolongados. Si bien a altas velocidades la variación no es importante, en el caso de la velocidad de cambio de 0,167 mV/s, la corriente se incrementa conforme aumenta el valor de la concentración de iones cloruro que es la tendencia esperada si se observa la relación entre el potencial, la corriente y el voltaje presentado en el capítulo 1.

Tabla 2-9. Corrientes de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de acero AISI 304 en NaCl (M) a diferentes concentraciones y velocidades de barrido (mV/s)

Concentración NaCl (M)	Velocidad de barrido (mV/s)		
	20	2	0,167
0,015	0,446	0,039	0,003
0,1	0,418	0,035	0,005
0,6	0,534	0,054	0,013
1	0,556	0,050	0,017

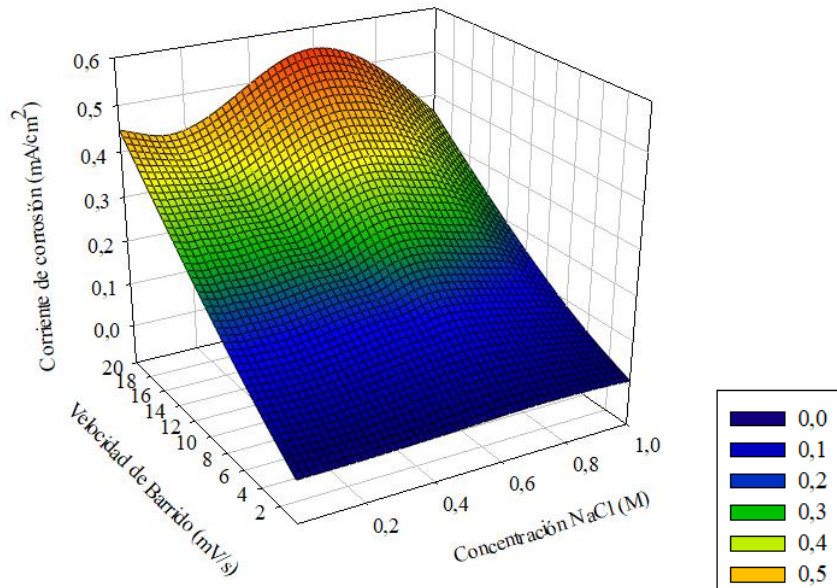


Figura 2-12. Corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de acero AISI 304 en NaCl (M) a diferentes concentraciones y velocidades de barrido (mV/s)

A partir de los valores de corriente de corrosión, es posible obtener un estimado de la velocidad de corrosión que, como se mencionó en el procedimiento experimental del presente capítulo se determina a partir de los especificado por la norma ASTM G102.

Los valores obtenidos para dicho parámetro se presentan en la Tabla 2-10. Se observa que la relación entre la corriente de corrosión y el espesor de material perdido al año, es proporcional a la densidad de corriente. Se concluye también que, de acuerdo a los efectos discutidos para altas velocidades de lectura los datos obtenidos no son representativos de sistemas reales.

Tabla 2-10. Velocidad de corrosión (mm/año) acero AISI 304 a diferentes velocidades de barrido (mV/s) y concentraciones de NaCl (M).

Concentración NaCl (M)	Velocidad de Barrido (mV/s)		
	20	2	0,167
0,01	0,2952	0,0259	0,0031
0,1	0,2797	0,0237	0,0034
0,6	0,3649	0,0359	0,0096
1	0,2378	0,0207	0,0068

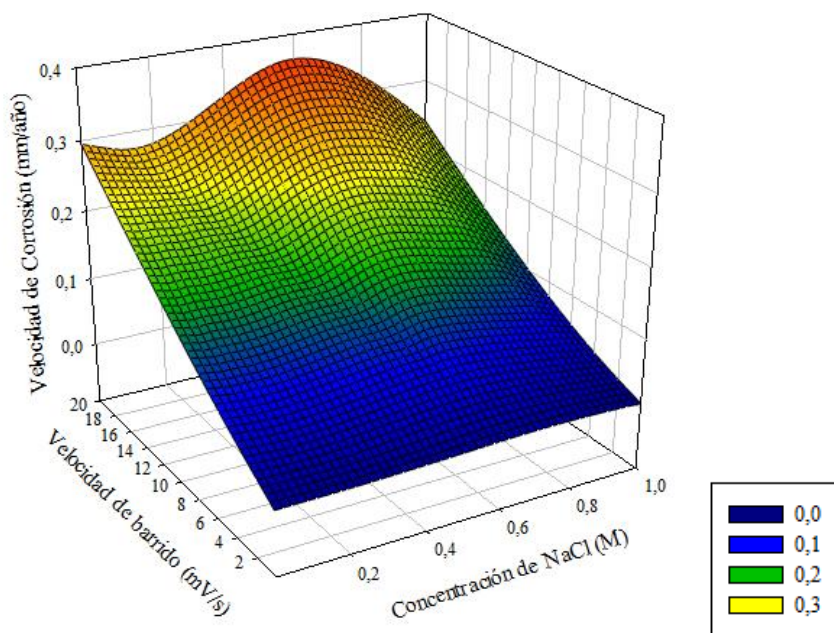


Figura 2-13. Velocidad de corrosión (mm/año) acero AISI 304 a diferentes velocidades de barrido (mV/s) y concentraciones de NaCl (M).

f) Impedancia

Como se indicó en la caracterización estructural, el electrodo de acero AISI 304 presenta una estructura irregular. De forma adicional, al ser una aleación, presenta diferentes desviaciones en su comportamiento por la interacción por la presencia de las fases en su estructura. Este sistema será tratado como un electrodo poroso, es decir, como un sistema en el cual existe una ruptura de la capa de pasivación, la cual presenta por tanto, una resistencia de poro y una capacitancia [62]. Para electrodos porosos el comportamiento de la impedancia no sigue un comportamiento de semicircunferencia descrito por el diagrama de Nyquist, sino que presenta desviaciones. De acuerdo con lo presentado en el capítulo 1, las curvas de impedancia cambian de acuerdo al tipo de poro y presentan una serie de aproximaciones para estimar la resistencia del mismo (Ver Figura 2-14). Por lo anterior, el sistema se trata de forma lineal en el que la impedancia total, se encuentra conformada por una impedancia específica del poro y la resistencia de la solución, para poros cilíndricos sin reacción química y sin conductividad de las paredes del poro.

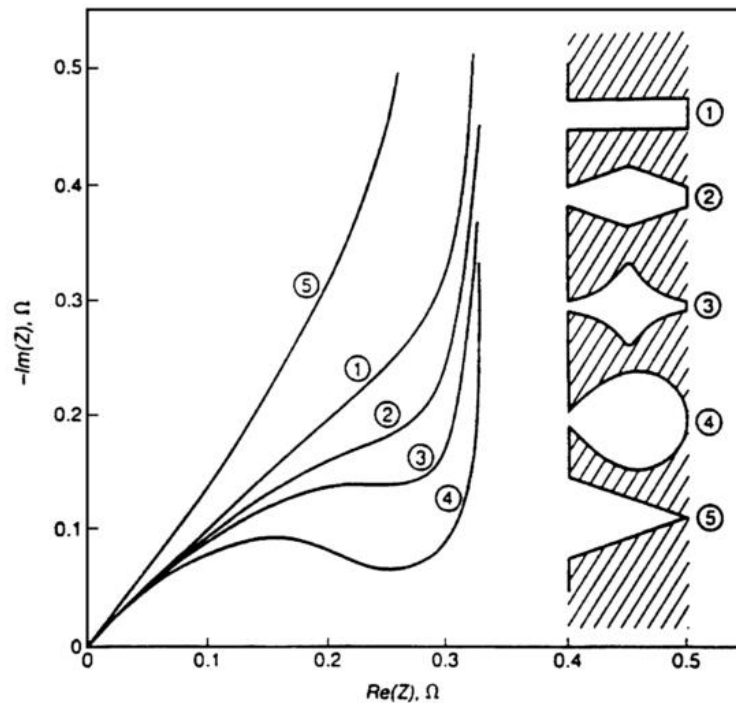


Figura 2-14. Apariencia gráfica de impedancia de acuerdo con el tipo de poro [63].

En la Figura 2-15 se observan los diagramas de Nyquist para el acero 304 en diferentes concentraciones de cloruro. Como se puede observar, su perfil varía de forma tal que no se comporta como un capacitor perfecto, por lo que puede ser interpretado como un elemento de fase constante, CPE. El circuito que describe este sistema, está compuesto por la resistencia de la solución (R_u), la capacitancia correspondiente a la doble capa, la resistencia de la transferencia de carga, la capacitancia de los poros y la resistencia aportada por los poros del material. A partir de este circuito se realiza el ajuste de los datos y la obtención de cada uno de los parámetros del sistema.

Debido a lo anterior y a la morfología presentada por el material, el sistema se trabaja a través del circuito descrito por Brug (Figura 2-16) para electrodos porosos; donde R_s corresponde a la resistencia de la solución, Q_c y R_{po} , a la capacitancia de la película y la resistencia aportada por la capa de pasivación porosa; Q_{dl} es la capacitancia de la doble capa y R_{ct} a resistencia a la transferencia de carga [64][65]. La asociación se realiza de acuerdo a la celda descrita en la Figura 2-17.

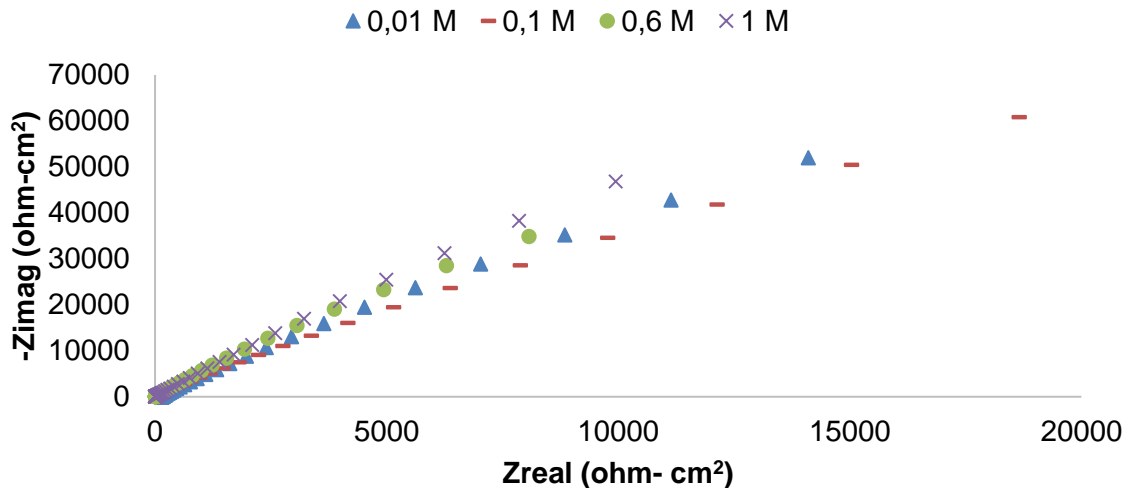


Figura 2-15. Impedancias acero AISI 304 a diferentes concentraciones de NaCl

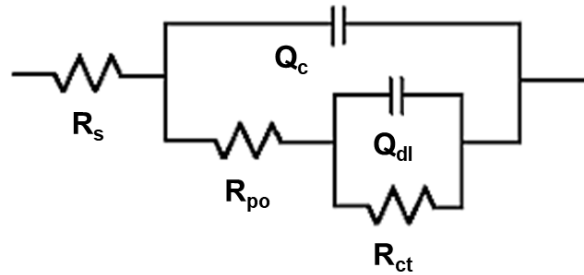


Figura 2-16. Circuito equivalente de Brug.

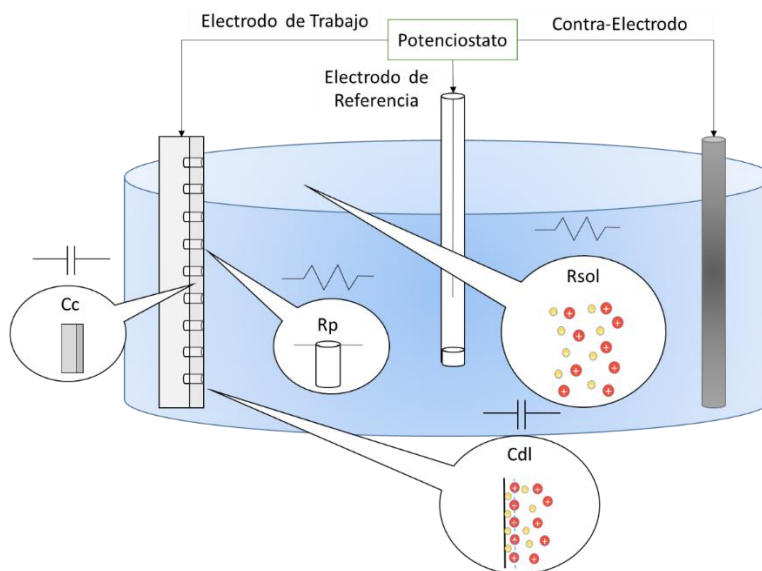


Figura 2-17. Representación esquemática elementos constitutivos celda electroquímica
 acero AISI 304.

En la Figura 2-18 se muestra el detalle a bajas frecuencias de las impedancias obtenidas para acero inoxidable. En ella se observa que el comportamiento se aproxima al comportamiento descrito para poros cilíndricos (ver Figura 2-14).

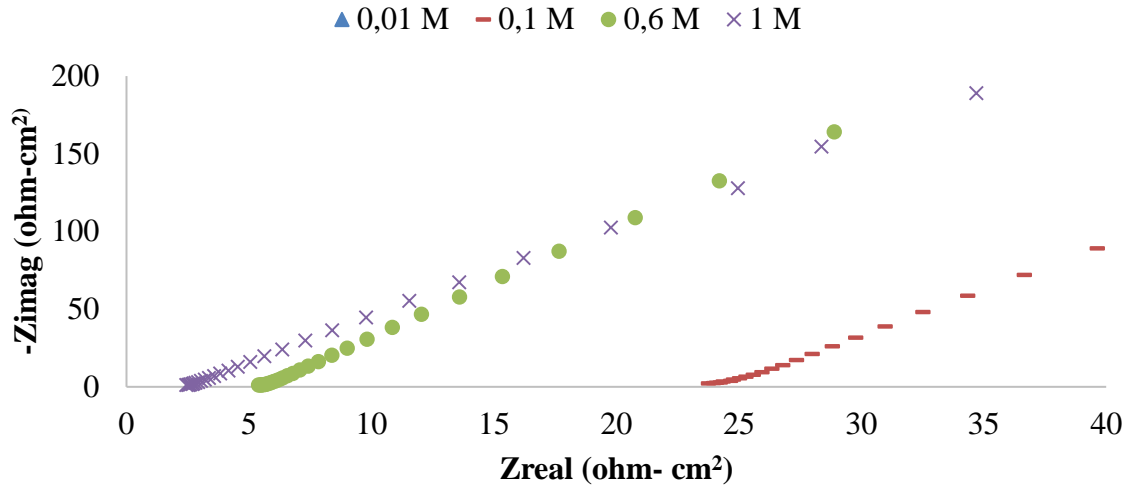


Figura 2-18. Detalle Impedancias acero AISI 304 a bajas frecuencias.

Los valores obtenidos luego del ajuste de las impedancias al modelo de Brug se muestran en la Tabla 2-11. Allí se observa que los valores de R_u disminuyen conforme se aumenta la concentración del electrolito, los demás parámetros del sistema no presentan variación significativa entre grupos. Así mismo, se observa el incremento en el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) conforme se disminuye el valor de la concentración de cloruro de sodio en solución, lo cual indica que a bajas concentraciones del anión el acero presenta una mayor resistencia a la corrosión, los valores de n y m , corresponden a los exponentes para los elementos de fase constante que representan la capacitancia de la película y de doble capa.

Tabla 2-11. Resumen resultados ajuste resultados de impedancia.

Concentración Solución (M)	R_u (Ohm cm^2)	R_{po} (Ohm cm^2)	R_{tc} (Ohm cm^2)	$C_c(S*s^n)$	n	$C_{dl}(S*s^m)$	m
0,01	158,2	65	3,3,E+06	4,E-06	0,605	2,E-05	0,907
0,1	22,5	18	1,9,E+06	3,E-05	0,888	5,E-06	0,923
0,6	4,0	3	7,9,E+05	2,E-05	0,832	3,E-05	0,939
1	1,1	3	5,7,E+05	7,E-06	0,776	3,E-05	0,922

g) Cronoamperometría

En la Figura 2-19 se presentan las curvas obtenidas para las cronoamperometrías sobre acero inoxidable a voltajes cercanos al potencial de picadura determinados a partir de voltamperometría cíclica para NaCl (0,3823 V). Se observa que a potenciales cercanos al punto de picadura (0,40 V), determinado por técnica potenciodinámica, el incremento de la densidad de corriente se da después de 1200 segundos, es decir, que a este potencial no se presenta propagación de la picadura de forma inmediata. Voltajes superiores (0,450 V) producen picadura al momento en el que se aplica la diferencia de potencial, indicando que estos potenciales están por encima del potencial de picadura y que los procesos descritos conllevan a picadura activa con breves períodos de pasivación, que se destacan como disminuciones en el valor de la corriente de respuesta.

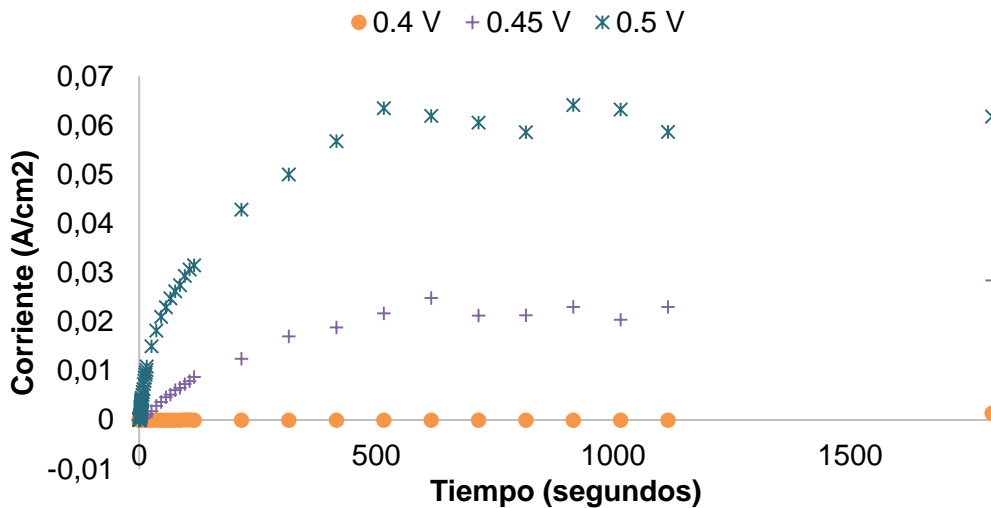


Figura 2-19. Cronoamperometría acero AISI 304 a diferentes potenciales en NaCl 0,6 M.

h) Determinación de la temperatura de picadura

La temperatura crítica de picadura se desarrolló de acuerdo a la norma ASTM G150 cuyo detalle se encuentra descrito en el Anexo B; realizando la calibración entre la temperatura de la muestra y la temperatura del espécimen (Anexo C). Sin embargo, los ensayos iniciales realizados a un potencial de 700 mV vs SCE indican una

temperatura inferior a 0°C, razón por la cual se modifican la concentración y el potencial con el fin de obtener un valor cuantificable. Se selecciona la concentración de 0,6 M (3,5 % NaCl) y un potencial de 0,450 V vs Ag/AgCl 3 M. Este potencial se determina a partir de los valores obtenidos para esa concentración a diferentes velocidades de barrido y las medidas de cronoamperometría. La gráfica resultante se muestra en la Figura 2-20. A partir de la definición de CPT la cual corresponde a la temperatura a la cual se da un incremento de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por un tiempo superior a 60 segundos se calcula a partir de los datos una temperatura crítica de picadura de $6,4 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,6$.

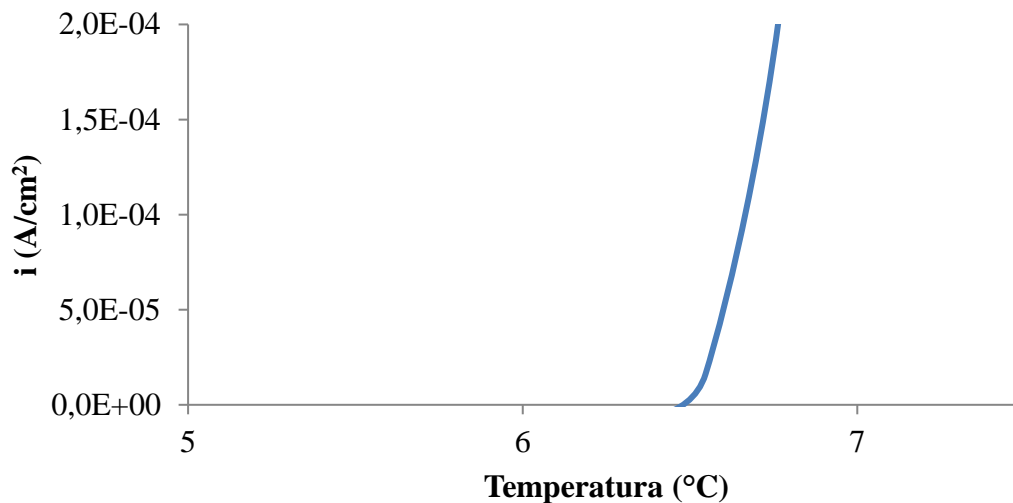


Figura 2-20. Gráfica de temperatura crítica de Picadura en NaCl 0,6 M y 0,450 V.

2.4 Conclusiones

A partir del estudio de la resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl a diferentes concentraciones se determinó que, si bien existe variación del potencial de corrosión en función de la concentración, la principal variable a tratar es la velocidad de lectura a la cual se realiza el análisis, en el caso curvas de polarización. Se concluye entonces, que se deben hacer las lecturas por debajo de velocidades de cambio inferiores a los 2 mV/s para establecer velocidades de corrosión cercanas a las presentadas en procesos de transferencia natural.

Se comprueba la variación del potencial de picadura sí varía en función de la concentración de la solución, siendo esta una relación inversamente proporcional. Si bien no hay una

influencia de la velocidad de lectura, es necesario realizar estas medidas sin una polarización previa de la muestra, ya que al comparar los datos obtenidos por las curvas de polarización frente a los datos proporcionados por la técnica cronoamperométrica en soluciones a la misma concentración, el potencial de picadura varía alrededor de 50 mV sobre el valor reportado para medidas de polarización (350 mV).

3. Estudio electroquímico de recubrimientos de níquel-fósforo obtenidos por vía electrolítica

Una vez establecido el comportamiento frente a la corrosión de acero inoxidable AISI 304, caracterizando la influencia de la concentración y de parámetros tales como la velocidad de barrido en los parámetros de corrosión; se realiza el estudio de las variables del proceso de recubrimiento electroquímico sobre acero AISI 304 con aleaciones de níquel fósforo, identificando así la influencia de la concentración, densidad de corriente y temperatura de horneado sobre los procesos de corrosión en estas aleaciones.

3.1 Recubrimientos con metales

3.1.1 Definición

Un recubrimiento es la adhesión de una capa homogénea de un metal u otro material sobre una superficie sobre la cual se quiere brindar una característica particular. Los recubrimientos metálicos se usan para la protección contra la corrosión, acabados decorativos (recubrimientos de oro, plata, cobre, entre otros.) y la fabricación de circuitos electrónicos [66]. Los recubrimientos para protección de superficies pueden ser tanto de un solo metal como de una aleación (ej. bronce) compuesto por dos o más metales, metaloides, o compuestos de origen orgánico.

Los recubrimientos con aleaciones han sido ampliamente trabajados debido a que presentan características que no son alcanzables con los metales base. Algunas de estas aleaciones, pueden ser fácilmente obtenidas por procesos electroquímicos y no por

procesos metalúrgicos, en los casos en los que los metales no pueden ser mezclados en estado líquido. Ejemplo de este tipo de películas es la compuesta de Ni-MoO₂, usada como catalizador en la reacción de producción de oxígeno (HER) [62][67].

Los metales inmersos en las soluciones de sus sales establecen potenciales reversibles. De modo tal que, el recubrimiento electroquímico de metales sólo puede ocurrir a potenciales más negativos que los potenciales reversibles. De acuerdo a esto, en la solución de iones de dos o más metales, con uno de ellos estando en el lado positivo con referencia al electrodo de hidrógeno y uno en el extremo negativo, se presentará la reducción intensiva sobre el metal positivo antes que la del otro metal originando un recubrimiento heterogéneo. Con el fin de evitar el problema anterior, se buscan electrolitos compuestos por complejos o sales de los metales de interés de tal modo que, el metal sea fácilmente reducible a partir de la solución y que se mejoren las propiedades finales de la película a través de la modificación de parámetros de operación tales como concentración, temperatura, pH, agitación, entre otros.

