

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA PASIVACIÓN DE ACERO
INOXIDABLE EMPLEADO EN LA FABRICACIÓN DE FUSELAJES DE
HELICÓPTEROS**

POR

MARIA DEL REFUGIO LARA BANDA

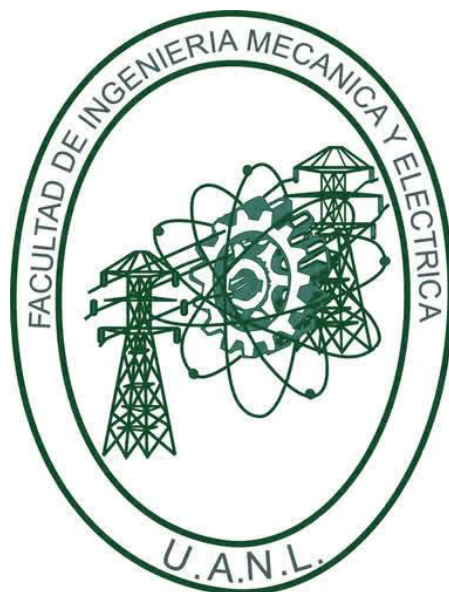
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AERONÁUTICA**

MARZO, 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA PASIVACIÓN DE ACERO
INOXIDABLE EMPLEADO EN LA FABRICACIÓN DE FUSELAJES DE
HELICÓPTEROS**

POR

MARIA DEL REFUGIO LARA BANDA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AERONÁUTICA**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN
CO-DIRECTOR: DR. JOSÉ ÁNGEL CABRAL MIRAMONTES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

MARZO DE 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA
AERONÁUTICA**

**UANL
FIME**

Copyright © 2018 por María del Refugio Lara Banda.

Todos los derechos reservados.

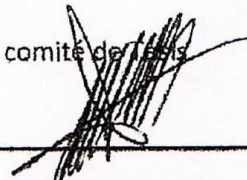
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTA DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

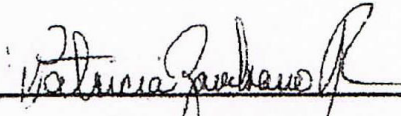
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Caracterización Electroquímica de la Pasivación de Acero Inoxidable Empleado en la Fabricación de Helicópteros”**, realizada por la estudiante María del Refugio Lara Banda, matrícula 1698573 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Aeronáutica con orientación en Materiales.

El comité de Tesis

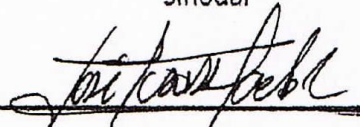

Dr. Facundo Almeraya Calderón
Director de Tesis


Dra. Citlalli Gaona Tiburcio


Sinodal


Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo

Sinodal


Dr. José Luis Trisancho Reyes

Sinodal


Dr. José Ángel Cabral Miramontes

Co-director


Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
División de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León a marzo de 2018

Dedicatoria

A Dios por permitirme concluir con este proyecto.

A mis hijos Briseida Margarita y Victor Hugo, quienes son mi razón de ser, a quienes les digo fue difícil pero he concluido. Recuerden, todo lo que se propongan lo pueden lograr por más difícil que parezca.

A mi esposo Victor Hugo, gracias por acompañarme y ser parte de este logro que como muchos hemos alcanzado juntos.

A mis padres Margarita (+) y Alejandro quienes me han apoyado y guiado a lo largo de la vida para alcanzar mis sueños

Agradecimientos

Al Dr. Facundo Almeraya Calderón, por su invitación a continuar mi formación académica guiada por una gran persona, con un gran conocimiento técnico y excelente investigador. Gracias por esa confianza, por la paciencia, dedicación y apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A la Dra. Patricia del C. Zambrano Robledo, quien me dio la oportunidad de incorporarme a la FIME hace algunos años. Por apoyarme en este proyecto de hacer un doctorado. Gracias Dra., por hacerme participe de los diferentes programas a su digno cargo. Pero sobretodo agradezco su amistad, su guía como mujer emprendedora de la FIME.

Así mismo agradezco al cuerpo académico de corrosión UANL-CA-316: Dra. Citlalli Gaona, Dr. Facundo Almeraya, Dr. José Cabral y Dr. Francisco Estupiñan, por haber enriquecido mis conocimientos, por estar ahí en cada momento que requería de apoyo, por hacerme participe de las actividades y proyectos del área de corrosión.

Al Dr. David Avellaneda y Dr. Octavio Covarrubias, por el apoyo en la realización de análisis y por compartirme sus conocimientos.

A los sinodales: Dr. Facundo Almeraya, Dra. Citalli Gaona, Dra. Patricia Zambrano, Dr. José Cabral y Dr. Jose Luis Trisancho por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

A los alumnos que de una forma u otra me han apoyado para cumplir con mi objetivo: Dafne Yanneth, David Alejandro, Georgina, Vanesa, Ana Laura, y no menos importantes a los colaboradores José Ernesto y Jorge. Ariana, Catalina, Jamnie, Omar, Daniel y Gabino, les agradezco su apoyo, sus comentarios pero sobre todo su amistad.

Por último a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, en especial a la Dra. Patricia del Carmen Zambrano por la gestiones realizado para ello.