3.1.2 Tipos de recubrimientos

De acuerdo al tipo de película es posible establecer una clasificación basada en la relación entre la composición de la aleación usada y la relación del metal; este último término representa los porcentajes correspondientes a los iones metálicos en la solución, independientemente de su forma iónica [66].

a) En equilibrio

En este tipo de recubrimiento, se establece un potencial común para los dos elementos constituyentes de la solución. Para conseguir este efecto, como se menciona anteriormente, se recurre al uso de complejos; su estudio permite la reducción de los dos metales a diferentes velocidades en un mismo rango de voltaje permitiendo de tal modo que, la concentración de iones metálicos en la solución de cada especie permanezca lo suficientemente alta durante el proceso de recubrimiento.

b) Irregular

En algunos casos, la reducción se encuentra controlada tanto por el potencial catódico como por el fenómeno de difusión.

c) Codeposición Regular

El fenómeno de transporte que controla el recubrimiento es la difusión de los iones metálicos presentes en el electrolito. La ley que describe este tipo de recubrimiento es la primera ley de Fick.

d) Anómala

Es caracterizada por el hecho que el metal menos noble se reduce antes que el más noble si el potencial se mantiene catódico (es decir en las reacciones de reducción). Como consecuencia, el contenido del metal menos noble en la solución es más alto.

e) Inducida

Se crea para aquellos metales que no pueden ser reducidos en soluciones de sus sales por sí mismos; se introduce entonces un segundo agente que facilita la formación de película del metal a través del uso de agentes formadores de complejos.

La selección de la aleación depende de las características que se quieran brindar al material de base. De este modo, como se presenta en la Tabla 3-1, existen aleaciones que brindan propiedades magnéticas, acabado, resistencia a la corrosión y resistencia térmica. Como en el presente trabajo lo que se busca es el estudio electroquímico de las aleaciones sobre la corrosión generalizada y corrosión por picadura sobre aleaciones metálicas, se realizarán recubrimientos metálicos resistentes a la corrosión, dentro de este grupo se encuentran las aleaciones Zn-Sn y Ni-Cu [68][69] , esta última pese a no encontrarse discriminada en la tabla anterior, es una aleación que se ha encontrado más resistente que las aleaciones de Monel 400 usualmente utilizadas en la fabricación de equipos de equipos de reacción [70].

Las aleaciones de Cromo presentan resistencia a la corrosión, razón por la cual han sido tradicionalmente usadas para la protección de diversos sustratos. Sin embargo, debido a su elevado grado de toxicidad y difícil disposición se estudia la sustitución de este tipo de películas a través de recubrimientos electroquímicos de aleaciones de metales/metaloides y metales/óxidos metálicos. Para el primer caso aleaciones metales/metaloides se ha encontrado que las aleaciones basadas en metales como el Níquel, que en combinación con elementos como el Manganeso [71] o el fósforo [72], brindan una elevada resistencia a la corrosión, o como es el caso particular de la aleación Ni-B que, además, proporciona una elevada dureza al acabado final [73].

Tabla 3-1. Tipos de aleaciones. [74]

Tipo Aleación	Ejemplos
Protectoras-decorativas	Ni-Zn, Ni-Au, Ni-Cd, Ni-Sn, Au-Cu, Au-Ag, Cu-Sn.
Resistente a la corrosión	Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, Cr-Re.
Recubrimientos soldados	Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Sb, Sn-Ni, In y aleaciones basadas en Bi.
Aleaciones Magnéticas	Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt.
Aleaciones resistentes al calor	Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe.
Sustitutos en electrónica y Joyería	Pd-Ni, Au-Ni, Au-Co.
Cubiertas Antifricción	Pb-Ag, In-Pb, Pb-Cu, Ag-Sn.
Cubiertas de adhesión	Cu-Zn.
Cubiertas para contacto eléctrico	Ag-Sb, Ag-Pd, Au-Pd, Pd-Ni, Au-Ni, Au-Sb, Pd-In, Rh-In.

En el caso de películas de óxidos metálicos cabe destacar la formación de Al_2O_3 que protege al aluminio del ataque por corrosión después de un ataque inicial en el cual se da lugar a la formación del óxido, de forma reciente se ha destacado la investigación en las cubiertas formadas por óxido de manganeso, esto no se debe particularmente a sus resistencia a la corrosión, sino a su creciente interés en el campo del almacenamiento de la energía, por tanto, se han probado recubrimientos basados en el dióxido de manganeso para la protección de aluminio [75] o la combinación de este con otras partículas

protectoras o conductoras, ya que al estar en estado oxidado presenta una muy baja conductividad pero elevada capacitancia. Esta última propiedad es la que le da su importancia como elemento usado en la fabricación de supercapacitores, esto puede ser posible a su vez con el recubrimiento de estructuras tridimensionales que incluyen otros compuestos, brindando conductividad, resistencia y capacitancia [76][77][78].

3.1.3 Recubrimientos níquel-fósforo

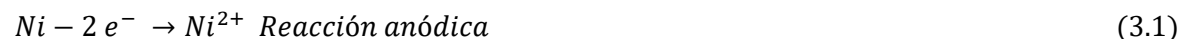
El níquel es un elemento ampliamente usado en la obtención de materiales de ingeniería, posee una muy buena resistencia a la corrosión en numerosos ácidos y álcalis, además de una dureza y acabados cercanos a los obtenidos usando cromo en películas producidas por técnica electroquímica [79]. Es por lo anterior, que desde hace más de 5 décadas se han estudiado las aleaciones de níquel con otros metales, metaloides y polímeros; se ha descubierto que las aleaciones con cobre [80] y otros elementos como fósforo pueden mejorar el efecto de protección a la corrosión, brindar mayor resistencia al desgaste y a la fricción, así como, proporcionar propiedades hidrofóbicas [81]. Del trabajo con níquel se conocen de manera comercial diferentes aleaciones; entre ellas Monel 400 (70 Ni-30 Cu), ampliamente usada para el servicio en agua salada; debido a que la combinación de níquel y cobre mejora la resistencia a la corrosión frente al ión cloruro. Se han obtenido también otro tipo de aleaciones con metaloides o no metales (Ni- P, Ni-W, Ni-B, Ni-Zn), las cuales mejoran la dureza y resistencia a la corrosión; una de las aleaciones más extendida a nivel comercial es la aleación de níquel-fósforo, ésta puede ser obtenida a través de procesos catalíticos o electroquímicos a través de la acción de diferentes agentes reductores como el hipofosfito de sodio o el ácido fosforoso, respectivamente [82].

Las aleaciones de Ni- P tienen la propiedad de mejorar la dureza de la película de forma considerable con bajos contenidos fósforo (4-7% p/p); por lo que son estudiadas para el reemplazo de las películas hexavalentes y trivalentes de cromo, que, como se mencionó anteriormente tienen un elevado impacto ambiental. La obtención de estas aleaciones se realiza de forma comercial a través de ruta autocatalítica debido al gran poder de cubrimiento. Sin embargo, la ruta electroquímica presenta numerosas ventajas frente a la ruta tradicional realizada a través de agentes reductores. Dentro de las ventajas se

destacan: la reducción en la temperatura de trabajo, control de los recubrimientos, alta eficiencia en el proceso y bajos costos asociados al menor uso de reactivos.

Por su parte, las propiedades de las películas obtenidas por vía no electroquímica han sido estudiadas con mayor profundidad, pero aquellas aleaciones elaboradas a través del paso de corriente aún siguen en estudio con el objetivo de mejorar los procesos de recubrimiento y discernir el origen de su resistencia a la corrosión basado en la estructura de las películas y los mecanismos de reacción. En 1963 Brenner y colaboradores [83] sugirieron el mecanismo directo de reacción para la reducción de níquel y fósforo, es decir, el fósforo es reducido directamente y se integra en la película en compañía del níquel, como se puede observar en las reacciones de los electrodos presentadas en las ecuaciones 3.3 y 3.4. Estudios posteriores revelaron la posibilidad de un segundo mecanismo de reacción denominado mecanismo indirecto, el cual involucra una reacción para la formación de un producto intermedio, en este caso fosfina PH_3 , y su posterior reacción para la obtención de fósforo elemental (ecuaciones 3.5 -3.7) [83].

Reacciones en el ánodo y cátodo:



Mecanismo directo:



Mecanismo indirecto:





El trabajo realizado por Saitou y colaboradores [84] genera soluciones analíticas a los mecanismos de reacción para esta aleación. En esta solución se encuentra que el contenido de fósforo final se ve afectado por la densidad de corriente, así, el incremento de la densidad de corriente durante el proceso de recubrimiento, reduce la cantidad de fósforo en la aleación. Finalmente, se plantea que los dos mecanismos de reacción se llevan a cabo durante el proceso, de modo que, a bajas densidades de corriente se da lugar a la formación de películas amorfas, mientras que a altas densidades de corriente se da lugar a películas cristalinas y por tanto con baja resistencia a la corrosión.

En relación al estudio de la corrosión, son pocos los trabajos que tratan de forma detallada la resistencia a la corrosión de este tipo de recubrimientos, en los trabajos realizados se han estudiado condiciones de operación y efectos sobre algunas propiedades mecánicas y su relación con el proceso de corrosivo. En la Tabla 3-2 se puede encontrar un resumen de algunos de los trabajos realizados. Brenner y Riddel, en 1946 [85] sugirieron la composición de una solución para los recubrimientos no electrolíticos de níquel a partir del uso de un agente reductor, en este caso el hipofosfito de sodio. Los autores concluyeron que bajas cantidades de hipofosfito son suficientes para producir recubrimientos con un buen acabado y establecen la importancia de aditivos tales como el cloruro de amonio y el citrato de sodio, ya que las soluciones trabajadas se encuentran en valores de pH levemente alcalinos (8-9) es necesaria la estabilización del níquel para que permanezca en solución. En este artículo se plantea que es posible la obtención de recubrimientos con inclusión de Fósforo formando fases Ni_2P y Ni_3P . Luego de este trabajo, Brenner y sus colaboradores continuaron trabajando en el desarrollo de las aleaciones de níquel-fósforo, tanto a través de vía auto-catalítica como electroquímica, es así como en 1950 [86] sugieren una solución que contiene ácido fosforoso y que puede ser manejada a pH ácido de forma estable dando lugar a acabados dúctiles y con altos contenidos de fósforo.

Posterior a los estudios de Brenner y Riddel, se profundizó en las rutas de obtención de aleaciones de níquel fósforo, así mismo se determinó que a partir de concentraciones superiores al 9% se obtiene una película con buena resistencia a la corrosión, relacionada con una estructura amorfa. Se establece que esta característica es obtenida en un intervalo de concentraciones y no en un límite determinado [87]. Así mismo, se realizan estudios de la resistencia a la corrosión de las distintas aleaciones obtenidas, llegando a la conclusión que las películas amorfas brindan una mayor protección en comparación a aquellas de estructura cristalina. Pese a no conocer exactamente el mecanismo de protección, se sigue trabajando en las modificaciones de la solución para la reducción de su impacto ambiental y el aumento de la resistencia a la corrosión [88] [89]. Otros trabajos realizados en este campo han demostrado que la variación en las condiciones de proceso, tales como agitación, temperatura, concentración de la fuente de fósforo y densidad de corriente, influyen de forma considerable la microestructura [90][91]. Así se ha demostrado en varios trabajos que a medida que se incrementa el contenido de fósforo en la película se modifica el mecanismo de crecimiento del cristal [83].

En relación a las variables de proceso se ha establecido que el incremento en la densidad de corriente produce un aumento en la velocidad de recubrimiento y una disminución en los contenidos de fósforo. Así mismo, existe un intervalo óptimo de temperaturas en las cuales se hace viable el recubrimiento (50-70°C), esto debido a que estudios han demostrado que, el aumento excesivo de temperatura afecta negativamente el proceso de recubrimiento con fósforo disminuyendo la eficiencia de la reducción, por su parte temperaturas muy bajas llevan a que la velocidad de crecimiento del recubrimiento sea muy lenta [92]. En resumen, para obtener películas con cantidades de fósforo superiores al 9% se debe trabajar con bajas densidades de corriente (1-5 A/dm²), temperaturas comprendidas en el rango mencionado y altas concentraciones de la fuente de fósforo. Se ha establecido también que un tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 200 °C y hasta los 850 °C con contenidos de fósforo inferiores al 20 % , se produce la precipitación de fases Ni₃P (ver Anexo H) que mejoran la resistencia a la corrosión del recubrimiento así como la dureza y resistencia a la abrasión [93][94]. Este incremento en las propiedades es atribuido a la presencia de diferentes fases formadas entre el níquel y el fósforo. Finalmente, se observó que dependiendo de la temperatura y tiempo de tratamiento se

obtiene una mezcla de estructuras amorfas y cristalinas. En la Tabla 3-3 se pueden observar algunos resultados de la resistencia a la corrosión reportados para película de níquel-fósforo. Se observa que las soluciones con hipofosfito presentan potenciales de corrosión más negativos (es decir, más activos y por tanto con mayor tendencia a la corrosión generalizada) comparados a los obtenidos con ácido fosforoso. Esto se debe al elevado estrés de este tipo de aleaciones ya que la reducción simultánea del fósforo y del níquel en una película da lugar a la inclusión en una estructura cristalina que se puede ver desestabilizada a altas concentraciones cambiando los mecanismos de formación estructural (nucleación) y disminuyendo a su vez los límites de grano.

Tabla 3-2. Trabajos realizados en aleaciones níquel fósforo.

Autores	Año	Estudio	Recubrimiento	Fuente de Fósforo	Concentración Fósforo en solución (M)	Sustrato	Temperatura de Trabajo (°C)	Densidad de Corriente (A/dm ²)	pH
Brenner Abner and Riddel Grace [85]	1946	Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction	No electroquímico	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	0,1	Acero	90-120	NA	8-9
Tóth- Kádár E., Bakonyi I., et al. [90]	1987	Preparation and Characterization of electrodeposited amorphous Ni-P alloys	Electroquímico	H ₃ PO ₃	0,3-0,5	Cobre	70	1-30	NE
Patrick K. Ng, Dexter D. Snyder and Joseph LaSala [95]	1988	Structure and Crystallization of Nickel-Phosphorus Alloys Prepared by High-Rate Electrodeposition	Electroquímico	H ₃ PO ₃	0,5	Cobre	75	3-20	1

Tabla 3-2. Trabajos realizados en aleaciones níquel fósforo. (Continuación)

Autores	Año	Estudio	Recubrimiento	Fuente de Fósforo	Concentración de Fósforo en solución (M)	Sustrato	Temperatura de Trabajo (°C)	Densidad de Corriente (A/dm ²)	pH
Crousier J., Hanane Z.[96]	1993	A cyclic voltammetry Study of the NiP electrodeposition Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P	Electroquímico	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	0,40	Carbón vítreo	NE	NA	3
J.N. Balaraju, T.S.N Sankara Narayanan, S.K. Seshadri [97]	2001	and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy	No electroquímico	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	0,2	Acero al carbón	88	NE	4,8-5,0
Changdong Gu, Jianshe Liana, Guangyu Li et al [88]	2005	High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel	Electroquímico	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	0,1-0,25	Acero al carbón C1008	72-95	1-2	4,95- 6,48

Tabla 3-2. Trabajos realizados en aleaciones níquel fósforo. (Continuación)

Autores	Año	Estudio	Recubrimiento	Fuente de Fósforo	Concentración de Fósforo en solución (M)	Sustrato	Temperatura de Trabajo (°C)	Densidad de Corriente (A/dm ²)	pH
T.S.N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban [87]	2006	Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance	No electroquímico	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0,2	Acero al carbón	65-90	0,2-0,96	4,5-10
H.B. Lee, D.S. Wuua, C.Y. Lee, C.S. Lin[98]	2011	Synergy between corrosion and wear of electrodeposited Ni-P coating in NaCl solution	Electroquímico	H ₃ PO ₃	0,1	Cobre	50	8	NE

Tabla 3-2. Trabajos realizados en aleaciones níquel fósforo. (Continuación)

Autores	Año	Estudio	Recubrimiento	Fuente de Fósforo	Concentración Fósforo en solución (M)	Sustrato	Temperatura de Trabajo (°C)	Densidad de Corriente (A/dm ²)	pH
Anju M. Pillai, A. Rajendra, A. K. Sharma [92]	2012	Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions Corrosion resistance of as-plated and heat-treated electroless duplex Ni-P/Ni-B-W coatings	Electroquímico	H ₃ PO ₃	0-0,2	Aluminio 6061	50-80	5-30	<1,5
Behiye Yüksel, Garip Erdogan et al. [93]	2017	Electroless duplex Ni-P/Ni-B-W coatings	No electroquímico	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	0,25	Acero al carbón C1008	88-90	NA	NE

Tabla 3-3. Potenciales de Corrosión en NaCl Aleaciones Níquel-Fósforo.

Autores	Año	Fuente de Fósforo	Potencial de Corrosión (mV)	Electrodo	Solución	Velocidad de barrido (mV/s)
H.B. Lee, D.S.						
Wuua, C.Y.	2011	H ₃ PO ₃	-360	SCE	5% NaCl	1
Lee, C.S. Lin						
A.Sosa, J.J.	2017	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	-450	SCE	0,5 M NaCl	2
Pérez [89]						
Changdong Gu, Jianshe Liana,						
Guangyu Li, Liyuan Niua, Zhonghao Jiang	2005	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	-800- (-500)	Ag/AgCl (3,5 M)	3% NaCl	5
L. Wang, Y. Tao et al. [81]	2006	H ₃ PO ₃	-300 (-180-400 °C)	SCE	10 % P/P HCl	10
Behiye Yüksel, Garip Erdogan, Fatih Erdem Bastan, Rasid Ahmed Yýldýz	2017	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	-506-(-280)	SCE	3,5 % NaCl	10

3.2 Procedimiento experimental

Los recubrimientos de níquel y níquel- fósforo se realizaron en una solución de níquel brillante tipo Watts [99] preparada a partir de aditivos comerciales cuya composición se puede observar en la Tabla 3-4. Como fuente de fósforo se utilizó una fuente disponible para la reducción en procesos electroquímicos, ácido fosforoso (H₃PO₃), cuya concentración en solución varió de 0- 40 g/L. En el proceso se modificó también el valor de la densidad de corriente y la temperatura de horneado. Con el fin de mantener constantes los parámetros de los recubrimientos las soluciones fueron analizadas y

ajustadas al valor establecido a través de los procedimientos de análisis descritos en el anexo E.

Tabla 3-4. Composición de solución de níquel.

Producto	Concentración	Origen
Ni ₂ SO ₄	300 g/L	Comercial
NiCl ₂	75 g/L	Comercial
H ₃ PO ₄	10 g/L	Sigma Aldrich
H ₃ PO ₃	0-40 g/L	Sigma Aldrich
Surfactante	15 ml/L	Comercial

En todos los experimentos se realizaron tres etapas de tratamiento superficial en las láminas de acero AISI 304; la primera de ellas, fue la limpieza de las láminas realizada con papel abrasivo de carburo de silicio 2000, seguido de una limpieza con surfactante y acetona. Posteriormente, se llevó a cabo una activación electroquímica a través del tratamiento anódico en una solución de H₂SO₄ al 15% p/p durante 60 segundos con una densidad de corriente de 2 A/dm², usando como cátodo un electrodo de grafito. Este proceso es necesario debido a la baja adherencia que se presenta entre el níquel y acero por la capa de óxido pasivante. Finalmente, para garantizar la adhesión de las muestras se realiza un recubrimiento rápido de níquel a partir de una solución tipo Wood (NiCl₂ 230 g/l y HCl 10% V/V), a una densidad de corriente de 15 A/dm² durante 2 minutos, este recubrimiento permitió la adecuada adherencia de los recubrimientos sobre el electrodo de trabajo frente a otros tratamientos. Todos los procesos de recubrimiento y limpieza electroquímica se llevaron a cabo en la fuente DC Uni-T UTP 3705S, las lecturas electroquímicas se llevaron a cabo en el potencióstato Gamry 1000T.

Los recubrimientos de níquel y níquel-fósforo se realizaron a densidades de corriente bajas, reportadas en trabajos previos [100] de 1 y 5 A/dm² y como resultado de ensayos preliminares en los que se observó que a densidades de corriente más altas (20 A/dm²) no hay una variación apreciable en el comportamiento relacionado al potencial de corrosión. Los tiempos de recubrimiento se ajustaron en función de la densidad de corriente utilizada con el fin de obtener películas cercanas a los 20 micrómetros frente a una eficiencia catódica teórica del 95%. Como se describió anteriormente la eficiencia disminuye con el

incremento en el contenido de fósforo, razón por la cual los espesores a nivel experimental varían de los esperados por los tiempos de recubrimiento a cada densidad de corriente trabajada, esta variación es determinada posteriormente a través de la determinación de espesor (Ver Anexo F). Los recubrimientos se realizaron a una temperatura de $60 \pm 2^\circ\text{C}$, un pH inferior a 1,5 y agitación magnética de 400 rpm. Finalmente, se evalúa la influencia de la temperatura, de acuerdo a lo reportado en literatura la precipitación de la fase Ni_3P y la migración del hidrógeno ocluido se da a temperaturas superiores a 450°C , razón por la cual la temperatura de horneado se establece en 500°C en atmósfera inerte de nitrógeno por un tiempo de 3 horas. El diseño experimental para la influencia de concentración y la densidad de corriente, así como la influencia de la concentración y la temperatura se analizan como diseños factoriales mixtos 4×2 . Las tablas correspondientes al diseño experimental se encuentran referenciadas en el Anexo F.

La caracterización electroquímica se dividió en el uso de tres técnicas; las medidas de voltamperometría anódica fueron desarrolladas a una velocidad de barrido de 2 mV/s a temperatura ambiente en soluciones de NaCl 3,56 % p/p aireadas de forma natural sin agitación, en una celda en una configuración de tres electrodos, usando como referencia un electrodo de Ag/AgCl 3M y como contra electrodo un electrodo de grafito. En todas las muestras se realizó una reducción de área trabajada con el fin de no superar los límites de corriente establecidos por el equipo (potenciostato Gamry 1000T). Las medidas de espectroscopia de impedancia electrónica (EIS) se desarrollaron en una celda con una configuración de tres electrodos, y la determinación de la temperatura crítica de picadura a través del método presentado en el Anexo B. Las medidas se desarrollaron al potencial de circuito abierto, con un voltaje AC de 10 rms (*root mean square voltage*) y en una solución de NaCl 3,5 % p/p. Para la evaluación de los circuitos equivalentes y parámetros del sistema se utilizó el software Echem Analyst de Gamry® y el software libre EISanalyzer.

La composición de fósforo y níquel en la película final se obtienen a través del análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) este análisis y la caracterización morfológica se llevaron a cabo en un equipo TESCAN Vega 3SB que opera con un electrodo de tungsteno a través de la detección de electrones secundarios. Por su parte el análisis estructural se llevó a cabo a través del análisis de rayos X (XRD) en un equipo

XPERT-PRO con una variación de posición de 40 a $140^\circ 2\theta$ y una radiación proveniente de un ánodo de cobre $\text{Cu K}\alpha$ a una longitud de onda de $1,54060$ (Å). Los espectros obtenidos fueron evaluados usando el software PANalytical® versión 3.0.3 para determinar las fases presentes y su ajuste con lo reportado en literatura.

3.3 Resultados y análisis de resultados

I. Efecto de la concentración

a) Potencial de circuito abierto y Potencial de corrosión

El potencial de circuito abierto como se ha mencionado a lo largo de este documento es el potencial en el cual no hay flujo de corriente a través de la celda. En la metodología descrita, se hace énfasis en el tiempo de estabilización de la muestra en el potencial de circuito abierto para que alcance un estado de equilibrio antes de realizar la medida del potencial de corrosión. Los datos obtenidos en las voltametrías cíclicas (E_{corr}) a 2 mV/s se presentan en la Tabla 3-5. Allí se evidencia que a mayor contenido de fósforo el potencial de corrosión tiende a hacerse más activo, es decir, es más propenso a la corrosión. El análisis de los datos muestra que el potencial de corrosión presenta una variación insignificante después de 20 g/L, esto difiere de lo encontrado en literatura ya que, para sistemas similares, un incremento bajo en concentración lleva directamente a un incremento significativo en el contenido de fósforo y por tanto en el potencial de corrosión.

Tabla 3-5. Resultados potenciales de corrosión para los diferentes recubrimientos níquel-fósforo.

Concentración (g/L)	Potencial Corrosión (V)
0	-0,2534
5	-0,3353
20	-0,3530
40	-0,3535

b) Contenido de fósforo en el recubrimiento

La Figura 3-1 se relaciona con el análisis a través de EDS del contenido de níquel en cada una de las muestras de acero recubiertas electroquímicamente. Los resultados obtenidos reflejan que para el sistema trabajado en este documento después de una concentración de 20 g/L el cambio en el contenido de fósforo no es significativo y no supera el 12% en peso en el recubrimiento. Estos datos coinciden con lo encontrado a través del potencial de corrosión, en el cual a estas concentraciones los cambios de potencial no son significativos. Con el fin de observar si existe una diferencia estructural frente a la variación de la concentración en el medio se realiza la caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido.

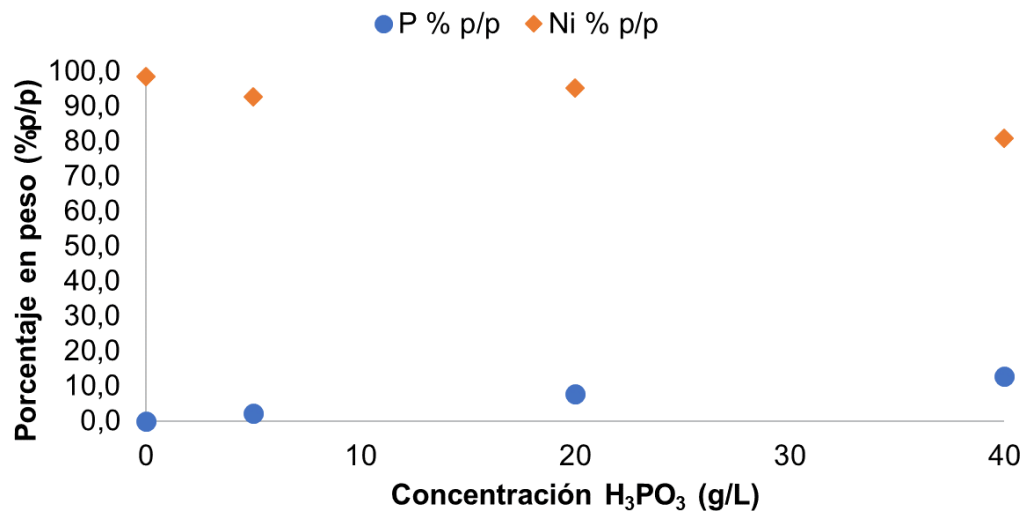


Figura 3-1. Contenido de fósforo y níquel en recubrimientos Níquel-fósforo en función de la concentración de ácido fosforoso a una densidad de corriente de 5 A/dm².

Los resultados obtenidos mediante la caracterización morfológica de la muestra coinciden con los reportados en trabajos previos, en los cuales se afirma que contenidos por debajo del 9% de fósforo dan lugar a recubrimientos cristalinos de níquel y por encima de este valor se obtienen recubrimientos amorfos. Lo anterior se puede apreciar en lo representado en la Figura 3-2 en la que para concentraciones de 0 g/L de H_3PO_3 se presenta una estructura lisa sin límites grano visibles, propia del recubrimiento, por su parte, las

concentraciones de 20 y 40 g/L llevan a recubrimientos con mayores tamaños de cristal que varían en su homogeneidad siendo el de 20 g/L el de mayor homogeneidad en el tamaño de grano. Cabe destacar que las imágenes obtenidas por SEM se asemejan a resultados presentados previamente para películas amorfas, asociado normalmente a concentraciones de fósforo superiores al 9%. De acuerdo con todo lo anterior, es claro que para obtener aumento significativo en la concentración de fósforo final se deben hacer incremento apreciable en la concentración de ácido fosforoso, esto es debido a la capacidad de reducción propia de la fuente de fósforo seleccionada. Sin embargo, es evidente también que a través de la metodología trabajada es posible la obtención de recubrimientos con altos contenidos de fósforo.

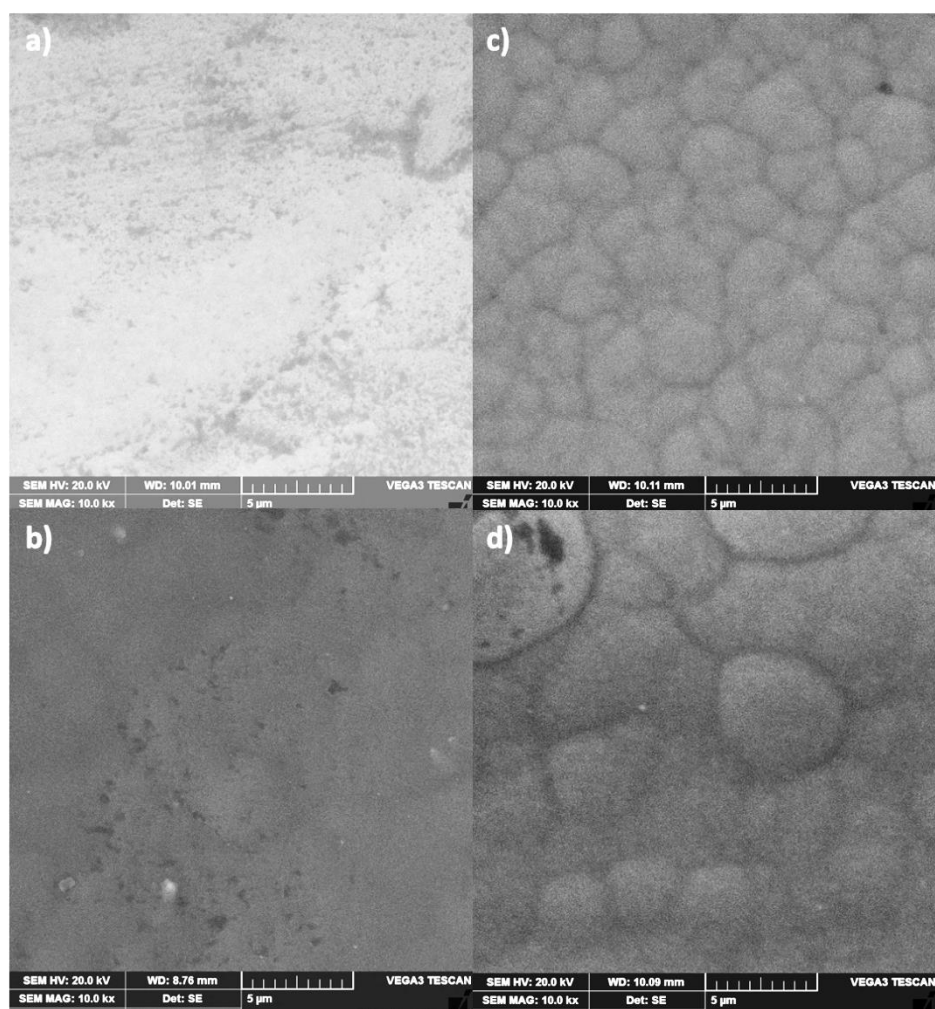


Figura 3-2. Morfología recubrimientos níquel fósforo a) 0, b) 5, c) 20 y d) 40 g/L de H_3PO_3 .

a) Corriente de corrosión y velocidad de corrosión

En la Tabla 3-6 se presentan los resultados obtenidos para la corriente de corrosión, se observa que la corriente aumenta conforme se incrementa el contenido de fósforo, haciendo por tanto más susceptible el metal a la corrosión generalizada. Así mismo se observa que para las concentraciones más altas no hay una variación apreciable en esta propiedad, indicando que a nivel estructural estas muestras pueden presentar un comportamiento muy similar, esto se puede atribuir a la inclusión de hidrógeno durante el proceso de recubrimiento, así como a los límites de grano y estructuras generadas por el método electroquímico. Por la relación establecida en el Capítulo 1 entre la corriente de corrosión y la velocidad de corrosión, es de esperar que ésta presente la misma tendencia a la corriente de corrosión y aumente en función del aumento del contenido de fósforo y la densidad de corriente. En función a lo especificado por la norma ASTM G102 [59]. Para este proceso se utilizó un peso equivalente relativo al obtenido en aleaciones puras de níquel para realizar el cálculo de la penetración por corrosión.

Tabla 3-6. Relación de la corriente y velocidad de corrosión en recubrimiento níquel-fósforo en función de la concentración de ácido fosforoso.

Concentración (g/L)	Corriente de Corrosión (A/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
0	0,03	0,32
5	0,06	0,58
20	0,05	0,46
40	0,05	0,47

II) Efecto de la densidad de corriente

De acuerdo a lo reportado en trabajos previos, la disminución en la densidad de corriente favorece el mecanismo de recubrimiento del fósforo, lo que da lugar a películas homogéneas y de mayores contenidos a aquellas recubiertas a altas densidades de corriente. Lo anterior es atribuido al mecanismo a través del cual se desarrolla la reducción

del fósforo sobre la superficie. A elevadas densidades de corriente prima un mecanismo directo de reducción del anión, producto de la disociación del ácido a fósforo sobre la película, por su parte, el mecanismo lento, atribuido principalmente al uso de bajas densidades de corriente, conlleva a la formación de fosfina como intermediario a la reducción a fósforo, esto implica un mecanismo lento de formación con películas homogéneas y la reducción simultánea de níquel y fósforo. Con el fin de estudiar la influencia de este factor sobre los recubrimientos trabajados, se usaron dos niveles del tratamiento que corresponden a los valores trabajados para soluciones de níquel a nivel comercial 5 A/dm² y 1 A/dm².

a) Potencial de corrosión

Para las condiciones trabajadas se observa en la Figura 3-3 que no hay un cambio apreciable con la modificación de la densidad de corriente, es decir que, si bien se mejora la homogeneidad del recubrimiento a altas concentraciones, el efecto a bajas concentraciones es inverso, lo cual se puede deber a la baja eficiencia catódica o al proceso de inclusión del fósforo que genera límites de grano. Así mismo, se puede inferir que el contenido de fósforo no cambia significativamente, lo anterior se verifica posteriormente con una caracterización morfológica.

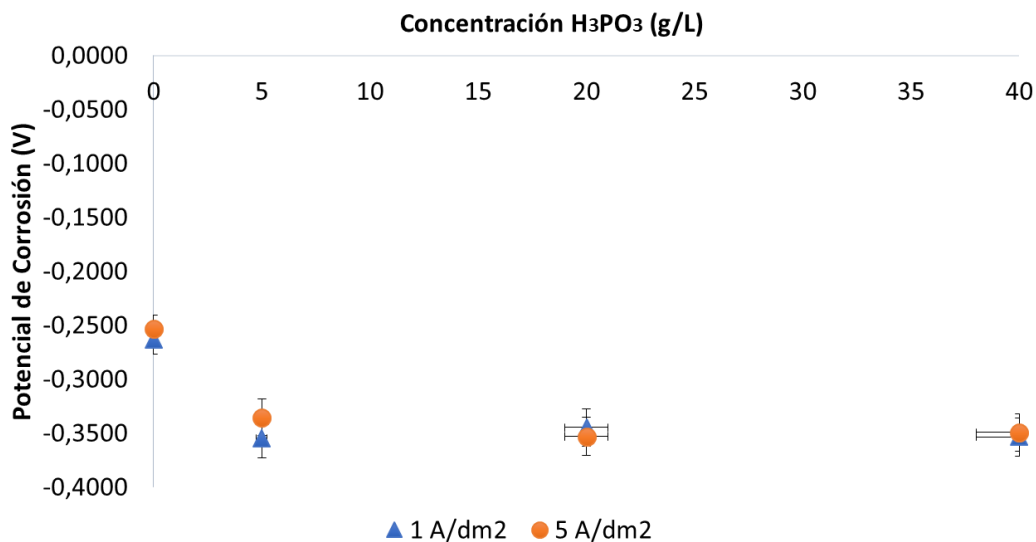


Figura 3-3. Variación del potencial de corrosión en función de la densidad de corriente aplicada y la concentración de ácido fosforoso.

b) Contenido de fósforo

Al realizar el análisis de contenido de fósforo en las muestras a diferentes densidades de corriente se refleja que su contenido no varía sensiblemente en función del parámetro, esto se puede observar en la Figura 3-4 en la que se muestra el contenido de fósforo para los dos niveles trabajados. Si bien puede que no exista un cambio en la composición del recubrimiento, la densidad de corriente afecta la estructura final de la película, esto se puede detallar en la Figura 3-5, en la cual se muestran las imágenes de los recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones usando 1 A/dm^2 como densidad de corriente para la formación del recubrimiento. En la figura (Figura 3-5) se observa que todos los recubrimientos ven alterada su morfología con la inclusión de fósforo, pero la estructura se hace más homogénea y disminuye el tamaño del grano a medida que se incrementa la concentración de ácido fosforoso, lo cual coincide con los datos reportados en literatura. De este modo la concentración de 40 g/L presenta un recubrimiento homogéneo con un alto contenido de fósforo.

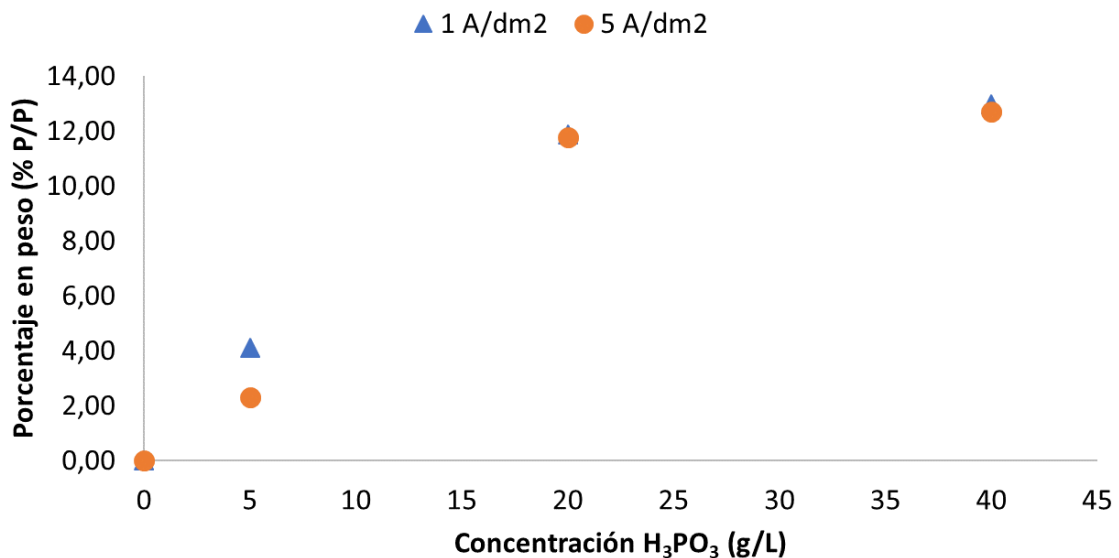


Figura 3-4. Contenido de fósforo obtenido por EDS en la película en función de la densidad de corriente.

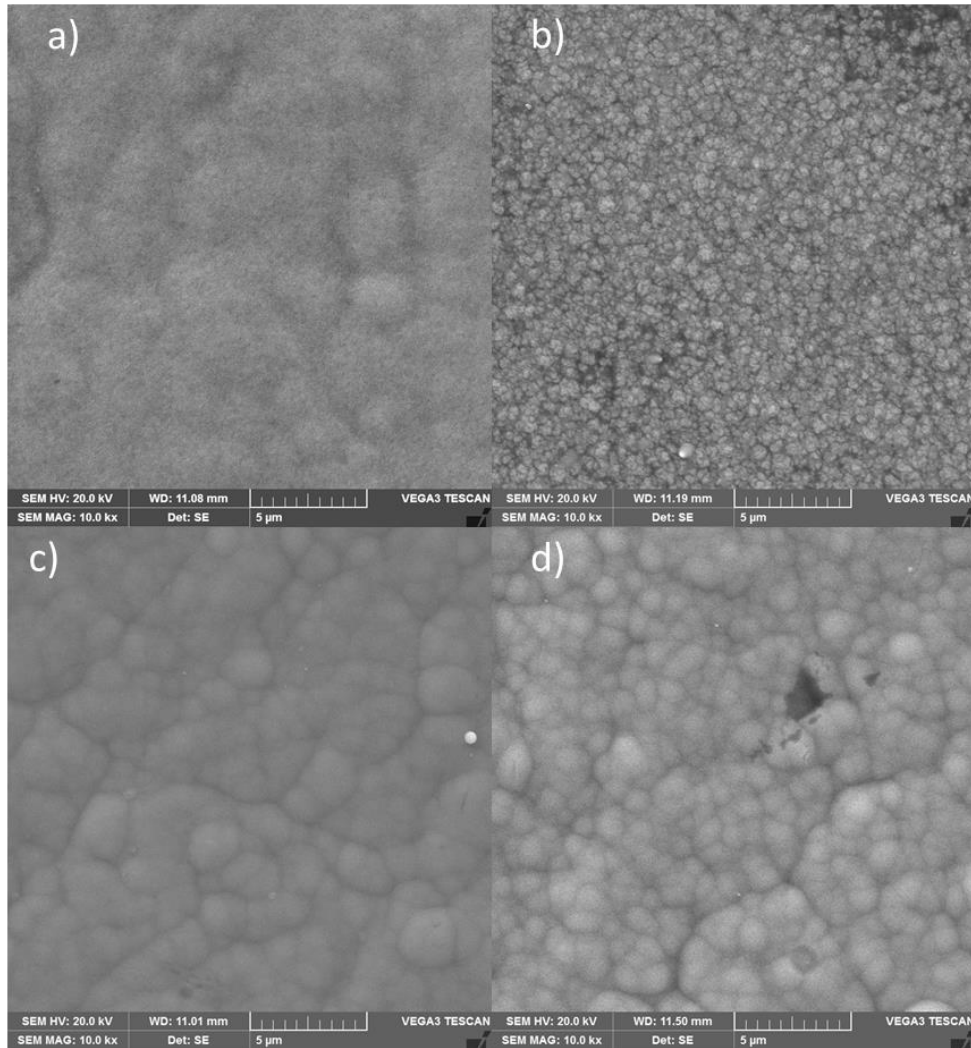


Figura 3-5. Imágenes de SEM de películas formadas a una densidad de corriente de 1 A/dm² a) 0, b) 5, c) 20 y d) 40 g/L de H₃PO₃.

c) Corriente de corrosión y velocidad de corrosión

En la Tabla 3-7 se presentan los resultados de la corriente y velocidad de corrosión de los recubrimientos realizados a 1 A/dm², allí se observa que la velocidad de corrosión se incrementa con la concentración de fósforo, lo cual se asemeja a la tendencia presentada por los resultados obtenidos a una densidad de corriente de 5 A/dm². Por otra parte, la Figura 3-6 muestra la variación en la penetración por corrosión a diferentes densidades de corriente, es claro acá que bajas densidades de corriente disminuyen el proceso de corrosión al mejorar la estructura de la película obtenida.

Tabla 3-7. Corriente y velocidad de corrosión de recubrimientos realizados a 1 A/dm².

Concentración (g/L)	Corriente de Corrosión (μA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
0	0,008	0,07
5	0,009	0,08
20	0,014	0,13
40	0,011	0,10

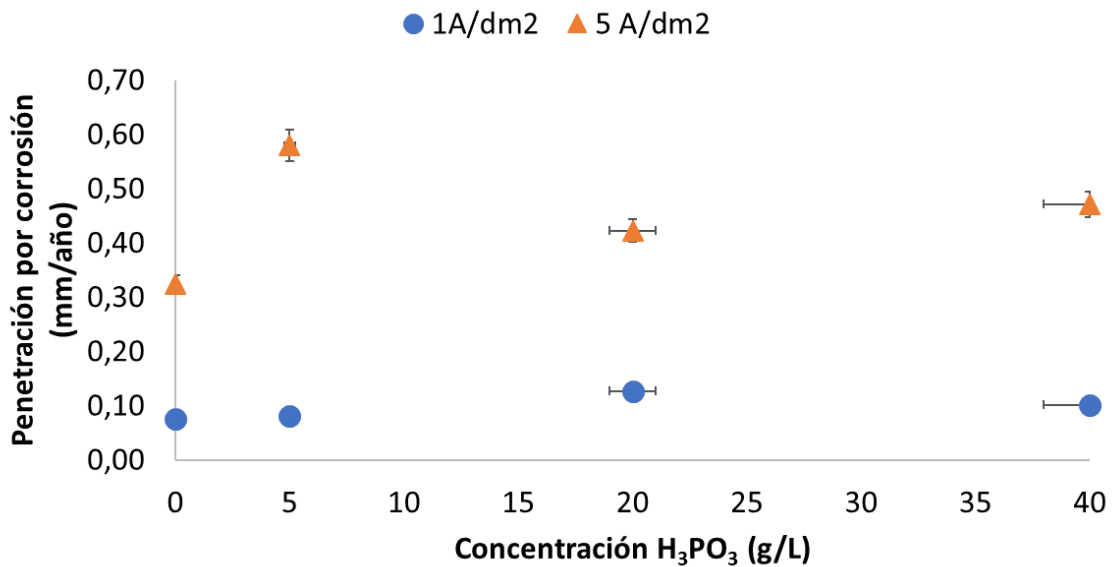


Figura 3-6. Velocidad de corrosión para recubrimientos de níquel-fósforo obtenidos a 1 y 5 A/dm².

III) Efecto de la temperatura

La temperatura de horneado depende del tipo de estructura formada durante el proceso de recubrimiento y de la fase final que se desee formar. En este caso, se evaluó la influencia de la temperatura en muestras recubiertas 5 A/dm², tratadas a 60° y 500 °C en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas.

a) Potencial de corrosión

En la Figura 3-7 se muestra el cambio del potencial de corrosión en muestras recubiertas a 5 A/dm². Hay que aclarar que un aumento del potencial de corrosión no

está necesariamente ligado con un aumento de la velocidad de corrosión, ya que la naturaleza del metal expuesto al medio es distinta, al principio es acero y después es una aleación Ni-P con otros elementos ocluidos. Ya que el potencial de corrosión del níquel es más positivo, se espera un aumento de este, no necesariamente ligado con un aumento de la velocidad de corrosión.

Si bien algunos autores describen que se pueden presentar rupturas en la película debido al reemplazo del fósforo por oxígeno que conducen a una disminución de la resistencia de la corrosión, en este caso, al realizar el tratamiento en una atmósfera inerte, se obtienen recubrimientos con una resistencia a la corrosión por encima de la presentada por el recubrimiento realizado únicamente con níquel.

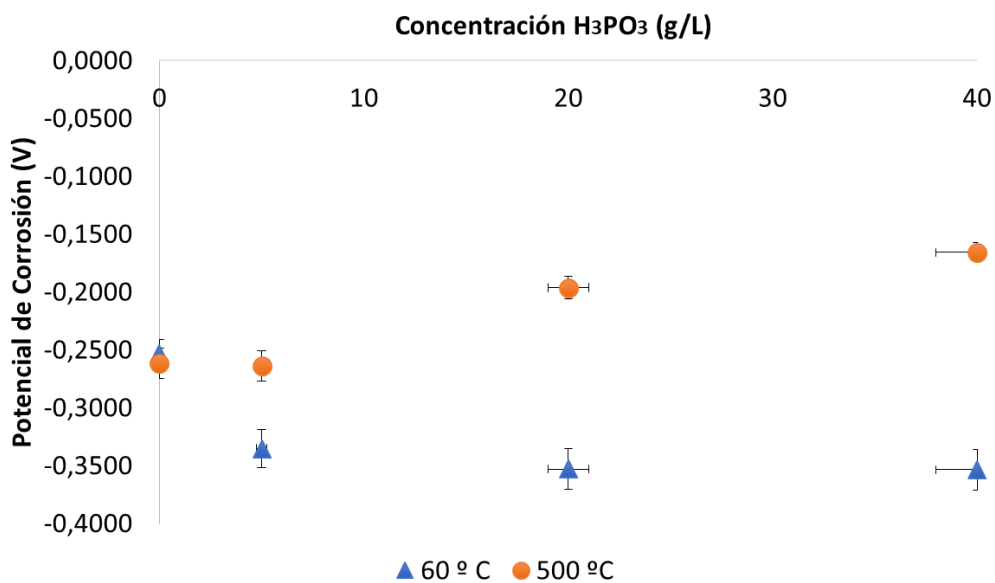


Figura 3-7. Potencial corrosión en función de la temperatura de horneado en muestras recubiertas a 5 A/dm².

b) Contenido de fósforo en el recubrimiento

El que las muestras a altas concentraciones de ácido fosforoso sean las que presentan un mayor incremento en la resistencia a la corrosión corresponde a las muestras con contenidos de fósforo superiores al 9% que indican, según trabajos previos, recubrimientos del tipo amorfo o que se encuentran en transición a esta estructura. Con el fin de verificar cuál es la influencia en el cambio de temperatura sobre el contenido de fósforo en el

recubrimiento y la estructura del mismo, se realizan análisis de EDS para estas muestras. El contenido de fósforo se aprecia en la Figura 3-8, la tendencia indica que existe una disminución en el contenido luego del tratamiento térmico de las muestras a mayor concentración, esto se puede explicar por la formación de fases Ni_xP en toda la estructura de la película, por lo que su contenido superficial presenta una disminución después del tratamiento.

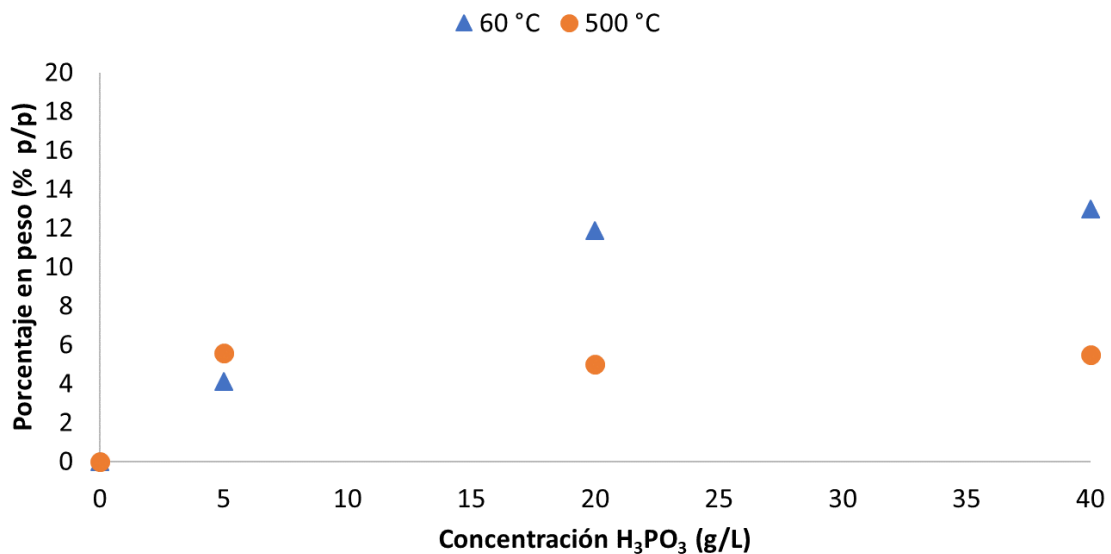


Figura 3-8. Contenido de fósforo de muestras recubiertas a 5 A/dm² en función de la temperatura de horneado en atmósfera inerte.

c) Corriente y velocidad de corrosión

Al observar los datos obtenidos para la corriente de corrosión correspondientes a las muestras tratadas a 500 °C (Tabla 3-8) se observa que, si bien hay un incremento en el valor en relación al recubrimiento de níquel para muestras hasta los 20 g/L, la muestra que corresponde a una concentración de 40 g/L y un contenido de fósforo de aproximadamente el 12% p/p presenta una disminución notable en la corriente de corrosión y por tanto en la velocidad a la cual esta se desarrolla. Este valor es inferior al presentado por la aleación de níquel en un orden de magnitud lo cual confirma un cambio favorable en la resistencia a la corrosión generalizada de esta muestra (Figura 3-10). Lo cual se confirmó con el análisis morfológico (Figura 3-9), en el que se evidencia un cambio en la estructura de los recubrimientos a altas concentraciones, hay una disminución en el tamaño de grano y por

tanto en los límites de grano, lo cual puede explicar el aumento de la resistencia a la corrosión al disminuir la corrosión intergranular.