Contenido

Dedicatoria	v
Agradecimientos.....	vi
Contenido	vii
Resumen	ix
Abstract.....	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de tablas.....	xvii
Capítulo I. Introducción	19
1.1. Antecedentes	19
1.2. Justificación.....	23
1.4. Hipótesis	25
1.5. Objetivo general.....	25
1.6. Objetivos específicos	25
Capítulo II. Marco Teórico	26
2.1. Importancia de los Materiales en la Industria Aeronáutica	26
2.1.1. Helicópteros	29
2.2. Aceros en la Industria Aeronáutica.....	30
2.2.1. Aceros Inoxidables.....	32
2.2.2. Aceros Endurecibles por precipitación	35
2.2.3. Pasivación de Aceros Inoxidables.....	41
2.3. Corrosión	43
2.3.1. Tipos de Corrosión.....	45
2.3.2 Corrosión en aceros inoxidables.....	46
2.3.4. Métodos de protección contra la corrosión	56
2.3.5. Recubrimientos por conversión química	59
2.4. Técnicas de evaluación de la corrosión.....	62

2.4.1. Curvas de polarización	63
2.4.2. Ruido electroquímico	66
2.5. Evaluación de la capa pasiva	70
Capítulo III. Metodología Experimental	74
3.1. Materiales	74
3.1.1. Análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X	74
3.1.2. Preparación de aceros	75
3.2. Tratamiento de pasivación	75
3.2.1. Soluciones pasivantes	77
3.2.2. Tiempos	78
3.2.3. Temperaturas	78
3.3. Electrólitos	78
3.4. Celda electroquímica	79
3.4.1. Ruido electroquímico	80
3.4.2. Curvas de Polarización Potenciodinámicas	86
3.5. Caracterización de capa pasiva	88
3.5.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	89
Capítulo IV. Resultados y Discusión	90
4.1. Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP)	90
4.1.1. Pasivado en ácido cítrico	90
4.1.2. Pasivado en ácido nítrico	97
4.1.3. Pasivado en dicromato de sodio.	104
4.2. Ruido Electroquímico (RE)	112
4.2.1. Pasivado en ácido cítrico	112
4.2.2. Pasivado en ácido nítrico	120
4.2.3. Pasivado en dicromato de sodio	128
4.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	139
Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones	149
5.1. Conclusiones	149
5.2. Recomendaciones	157
Capítulo VI. Referencias	158

Resumen

El presente trabajo de investigación se desarrolló a partir de la necesidad que se tiene por parte de una empresa Mexicana del sector aeronáutico por reducir los costos de producción generados por la falta de procesos internos como es el proceso de pasivado de aceros inoxidable, empleado en la fabricación de fuselajes para helicópteros militares. En general cuando se habla de este tipo de helicópteros se realizan investigaciones teniendo como primer punto a considerar la seguridad de quienes lo operan, en conjunto con los factores a los que estará expuesto, de entre los cuales se puede mencionar: condiciones ambientales, peso y resistencia a la corrosión, entre otras. Por lo anterior a pesar de los avances tecnológicos los aceros inoxidable continúan siendo los materiales que por excelencia persevera su uso.

Los aceros inoxidable debido a su contenido de cromo superior al 11% permiten tener un material con excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación, conocidos como PH (por sus siglas en inglés, Precipitation Hardening), presentan en su composición cobre, aluminio, titanio, niobio y molibdeno que después de ser sometidos a un tratamiento térmico de envejecimiento ofrecen una alternativa de elevadas características mecánicas y de maquinabilidad, mismos que se pueden clasificar en función de su estructura en estado recocido y del comportamiento resultante tras el tratamiento de envejecido como: austeníticos, semi-austeníticos o martensíticos .

Estos aceros inoxidable PH, tienen la capacidad de formar una capa de óxido superficial, generalmente de óxido de cromo que ayuda a mejorar su resistencia

a la corrosión, una forma de generar la formación de esta capa es mediante un proceso de pasivado. Algunas compañías como Boeing han realizado investigaciones que involucran diferentes agentes pasivantes, dado que actualmente se emplea ácido nítrico y es altamente tóxico a la salud, la NASA ha investigado el uso de ácido cítrico para los aceros inoxidable PH empleados en las plataformas de despegue de los transbordadores espaciales, en todos los casos la capa pasiva a obtener debe ser continua, adherente y homogénea.

Este trabajo de investigación consistió en la caracterización de aceros inoxidable 15-5PH y 17-4PH, sometidos a un proceso de pasivación en: ácido cítrico, ácido nítrico y dicromato de sodio con temperaturas de pasivación de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión en el agente pasivante de 30 y 90 minutos. La formación y mecanismo de corrosión se evaluó mediante técnicas electroquímicas como curvas de polarización potenciodinámicas y ruido electroquímico. Una forma de obtener el espesor de la capa pasiva obtenida se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. Los resultados señalan que el acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en presencia de NaCl a una temperatura de 25 °C con un tiempo de inmersión de 30 minutos en el medio pasivante presentan la mejor velocidad de corrosión. Las técnica de XPS muestra espesor de capa pasiva de hasta 12.45 nm. Esta capa obtenida está constituida por óxidos de fierro y de cromo en donde el níquel no presenta variación en su concentración

Abstract

This research work was developed based on the need of a Mexican company in the aeronautical sector to reduce the production costs generated by the lack of internal processes such as the passivation process to stainless steels, used in the manufacture of fuselages for military helicopters. In general when talking about this type of helicopter, investigations are carried out with the first point to consider the safety of those who operate it, together with the factors to which it will be exposed, among which we can mention: environmental conditions, weight and resistance to corrosion, among others. Therefore despite technological advances stainless steels are still the materials that par excellence continues to be use.

Stainless steels due to their chromium content higher than 11% allow having a material with excellent mechanical properties and resistance to corrosion. Stainless steels hardened by precipitation, known as PH (Precipitation Handening), present in their composition copper, aluminum, titanium, niobium and molybdenum that after being submitted to a thermal treatment of aging offer an alternative of high mechanical and machinability characteristics, which can be classified according to their structure in state annealing and the resulting behavior after aging treatment as: austenitic, semi-austenitic or martensitic.

These stainless steels PH, have the ability to form a surface oxide layer, usually chromium oxide that helps improve its resistance to corrosion, one way to generate the formation of this layer is through a passivation process. Some companies, such as Boeing, have carried out research involving different passivating agents, since nitric acid is currently used and is highly toxic to health. NASA has investigated the use of citric acid for PH stainless steels used on the take-off platforms of space shuttles; in all cases the passive layer to be obtained must be continuous, adherent and homogeneous.

This research work consisted in the characterization of stainless steels 15-5PH and 17-4PH, submitted to a passivation process in: citric acid, nitric acid and sodium dichromate with passivation temperatures of 25 and 49 ° C, with immersion times in the passivating agent of 30 and 90 minutes. The formation and corrosion mechanism was evaluated by electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization curves and electrochemical noise. One way of obtaining the thickness of the passive layer obtained was carried out by means of the photoelectron spectroscopy technique emitted by X-rays. The results indicate that the 15-5PH stainless steel passivated in citric acid in the presence of NaCl at a temperature of 25 ° C with an immersion time of 30 minutes in the passivating medium present the best corrosion rate. The XPS technique shows passive layer thickness up to 12.45 nm. This layer obtained consists of iron and chromium oxides in which the nickel does not vary in its concentration.

Índice de Figuras

Figura 1.1	Distribución geográfica de la industria aeroespacial en México	20
Figura 1.2	Sección de nariz de fuselaje donde se emplearon los aceros inoxidable	21
Figura 2.1	Cronología que indica las fechas en que se fueron introduciendo criterios para la selección de materiales en el diseño de aeronaves	27
Figura 2.2	Cronología histórica que indica el año aproximado en que los principales tipos de materiales se utilizaron por primera vez en aeronaves	29
Figura 2.3	Componentes principales de un helicóptero	30
Figura 2.4	Clasificación de aceros inoxidable	33
Figura 2.5	Acero inoxidable usado en aeronaves: a) Bristol y b) X-15	34
Figura 2.6	Microestructura de aceros inoxidable endurecibles por precipitación (PH). a) acero inoxidable martensítico tipo 15-5PH, en estado tratado y envejecido. b) acero inoxidable semiaustenítico 17-7PH, en estado tratado y envejecido en solución, c) acero inoxidable austenítico tipo A286 en estado recocido	37
Figura 2.7	Secuencia de endurecimiento por precipitación	39
Figura 2.8	Aplicaciones de los aceros endurecibles por precipitación en el sector aeronáutico	41
Figura 2.9	Relación entre la resistencia a la corrosión y las propiedades de la película pasiva	42
Figura 2.10	Esquema de celda galvánica	43
Figura 2.11	Oxidación en un ajustador de barra de seguimiento de acero, después de que se produjo daño en el recubrimiento de cadmio protector	49
Figura 2.12	Corrosión por picadura	50
Figura 2.13	Mecanismo de reacción metal-electrolito	51
Figura 2.14	Mecanismo de adsorción	52
Figura 2.15	Mecanismo de ruptura	52

Figura 2.16	Diagrama de Pourbaix para hierro	53
Figura 2.17	Corrosión por hendidura en brida de acoplamiento del ala exterior de un avión. a) corrosión en junta de aluminio, b) y c) corrosión alrededor de los pernos y debajo de las tuercas en la estructura debajo del ala	54
Figura 2.18	Corrosión filiforme en una estructura de lámina. a) Formación de ampollas en la pintura debido a la corrosión subyacente, y b) corrosión filiforme revelada al eliminar la pintura	55
Figura 2.19	Corrosión intergranular	56
Figura 2.20	Recubrimiento por conversión en acero inoxidable, pasivado	61
Figura 2.21	Diagrama hipotético de polarización anódica y catódica para determinar presencia de pasivación y de corrosión localizada	64
Figura 2.22	Diagrama hipotético de la polarización de Tafel catódico y anódico para determinación de parámetros de corrosión localizada	65
Figura 2.23	Diagrama hipotético de resistencia a la polarización lineal	66
Figura 2.24	Registros $V(t)$ correspondientes a sistemas bajo: (a) corrosión uniforme, (b) corrosión localizada y (c) estado pasivo	69
Figura 2.25	Registros $I(t)$ correspondientes a sistemas bajo: (a) corrosión uniforme, (b) corrosión localizada y (c) estado pasivo	70
Figura 2.26	Tabla periódica con datos de XPS	72
Figura 2.27	Perfil de profundidad obtenido mediante XPS en una película delgada de $Ti_{0.4}Al_{0.6}N$ en un sustrato de Si	73
Figura 3.1	Dimensiones de cupón cilíndrico	75
Figura 3.2	Preparación de cupones. Norma ASTM A380 a) Desbaste lateral y b) Desbaste inferior	75
Figura 3.3	Matriz de experimentación del tratamiento de pasivación	76
Figura 3.4	Tratamiento de pasivación	77
Figura 3.5	Celda electroquímica con tres electrodos empleada en la experimentación	79
Figura 3.6	Esquema de sistema de tres electrodos para medición de ruido electroquímico	80

Figura 3.7	Esquema de sistema de tres electrodos para medición de curvas de polarización potenciodinámica	86
Figura 4.1	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en NaCl	91
Figura 4.2	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en H ₂ SO ₄	92
Figura 4.3	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en H ₂ O	93
Figura 4.4	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en NaCl	95
Figura 4.5	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en H ₂ SO ₄	96
Figura 4.6	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en H ₂ O	97
Figura 4.7	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en NaCl	99
Figura 4.8	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en H ₂ SO ₄	99
Figura 4.9	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en H ₂ O	100
Figura 4.10	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en NaCl	102
Figura 4.11	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en H ₂ SO ₄	103
Figura 4.12	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en H ₂ O	104
Figura 4.13	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en NaCl	106
Figura 4.14	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en H ₂ SO ₄	106
Figura 4.15	CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en H ₂ O	107
Figura 4.16	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en NaCl	109
Figura 4.17	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en H ₂ SO ₄	110
Figura 4.18	CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en H ₂ O	111

Figura 4.19	RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico	115
Figura 4.20	RE, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico	119
Figura 4.21	RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico	123
Figura 4.22	RE, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico	127
Figura 4.23	RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio	130
Figura 4.24	RE, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio	133
Figura 4.25	Espesor de superficie de material pasivado en ácido cítrico en un medio de NaCl, H ₂ SO ₄ y H ₂ O	140
Figura 4.26	Espesor de superficie de material pasivado en ácido nítrico en un medio de NaCl, H ₂ SO ₄ y H ₂ O	141
Figura 4.27	Espesor de superficie de material pasivado en dicromato de sodio en un medio de NaCl, H ₂ SO ₄ y H ₂ O	142
Figura 4.28	Espectro de XPS, que indica composición elemental de los elementos presentes en la superficie del acero pasivado en ácido cítrico	145
Figura 4.29	Espectro de XPS, que indica composición elemental de los elementos presentes en la superficie del acero pasivado en ácido nítrico	146
Figura 4.30	Espectro de XPS, que indica composición elemental de los elementos presentes en la superficie del acero pasivado en dicromato de sodio	147