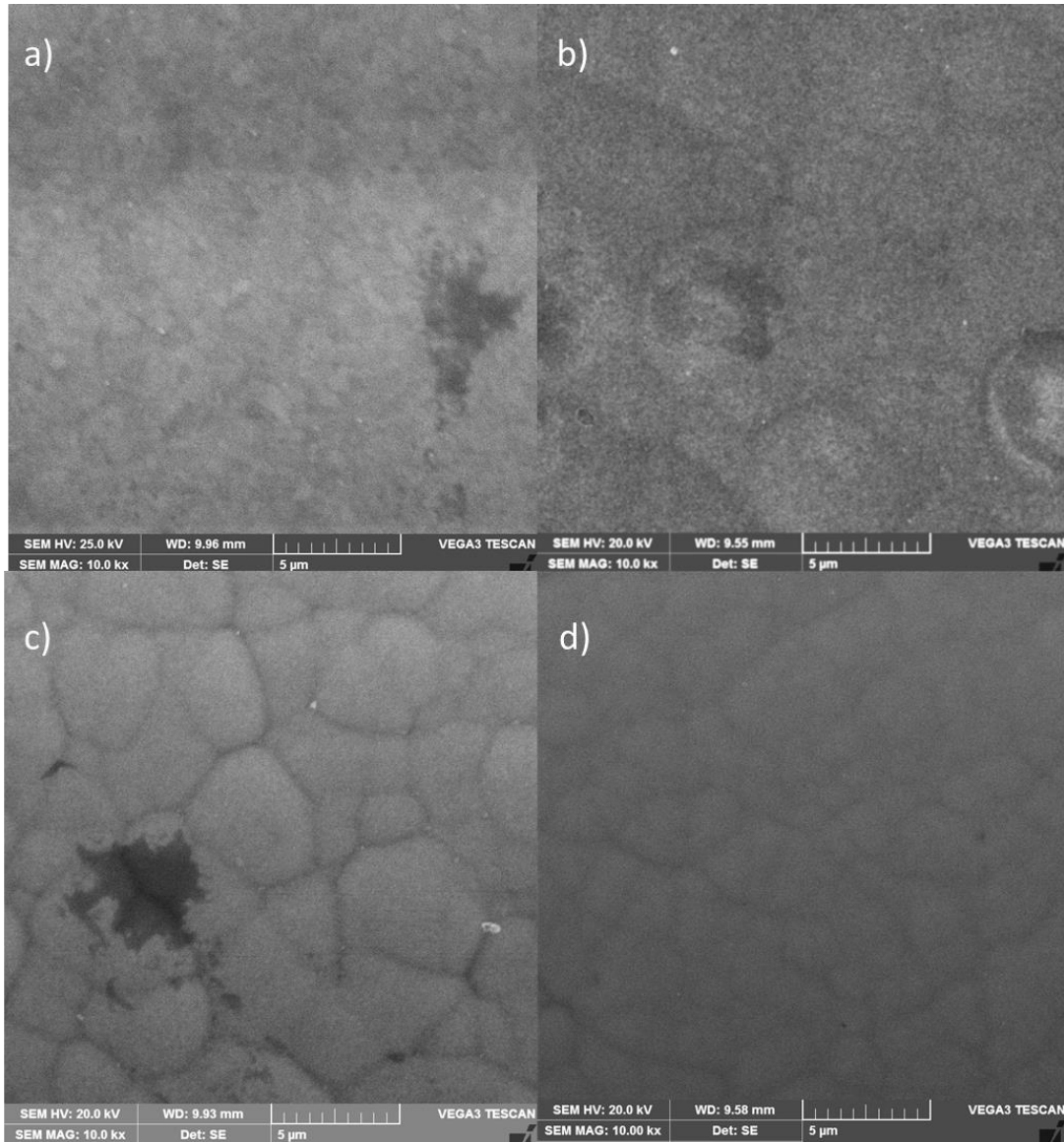


Figura 3-9. Morfología recubrimientos a 5 A/dm^2 , tratados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 y a) 0 g/L , b) 65 g/L , c) 20 g/L y d) 40 g/L de ácido fosforoso en solución.

Tabla 3-8. Corriente y velocidad de corrosión para muestras tratadas a 500 °C/N₂ y 5 A/dm².

Concentración (g/L)	Corriente de Corrosión (μA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
0	0,024	0,22
5	0,041	0,38
20	0,047	0,44
40	0,002	0,02

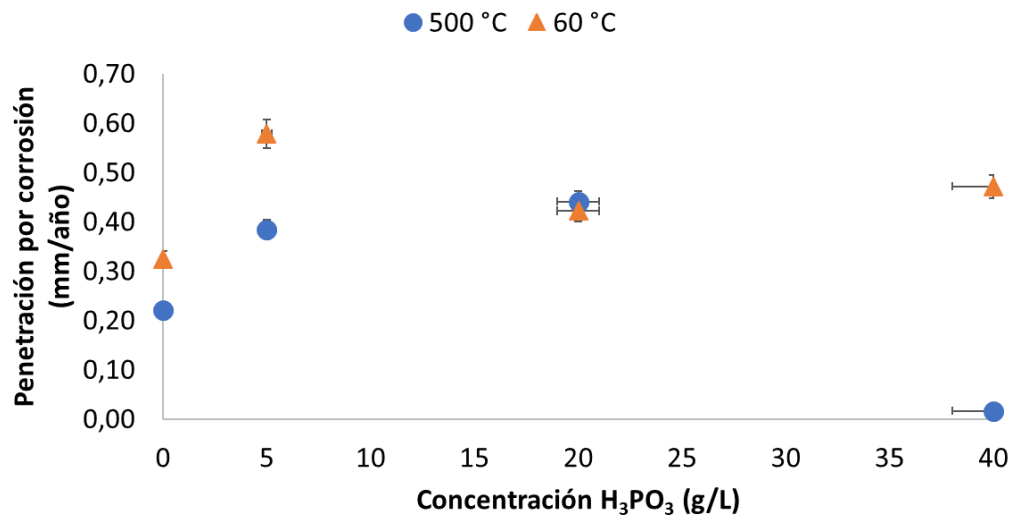


Figura 3-10. Penetración por corrosión en muestras tratadas a 500 °C y 60 °C y recubiertas a una densidad de corriente de 5 A/dm².

Finalmente, se obtiene el difractograma (Figura 3-11) de muestras de acero AISI 304 recubierto con níquel y níquel fósforo a diferentes densidades de corriente y temperatura de horneado. Se observa que para elevadas densidades de corriente se obtienen picos de una mayor base, indicando menores tamaños de cristal, de acuerdo a lo descrito por la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.8) y por lo tanto mayor posibilidad de corrosión intergranular. Entre tanto, el recubrimiento realizado a la densidad de corriente más baja presenta cristales de mayor tamaño, lo cual está de acuerdo con la teoría de nucleación que predice tamaños de grano más grandes a sobrepotenciales o densidades de corriente más bajas. Así mismo se observa la disminución de las intensidades en los picos que

representan las fases de níquel (111) y (200) en las muestras que presentan mayores contenidos de níquel, esto es debido a la creciente inclusión de fósforo en la estructura cristalina y el incremento en el tamaño de cristal, esto lleva a obtener recubrimientos amorfos ya que la intensidad de la fase (200), se hace mucho más baja, en comparación a la intensidad de la fase (100) que también disminuye conforme aumenta el contenido de fósforo. Se observa también que, si bien el tratamiento térmico disminuye el contenido de fósforo superficial, como se observó anteriormente a través del análisis de EDS, se precipitan otras fases en el proceso, en este caso se identifican las fases Ni_3P descritas en otros trabajos producto de los procesos de precipitación que da lugar a una mezcla de fases de la aleación de estructuras cristalinas.

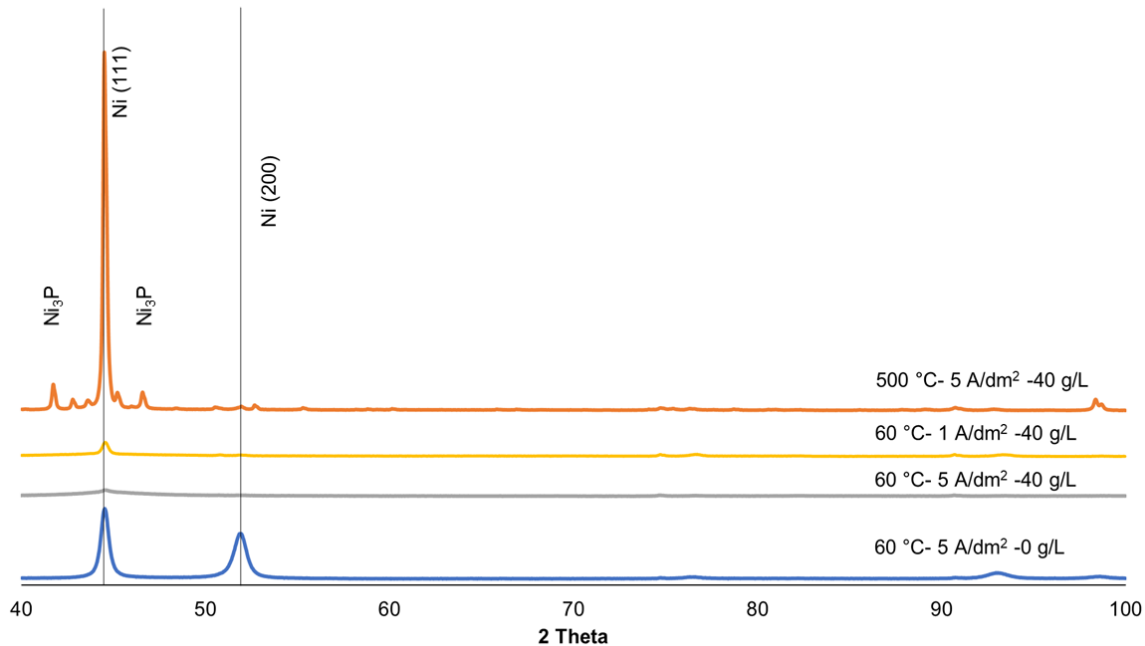


Figura 3-11. Difractogramas obtenidos para muestras de Níquel-fósforo recubiertas con una concentración de 40 g/L a diferentes densidades de corriente y temperatura de horneado.

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.8)$$

Donde, K: Factor de forma (adimensional).

λ : Longitud de onda (nm).

β : Ancho del pico a la mitad de la máxima intensidad, FWHM (radianes).

θ : Ángulo de Bragg (radianes)

d) Temperatura crítica de picadura.

La Tabla 3-9 muestra las temperaturas críticas de picadura establecidas para diferentes muestras sometidas a un voltaje de 450 mV en una solución de 3,5 % p/p de cloruro de sodio. Allí se observa que, en relación a la muestra de acero, las muestras que corresponden a aleaciones níquel-fósforo a 5 A/dm² y 1 A/dm² a 60 °C, presentan temperatura de picadura más alta que la presentada para el acero, esto indicaría que la mayoría de los recubrimientos no contribuyen apreciablemente frente a la corrosión generalizada, pero brindan al metal de base protección frente a la corrosión por picadura.

Tabla 3-9. Temperatura crítica de picadura para acero y muestras recubiertas con aleación níquel fósforo.

Temperatura (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	i (A/dm ²)	CPT (°C)
AISI 304	0	0	6,4
60	40	5	8,7
500	40	5	5,7
60	40	1	8,6

Lo anterior se constata al observar la Figura 3-12 en donde se observa que la densidad de corriente disminuye para los recubrimientos de níquel fósforo a 5 A/dm² siendo el recubrimiento de menor densidad de corriente (1 A/dm²) el que presenta menor densidad de corriente y un menor grado de corrosión que las demás muestras. Esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos a través de la caracterización mediante voltametría cíclica.

Finalmente, con el fin de establecer una comparación entre cada uno de los parámetros evaluados, se realizaron espectroscopías de impedancia a diferentes muestras a una concentración de 40 g/L de H₃PO₃. Así, se cuenta con muestras a diferentes densidades de corriente y temperatura. Los datos correspondientes a la muestra obtenida a 5 A/dm² y

sin tratamiento térmico, es tratada de acuerdo al circuito presentado en, este circuito es asociado a películas con defectos estructurales, tales como poros (Figura 3-13, b)). Por su parte las muestras obtenidas a 5 A/dm^2 y tratadas en atmósfera inerte a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, se asocian a un circuito con un comportamiento parecido al anterior, pero con elementos capacitivos puros (Figura 3-13, c)). Finalmente, los ensayos realizados a 1 A/dm^2 y sin tratamiento térmico, se analizan a través del circuito para recubrimientos simples con la asociación elementos de fase constante (Figura 3-13, a)). Los diferentes circuitos se usaron, ya que cada una de las muestras se comporta de forma completamente distintas desde el punto de vista de la impedancia, revelando que, en efecto, los recubrimientos a bajas densidades de corriente proporcionan películas de mayor resistencia a la corrosión debido a la disminución de defectos estructurales y homogeneización de la película metálica.

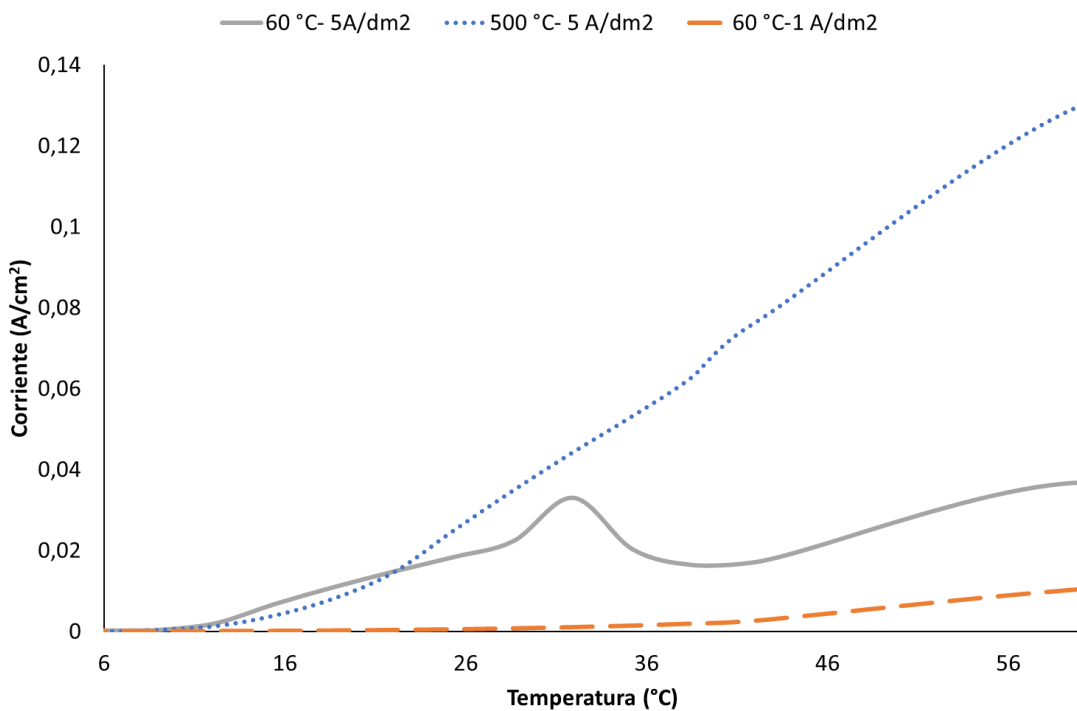


Figura 3-12. Curvas de temperatura crítica de picadura para diferentes aleaciones de níquel fósforo obtenidas a 5 A/dm^2 a 60°C , 1 A/dm^2 a 60°C y 5 A/dm^2 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 .

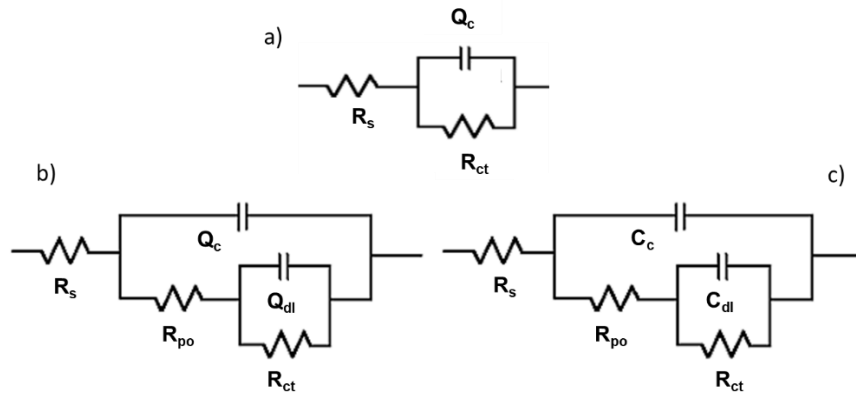


Figura 3-13. Circuitos equivalentes usados para el análisis de los parámetros de Impedancia de muestras de acero AISI 304 recubiertas con aleación níquel fósforo.

Tabla 3-10. Valores medios de los parámetros para los circuitos de impedancia de las muestras de níquel fósforo recubiertas sobre acero AISI 304.

i (A/dm ²)	Tra. (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	R _s (Ohm cm)	R _{po} (Ohm cm ²)	C _c (S*s ^a)	n	C _{dl} (S*s ^a)	m	R _{ct} (Ohm cm ²)
5	60	40	5,32	13,22	2,E-05	0,85	2,E-05	0,83	23997
5	500	40	5,28	63,64	3,E-06	NA	2,E-06	NA	46041
1	60	40	5,25	NA	2,E-05	NA	NA	NA	65788

En la Tabla 3-10 se muestran los resultados obtenidos luego del ajuste a los circuitos mencionados anteriormente para las muestras recubiertas con níquel fósforo. Ya que todas las muestras se hicieron en solución de NaCl 3,5% p/p, la resistencia de la solución mantiene un valor muy cercano en todas las muestras. Debido a que se usaron diferentes circuitos, no resulta posible comparar todos los elementos, en este caso los elementos que corresponden a la capacitancia de la doble capa no varían sensiblemente para las dos muestras recubiertas a 5 A/dm², entre tanto no es comparable para la muestra a 1 A/dm². Ahora bien, un parámetro importante para la comparación de la resistencia a la corrosión, es la resistencia a la transferencia de carga R_{ct}, el cual cambia positivamente con tratamiento térmico y con la disminución de la densidad de corriente, reafirmando el hecho

que sí existe una mejora en la resistencia a la corrosión a través del uso de recubrimientos con aleaciones níquel fósforo.

3.4 Conclusiones

Del estudio electroquímico de los recubrimientos níquel fósforo realizados sobre acero AISI 304 se encontró que la principal variable que afecta el contenido de fósforo en el recubrimiento final es la concentración inicial de fósforo en la solución. Como se explicó anteriormente esto se debe a la capacidad de reducción propia de la fuente de fósforo, para el sistema trabajado, la cual se ve limitada por la reducción del ácido fosforoso.

Se observó también, que la ruta electroquímica brinda la ventaja de proporcionar recubrimientos amorfos con bajas cantidades iniciales de ácido fosforoso y bajas densidades de corriente, 40 g/L, para el sistema estudiado. Como consecuencia de esto se obtienen películas con concentraciones por encima del límite de cristalinidad 9% p/p en fósforo.

Finalmente, la mayor resistencia a la corrosión generalizada se observa cuando se utiliza una densidad de corriente de 5 A/dm² un horneado a 500 °C en atmósfera de nitrógeno por 3 horas. Sin embargo estudios con otras técnicas tales como Temperatura Crítica de Picadura y espectroscopía de impedancia, reflejan que si bien en general los recubrimientos son más susceptibles a la corrosión generalizada, tienen un muy buen comportamiento en relación a la corrosión localizada, en este caso particular, la corrosión por picadura se ve mejorada en la medida en la que se incrementa la concentración de fósforo final en el recubrimiento, se disminuye la densidad de corriente y se realiza un tratamiento térmico posterior al recubrimiento. Estas variables influyen de forma positiva el comportamiento estructural de las películas disminuyendo los límites de grano, cambiando el mecanismo de formación y eliminando el estrés del recubrimiento a través de la precipitación de las fases, según lo reflejado por los análisis morfológicos y estructurales.

4. Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones

Del trabajo realizado en la caracterización de acero AISI 304, se encontró una dependencia directa del potencial de corrosión con la velocidad de lectura, es por esto que se hace necesario establecer valores bajos de cambio de potencial que brinden medidas cercanas a la realidad. Así mismo, se determinó que para la corrosión por picadura la concentración de la solución es el principal factor para su determinación, así como técnicas que no induzcan procesos potenciales de polarización, ya que llevan a la variación de los resultados para el potencial de corrosión. Los recubrimientos de Ni-P en general no mejoran la resistencia a la corrosión generalizada del acero 304, pero si mejoran la resistencia a la corrosión por picadura.

De este modo los resultados obtenidos al analizar las corrientes y velocidades de corrosión en cada uno de los ensayos realizados, se observa que la densidad de corriente y el tratamiento térmico mejoran las características de la película obtenida, presentando un valor de penetración por corrosión de 0,067 mm/año para 1 A/dm² y un resultado de 0,0192 mm/año para las muestras tratadas térmicamente. Al comparar estos valores con los obtenidos para el níquel (0,297 mm/año) y las películas de níquel fósforo (0,267 mm/año), se observa una disminución de cerca de un orden de magnitud en el valor relacionado a la velocidad de corrosión. Ahora bien, al examinar el valor obtenido para el acero a esas condiciones de concentración y velocidad de lectura (0,034 mm/año), se concluye que el tratamiento térmico mejora esta propiedad para la protección del metal de base, a través de recubrimientos de mayor espesor a los presentados, los cuales se pueden obtener fácilmente por la variación de las condiciones en el proceso electroquímico.

Finalmente, el análisis por Espectroscopía de Impedancia confirma los cambios presentados por los recubrimientos frente a las variables trabajadas, así, recubrimientos realizados a 5 A/dm² y 40 g/L pueden presentar resistencias a la transferencia de carga de cerca de 24000 ohm*cm², pero al realizar el tratamiento térmico, este valor se modifica en cerca del doble del valor inicial, 46 000 ohm*cm². Al trabajar a la misma concentración y una menor densidad de corriente se observa el mayor incremento en el valor de la resistencia a la transferencia de carga, aumentando su valor en cerca de 3 veces el valor inicial para el recubrimiento, 65000 ohm*cm². Lo anterior es verificado a través de una caracterización morfológica y estructural que evidencia el cambio en el tamaño de cristal y las fases presentes después de cada tratamiento.

4.2 Recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos, es claro que se debe continuar en la búsqueda de aleaciones que incrementen simultáneamente la resistencia a la corrosión generalizada y por picadura. Esto es un verdadero reto ya que en general los sistemas de protección contra la corrosión generalizada favorecen la corrosión localizada.

Por otro lado, hay que hacer estudios de corrosión más prolongados para ver si las corrientes de corrosión medidas con los recubrimientos corresponden a la oxidación de la película de Ni y no del acero. Esto quiere decir que las velocidades de corrosión pueden estar sobreestimadas con respecto a una exposición prolongada de la aleación a un ambiente corrosivo dado y la velocidad de corrosión no es constante en el tiempo, como generalmente se asume.

Es importante también hacer énfasis en variables como los tratamientos térmicos o la técnica de recubrimiento, ya que, si bien el proceso electroquímico presenta numerosas ventajas frente al proceso autocatalítico, es recomendable usar técnicas en desarrollo como el recubrimiento por pulsos de forma alterna a la técnica DC trabajada.

A. Anexo: Diagrama de Pourbaix hierro

Diagrama de Pourbaix en función del pH para la determinación de la valencia del hierro en los procesos de corrosión [95]. Este diagrama muestra el potencial de formación de cada especie de acero en función del pH de la solución alrededor del material.

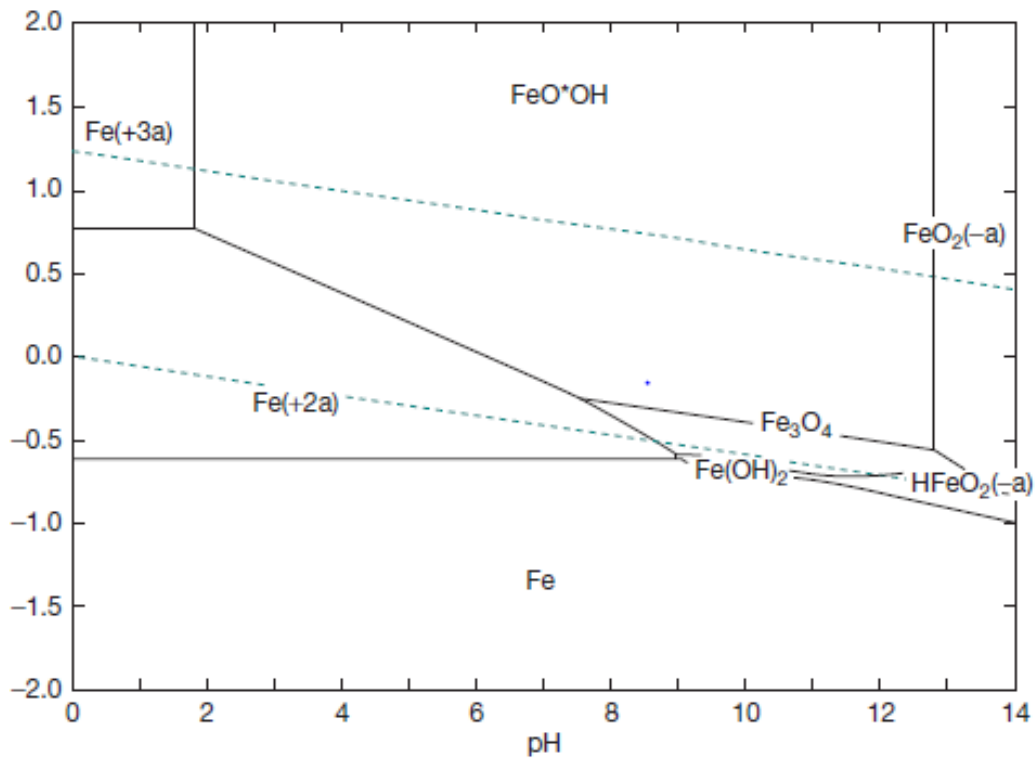


Figura A-1. Diagrama de Pourbaix para el hierro.