Índice de tablas

Tabla 2.1	Aceros empleados en la industria aeronáutica	32
Tabla 2.2	Clasificación de aceros empleados en la industria aeronáutica	38
Tabla 2.3	Clasificaciones de potencial de electrodo estándar para metales seleccionados y compuestos de agua de mar	44
Tabla 2.4	Tipo de aleación, tipo de ataque y corrosión de metales empleados en aeronaves	47
Tabla 2.5	Clasificación general de los recubrimientos pasivos contra la corrosión	60
Tabla 3.1	Composición química de los materiales empleados en porcentaje en peso	74
Tabla 3.2	Soluciones pasivantes	78
Tabla 3.3	Tipo de proceso de corrosión, de acuerdo al índice de localización (<i>IL</i>)	84
Tabla 3.4	Matriz de experimentación para pruebas en ruido electroquímico	85
Tabla 3.5	Parámetros obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico	85
Tabla 3.6	Matriz de experimentación para pruebas de polarización potenciodinámica	87
Tabla 3.7	Parámetros obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica	88
Tabla 3.8	Experimentación para determinación de espesor de capa pasiva mediante XPS, considerando las mejores condiciones en cada medio	89
Tabla 4.1	Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico	94
Tabla 4.2	Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico	97
Tabla 4.3	Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico	101
Tabla 4.4	Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico	104
Tabla 4.5	Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio	108
Tabla 4.6	Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio	111

Tabla 4.7	Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado en ácido cítrico	114
Tabla 4.8	Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en ácido cítrico	118
Tabla 4.9	Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado en ácido nítrico	124
Tabla 4.10	Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en ácido nítrico	126
Tabla 4.11	Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado en dicromato de sodio	131
Tabla 4.12	Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en dicromato de sodio	134
Tabla 4.13	Determinación de espesor de capa pasiva mediante la técnica de XPS	143
Tabla 4.14	Rangos de energías de enlace para los elementos presentes en la superficie pasivada	143

Capítulo I. Introducción

1.1. Antecedentes

La industria aeronáutica en México ha registrado un importante crecimiento en los últimos 7 años, alcanzando exportaciones superiores a los 4,000 millones de dólares [1].

El sector aeronáutico en México está conformado por 248 empresas y entidades de apoyo: 70.6% dedicadas a la manufactura, 12.5% a reparación y mantenimiento y 16.9% a ingeniería y diseño.

Entre las principales actividades de manufactura se encuentran la fabricación de partes y componentes, arneses, maquinado de piezas, equipo de seguridad, **ensamble de fuselajes para avión y helicóptero** entre otras. En el giro industrial de reparación y mantenimiento se tiene el caso de mantenimiento a turbinas y motores de avión, mientras que en ingeniería y diseño, se tiene contemplado la creación de nuevos proyectos de turbinas y materiales compuestos [2].

La Federación Mexicana de la Industria Aeroespacial, A.C. (FEMIA), muestra el desarrollo de la industria aeronáutica en el país (Figura 1.1), en donde se observa que en Nuevo León hay 30 empresas con este giro, dentro de las cuales se puede mencionar: MD Helicopters, Mexcoaero, Monterrey Jet Center, Tecmaq, Frisa Aerospace, Asesa, Aztek Technologies, Estampados Monterrey, Ezi Metales, Exova y Viakon entre otras [2-5].

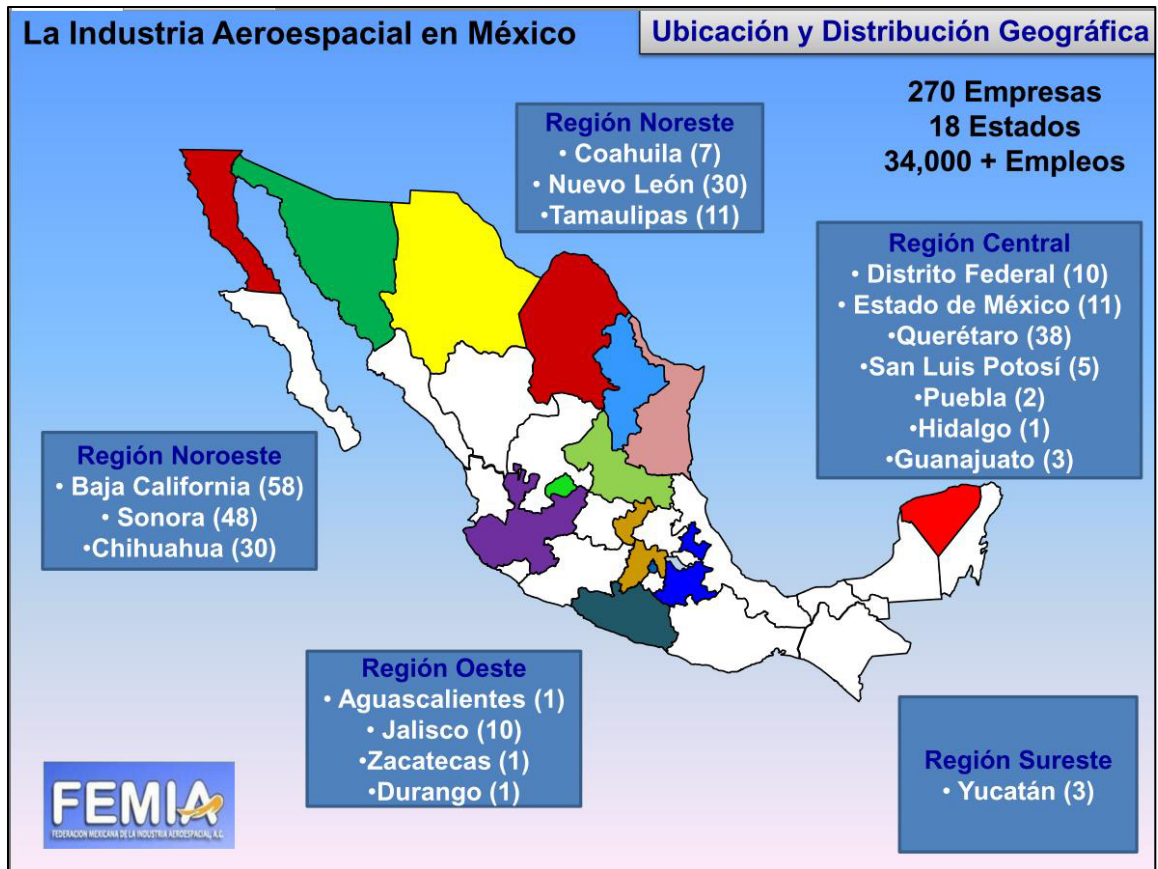


Figura 1.1. Distribución geográfica de la industria aeroespacial en México [2]

En la fabricación de aeronaves se emplea alrededor del 8% en peso de **aceros inoxidables**, su uso es limitado debido a la densidad del acero respecto a otro materiales, sin embargo por sus propiedades tienen la ventaja de resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, costos y disponibilidad. Un ejemplo se presenta en la sustitución de tornillos y pernos de titanio por tornillos de acero inoxidable en donde el peso del acero aumentará el peso del helicóptero en aproximadamente 1.3 libras (0.6 Kg) [6-7].

Por lo anterior compañías dedicadas a la fabricación de helicópteros para uso militar en donde se requieren condiciones de resistencia y seguridad, requieren de procesos internos que aminoren sus costos de producción; dentro de lo cual se tiene el proceso de pasivado de aceros inoxidables endurecibles por precipitación.

El proceso de pasivado es un tratamiento o recubrimiento generado para reducir la reactividad química de su superficie. Los trabajos de pasivación forman una capa de blindaje exterior (óxido-metal) que reduce el impacto perjudicial ambiental de factores tales como el aire o agua. Consecuentemente, este proceso requiere un producto final que sea limpio y libre de hierro y otros contaminantes [8-10].

Este proyecto de investigación se centra en el estudio de pasivación de aceros inoxidable endurecibles por precipitación empleados en la fabricación de fuselajes de helicópteros en la sección de nariz y compartimiento de la tripulación, tal como se indica en la Figura 1.2 [8].

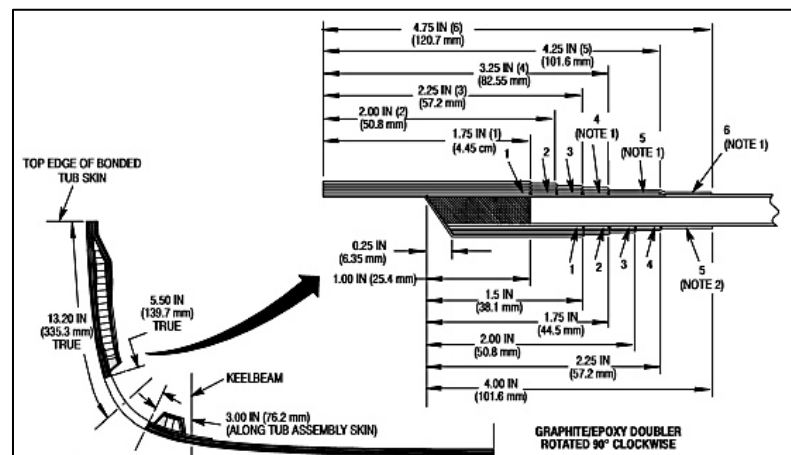


Figura 1.2. Sección de nariz de fuselaje donde se emplearon los aceros inoxidable [8]

La capa pasiva obtenida se evaluó mediante técnicas electroquímicas, esto debido a que la corrosión de los metales utilizados en estructuras y motores de aeronaves es problema grande y costoso para la Industria de la aeronáutica. La corrosión se define como el ataque químico de los metales que se traduce en deterioro y pérdida del material [6]. Por lo general interviene un fluido corrosivo, siendo el más común el agua que contiene sustancias químicas reactivas (como los iones cloruro). La corrosión de los componentes metálicos de las aeronaves puede variar en gravedad desde la decoloración superficial hasta la corrosión severa y el agrietamiento que puede causar un fallo repentino y catastrófico. El

electrólito más común involucrado en la corrosión de aeronaves es el agua que contiene iones cloruro (Cl⁻) además de otros iones cargados negativamente. El agua puede venir de la lluvia, la humedad y el agua potable usada en la misma aeronave. Ciertos líquidos empleados en la industria aeronáutica como disolventes de limpieza y decapante utilizado en superficies de aeronaves contienen iones corrosivos y por lo tanto también actúan como electrolito [6-11].

Posteriormente se determinó el espesor de la capa pasiva empleando la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), la cual permitirá definir el espesor de esta capa pasiva así como los óxidos generados en la superficie.

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en cuatro capítulos, mismos que se describen a continuación:

En el **capítulo I**, se llevó a cabo una revisión bibliográfica de la evolución que ha tenido la Industria Aeronáutica en México, en donde se muestran las principales áreas de oportunidad en este sector, siendo el área de manufactura de piezas y partes para aeronaves y helicópteros una de las áreas de mayor demanda en el desarrollo de procesos tecnológicos, dentro de los cuales se encuentra el pasivado de aceros inoxidable, proceso que si se genera en el país, coadyuvará en minimizar la cadena de proveedores y aligerar los costos de producción

El **capítulo II**, presenta una descripción detallada del material y equipo empleado en el desarrollo de este trabajo, indicando una descripción de las técnicas electroquímicas empleadas en la observación de comportamiento electroquímico del material pasivado, así como en la caracterización de la capa pasiva.