B. Anexo: Temperatura crítica de Picadura ASTM G150

I. Alcance

El procedimiento descrito tiene el fin de evaluar la resistencia del acero inoxidable AISI 304 a la corrosión por picadura basado en el concepto de la determinación de una temperatura crítica de picado independiente del potencial (CPT) [40].

II. Definiciones:

a. Temperatura crítica de picado

Es la mínima temperatura en la superficie a la cual ocurre la propagación estable de la picadura bajo condiciones de prueba específicas, indicado por un rápido incremento por encima del límite de la densidad de corriente anódica medida en la muestra.

b. Intervalo de potencial de picadura

Corresponde al intervalo de potenciales medidos donde se inicia la picadura. Este intervalo de potencial solamente existe por encima de una temperatura crítica mínima de picadura.

c. CPT dependiente del potencial

Es la CPT determinada a un potencial dentro del rango de potencial de picadura del potencial de la muestra.

d. CPT independiente del potencial

Es la CPT medida a un potencial por encima del intervalo del potencial de picadura pero debajo del potencial de transpasivación.

III. Preparación de Muestra:

Tamaño del espécimen: 5x 5 cm

- a. Pulir la muestra con lija 2500 hasta acabado de espejo
- b. Lavar la muestra con surfactante.
- c. Lavar con agua destilada.
- d. Secar con aire.
- e. Sumergir en acetona por 5 minutos
- f. Dejar secar

IV. Resumen:

Este método está elaborado para determinar la temperatura crítica de picado (CPT) a través de una técnica potencioestática usando un sensor de temperatura y una celda diseñada para eliminar la presencia de la corrosión por junta. La pieza es expuesta a una solución de NaCl 1 M inicialmente a 0°C. Después de un período inicial de estabilización de temperatura, la solución es calentada a una velocidad de 1°C/min. Aproximadamente 60 Segundos antes del inicio del ensayo la muestra es polarizada anódicamente a un potencial por encima del potencial del intervalo de picadura. Este potencial se mantiene constante durante todo el incremento de temperatura. A partir de los diferentes datos experimentales para la muestra de acero AISI 304 se obtiene un potencial de 0.3836 V frente a un electrodo de Ag/AgCl usado como referencia en una configuración de tres electrodos. La corriente es medida durante el transcurso del ensayo y la CPT es definida como la temperatura a la cual hay un rápido incremento de la temperatura; este incremento se define como un aumento de la corriente superior a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 60 segundos. La picadura es confirmada visualmente de forma posterior.

V. Procedimiento:

En una celda tipo Avesta (Flexcell® Gamry) de 1 litro colocar la muestra previamente preparada y la configuración de tres electrodos, la cual consiste en un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3 M KCl conectado a través de un capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, soportado en una base inerte de PTFE.

- a. Llenar la celda con solución de NaCl 1 M a 3°C.
- b. A través del dispersor de vidrio de la celda (Figura 40) pasar nitrógeno por la solución durante 5 minutos.
- c. Conectar una entrada de nitrógeno a la celda a un bajo flujo para evitar absorción de oxígeno.
- d. Dejar el sistema estabilizar y enfriar a 3°C por un mínimo de 10 minutos.
- e. Establecer el programa de operación. La adquisición de datos para temperatura y corriente se debe fijar en dos medidas cada minuto, es decir 1 punto cada 30 segundos.
- f. Aplicar el potencial anódico durante 60 segundos.
- g. Iniciar variación de temperatura.
- h. La prueba termina cuando se alcanza el límite de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 60 segundos.
- i. Dejar enfriar el sistema a temperatura ambiente.
- j. Vaciar la celda y remover el espécimen.
- k. Lavar la muestra con agua desionizada y secar con aire.
- l. Realizar inspección visual de la muestra.

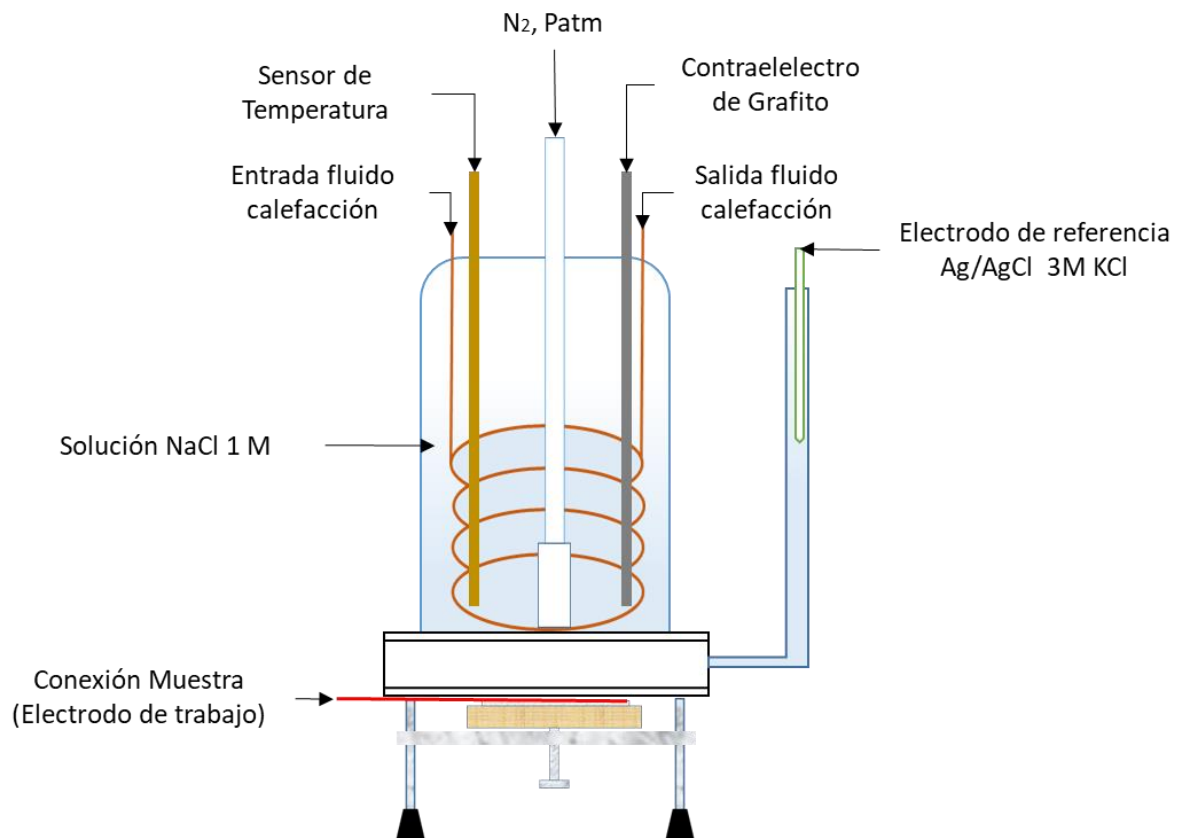


Figura B-1. Representación configuración celda Avesta FlexCell®.

C. Anexo: Calibración temperatura de la muestra–Temperatura Crítica de Picadura

De acuerdo a lo especificado por la norma para el desarrollo de los experimentos de CPT es necesario realizar la calibración entre la velocidad de cambio del espécimen en función de la temperatura de la solución en la celda. Esto se consiguió a través de 3 calibraciones consecutivas de la temperatura medida en la solución y un termopar conectado directamente a la muestra.

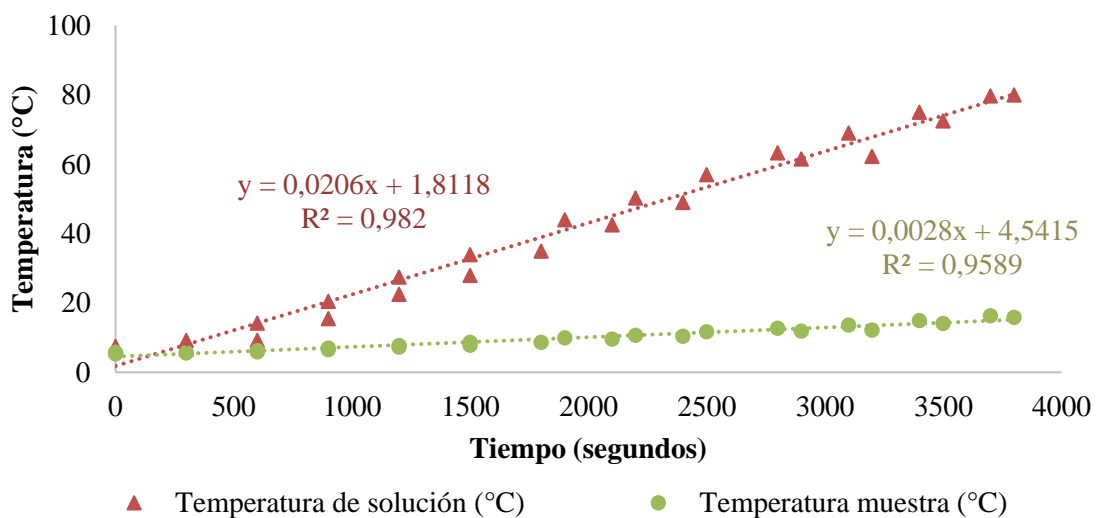


Figura C-1. Calibración temperatura de muestra y de solución CPT.

D. Anexo: Análisis estadístico caracterización acero AISI 304

1. Formulación del problema

Se quiere conocer el efecto de la velocidad de barrido y la concentración de cloruro de sodio, sobre la corrosión generalizada y por picadura en muestras de acero AISI 304.

2. Diseño y selección de Tratamientos

Los tratamientos son seleccionados a partir de revisión bibliográfica y lo especificado por normatividad, por lo tanto, el diseño es de efectos fijos con dos tratamientos que corresponden a la velocidad de barrido y la concentración de cloruro de sodio en la solución. El diseño corresponde a un diseño factorial mixto, que cuenta con tres niveles para las velocidades de lectura y cuatro niveles para el factor de concentración.

$$3 \times 4 = 12$$

Lo cual da lugar a un diseño experimental de superficie de respuesta con 12 puntos y tres medidas repetidas por ensayo.

3. Diseño de control de error

Ya que se desea conocer el efecto directo de estas dos variables sobre el sistema, se establece un diseño factorial a dos vías mixto, en el cual se observará la interacción entre los factores y su influencia sobre la respuesta.

Las hipótesis establecidas sobre los efectos de los tratamientos para el análisis ANOVA

$$H_0: S_{r_i} = S_{r_j} \quad \text{Para } i \neq j$$

$$H_1: S_{r_i} \neq S_{r_j} \quad \text{Para cualquier } i$$

$$H_0: C_i = C_j \quad \text{Para } i \neq j$$

$$H_1: C_i \neq C_j \quad \text{Para cualquier } i$$

Y las hipótesis para la interacción entre los factores,

$$H_0: (SrC)_{ij} = (SrC)_{kl} \quad \text{Para } i \neq j \text{ y } k \neq l.$$

$$H_1: (SrC)_{ij} \neq (SrC)_{kl} \quad \text{Para } i \neq j \text{ y } k \neq l.$$

4. Diseño de tratamientos y muestreo

Cada uno de los tratamientos tiene 3 réplicas que corresponden a las unidades experimentales del diseño.

5. Descripción del modelo

Se desea conocer el efecto de la concentración de NaCl y la velocidad de barrido sobre la corrosión del acero inoxidable a través de un modelo de segundo orden en el que se incluye la interacción de efectos.

$$CR_{ijk} = \mu + S_{r_i} + C_j + (SrC)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (D.1)$$

Donde i: 1 hasta 3

j: 1 hasta 4

k: 1 hasta 3

CR_{ij} : Es la variable respuesta velocidad de corrosión para la i-ésima velocidad de lectura, la j-ésima concentración de NaCl y la k-ésima unidad experimental.

μ : Es el valor real de la variable respuesta.

S_{r_i} : Corresponde al efecto de la i-ésima velocidad de respuesta sobre la variable de respuesta.

C_j : Es el efecto de la j-ésima concentración de NaCl sobre la variable de respuesta.

$(SrC)_{ij}$: Corresponde a la ij-ésima interacción de los tratamientos.

ε_{ij} : Es la variable error asociada a la i -ésima velocidad de lectura, la j -ésima concentración de NaCl y la k -ésima unidad experimental. Con $\varepsilon_{ij} \stackrel{iid}{\sim} N(0, \sigma^2)$.

6. Ejecución del diseño y recolección de datos

Cada muestra fue caracterizada variando tanto la velocidad de barrido como la concentración de NaCl. Las muestras se hicieron por triplicado, por lo que se cuenta con 36 unidades experimentales.

Tabla D-1. Resultados caracterización por polarización anódica acero AISI 304.

Concentración Solución NaCl (M)	Velocidad de Barrido (mV/s)	OCP (V)	Ecorr (V)	Epit (V)	Erp (V)	Ln i_{corr}	CR (mm/año)
0,01	20	-0,070	-0,3681	0,6899	0,3479	-14,66	0,2831
0,01	20	-0,017	-0,3732	0,6229	0,1089	-14,51	0,3307
0,01	20	-0,025	-0,3702	0,6279	0,3239	-14,70	0,2719
0,01	2	-0,225	-0,2582	0,5739	0,0739	-17,18	0,0228
0,01	2	-0,263	-0,2612	0,6519	0,2189	-17,04	0,0263
0,01	2	-0,052	-0,2572	0,6329	0,0288	-16,96	0,0285
0,01	0,167	-0,040	-0,1701	0,6669	0,1399	-18,76	0,0047
0,01	0,167	-0,029	-0,1701	0,6799	-0,1121	-18,94	0,0039
0,01	0,167	-0,035	-0,1712	0,5839	-0,2212	-20,75	0,0006
0,1	20	-0,051	-0,3522	0,5419	-0,1231	-14,71	0,2709
0,1	20	-0,026	-0,3662	0,5739	0,1998	-14,47	0,3420
0,1	20	-0,020	-0,3562	0,5419	0,2309	-14,89	0,2260
0,1	2	-0,055	-0,2530	0,4070	-0,2370	-17,01	0,0270
0,1	2	-0,079	-0,2420	0,4161	-0,1580	-17,05	0,0260
0,1	2	-0,076	-0,2581	0,4620	-0,1510	-17,41	0,0182
0,1	0,167	-0,028	-0,0811	0,5169	-0,3532	-19,02	0,0036
0,1	0,167	-0,007	-0,0902	0,4849	-0,3182	-19,92	0,0015

Tabla D-1. Resultados caracterización por polarización anódica acero AISI 304 (Continuación).

Concentración Solución NaCl (M)	Velocidad de Barrido (mV/s)	OCP (V)	Ecorr (V)	Epit (V)	Erp (V)	Ln i corr	CR (mm/año)
0,1	0,167	-0,018	-0,079	0,481	-0,340	-19,82	0,0016
0,6	20	-0,067	-0,394	0,464	-0,083	-14,08	0,5051
0,6	20	-0,056	-0,363	0,448	-0,161	-14,65	0,2865
0,6	20	-0,034	-0,364	0,481	0,006	-14,59	0,3032
0,6	2	-0,074	-0,251	0,401	-0,405	-16,80	0,0335
0,6	2	-0,069	-0,230	0,329	-0,409	-16,82	0,0327
0,6	2	-0,072	-0,262	0,333	-0,342	-16,59	0,0413
0,6	0,167	-0,114	-0,125	0,401	-0,373	-18,58	0,0057
0,6	0,167	-0,073	-0,149	0,389	-0,378	-17,45	0,0174
0,6	0,167	-0,011	-0,145	0,357	-0,378	-18,54	0,0059
1	20	-0,002	-0,346	0,468	0,026	-14,14	0,4795
1	20	0,037	-0,350	0,499	0,074	-14,97	0,2076
1	20	-0,077	-0,363	0,506	0,074	-14,10	0,4966
1	2	-0,045	-0,217	0,436	-0,461	-16,64	0,0392
1	2	-0,065	-0,244	0,424	-0,407	-16,67	0,0380
1	2	-0,084	-0,228	0,418	-0,458	-17,13	0,0241
1	0,167	-0,021	-0,177	0,446	-0,369	-17,98	0,0103
1	0,167	-0,118	-0,178	0,304	-0,387	-17,63	0,0145
1	0,167	-0,115	-0,163	0,468	-0,360	-18,10	0,0091

7. Análisis estadístico

El análisis comprende en primer lugar la estadística descriptiva para cada uno de las variables de respuesta estudiadas. Posteriormente, se inicia la verificación de la normalidad en la población con lo cual se verifican la distribución a partir de la prueba de Shapiro – Wilk y la verificación de los parámetros de independencia y homogeneidad de varianza. Finalmente, al obtener las características de cada

respuesta se procede a realizar un análisis no paramétrico con aquellas variables que no pertenecen a una distribución normal.

I. Caracterización por polarización anódica

a) Estadística descriptiva

Tabla D-2. Estadística descriptiva potencial de corrosión.

Potencial de corrosión (V)								
[NaCl]	Velocidad Barrido (mV/s)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	Número	Desvia.	CV%
0,01	20	-1,112	-0,371	-0,368	-0,373	3	0,003	0,692
0,01	2	-0,777	-0,259	-0,257	-0,261	3	0,002	0,804
0,01	0,167	-0,511	-0,170	-0,170	-0,171	3	0,001	0,373
0,1	20	-1,075	-0,358	-0,352	-0,366	3	0,007	2,013
0,1	2	-0,753	-0,251	-0,242	-0,258	3	0,008	3,278
0,1	0,167	-0,250	-0,083	-0,079	-0,090	3	0,006	7,112
0,6	20	-1,121	-0,374	-0,363	-0,394	3	0,018	4,707
0,6	2	-0,743	-0,248	-0,230	-0,262	3	0,016	6,559
0,6	0,167	-0,419	-0,140	-0,125	-0,149	3	0,013	9,120
1	20	-1,059	-0,353	-0,346	-0,363	3	0,009	2,506
1	2	-0,689	-0,230	-0,217	-0,244	3	0,014	5,934
1	0,167	-0,518	-0,173	-0,163	-0,178	3	0,008	4,803

Tabla D-3. Estadística descriptiva potencial de picadura.

Potencial de picadura (V)								
[NaCl]	Velocidad Barrido (mV/s)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	Número	Desvia.	CV%
0,01	20	1,941	0,647	0,690	0,623	3	0,037	5,770
0,01	2	1,859	0,620	0,652	0,574	3	0,041	6,565
0,01	0,167	1,931	0,644	0,680	0,584	3	0,052	8,092
0,1	20	1,658	0,553	0,574	0,542	3	0,018	3,344
0,1	2	1,285	0,428	0,462	0,407	3	0,029	6,882
0,1	0,167	1,483	0,494	0,517	0,481	3	0,020	3,992
0,6	20	1,393	0,464	0,481	0,448	3	0,017	3,554
0,6	2	1,063	0,354	0,401	0,329	3	0,040	11,420
0,6	0,167	1,147	0,382	0,401	0,357	3	0,023	5,929
1	20	1,473	0,491	0,506	0,468	3	0,020	4,120
1	2	1,278	0,426	0,436	0,418	3	0,009	2,151
1	0,167	1,218	0,406	0,468	0,304	3	0,089	21,951

Tabla D-4. Estadística descriptiva Potencial de repasivación.

Potencial de Repasivación (V)								
[NaCl]	Velocidad Barrido (mV/s)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	Número	Desvia.	CV%
0,01	20	0,781	0,260	0,348	0,109	3	0,132	50,573
0,01	2	0,322	0,107	0,219	0,029	3	0,099	92,651
0,01	0,167	-0,193	-0,064	0,140	-0,221	3	0,185	287,284
0,1	20	0,308	0,103	0,231	-0,123	3	0,196	191,179
0,1	2	-0,546	-0,182	-0,151	-0,237	3	0,048	26,242
0,1	0,167	-1,012	-0,337	-0,318	-0,353	3	0,018	5,247
0,6	20	-0,238	-0,079	0,006	-0,161	3	0,084	105,318
0,6	2	-1,156	-0,385	-0,342	-0,409	3	0,038	9,753
0,6	0,167	-1,129	-0,376	-0,373	-0,378	3	0,003	0,729
1	20	0,174	0,058	0,074	0,026	3	0,028	47,919
1	2	-1,326	-0,442	-0,407	-0,461	3	0,030	6,852
1	0,167	-1,116	-0,372	-0,360	-0,387	3	0,014	3,779

Tabla D-5. Estadística descriptiva corriente de corrosión.

Corriente de corrosión ($A \times 10^3/cm^2$)								
[NaCl]	Velocidad Barrido (mV/s)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	Número	Desvia.	CV%
0,01	20	1,342	0,447	0,501	0,412	3	0,047	10,566
0,01	2	0,118	0,039	0,043	0,035	3	0,004	11,115
0,01	0,167	0,014	0,005	0,007	0,001	3	0,003	69,786
0,1	20	1,271	0,424	0,518	0,342	3	0,089	20,923
0,1	2	0,108	0,036	0,041	0,028	3	0,007	20,483
0,1	0,167	0,010	0,003	0,005	0,002	3	0,002	53,282
0,6	20	1,659	0,553	0,765	0,434	3	0,184	33,345
0,6	2	0,163	0,054	0,063	0,050	3	0,007	13,293
0,6	0,167	0,044	0,015	0,026	0,009	3	0,010	69,488
1	20	1,794	0,598	0,752	0,315	3	0,246	41,084
1	2	0,153	0,051	0,059	0,036	3	0,013	24,930
1	0,167	0,051	0,017	0,022	0,014	3	0,004	25,335

Tabla D-6. Estadística descriptiva penetración por corrosión.

Penetración por corrosión (mm/año)									
[NaCl]	Velocidad		Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	Número	Desvia.	CV%
	Barrido	(mV/s)							
0,01	20		0,886	0,295	0,331	0,272	3	0,031	10,566
0,01	2		0,078	0,026	0,029	0,023	3	0,003	11,115
0,01	0,167		0,009	0,003	0,005	0,001	3	0,002	69,786
0,1	20		0,839	0,280	0,342	0,226	3	0,059	20,923
0,1	2		0,071	0,024	0,027	0,018	3	0,005	20,483
0,1	0,167		0,007	0,002	0,004	0,001	3	0,001	53,282
0,6	20		1,095	0,365	0,505	0,286	3	0,122	33,345
0,6	2		0,108	0,036	0,041	0,033	3	0,005	13,293
0,6	0,167		0,029	0,010	0,480	0,006	3	0,007	69,488
1	20		1,184	0,395	0,497	0,208	3	0,162	41,084
1	2		0,101	0,034	0,039	0,024	3	0,008	24,930
1	0,167		0,034	0,011	0,015	0,009	3	0,003	25,335

b) Validación Supuestos del Modelo

La homogeneidad de varianza se verifica para cada respuesta a partir de la prueba de Levene el cual se realiza para cada factor en cada variable de respuesta. A continuación, se presenta el resultado de la prueba en el caso de la concentración de NaCl para el potencial de corrosión.

- Homogeneidad de Varianza

Tabla D-7. Tabla de homogeneidad de varianza para el potencial de corrosión.

Efecto	Grados de libertad	Valor F	Pr(>F)	Valor crítico F
[NaCl]	3	0,2991	0,8258	2,90
Error	32			

Se observa que el valor de F obtenido es menor que el valor crítico especificado para la distribución y el valor de probabilidad es superior al nivel de significancia especificado por lo cual no hay evidencia suficientes evidencias para rechazar la hipótesis nula la homogeneidad de las varianzas. Este procedimiento se realiza para cada uno de los parámetros mencionados y se muestra en la Tabla D-8.

Tabla D-8. Resumen prueba de Levene resultados de caracterización por polarización anódica.

Respuesta	Factor	Valor F	P	Valor Crítico	Acepta Ho
Potencial de corrosión	[NaCl]	0,5187	0,6724	4,060	Sí
	Velocidad de lectura	5,3899	0,0090	4,450	No
Potencial de picadura	[NaCl]	0,3205	0,8105	4,060	Sí
	Velocidad de lectura	0,4406	0,6474	4,450	Sí
Potencial de repasivación	[NaCl]	0,2549	0,8572	4,060	Sí
	Velocidad de lectura	1,8608	0,1715	4,450	Sí
Corriente de corrosión	[NaCl]	0,3205	0,8105	4,060	Sí
	Velocidad de lectura	7,8269	0,0017	4,450	No
Penetración por corrosión	[NaCl]	0,1093	0,9540	4,060	Sí
	Velocidad de lectura	9,9007	0,0004	4,450	No

De lo anterior se evidencia que para las poblaciones de potencial, corriente y penetración por corrosión no se puede realizar un análisis considerando las poblaciones normales ya que no cumplen con uno de los supuestos.

- Independencia de los datos

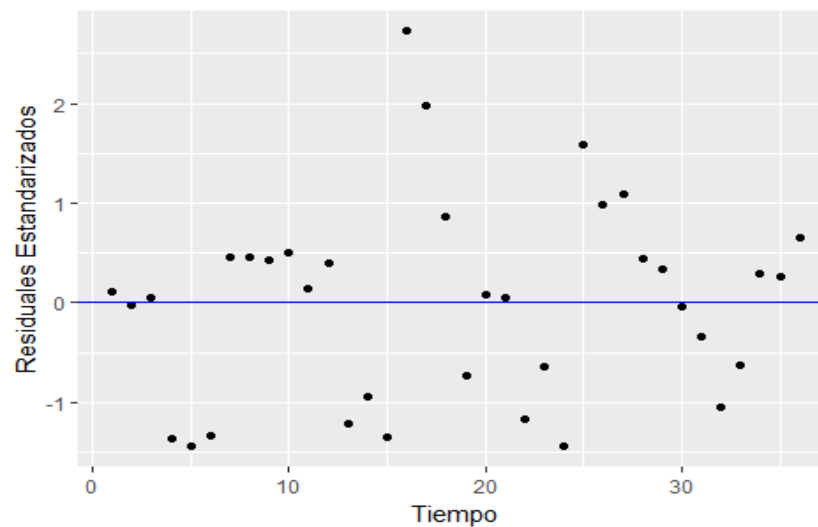


Figura D-1. Residuales estandarizados en función del tiempo para el potencial de corrosión.

Esta gráfica proporciona información sobre los residuos estandarizados para cada una de las variables de respuesta y los factores involucrados, una elevada

dispersión indica que los datos no dependen de la secuencia en la que fueron tomados. Para todas las variables se considera que los datos son independientes.

- Varianza Constante

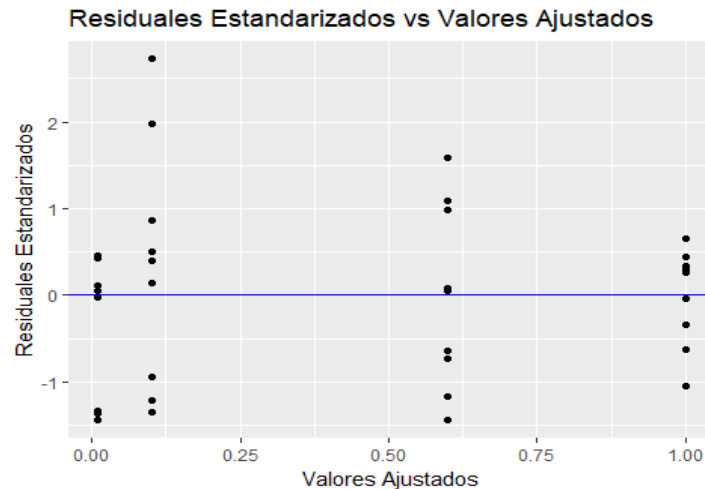


Figura D-2. Residuales estandarizados en función de los valores ajustados para el potencial de corrosión de acero AISI 304.

De forma similar a lo expuestos para los residuales no se debe observar tendencia en la toma de los datos, por lo cual se acepta que todos los datos cumplen con el supuesto de varianza constante.

- c) Verificación Normalidad

Se realiza la prueba de para el potencial de corrosión Shapiro- Wilk donde:

$$W=0,9225$$

$$P=0,01495$$

Con los valores obtenidos no se tienen evidencias suficientes para aceptar la hipótesis nula y se dice que los datos no siguen una distribución normal, por lo que la comparación entre tratamientos se hará a través de pruebas no paramétricas.

Tabla D-9. Prueba de Shapiro-Wilk para caracterización por polarización anódica de acero AISI 304.

Respuesta	W	P	Acepta Ho
Potencial de corrosión	0,9225	0,01495	No
Potencial de picadura	0,96417	0,288	Sí
Potencial de repasivación	0,9118	0,007	No
Corriente de corrosión	0,93487	0,035	No
Penetración por corrosión	0,7327	9,47E-08	No

d) Análisis de varianza

Debido a que únicamente le potencial de picadura sigue una distribución normal, es la variable de respuesta a la cual se realiza un análisis de varianza paramétrico.

Tabla D-10. ANOVA potencial de picadura acero AISI 304.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Velocidad de barrido (mV/s)	2	0,04210	0,021050	12,56	0,000
Concentración Solución (M)	3	0,28748	0,095827	57,18	0,000
Error	30	0,05027	0,001676		
Falta de ajuste	6	0,01384	0,002306	1,52	0,215
Error puro	24	0,03644	0,001518		
Total	35	0,37985			

Como se observa en la Tabla D-10 $p < 0,05$ para los dos factores, lo que implica que hay evidencias para rechazar la hipótesis nula y se asume significancia de estos dos valores sobre la respuesta. A partir de este análisis se obtienen los parámetros de un modelo lineal (Ecuación D.5).

$$E_{pit} = 0.49242 + C_{vb} + C_{cs} \quad (D.2)$$

Donde; C_{vb} : Coeficiente para la velocidad de barrido de trabajo
 C_{cs} : Coeficiente para la concentración de la solución de trabajo.

Tabla D-11. Coeficientes de ajuste modelo lineal potencial de picadura acero AISI 304.

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	0,49242	0,00682	72,17	0,000	
Velocidad de barrido (mV/s)					
0,167	-0,01090	0,00965	-1,13	0,267	1,33
2,000	-0,03535	0,00965	-3,66	0,001	1,33
Concentración Solución (M)					
0,01	0,1443	0,0118	12,21	0,000	1,50
0,10	-0,0007	0,0118	-0,06	0,953	1,50
0,60	-0,0921	0,0118	-7,79	0,000	1,50

e) Pruebas no paramétricas

Las pruebas no paramétricas permiten el trabajo de variables que no cumplen con la distribución normal. En primer lugar, se cuenta con la prueba de Kruskal-Wallis; la cual permite determinar si dos conjuntos de muestras provienen de una misma población, debido a su hipótesis nula esta prueba requiere de la homogeneidad de varianzas; por lo tanto, solamente puede ser aplicada a los datos obtenidos para el potencial de repasivación. Una vez obtenidos los datos se observa que existen dos poblaciones diferentes, por lo cual se procede a realizar comparaciones pareadas a través de comparaciones pareadas.

Hipótesis nula H_0 : Todas las medianas son iguales

Hipótesis alterna H_1 : Al menos una mediana es diferente

Tabla D-12. Resultados prueba de Kruskal-Wallis para el potencial de repasivación de acero AISI 304.

Factor	GL	Valor H	Valor p
Concentración Solución (M)	3	14,22	0,003
Velocidad de barrido (mV/s)	2	14.40	0,001

A partir de los datos de la tabla D-12 se concluye que $p < 0,05$ por lo que se rechaza la hipótesis nula indicando que hay diferencia entre los efectos.

Tabla D-13. Comparaciones por mínima diferencia significativa para el potencial de repasivación de acero AISI 304.

Respuesta	Factor	Nivel	Grupo
Potencial de Repasivación	[NaCl]	0,01	a
		0,1	b
		0,6	bc
		1	c
	Velocidad de barrido	20	a
		2	b
		0,167	b

Tabla D-14. Comparación de mínima diferencia significativa para el potencial de corrosión, corriente de corrosión y penetración por corrosión de acero AISI 304.

Respuesta	Factor	Nivel	Grupo
Potencial de corrosión	[NaCl]	0,01	a
		0,1	a
		0,6	a
		1	a
	Velocidad de barrido	20	a
		2	b
		0,167	c
		Corriente de corrosión	[NaCl]
0,1	b		
0,6	c		
1	d		
Velocidad de barrido	20		a
	2		b
	0,167		c
	Penetración por corrosión		[NaCl]
0,1		a	
0,6		a	
1		a	
Velocidad de barrido		20	a
		2	b
		0,167	b

Para los casos en los que no existe homogeneidad de varianza, se ejecuta el método de mínima diferencia significativa de Fischer, el método da como resultado agrupación en letras de los niveles que corresponden al mismo grupo de medias.

II. Estudio realizado por impedancia

a) Estadística descriptiva

Tabla D-15. Estadística descriptiva Resistencia de la solución.

Resistencia de la solución (Ohm* cm)							
Concentración de la solución (M)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	DESVEST	CV%
0,01	474,720	158,240	176,640	141,500	3	17,629	11,140
0,1	64,972	22,463	23,816	20,046	3	1,944	8,654
0,6	11,922	3,974	4,001	3,961	3	0,024	0,592
1	3,157	1,052	1,160	0,960	3	0,101	9,586

Tabla D-16. Estadística descriptiva resistencia de los poros.

Resistencia de los poros (Ohm* cm ²)							
Concentración de la solución (M)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	DESVEST	CV%
0,01	193,958	64,653	81,023	52,542	3	14,711	22,753
0,1	54,744	18,248	22,947	15,279	3	4,116	22,557
0,6	7,752	2,584	2,757	2,330	3	0,225	8,695
1	9,006	3,002	3,264	2,776	3	0,246	8,182

Tabla D-17. Estadística descriptiva transferencia de carga.

Resistencia a la transferencia de carga (Ohm* cm ²)							
Concentración de la solución (M)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	DESVEST	CV%
0,01	1972780	657593	736000	605900	3	69041	10,499
0,1	2120730	706910	706950	706890	3	35	0,005
0,6	1747170	582390	623270	518000	3	56436	9,690
1	1375110	458370	486650	419850	3	34557	7,539

b) Validación supuestos del modelo

- Independencia de los datos

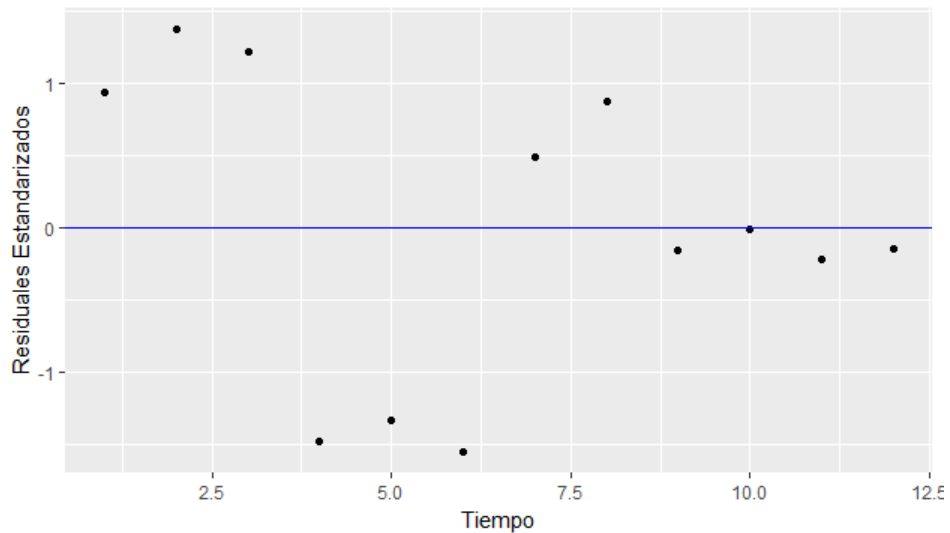


Figura D-3. Residuales estandarizados en función del tiempo para la resistencia de la solución.

Para todas las variables se considera que los datos son independientes.

- Varianza constante

Se acepta que todos los datos cumplen con el supuesto de varianza constante.

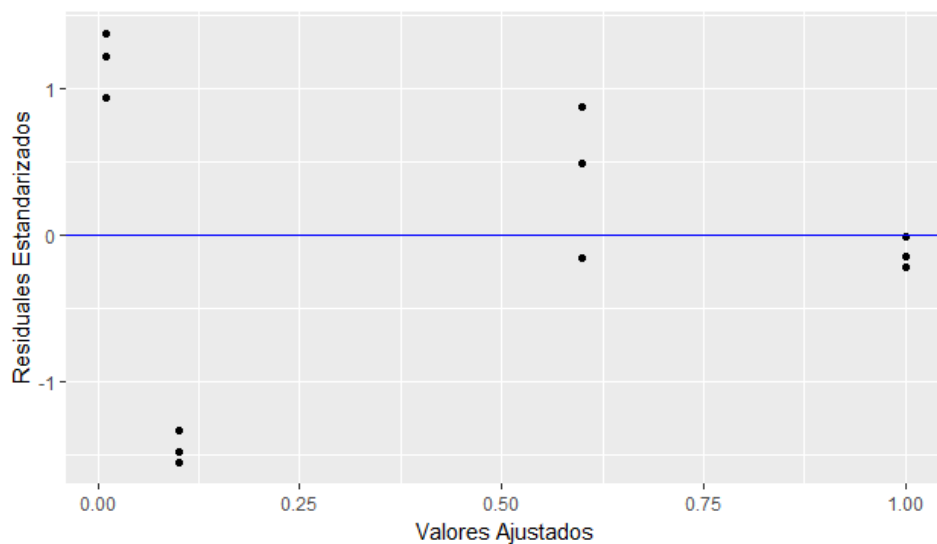


Figura D-4. Residuales estandarizados en función de los valores ajustados para la resistencia de la solución.

- Homogeneidad de varianza

Tabla D-18. Resultados de la homogeneidad de varianza de acuerdo a la prueba de Levene.

Respuesta	Valor F	P	Valor Crítico	Acepta Ho
Resistencia de la solución	3,468	0,07086	3,5874	Sí
Resistencia de los poros	0,4105	0,7465	3,5874	Sí
Resistencia a la transferencia de carga	0,7394	0,5576	3,5874	Sí
Capacitancia de película	1,1106	0,4	3,5874	Sí
Capacitancia doble capa	1,5384	0,2779	3,5874	Sí

Como se observa a partir de los resultados obtenidos por la prueba de Levene todas las variables cumplen con el supuesto de homogeneidad de varianza.

- c) Verificación Normalidad

Tabla D-19. Resultados de la prueba de Shapiro-Wilk para la verificación de la normalidad de los resultados de impedancia.

Respuesta	W	P	Acepta Ho
Resistencia de la solución	0,67132	0,0004523	No
Resistencia de los poros	0,75861	0,003292	No
Resistencia a la transferencia de carga	0,91781	0,2683	Sí
Capacitancia de película	0,838	0,02619	No
Capacitancia doble capa	0,78171	0,005848	No

Según los resultados obtenidos por la prueba de Shapiro-Wilk solamente la resistencia a la transferencia de carga presenta un comportamiento normal, por lo cual esta variable, será sometida a un análisis de varianza de una sola vía.

- d) Análisis de varianza

El valor de p para el factor de concentración de cloruro de sodio en la solución es menor al nivel de significancia fijado 0,05, por lo cual no se tienen evidencias para aceptar la hipótesis nula y se dice que la concentración de NaCl es estadísticamente significativa

en el valor de la resistencia a la transferencia de carga. De acuerdo a lo anterior, se establece un modelo lineal que predice la respuesta en función del valor de la concentración.

Tabla D-20. ANOVA resistencia transferencia de carga.

Fuente	GL	SC	MC.	Valor F	Valor p
[NaCl]	3	1,05327E+11	35108983475	15,36	0,001
Error	8	18291783667	2286472958		
Total	11	1,23619E+11			

Tabla D-21. Resultados ajuste modelo lineal resistencia a la transferencia de carga.

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	601316	13804	43,56	0,000	
Concnac					
0,01	56278	23909	2,35	0,046	1,50
0,10	105594	23909	4,42	0,002	1,50
0,60	-18926	23909	-0,79	0,451	1,50

La ecuación D.3 describe el modelo corresponde a una regresión lineal de primer donde C_{fi} corresponde al coeficiente para cada concentración y C_{si} al valor de la concentración trabajado.

$$Rct = 601316 + C_{fi} * C_{si} \quad (D.3)$$

e) Pruebas no paramétricas

Debido a que todas las variables cumplen con el supuesto de homogeneidad de varianza se realiza la prueba de Kruskal-Wallis y comparaciones pareadas para determinar qué variables presentan mayor influencia.

La prueba de kruskal-Wallis indica que no se tienen evidencias para aceptar la hipótesis nula, es decir que al menos una de las medias es diferente de las otras, y por lo tanto son estadísticamente significativos para la concentración de NaCl.

Tabla D-22. Prueba de Kruskal-Wallis parámetros impedancia.

Respuesta	H	P
Resistencia de la solución	10,385	0,01556
Resistencia de los poros	10,385	0,01556
Capacitancia de película	8,333	0,0396
Capacitancia doble capa	8,4359	0,03781

Por otra parte, se evidencia que la resistencia de la solución y la resistencia de los poros varían de forma proporcional. En concordancia con lo anterior las comparaciones de medias muestran la misma división de grupos para la resistencia de la solución y la resistencia de los poros.

Tabla D-3. Resultados diferencias mínimas significativas parámetros de impedancia.

Respuesta	Factor	Nivel	Grupo
Resistencia de la solución	[NaCl]	0,01	a
		0,1	b
		0,6	b
		1	b
Resistencia de los poros	[NaCl]	0,01	a
		0,1	b
		0,6	b
		1	b
Capacitancia de película	[NaCl]	0,01	a
		0,1	a
		0,6	a
		1	a
Capacitancia de doble capa	[NaCl]	0,01	a
		0,1	a
		0,6	a
		1	b

E. Anexo: Análisis volumétrico soluciones de níquel

I) Ácido Bórico

- Pipetear 2 ml de muestra de níquel
- Agregar 6 gramos de manitol hasta formar una pasta (se puede usar glucosa)
- Agregar 10 ml de Púrpura de bromocresol
- Titular con NaOH hasta viraje a azul (Si no se dispone de indicador titular potenciométricamente)
- Registrar consumo y hacer análisis por duplicado

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ (g/L)} = V(\text{ml}) * N * 31 \quad (\text{E.1})$$

N= Normalidad NaOH

II) Cloruro de Níquel

- Pipetear 2 ml de muestra
- Agregar 100 ml de agua desionizada
- Agregar 1 g de indicador para cloruros
- Titular con nitrato de plata AgNO_3 0,1 N hasta viraje amarillo verdoso a rojizo
- Registrar volumen y hacer duplicado
- Hacer blanco

$$\text{NiCl}_2 \text{ (g/L)} = (V_a - V_b) * N * 59.3 \quad (\text{E.2})$$

V_a : volumen AgNO_3 muestra

V_b : volumen AgNO_3 blanco

Cl^- (g/L): $\text{NiCl}_2/3.35$

III) Níquel Metálico

- Pipetear 2 ml de muestra
- Agregar 100 ml de Agua desionizada
- Agregar 10 ml de hidróxido de amonio concentrado
- Adicionar 2 g de murexida 0,2 %
- Titular con EDTA 0,1 M hasta viraje a violeta
- Anotar consumo y realizar por duplicado

$$\text{Ni g/L} = V \cdot M \cdot 29.35 \quad (\text{E.3})$$

$$\text{NiSO}_4 \text{ g/L} = (\text{Ni} - \text{NiCl}_2/4) \cdot 4.47 \quad (\text{E.4})$$

ESTANDARIZACIONES

I) EDTA 0,1 M

PM 292.24 u.m.a Volumen solución = 100 ml

- Pesar 2,9224 g de EDTA y disolver en agua desionizada.
- Completar a 100 ml y rotular.

a) Con Cloruro de Calcio

- Pesar 0,1109 g de CaCl_2 .
- Añadir 5 ml agua desionizada y 0,1 g de Murexida.
- Añadir 2 ml de NaOH 2M (pH > 10).
- Titular hasta viraje púrpura.
- Hacer por triplicado.

II) AgNO_3 0,1 M

PM= 169,87 u.m.a Volumen solución= 100 ml

- Pesar 1,6987 g de AgNO_3 y disolver en agua desionizada.
- Completar a 100 ml y rotular.

a) Con Cloruro de Sodio.

- Pesar 2,9225 g de NaCl.
- Añadir 100 ml de agua desionizada.
- Añadir 5 ml de indicador de cloruros 5%.
- Titular hasta viraje rojizo.
- Hacer blanco y triplicado.

III) NaOH 0,1 M

PM= 39.997 u.m.a Volumen solución= 100 ml

- Pesar 0,3999 g de NaOH y disolver en agua desionizada.
- Completar a 100 ml y rotular.

a) Con Biftalato de Potasio

PM= 204.22 u.m.a

- Pesar 0,20422 g de Biftalato.
- Añadir 100 ml de agua desionizada.
- Añadir unas gotas de fenolftaleína.
- Titular hasta viraje fucsia.
- Hacer triplicado.

F. Anexo: Determinación gravimétrica de espesor y contenido de níquel

I. Determinación espesor de película [101]

a) Reactivos:

- Ácido Nítrico Concentrado

b) Preparación muestras:

- Lavar con Surfactante
- Enjuagar con agua destilada
- Lavar con etanol
- Secar

c) Procedimiento

- Determinar apropiadamente las dimensiones de la pieza y registrar área de recubrimiento.
- Lavar y pesar. Registrar este peso como m_i .
- En ácido nítrico concentrado poner la pieza con el recubrimiento y dejar durante 2 horas bajo agitación constante (Si no disuelve aumentar la temperatura a 75°C).
- Lavar la pieza con agua sobre este mismo recipiente, lavar con etanol y secar.
- Pesar la pieza sin recubrimiento y anotar masa como m_f .
- Determinar el espesor a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Espesor } (\mu\text{m}) = \frac{m_i - m_f}{\frac{A_r}{\rho_r}} \quad (F.1)$$

Donde:

m_i : Masa inicial de la pieza (mg).

m_f : Masa Final de La pieza (mg).

A_r : Área de recubrimiento (cm²).

ρ_r : Densidad película (g/cm³). Para níquel= 8.9

G. Anexo: Análisis estadístico recubrimientos níquel fósforo

a. Formulación del problema

Se quiere conocer el efecto de la concentración de ácido fosforoso en la solución, la densidad de corriente y la temperatura en los recubrimientos de níquel fósforo realizados sobre acero AISI 304.

b. Diseño y selección de Tratamientos

Los tratamientos son seleccionados a partir de revisión bibliográfica, por lo tanto, el diseño es de efectos fijos con dos tratamientos que corresponden tanto a la concentración en la solución como a la temperatura de tratamiento. El diseño corresponde a un diseño factorial mixto, que cuenta con 4 niveles para las concentraciones, 2 niveles para la densidad de corriente y dos niveles para la temperatura de tratamiento.

Figura G-1 Diseño 4*2 para la determinación de la influencia de concentración y densidad de corriente.

Ensayo	H ₃ PO ₃ (g/L)	i (A/dm ²)
1	0	1
2	5	1
3	20	1
4	40	1
5	0	5
6	5	5
7	20	5
8	40	5

Figura G-2. Diseño 4*2 determinación de la temperatura de horneado a 5 A/dm².

Ensayo	H ₃ PO ₃ (g/L)	T (°C)
1	0	60
2	5	60
3	20	60
4	40	60
5	0	500
6	5	500
7	20	500
8	40	500

c. Diseño de control de error

Ya que se desea conocer el efecto directo de estas variables sobre el sistema, se establece un diseño factorial a dos vías mixto, en el cual se observará la interacción entre los factores y su influencia sobre la respuesta. De este modo, se tiene concentración comparada con la densidad de corriente y concentración comparada con la temperatura de tratamiento.

Las hipótesis establecidas sobre los efectos de los tratamientos para el análisis ANOVA

$$H_0: S_{r_i} = S_{r_j} \quad \text{Para } i \neq j$$

$$H_1: S_{r_i} \neq S_{r_j} \quad \text{Para cualquier } i$$

$$H_0: C_i = C_j \quad \text{Para } i \neq j$$

$$H_1: C_i \neq C_j \quad \text{Para cualquier } i$$

Y las hipótesis para la interacción entre los factores,

$$H_0: (SrC)_{ij} = (SrC)_{kl} \quad \text{Para } i \neq j \text{ y } k \neq l.$$

$$H_1: (SrC)_{ij} \neq (SrC)_{kl} \quad \text{Para } i \neq j \text{ y } k \neq l.$$

d. Diseño de tratamientos y muestreo

Cada uno de los tratamientos tiene 3 réplicas que corresponden a las unidades experimentales del diseño.

e. Descripción del modelo

Se desea conocer el efecto de la concentración de H_3PO_3 y la densidad de corriente sobre la corrosión del acero inoxidable a través de un modelo de segundo orden en el que se incluye la interacción de efectos.

$$CR_{ijk} = \mu + Dc_i + C_j + (SrC)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (G.1)$$

Donde $i=1$ hasta 2

$j= 1$ hasta 4

$k=1$ hasta 3

CR_{ij} : Es la variable respuesta velocidad de corrosión para la i -ésima densidad de corriente, la j -ésima concentración de H_3PO_3 y la k -ésima unidad experimental.

μ : Es el valor real de la variable respuesta.

Dc_i : Corresponde al efecto de la i -ésima densidad de corriente de respuesta sobre la variable de respuesta.

C_j : Es el efecto de la j -ésima concentración de H_3PO_3 sobre la variable de respuesta.

$(Dc C)_{ij}$: Corresponde a la ij -ésima interacción de los tratamientos.

ε_{ij} : Es la variable error asociada a la i -ésima densidad de corriente, la j -ésima concentración de H_3PO_3 y la k -ésima unidad experimental. Con $\varepsilon_{ij} \stackrel{iid}{\sim} N(0, \sigma^2)$.

Por otra parte, se desea conocer el efecto de la concentración de H_3PO_3 y temperatura de tratamiento sobre la corrosión del acero inoxidable a través de un modelo de segundo orden en el que se incluye la interacción de efectos.

$$CR_{ijk} = \mu + T_i + C_j + (T C)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (G.2)$$

Donde $i=1$ hasta 2

$j= 1$ hasta 4

$k=1$ hasta 3

CR_{ij} : Es la variable respuesta velocidad de corrosión para la i -ésima temperatura, la j -ésima concentración de H_3PO_3 y la k -ésima unidad experimental.