Los Resultados y la discusión se presentan en el **capítulo III**, en donde se presentan los resultados del comportamiento electroquímico de los aceros inoxidable endurecibles por precipitación empleados, así como una evaluación

de la capa pasiva obtenida mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Por último, en el **capítulo IV**, se tienen las Conclusiones y Recomendaciones, que se generan a partir de los resultados obtenidos, en donde se presenta la alternativa de pasivación óptima en función: a) agente pasivante, tiempos y temperaturas de pasivado y b) homogeneidad, adherencia, morfología y composición de la capa pasiva. Como parte de los trabajos posteriores se sugiere realizar estudios del material pasivado en cámara salina para evaluar su vida útil así como trabajarlo en túnel de viento para simular condiciones reales.

1.2. Justificación

El crecimiento de la industria aeronáutica en el país, genera que las inversiones tecnológico-económicas se realicen dentro del mismo. Por lo anterior este tipo de investigaciones, busca responder eficientemente a las exigencias del mercado nacional y a los altos niveles de competencia de la demanda internacional

A la fecha no existe un proceso de pasivación para el acero inoxidable 15-5 y 17-4 PH, el cual sea empleado en el país de manera tecnológica y sustentable dentro de la industria aeronáutica.

El sistema de pasivación permitirá innovar procesos que no se tienen dentro de una empresa nacional aeronáutica, buscando reducir costos de pago a proveedores que realizan esta actividad en el extranjero, y que bien puede ser desarrollada e implementada en México.

El pasivado de aceros inoxidables, implementará sistemas de protección contra la corrosión, obteniendo como resultado la mejora en las propiedades de resistencia a la corrosión, permitiendo así cumplir con las especificaciones y exigencias del producto, para que éste pueda ser comercializado. Por lo anterior es importante que se lleve a cabo un estudio de investigación buscando

que se pueda controlar la capa de recubrimiento generada durante el pasivado y con ello se tengan buenas propiedades del producto.

Por otro lado con esta investigación se ayuda a la empresa a alcanzar un nivel tecnológico más competitivo dentro de las crecientes demandas del mercado mundial.

El propósito de esta investigación, es implementar el proceso de pasivado para aceros inoxidable en la fabricación del fuselaje de helicópteros, y en otras piezas en general, empleadas en el sector aeronáutico.

El empleo de aceros inoxidable endurecibles por precipitación en la industria aeronáutica, para la fabricación del fuselaje de Helicópteros, puede ser una alternativa en la manufactura de estas aeronaves, siempre y cuando a estos aceros se les incremente su capa pasiva a través de un recubrimiento por conversión como es el proceso de pasivado, el cual deberá contar con los tiempos, temperaturas y medios pasivantes que garanticen que la capa pasiva es rentable para estas características.

Este es un trabajo en el que se desarrolló una metodología óptima del proceso pasivado en función de diferentes agentes pasivantes, temperaturas y tiempos de pasivado.

Las investigaciones realizadas del pasivado de aceros inoxidable expuestos a ambientes corrosivos demuestran que el utilizar ácido cítrico como agente pasivante, nos permite obtener una capa pasiva de un espesor de alrededor de 12nm, similar a la observada que se forma con la utilización de agentes pasivantes como ácido nítrico o dicromato de sodio. La velocidad de corrosión presenta resultados comparativos del orden de 10^{-6} y 10^{-5} mm/año, haciendo de ello una buena alternativa tecnológica y sustentable

1.4. Hipótesis

La determinación de los parámetros óptimos (temperatura, tiempos y medio pasivante) del proceso de pasivado en aceros inoxidable endurecibles por precipitación permitirá que la corrosión sea más baja y que los mecanismos de deterioro no se lleven a cabo, siempre y cuando el sistema se caracterice por técnicas electroquímicas como Curvas de polarización potenciodinámica y ruido electroquímico

1.5. Objetivo general

Estudiar el proceso de pasivado para encontrar los parámetros óptimos en aceros inoxidable endurecibles por precipitación como el 15-5 y 17-4 PH, para mejorar su resistencia a la corrosión e implementar este proceso en la fabricación del fuselaje de helicópteros.

1.6. Objetivos específicos

- Pasivado de aceros inoxidable endurecibles por precipitación 15-5PH y 17-4PH, utilizando: ácido cítrico, ácido nítrico y dicromato de sodio. Temperaturas de pasivado de 25 y 49°C con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos.
- Caracterizar mediante técnicas electroquímicas de Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP) y Ruido Electroquímico (RE) los aceros inoxidable PH previamente pasivados.
- Caracterizar la capa de pasivación obtenida después de los ensayos electroquímicos, empleando la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS, por su siglas en inglés)

Capítulo II. Marco Teórico

El siguiente capítulo comprende una revisión bibliográfica previa a la realización de esta investigación, empezando con la importancia que tienen los materiales dentro de la industria aeronáutica, seguido de una clasificación de los aceros y de las técnicas electroquímicas empleadas. Por último se presenta una descripción de la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), empleada en la determinación del espesor de capa pasiva.

2.1. Importancia de los Materiales en la Industria Aeronáutica

El desarrollo de nuevos materiales y la mejor utilización de los ya existentes ha sido fundamental en el desarrollo de la ingeniería aeronáutica, teniendo en cuenta el rendimiento estructural, la seguridad, la economía del combustible, la velocidad, el alcance y la vida operativa de las aeronaves, por ello se han visto cambios en términos de rendimiento mecánico, durabilidad, funcionalidad y calidad, de ahí que la Figura 2.1 presenta una línea de tiempo con los años aproximados en que se introdujeron nuevos criterios en la selección de materiales para aeronaves[6,11-14]. .

Durante los años 20/30 conforme la aviación comercial aumentaba, los militares reconocían las ventajas de los bombarderos pesados. En 1930 se construyeron aviones capaces de alcanzar velocidades rápidas durante largas distancias, mientras transportaban cargas pesadas, de aquí que aunado al criterio de resistencia al peso se optó por criterios de alta rigidez y durabilidad. Surgiendo así, las aleaciones de aluminio procesadas, utilizando tratamientos térmicos y de conformación con nuevos procesos de formación de metales, mismos que

fueron desarrollados para satisfacer los crecientes criterios de selección de materiales. Durante la Segunda Guerra mundial se encontraron deficiencias en el suministro de materiales como el aluminio, lo que obligo que a principios de 1940 los militares a emplear magnesio en la construcción de aviones de combate.