μ : Es el valor real de la variable respuesta.

T_i : Corresponde al efecto de la i -ésima temperatura de respuesta sobre la variable de respuesta.

C_j : Es el efecto de la j -ésima concentración de H_3PO_3 sobre la variable de respuesta.

$(T C)_{ij}$: Corresponde a la ij -ésima interacción de los tratamientos.

ε_{ij} : Es la variable error asociada a la i -ésima Temperatura, la j -ésima concentración de H_3PO_3 y la k -ésima unidad experimental. Con $\varepsilon_{ij} \stackrel{iid}{\sim} N(0, \sigma^2)$.

f. Ejecución del diseño y recolección de datos

Cada muestra fue caracterizada variando tanto la densidad de corriente como la concentración de H_3PO_3 en la solución. Las muestras se hicieron por triplicado, por lo que se cuenta con 12 unidades experimentales.

g. Análisis estadístico

El análisis comprende en primer lugar la estadística descriptiva para cada uno de las variables de respuesta estudiadas. Posteriormente, se inicia la verificación de la normalidad en la población con lo cual se verifican la distribución a partir de la prueba de Shapiro – Wilk y la verificación de los parámetros de independencia y homogeneidad de varianza. Finalmente, al obtener las características de cada respuesta se procede a realizar un análisis no paramétrico con aquellas variables que no pertenecen a una distribución normal.

I. Caracterización por polarización anódica

En la tabla G.1 se muestran los resultados obtenidos para la caracterización por polarización anódica de los recubrimiento de níquel fósforo sobre acero AISI 304.

Tabla G-1. Datos caracterización por polarización anódica recubrimientos.

T (°C)	i (A/dm ²)	H ₃ PO ₃ (g/L)	OCP (V)	E _{corr} (V)	i _{corr}	R _{ct} (ohm/cm ²)	CR (mm/año)
60	5	0	-0,1907	-0,2468	0,0303	315387	0,2838
60	5	0	-0,1995	-0,2606	0,0426	129429	0,3984
60	5	0	-0,1995	-0,2527	0,0312	175692	0,2918
60	5	20	-0,3339	-0,3546	0,0303	338905	0,2839
60	5	20	-0,3328	-0,3544	0,0371	160032	0,3472
60	5	20	-0,3255	-0,3501	0,0680	52720	0,6364
60	5	5	-0,3409	-0,3517	0,0985	1141357	0,9216
60	5	5	-0,3131	-0,3322	0,0444	1260418	0,4157
60	5	5	-0,3032	-0,3220	0,0427	894173	0,3996
60	5	40	-0,3683	-0,3795	0,0944	4467171	0,8838
60	5	40	-0,3340	-0,3396	0,0282	98331	0,2641
60	5	40	-0,3258	-0,3416	0,0285	207071	0,2671
500	5	0	-0,2527	-0,2677	0,0280	144554	0,2617
500	5	0	-0,2587	-0,2613	0,0309	160738	0,2892
500	5	0	-0,2583	-0,2556	0,0119	417012	0,1114
500	5	5	-0,2469	-0,2565	0,0503	129636	0,4706
500	5	5	-0,2487	-0,2599	0,0323	195117	0,3020
500	5	5	-0,2719	-0,2759	0,0408	158397	0,3817
500	5	20	-0,1869	-0,1952	0,0654	92150	0,6117
500	5	20	-0,2271	-0,2045	0,0570	96232	0,5339
500	5	20	-0,1950	-0,1888	0,0189	279124	0,1771
500	5	40	-0,1056	-0,1592	0,0021	2874960	0,0194
500	5	40	-0,1307	-0,1592	0,0013	4474541	0,0121
500	5	40	-0,1429	-0,1789	0,0021	2558037	0,0192
60	1	20	-0,3475	-0,3685	0,0132	1248709	0,1236
60	1	20	-0,3056	-0,3328	0,0086	2338156	0,0806
60	1	20	-0,3378	-0,3328	0,0189	966483	0,1767
60	1	40	-0,3311	-0,3514	0,0083	765050	0,0773
60	1	40	-0,3243	-0,3462	0,0151	417165	0,1414
60	1	40	-0,3262	-0,3505	0,0091	694870	0,0855
60	1	0	-0,2166	-0,2734	0,0077	3190351	0,0721
60	1	0	-0,1912	-0,2634	0,0076	3063989	0,0714
60	1	0	-0,1695	-0,2535	0,0087	2849456	0,0812
60	1	5	-0,3270	-0,3486	0,0071	848028	0,067
60	1	5	-0,3193	-0,3585	0,0071	697271	0,067
60	1	5	-0,3388	-0,3582	0,0115	517977	0,108

a) Estadística descriptiva

Tabla G-2. Estadística descriptiva potencia de corrosión para recubrimientos Níquel-fósforo.

Potencial de corrosión									
T (°C)	i (A/dm ²)	Concentración H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	Desv.	CV%
60	5	0	-0,760	-0,253	-0,247	-0,261	3	0,007	2,728
60	5	5	-1,006	-0,335	-0,322	-0,352	3	0,015	4,497
60	5	20	-1,059	-0,353	-0,350	-0,355	3	0,003	0,724
60	5	40	-1,061	-0,354	-0,340	-0,379	3	0,022	6,362
500	5	0	-0,785	-0,262	-0,256	-0,268	3	0,006	2,321
500	5	5	-0,792	-0,264	-0,256	-0,276	3	0,010	3,924
500	5	20	-0,588	-0,196	-0,189	-0,204	3	0,008	4,022
500	5	40	-0,497	-0,166	-0,159	-0,179	3	0,011	6,860
60	1	0	-0,790	-0,263	-0,254	-0,273	3	0,010	3,786
60	1	5	-1,065	-0,355	-0,349	-0,359	3	0,006	1,582
60	1	20	-1,034	-0,345	-0,333	-0,368	3	0,021	5,970
60	1	40	-1,048	-0,349	-0,346	-0,351	3	0,003	0,789

Tabla G-3. Estadística descriptiva datos corriente de corrosión para recubrimientos Ni-P.

Corriente de Corrosión									
T (°C)	i (A/dm ²)	Concentración H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	Desv.	CV%
60	5	0	0,104	0,035	0,043	0,030	3	0,007	19,695
60	5	5	0,186	0,062	0,098	0,043	3	0,032	51,272
60	5	20	0,135	0,045	0,068	0,030	3	0,020	44,479
60	5	40	0,151	0,050	0,094	0,028	3	0,038	75,673
500	5	0	0,071	0,024	0,031	0,012	3	0,010	43,355
500	5	5	0,123	0,041	0,050	0,032	3	0,009	21,922
500	5	20	0,141	0,047	0,065	0,019	3	0,025	52,556
500	5	40	0,005	0,002	0,002	0,001	3	0,000	24,549

Tabla G-3. Estadística descriptiva datos corriente de corrosión para recubrimientos Ni-P.
 (Continuación).

Corriente de corrosión									
T (°C)	i (A/dm ²)	Concentración H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	Desv.	CV%
60	1	0	0,024	0,008	0,009	0,008	3	0,001	7,340
60	1	5	0,026	0,009	0,011	0,007	3	0,003	29,311
60	1	20	0,041	0,014	0,019	0,009	3	0,005	37,901
60	1	40	0,032	0,011	0,015	0,008	3	0,004	34,382

Tabla G-4. Estadística descriptiva penetración por corrosión.

Penetración por Corrosión									
T (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Concentración H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N°	Desv.	CV%
60	5	0	0,974	0,325	0,398	0,284	3	0,064	19,695
60	5	5	1,737	0,579	0,922	0,400	3	0,297	51,272
60	5	20	1,267	0,422	0,636	0,284	3	0,188	44,479
60	5	40	1,415	0,472	0,884	0,264	3	0,357	75,673
500	5	0	0,662	0,221	0,289	0,111	3	0,096	43,355
500	5	5	1,154	0,385	0,471	0,302	3	0,084	21,922
500	5	20	1,323	0,441	0,612	0,177	3	0,232	52,556
500	5	40	0,051	0,017	0,019	0,012	3	0,004	24,549
60	1	0	0,225	0,075	0,081	0,071	3	0,005	7,340
60	1	5	0,241	0,080	0,108	0,067	3	0,024	29,311
60	1	20	0,381	0,127	0,177	0,081	3	0,048	37,901
60	1	40	0,304	0,101	0,141	0,077	3	0,035	34,382

b) Validación supuestos del modelo

- Homogeneidad de varianza

La homogeneidad de varianza se verifica para cada respuesta a partir de la prueba de Levene el cual se realiza para cada factor en cada variable de respuesta. A continuación,

se presenta el resultado de la prueba en el caso de la concentración de ácido fosforoso para el potencial de corrosión.

Tabla G-5. Resultados prueba de Levene para el potencial de corrosión.

Efecto	Grados de libertad	Valor F	Pr(>F)	Valor crítico F
[H ₃ PO ₃]	3	0,1729	0,9135	3,098
Error	20			

A partir del valor de F y el valor de p no se tienen evidencias para rechazar la hipótesis nula, por lo cual se acepta la homogeneidad de varianza. Este procedimiento se realiza para las demás variables en estudio.

Tabla G-6. Resultado prueba de Levene parámetros de polarización anódica.

Respuesta	Factor	Valor F	P	Valor Crítico	Acepta Ho
Potencial de corrosión	[H ₃ PO ₃]	2,1769	0,11	3,098	Sí
	A/dm ²	3,8287	0,05864	4,300	Sí
	T °C	1,1068	0,3002	4,300	Sí
Corriente de corrosión	[H ₃ PO ₃]	0,4105	0,7465	3,098	Sí
	A/dm ²	8,041	0,00762	4,300	No
	T °C	0,0406	0,8415	4,300	Sí
Penetración por corrosión	[H ₃ PO ₃]	0,4096	0,7472	3,098	Sí
	A/dm ²	8,0418	0,0076	4,300	No
	T °C	0,040	0,843	4,300	Sí

A partir de los datos, se observa que solamente el potencial de corrosión cumple con la homogeneidad de varianza para los tres factores, razón por la cual, se realizará la prueba de Kruskal-Wallis.

- Independencia de los datos

Esta gráfica proporciona información sobre los residuales estandarizados para cada una de las variables de respuesta y los factores involucrados, una elevada dispersión indica que los datos no dependen de la secuencia en la que fueron tomados. Para todas las variables se considera que los datos son independientes.

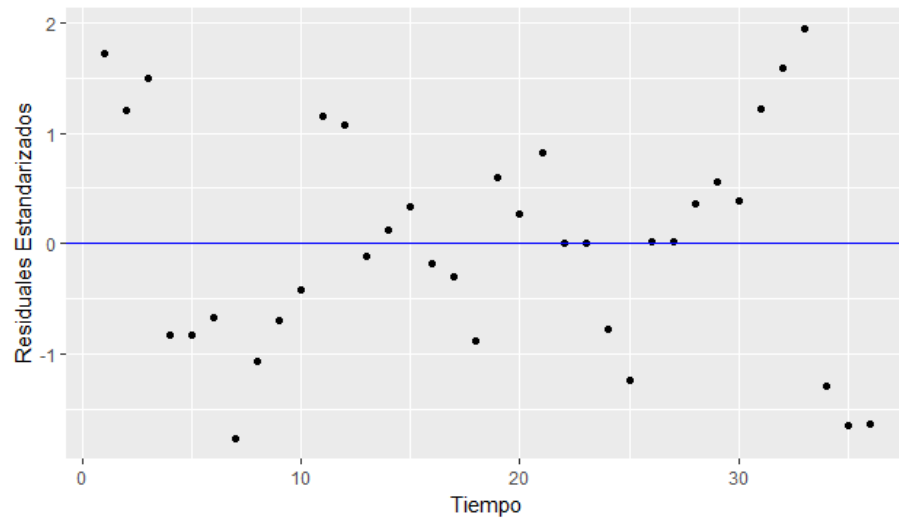


Figura G-1. Residuales estandarizados en función del tiempo para el potencial de corrosión de recubrimientos Ni-P.

- Varianza constante

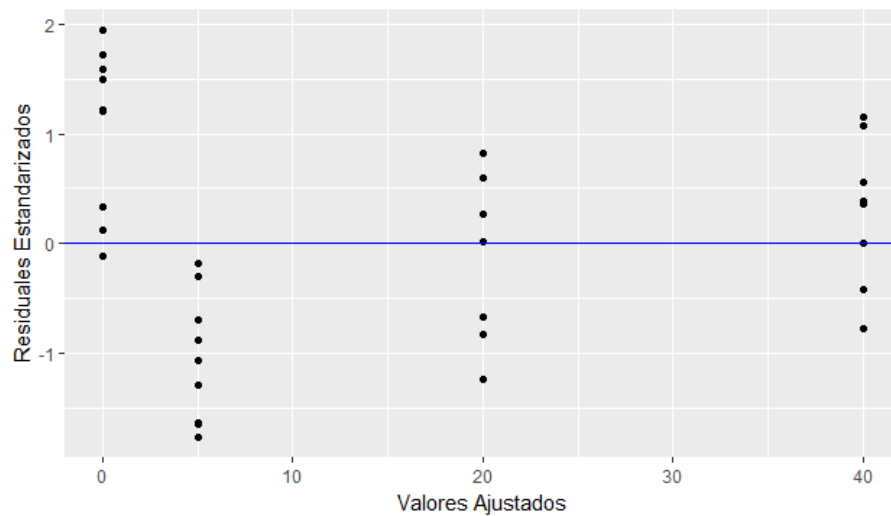


Figura G-2. Residuales estandarizados en función de los valores ajustados.

De forma similar a lo expuestos para los residuales no se debe observar tendencia en la toma de los datos, por lo cual se acepta que todos los datos cumplen con el supuesto de varianza constante.

c) Verificación normalidad

Los resultados de la prueba de Shapiro –Wilk muestran que ninguna de las variables sigue una distribución normal, por lo que serán tratadas con pruebas paramétricas.

Tabla G-7. Resultados prueba de Shapiro-Wilk para parámetros de polarización anódica recubrimientos Ni-P.

Respuesta	W	P	Acepta Ho
Potencial de corrosión	0,89206	0,002085	No
Corriente de corrosión	0,87274	0,00066	No
Penetración por corrosión	0,87272	0,0064	No

d) Pruebas no paramétricas

- Prueba de kruskal-Wallis

Hipótesis nula H_0 : Todas las medianas son iguales

Hipótesis alterna H_1 : Al menos una mediana es diferente

Tabla G-8. Prueba de Kruskal -Wallis para el potencial de corrosión de recubrimientos Ni-P.

Factor	GL	Valor H	Valor p
Concentración H_3PO_3 (g/L)	3	4,9372	0,1765
Densidad de corriente (A/dm ²)	1	5,8393	0,01567
Temperatura (°C)	1,000	16,220	e,63e-05

Los resultados del análisis reflejan que solamente para la temperatura se tienen evidencias para rechazar la hipótesis nula, es decir, la influencia de la temperatura es significativa estadísticamente en el valor del potencial de corrosión en los recubrimientos níquel fósforo.

- Diferencias mínimas significativas de Fischer

Para el caso de la corriente y penetración por corrosión se observa que el grupo que presenta mayor diferencia es el factor de densidad de corriente a un nivel de 5 A/dm².

Tabla G-9. Comparaciones por diferencias mínimas significativas para recubrimientos Ni-P.

Respuesta	Factor	Nivel	Grupo	
Corriente de corrosión	[H ₃ PO ₃]	0	a	
		5	a	
		20	a	
		40	a	
	A/dm ²	1	a	
		5	b	
	T °C	60	a	
		500	a	
	Penetración por corrosión	[H ₃ PO ₃]	0	a
			5	a
20			a	
40			a	
A/dm ²		1	a	
		5	b	
T °C		60	a	
		500	a	

II. Análisis por impedancia

Tabla G-10. Resultados análisis por impedancia recubrimientos Ni-P.

i (A/dm ²)	T (°C)	Concentración H ₃ PO ₃ (g/L)	Rs (Ohm cm)	R po (Ohm cm ²)	Cc(S*s ^a)	n	Cdl(S*s ^a)	m	R ct (Ohm cm ²)
5	60	40	5,392	13,149	2,21E- 05	0,9 73	1,87E- 05	0,56 93	24372
5	60	40	5,121	12,11	1,48E- 05	0,8 64	2,37E- 05	0,97 58	28661
5	60	40	5,445	14,391	1,86E- 05	0,7 26	2,19E- 05	0,94 22	18958
5	500	40	5,199	60	3,54E- 06	NA	2,11E- 06	NA	44378
5	500	40	5,350	65,272	2,80E- 06	NA	2,22E- 06	NA	44720
5	500	40	5,277	65,645	2,60E- 06	NA	1,70E- 06	NA	49027
1	60	40	4,982	NA	2,49E- 05	0,9 35	NA	NA	64366
1	60	40	5,294	NA	2,37E- 05	0,9 32	NA	NA	63370
1	60	40	5,479	NA	2,16E- 05	0,9 51	NA	NA	69630

a) Estadística descriptiva

Tabla G-11. Estadística descriptiva resistencia de la solución recubrimientos Ni-P.

Resistencia solución									
i (A/dm ²)	T (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máx.	Mín.	N°	DESVEST	CV%
5	60	40	15,957	5,319	5,445	5,121	3	0,174	3,269
5	500	40	15,827	5,276	5,350	5,199	3	0,076	1,433
1	60	40	15,755	5,252	5,479	4,982	3	0,251	4,781

Tabla G-12. Estadística descriptiva resistencia de los poros para recubrimientos Ni-P.

Resistencia de los poros									
i (A/dm ²)	T (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máx.	Mín.	N°	DESVEST	CV%
5	60	40	39,65	13,217	14,391	12,110	3	1,14	8,64
5	500	40	190,917	63,639	65,645	60,000	3	3,16	4,96
1	60	40	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla G-13. Estadística descriptiva de resistencia a la transferencia de carga recubrimientos Ni-P

Resistencia a la transferencia de carga									
i (A/dm ²)	T (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máx.	Mín.	N°	DESVEST	CV%
5	60	40	71991	23997	28661	18958	3	4862,35756	20,262
5	500	40	138125	46042	49027	44378	3	2591,02341	5,628
1	60	40	197366	65789	69630	63370	3	3363,76059	5,113

Tabla G-14. Estadística descriptiva capacitancia de película recubrimientos Ni-P.

Capacitancia película									
i (A/dm ²)	T (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máx.	Mín.	N°	DESVEST	CV%
5	60	40	5,55E-05	1,85E-05	2,21E-05	1,48E-05	3	3E-06	19,56
5	500	40	8,95E-06	2,98E-06	3,54E-06	2,60E-06	3	5E-07	16,61
1	60	40	7,02E-05	2,34E-05	2,49E-05	2,16E-05	3	1,7E-06	7,334

Tabla G-15. Estadística descriptiva capacitancia de doble capa recubrimientos Ni-P.

Capacitancia doble capa									
i (A/dm ²)	T (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	Suma	Promedio	Máx.	Mín.	N°	DESVEST	CV%
5	60	40	6,43E-05	2,14E-05	2,37E-05	1,87E-05	3	0,00	11,62
5	500	40	6,03E-06	2,01E-06	2,22E-06	1,70E-06	3	0,00	13,83
1	60	40	0	NA	0	0	0	NA	NA

b) Validación de supuestos

- Independencia de los datos

Los datos no presentan una tendencia definida con el tiempo, por lo cual se asume que son independientes.

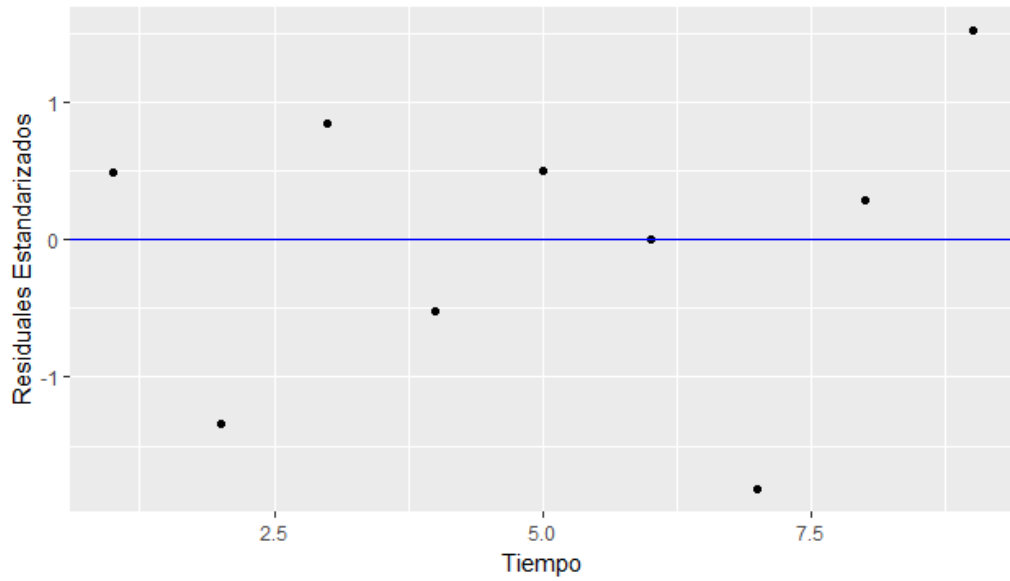


Figura G-3. Residuales estandarizados en función del tiempo recubrimientos Ni-P.

- Varianza constante

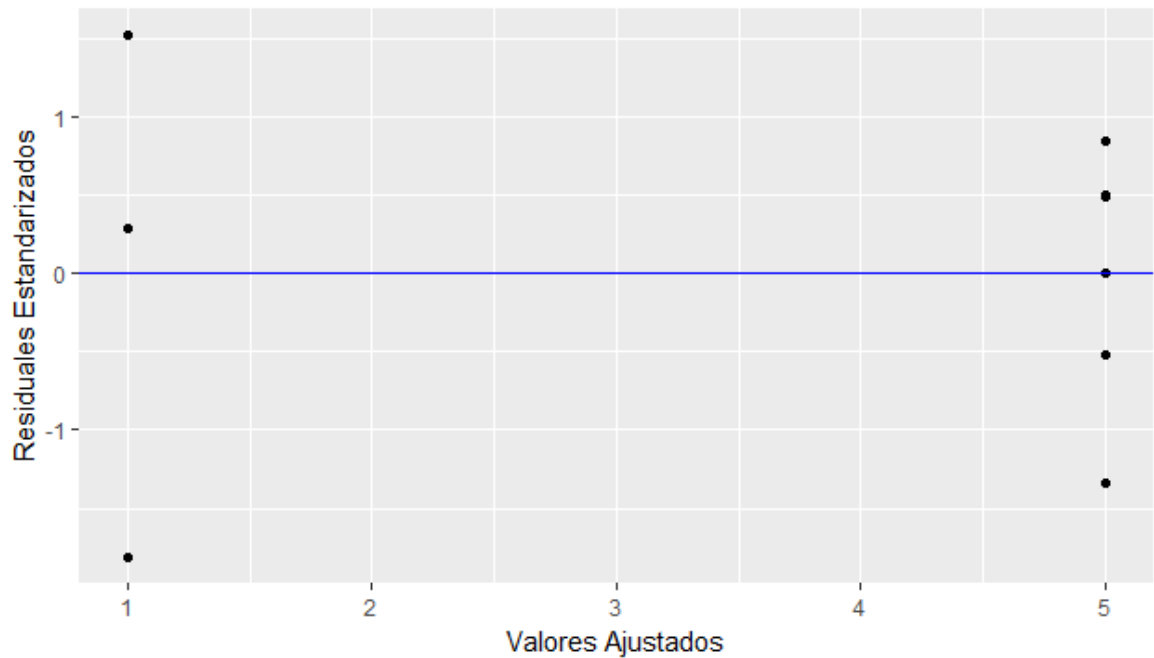


Figura G-4. Residuales estandarizados en función de los valores ajustados recubrimientos Ni-P.

Se acepta varianza constante para todo el conjunto de datos.

- Homogeneidad de varianza

Tabla G-16. Resultados prueba de impedancia parámetros recubrimientos Ni-P.

Respuesta	Factor	Valor F	P	Valor Crítico	Acepta Ho
Resistencia de la solución	Densidad de corriente	0,9403	0,3645	5,317	Sí
	Temperatura	1,9388	0,2064	5,317	Sí
Resistencia a la transferencia de carga	Densidad de corriente	12,441	0,0096	5,317	No
	Temperatura	58,914	0,0001	5,317	No
Capacitancia de película	Densidad de corriente	14,062	0,0072	5,317	No
	Temperatura	2,2977	0,1733	5,317	Sí

Las variables de resistencia a la transferencia de carga y capacitancia de la película no cumplen con el supuesto de homogeneidad de varianza y por lo tanto se deduce que no son poblaciones normales y serán tratadas únicamente a través de comparaciones pareadas.

c) Verificación de normalidad

Como se mencionó arriba dos de las variables no cumplen uno de los supuestos para asumir la normalidad de la distribución pese al resultado obtenido por la prueba de Shpauro-Wilk. En este caso, se tratará a través de análisis de varianza la resistencia de la solución.

Tabla G-17. Resultados prueba de Shapiro-wilk parámetros de impedancia recubrimientos Ni-P.

Respuesta	W	P	Acepta Ho
Resistencia de la solución	0,95617	0,7575	Sí
Resistencia a la transferencia de carga	0,92832	0,4655	Sí
Capacitancia de película	0,82154	0,03586	No

d) Análisis de varianza

El análisis de varianza refleja que tanto la temperatura como la densidad de corriente a través de la cual se realiza el recubrimiento no son estadísticamente significativas para la resistencia de la solución, lo cual es de esperar ya que la lectura es independiente del tratamiento realizado y todas las lecturas se realizaron con soluciones de 3,5 % NaCl p/p.