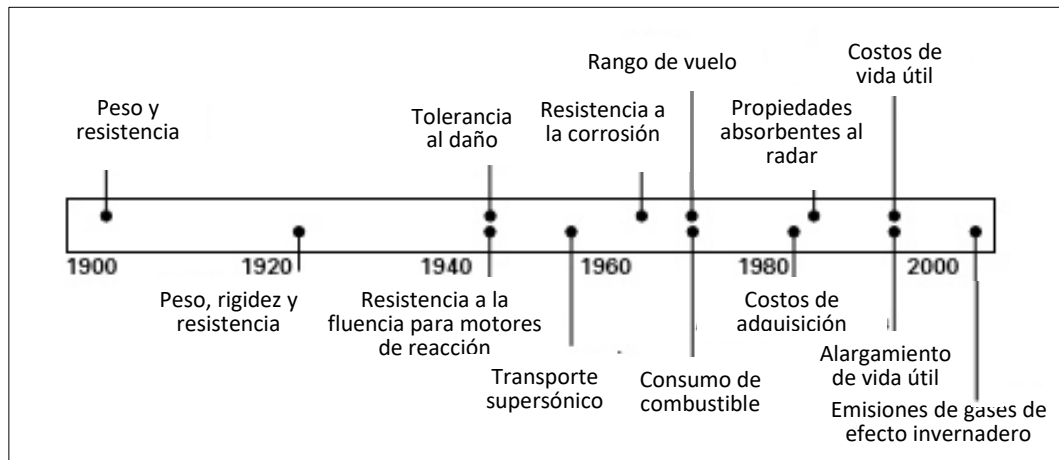


Figura 2.1 Cronología que indica las fechas en que se fueron introduciendo criterios para la selección de materiales en el diseño de aeronaves [6]

Los avances más importantes en la tecnología aeroespacial, en particular en aviones a reacción, helicópteros de primera generación y cohetes/misiles, ocurrieron después de la segunda guerra mundial. En estas mismas fechas se introdujeron los aviones de cabina presurizados, lo que genero el desarrollo de paneles de piel hechos con materiales de alta resistencia, de aquí se generaron problemas de seguridad e introduciéndose el criterio de tolerancia al daño, en este momento surgió la necesidad de materiales con propiedades de fatiga y resistencia a la fractura, que se tradujo en la necesidad de crear estructuras de aviones con capacidad para contener grietas y otros daños por debajo del tamaño crítico sin fallas catastróficas.

En la década de 1950 con el desarrollo de los primeros aviones civiles de reacción y ante los problemas catastróficos causados por grietas, se consideró la resistencia a la fractura y la resistencia a la fatiga como parte de las

propiedades de peso, rigidez y resistencia esenciales en la elección de los materiales para aeronaves.

El desarrollo de aviones supersónicos, en conjunto con los avances en la tecnología de cohetes en la década de 1960 impulsó la necesidad de materiales de alta temperatura desarrollándose con ello materiales resistentes al calor, como las aleaciones de titanio y aleaciones especiales de aluminio. Por otro lado, la necesidad de motores más potentes para aviones y cohetes, impulsó el desarrollo de materiales capaces de funcionar a más de 800°C, de aquí el surgimiento de aleaciones a base de níquel y otros materiales resistentes a la temperatura, dentro de las cuales se encuentran los aceros. De ello surgieron nuevos criterios de tolerancia a los daños, lo que aumentó la necesidad de materiales tolerantes a los daños con excelentes propiedades de resistencia a la fractura y fatiga para aplicaciones en la célula del motor.

En la década de 1970 la reducción del peso de una aeronave se hizo crítica debido al aumento de los costos de combustibles aunado a la crisis petrolera de la OPEP de esta década, etapa en la que se presentó la quiebra de muchas compañías aéreas. De aquí la introducción de los materiales compuestos de fibra de carbono-epoxi en estructuras secundarias.

Los beneficios de prolongar la vida útil de aviones envejecidos durante los años 80 y 90, hace poner atención a la mejora de la tolerancia al daño y a la resistencia a la corrosión, por lo que el prolongar la vida útil de un avión se hizo crítica. De aquí la utilización de aleaciones de aluminio con mejor resistencia a la corrosión y materiales compuestos resistentes a la corrosión. En esta época también se introdujeron materiales con propiedades absorbentes al radar y bajas emisiones térmicas, esto a pesar de que los aviones con capacidad de ocultación limitada habían estado en funcionamiento desde la década de 1970, la necesidad de visibilidad extremadamente baja del radar se convirtió en un requisito crítico.

Todos los factores para la selección de materiales descritos anteriormente se aplican hoy en la elección de materiales para aeronaves modernas: peso, rigidez, resistencia, tolerancia al daño, tenacidad a la fractura, fatiga, resistencia a la corrosión, resistencia al calor y así sucesivamente [6,12-14].

La primera década del siglo XXI se caracteriza por un énfasis en los materiales que reducen costos de fabricación y menores costos operativos, alargando la vida útil con menos inspecciones y menos mantenimientos. También hay un interés creciente en la producción de materiales con procesos de fabricación respetuosos con el medio ambiente y el uso de materiales de fácil reciclado. Esta evolución de la tecnología aeronáutica y la selección de materiales ha hecho que la estructura y los materiales del motor estén cambiando constantemente. Este desarrollo de los materiales aeroespaciales se muestra en la Figura 2.2, los cuales se han desarrollado para el sector aeroespacial y posteriormente se encuentran aplicaciones en otros sectores como el ferrocarril, automotriz e infraestructura de ingeniería.