Tabla G-18. ANOVA resistencia de la solución impedancia recubrimientos Ni-P.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Densidadc	1	0,006799	0,006799	0,21	0,666
Tra	1	0,002826	0,002826	0,09	0,780
Error	6	0,197977	0,032996		
Total	8	0,204965			

Por lo expuesto anteriormente el modelo corresponde únicamente al valor verdadero para este parámetro $R_s = 5,2636$.

e) Pruebas no paramétricas

Tabla G-19. Comparación por diferencias mínimas significativas para los parámetros de impedancia de recubrimientos Ni-P.

Respuesta	Factor	Nive l	Grup o	
Resistencia a la transferencia de carga	Densidad de corriente	5	a	
	Temperatura	1	a	
		60	a	
Resistencia a la transferencia de carga	Temperatura	500	a	
		Densidad de corriente	5	a
		1	b	
	Temperatura	60	a	
		500	a	
		Densidad de corriente	5	a
Capacitancia de película	Temperatura	1	b	
		60	a	
		500	b	

Debido a que las otras dos variables no cumplen con el supuesto de homogeneidad de varianza se realizan comparaciones pareadas para todos los tratamientos. En estas se refleja que la densidad de corriente y temperatura tienen una influencia significativa en la capacitancia de la película, entre tanto, la resistencia a la transferencia de carga se ve influenciada principalmente por la densidad de corriente.

III. Temperatura crítica de picadura

a) Estadística descriptiva

Tabla G-20. Estadística descriptiva ensayos de temperatura crítica de picadura aleaciones níquel fósforo.

T (°C)	H ₃ PO ₃ (g/L)	i (A/dm ²)	Suma	Promedio	Máximo	Mínimo	N °	DESVEST	CV%
60	40	5	26,1374	8,7125	9,2222	8,3000	3	0,4687	5,3802
500	40	5	17,0163	5,6721	6,0000	5,4863	3	0,2848	5,0211
60	40	1	25,9400	8,6467	8,7300	8,5700	3	0,0802	0,9276

b) Verificación supuestos del modelo

- Independencia de los datos

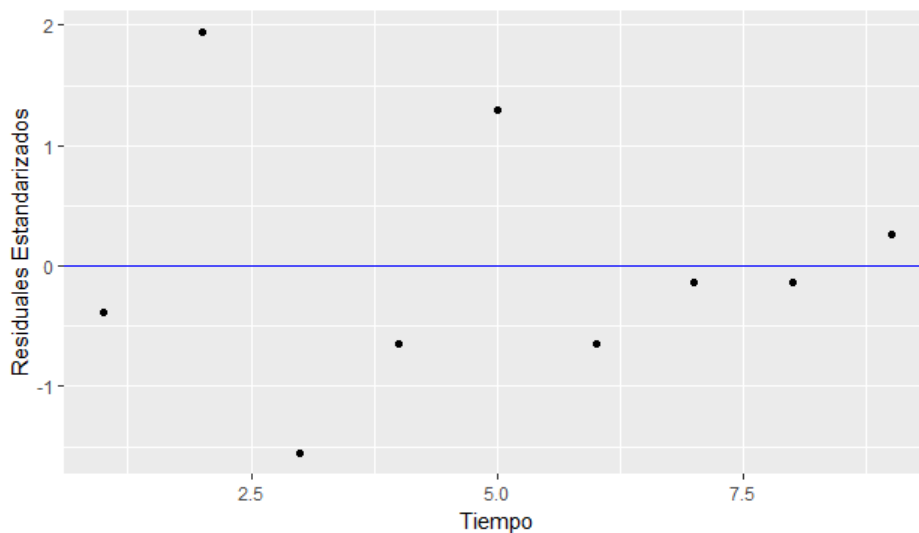


Figura G-5. Residuales estandarizados en función del tiempo para temperatura crítica de picadura recubrimientos Ni-P.

Se acepta que los datos son independientes.

- Varianza constante

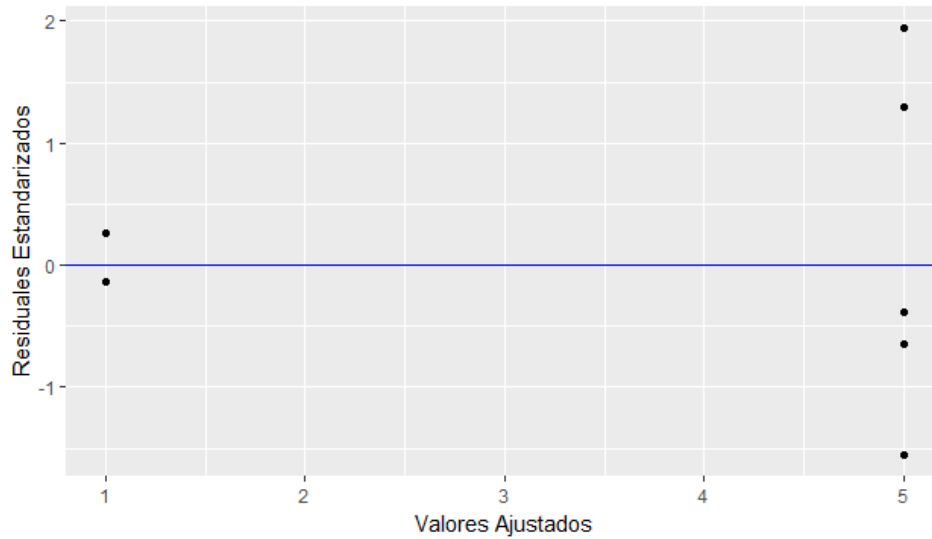


Figura G-6. Residuales estandarizados en función de los valores ajustados para temperatura crítica de picadura recubrimientos Ni-P.

- Homogeneidad de varianza

La prueba de Levene muestra que la densidad de corriente no cumple con la homogeneidad de varianza por lo que se deduce que no cumple con el supuesto de normalidad.

Tabla G-21. Prueba de Levene temperatura crítica de picadura aleaciones níquel fósforo.

Respuesta	Factor	F	p	Valor crítico	Acepta H0
CPT	Densidad de corriente	51,34	0,0001829	5,317	No
	Temperatura	0	1	5,317	Sí

c) Verificación Normalidad

Los resultados de la prueba de Shapiro-Wilk para el ajuste de la población a una distribución normal reflejan que los datos no siguen dicha distribución y serán comparados a través del método LSD.

$$W=0.7599 \quad p=0.0070$$

d) Pruebas no paramétricas

Tabla G-22. Comparaciones por LSD ensayos de temperatura crítica de picadura aleaciones níquel fósforo.

Respuesta	Factor	Nivel	Grupo
CPT	Densidad de corriente	1	a
		5	b
	Temperatura	60	a
		500	b

La Tabla G-22 muestra que tanto la temperatura como la densidad de corriente presentan medias diferentes sobre la respuesta y por lo tanto son estadísticamente significativas.

H. Anexo: Diagrama de fases aleación níquel-fósforo en función de la temperatura

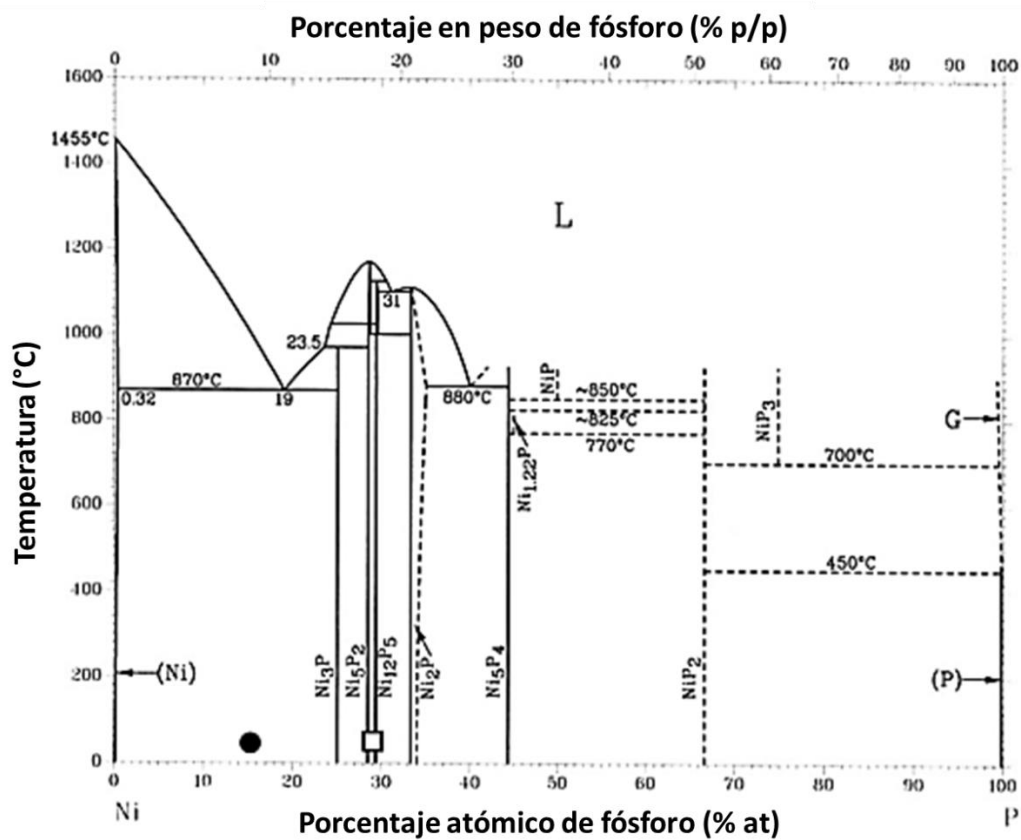


Figura H-1. Diagrama de fases níquel-fósforo [102].

Bibliografía

- [1] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. New York: Springer, 2010.
- [2] S. H. Jordanov, "The third century of electrochemistry : Lowering the horizon or raising it further ?," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 12, pp. 2165–2177, 2013.
- [3] U. R. Evans, "Historical theories on corrosion," 2018. [Online]. Available: <https://corrosion-doctors.org/Corrosion-History/Theories.htm>.
- [4] K. E. Heuser, "Present State and Future Problems of Corrosion Science and Engineering," *Corros. Sci.*, vol. 31, pp. 753–761, 1990.
- [5] E. Mccafferty, *Introduction to Corrosion Science*. Springer, 2010.
- [6] N. International, "Corrosion Costs and preventive strategies in the United States," 2002.
- [7] J. Capus, "100 Years of Stainless Steel," *Met. Powder Rep.*, vol. 68, no. 5, p. 12, 2013.
- [8] H. J. Cross, J. Beach, L. S. Levy, S. Sadhra, T. Sorahan, and C. Mcroy, "Manufacture, processing and use of stainless steel : a review of health effects," no. January. European Confederation of Iron and Steel Industries, Bruxelles, pp. 1–154, 1999.
- [9] T. Durrani, "A study of electroless nickel-boron coating process," *J. Chem. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 536–540, 2008.
- [10] C. C. Hu and A. Bai, "Composition control of electroplated nickel-phosphorus deposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 137, no. 2–3, pp. 181–187, 2001.

- [11] B. Elsener, M. Crobu, M. A. Scorciapino, and A. Rossi, "Electroless deposited Ni-P alloys: Corrosion resistance mechanism," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, no. 7, pp. 1053–1060, 2008.
- [12] H. C. Huang, S. T. Chung, S. J. Pan, W. T. Tsai, and C. S. Lin, "Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2097–2103, 2010.
- [13] Y. Kasazaki, H. Fujiwara, and H. Miyamoto, "Age-hardening mechanism for nanocrystalline Ni-P alloys synthesized by electrodeposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 253, pp. 154–160, 2014.
- [14] L. L. Shreir, "Basic Concepts of Corrosion," in *Shreir's Corrosion*, vol. 1, 2010, pp. 89–100.
- [15] N. Sato, "Basics of Corrosion Chemistry," *Green Corros. Chem. Eng. Oppor. Challenges*, pp. 1–32, 2011.
- [16] P. J. Gellings, *Introduction to corrosion prevention and control*. Delft: Delft University Press, 1985.
- [17] Outokumpu, "Handbook of Stainless Steel," *Sandvikens Tryckeri*, pp. 1–89, 2013.
- [18] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals : A Review of the Critical Factors Pitting Corrosion of Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, 1998.
- [19] J. M. Kolotyrkin, "Pitting Corrosion of Metals," *Corrosion*, vol. 19, no. 8. p. 261t–268t, 1963.
- [20] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals," *Jecs*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, 1998.
- [21] R. Newman, "Pitting Corrosion of Metals," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 6, pp. 33–38, 2010.
- [22] P. E. Manning, "The Effect of Scan Rate on Pitting Potentials of High performance alloys in Acidic Chloride Solution, Manning, 1980.pdf," *Corrosion*, vol. 36, no. 9, pp. 468–474, 1980.
- [23] F. Mansfeld and M. Kendig, "Concerning the Choice of Scan Rate in Polarization

- Measurements,” *Natl. Assoc. Corros. Eng.*, vol. 37, no. 9, pp. 545–546, 1981.
- [24] H. Zhu *et al.*, “Effects of cyclic voltammetric scan rates, scan time, temperatures and carbon addition on sulphation of Pb disc electrodes in aqueous H₂SO₄,” *Mater. Technol.*, vol. 7857, no. June, pp. 1–6, 2016.
- [25] J. Horvath and H. H. Uhlig, “Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni , Cr-Ni , Cr-Fe , and Related Stainless Steels,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, no. 8, pp. 791–795, 1968.
- [26] M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara, T. Doi, and K. Kawano, “Real-Time Microelectrochemical Observations of Very Early Stage Pitting on Ferrite-Pearlite Steel in Chloride Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. 261–268, 2017.
- [27] B. E. Wilde and E. Williams, “The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown on stainless steels in chloride media,” *Electrochim. Acta*, vol. 16, no. 11, pp. 1971–1985, 1971.
- [28] N. Sato, “Basics of Corrosion Chemistry,” in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, 2012, pp. 1–32.
- [29] I. Paulin and M. Jenko, “Influence of MnS inclusions on the corrosion of austenitic stainless steel,” *Mater. Tehnol.*, vol. 44, no. 2, pp. 67–72, 2010.
- [30] Z. Szklarska-Smialowska, “Pitting corrosion of aluminum,” *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1743–1767, 1999.
- [31] J. F. Shackelford, “Introducción a La ciencia de materiales para ingenieros.”
- [32] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, “Interpreting Electrochemistry,” in *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, New York, 2014, pp. 23–76.
- [33] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Second. Berlin: Springer, 2010.
- [34] B. R. W. Hinton, “Corrosion Prevention and Control,” in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 21, K. A. G. J.-C. B. V. Pecharsky, Ed. North Holland, 2010, pp. 29–92.

- [35] N. D. Institute, "Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Steel," in *A Designers' Handbook Series N 9014*, 2002.
- [36] G. Instruments, "PHE200 Physical Electrochemistry Software," *Gamry Instruments*. 2000.
- [37] U. Angst and M. Bu, "On the applicability of the Stern – Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro - cell corrosion," *Mater. an Corros.*, vol. 66, no. 10, pp. 1017–1028, 2015.
- [38] D. B. Matthews, "The Stern-Geary and related methods for determining corrosion rates," *Aust. J. Chem.*, vol. 28, no. 2, p. 243, 1975.
- [39] G. A. Mabbott, "An Introduction to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 697–702, 1983.
- [40] ASTM Norma G 150, "Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels," *Astm G 150*, vol. 99, no. Reapproved, pp. 1–13, 2004.
- [41] R. Ovarfort, "New Electrochemical Cell for Pitting Corrosion Testing," *Corros. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 135–140, 1988.
- [42] C. F. C. Merino and E. Otero, "La celda Avesta : un método para evitar problemas de corrosión por resquicios en los ensayos electroquímicos de corrosión por picaduras," *Rev.Metal. Madrid*, vol. 32, no. 3, 1996.
- [43] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York: Springer, 2014.
- [44] B. Chang and S. Park, "Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 207–229, 2010.
- [45] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. .
- [46] G. Instruments, "Physical Electrochemistry & Equivalent Circuit Elements." 2017.
- [47] X. X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, "4. EIS Equivalent Circuits," in *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells Fundamentals and*

Applications, 2010, p. 428.

- [48] J. C. P. Christine LEFROU, Pierre FABRY, *Electrochemistry. The Basics, with examples*. .
- [49] British Stainless Steel Association, "The Discovery of Stainless Steel," 2015. [Online]. Available: http://www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31.
- [50] J. Beddoes and J. G. Parr, *Introduction to Stainless Steels*. ASM International, 1999.
- [51] J. P. Diego, "Tema 6 . Materiales metálicos , cerámicos y polímeros (I)," 2008. [Online]. Available: <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-i>.
- [52] L. Fernanda and A. Moreno, "Comportamiento Frente A La Corrosión De Un Acero Inoxidable Con Bajo Contenido en Níquel En Soluciones Alcalinas Basadas En Hidróxido De Calcio," 2010.
- [53] S. Hofmann, H. Knote, and U. Stoez, "The passivity of iron-chromium alloys," *Corros. Sci.*, vol. 29, no. 7, 1989.
- [54] S. Steels and S. Steels, "Introduction to Stainless Steels," pp. 1–7, 2000.
- [55] E. D. Mackey and T. F. Seacord, "Guidelines for Using Stainless Steel in the Water and Desalination Industries," *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 109, no. 5, pp. E158–E169.
- [56] British Stainless Steel Association, "Calculation of pitting resistance equivalent numbers (PREN)." pp. 1–2, 2015.
- [57] T. Mathiesen, T. S. Nielsen, and J. E. Frantsen, "Influence of various surface conditions on pitting corrosion resistance of stainless steel tubes," *Corros. NACE Conf. expo*, no. March, pp. 1–14, 2006.
- [58] S. F. Wika, "Pitting and Crevice Corrosion of Stainless Steel under Offshore Conditions," no. July, p. 79, 2012.

- [59] ASTM, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information," *Astm G 102*, vol. 89, no. Reapproved, pp. 1–7, 1999.
- [60] L. Wang and J. Sun, "Molybdenum modified AISI 304 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 2, 2013.
- [61] T. Balusamy, T. S. N. S. Narayanan, K. Ravichandran, I. S. Park, and M. H. Lee, "Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment," *Mater. Charact.*, vol. 85, pp. 38–47, 2013.
- [62] B. J. Merten, "Coating Evaluation by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)," no. December 2015, 2015.
- [63] Univeristy of Windsor, "Modeling And Numerical Simulations," *Mod. Asp. Electrochem.*, vol. 43.
- [64] F. Mohammadi, T. Nickchi, M. M. Attar, and A. Alfantazi, "EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 24, pp. 8727–8733, 2011.
- [65] E. S. M. Sherif, "A comparative study on the electrochemical corrosion behavior of iron and X-65 steel in 4.0 wt % sodium chloride solution after different exposure intervals," *Molecules*, vol. 19, no. 7, pp. 9962–9974, 2014.
- [66] S. Djoki, *Electrodeposition and Surface Finishing*. .
- [67] S. M. Fernández-Valverde, E. Ordoñez-Regil, G. Cabañas-Moreno, and O. Solorza-Feria, "Electrochemical behavior of Ni-Mo electrocatalyst for water electrolysis," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 3, pp. 169–174, 2010.
- [68] S. K. Ghosh, G. K. Dey, R. O. Dusane, and A. K. Grover, "Improved pitting corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni – Cu alloys in 3 . 0 wt .% NaCl solution," vol. 426, pp. 235–243, 2006.
- [69] Z. Chai, C. Jiang, Y. Zhao, C. Wang, K. Zhu, and F. Cai, "Surface & Coatings Technology Microstructural characterization and corrosion behaviors of Ni-Cu-Co coatings electrodeposited in sulphate-citrate bath with additives," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 307, pp. 817–824, 2016.

- [70] N. D. Institute, "Resistance of Nickel and High Nickel alloys to corrosion by Hydrochloric acid, Hydrogen Chloride and Chlorine."
- [71] N. Atanassov and V. Mitreva, "# OLW / Electrodeposition and properties of nickel-manganese layers," vol. 78, pp. 144–149, 1996.
- [72] K. M. Zadeh, R. A. Shakoor, and A. B. Radwan, "Structural and Electrochemical Properties of Electrodeposited Ni – P nanocomposite Coatings Containing Mixed Ceramic Oxide Particles," vol. 11, pp. 7020–7030, 2016.
- [73] Y. N. Bekish, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, and T. V. Gaevskaya, "Electrochimica Acta Electrodeposited Ni – B alloy coatings : Structure , corrosion resistance and mechanical properties," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 7, pp. 2223–2231, 2010.
- [74] G. Z. Yuliy D. Gamburg, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. .
- [75] S. A. Kulinich, M. Farzaneh, and X. W. Du, "Growth of Corrosion-Resistant Manganese Oxide Coatings on an Aluminum Alloy," vol. 43, no. 9, pp. 956–963, 2007.
- [76] Y. Liu, M. Hu, M. Zhang, L. Peng, H. Wei, and Y. Gao, "Facile method to prepare 3D foam-like MnO₂ film / multilayer graphene film / Ni foam hybrid structure for flexible supercapacitors," vol. 696, pp. 1159–1167, 2017.
- [77] H. Zhou, X. Yang, J. Lv, Q. Dang, L. Kang, and Z. Lei, "Electrochimica Acta Graphene / MnO₂ hybrid film with high capacitive performance," vol. 154, pp. 300–307, 2015.
- [78] Y. Zhang, Q. Yao, H. Gao, L. Wang, and Y. Song, "Electrochemical capacitance characteristics of corn-like MnO₂ prepared by pulse electrodeposition," *Mater. Lett.*, vol. 135, pp. 19–23, 2014.
- [79] E. Üniversitesi, M. Fakültesi, and M. Mühendisliği, "Influence of Bath Composition on the Structure and Properties of Nickel Coatings Produced by Electrodeposition Technique," *J. Sci. Eng.*, vol. 20, no. 59, pp. 689–697, 2018.

- [80] S. M. Silaimani, G. Vivekanandan, and P. Veeramani, "Nano-nickel – copper alloy deposit for improved corrosion resistance in marine environment," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, pp. 2299–2306, 2015.
- [81] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, and Q. Xue, "Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni – P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 7361–7372, 2006.
- [82] M. J. Rahman, S. R. Sen, and M. Moniruzzaman, "Morphology and properties of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings on mild steel," *Trans. Mech. Eng. Div.*, vol. 40, no. 1, pp. 9–14, 2009.
- [83] P. O. Fogarty and I. J. H. Energy, "Electrodeposition of Ni-P Amorphous Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 12, pp. 3464–3469, 1992.
- [84] M. Saitou, Y. Okudaira, and W. Oshikawa, "Amorphous Structures and Kinetics of Phosphorous Incorporation in Electrodeposited Ni-P Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, pp. 140–143, 2003.
- [85] A. Brenner and G. E. Riddell, "Nickel plating on steel by chemical reduction," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 37, no. 1, p. 31, 1946.
- [86] A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice," *Electrodepos. Alloy.*, vol. I, p. ii, 1963.
- [87] T. S. N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, and S. Parthiban, "Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3438–3445, 2006.
- [88] C. Gu, J. Lian, G. Li, L. Niu, and Z. Jiang, "High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 197, no. 1, pp. 61–67, 2005.
- [89] A. Lelevic and F. C. Walsh, "Electrodeposition of Ni e P alloy coatings : A review," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 369, no. January, pp. 198–220, 2019.
- [90] E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, A. Sólyom, J. Hering, G. Konczos, and F. Pavlyák, "Preparation and characterization of electrodeposited amorphous Ni-P alloys," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 31–43, 1987.

- [91] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, and X. Wang, "Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni-P electrodeposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 2, pp. 294–300, 2007.
- [92] A. M. Pillai, A. Rajendra, and A. K. Sharma, "Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: An in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 9, no. 6, pp. 785–797, 2012.
- [93] B. Yüksel, G. Erdogan, F. E. Bastan, and R. A. Yıldıız, "Corrosion resistance of as-plated and heat-treated electroless duplex Ni-P/Ni-B-W coatings," *Mater. Tehnol.*, vol. 51, no. 5, pp. 837–842, 2017.
- [94] S. . R. H. Ashassi-Sorkhabi, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 720–724, 2003.
- [95] P. K. NG, D. D. SNYDER, J. LASALA, B. CLEMENS, and C. FUERST, "Structure and Crystallization of Nickel-Phosphorus Alloys Prepared By High-Rate Electrodeposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 6, pp. 1376–1381, 1988.
- [96] J. Crousier, Z. Hanane, and J. P. Crousier, "A cyclic voltammetry study of the NiP electrodeposition," *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 2–3, pp. 261–266, 1993.
- [97] J. N. Balaraju, T. S. N. Sankara Narayanan, and S. K. Seshadri, "Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 5, no. 5, pp. 334–338, 2001.
- [98] H. B. Lee, D. S. Wu, C. Y. Lee, and C. S. Lin, "Synergy between corrosion and wear of electrodeposited NiP coating in NaCl solution," *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 12, pp. 1603–1609, 2011.
- [99] G. a. DiBari, "Nickel plating," *Met. Finish.*, vol. 97, no. 1, p. 27, 2014.
- [100] E. R. Sadiku, O. I. Ojo, O. L. Akanji, and O. F. Biotidara, "Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 29, no. 2, pp. 91–100, 2011.

-
- [101] "Standard Guide for Determining Mass Per Unit Area of Electrodeposited and Related Coatings by Gravimetric and Other Chemical," *ASTM*, vol. 1, no. April 1989, pp. 1–6, 2001.
- [102] Y. Suzuki, S. Arai, I. Shohji, and E. Kobayashi, "Phosphorus Particle Composite Plating with Ni–P Alloy Matrix," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 8, p. D283, 2009.