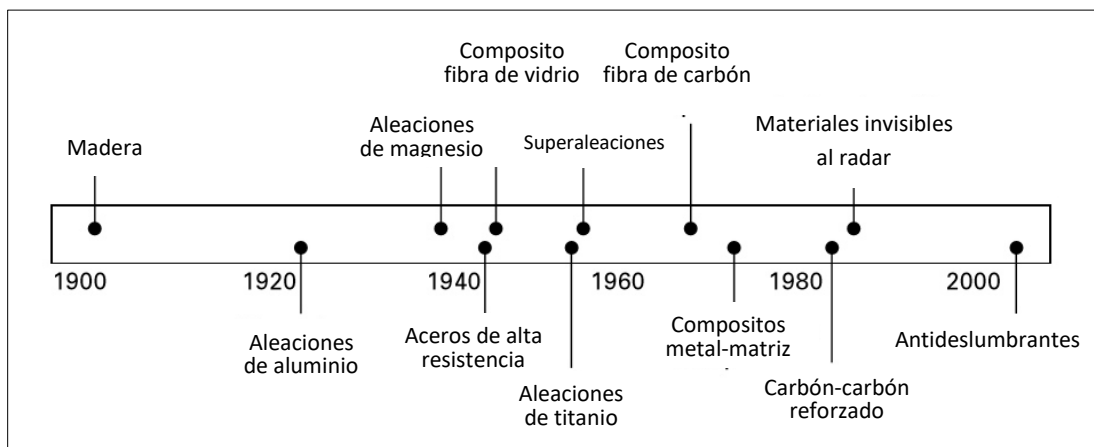


Figura 2.2 Cronología histórica que indica el año aproximado en que los principales tipos de materiales se utilizaron por primera vez en aeronaves [6]

2.1.1. Helicópteros

La estructura del helicóptero está diseñada para dar a éste características de vuelo únicas. Una explicación simplificada de cómo un helicóptero vuela es que los rotores son aerodinámicos giratorios que proporcionan una elevación similar

a la forma en que las alas proporcionan elevación en un avión de ala fija. El aire fluye más rápido sobre la superficie superior curva de los rotores, causando una presión negativa y, por lo tanto, el levantamiento de la aeronave. Cambiar el ángulo de ataque de las palas giratorias aumenta o disminuye la elevación, elevando o bajando respectivamente el helicóptero. La inclinación del plano de rotación del rotor hace que el avión se mueva horizontalmente [11]. La Figura 2.3 muestra los componentes principales de un helicóptero típico.

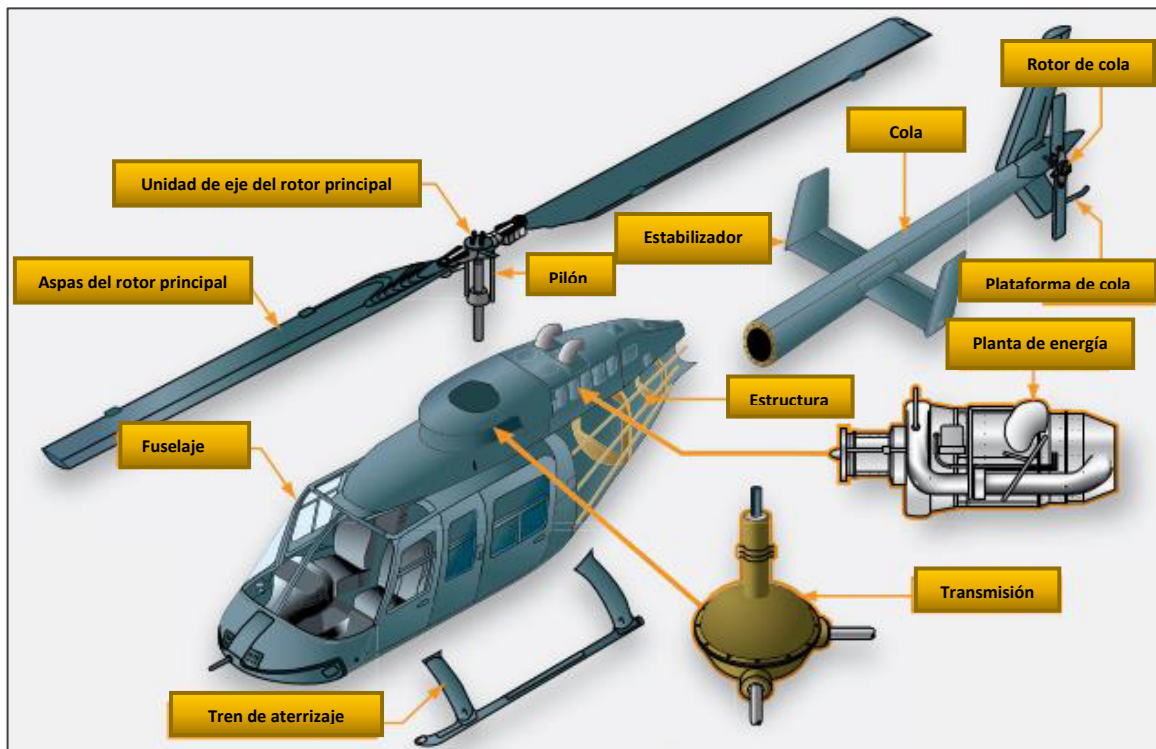


Figura 2.3 Componentes principales de un helicóptero [11]

2.2. Aceros en la Industria Aeronáutica

Los aceros son materiales comúnmente utilizados en estructuras ingenieriles, con aplicación en la mayoría de los sectores, incluyendo automotriz, marino y hasta ferrocarril. Aunque son muy usados en muchos sectores de la industria, el uso en el sector aeroespacial es pequeño en comparación con el aluminio y otros materiales compuestos. El uso de aceros en las aeronaves y helicópteros se limita a sólo un 5-8% del peso total (o 3-5% volumen). Lo usos del acero en

aeronaves se limita a componentes estructurales críticos para la seguridad que requieren resistencia muy alta y donde el espacio es limitado. Los aceros utilizados en aeronaves tienen un límite de elasticidad por encima de 1500-2000 MPa, que es más alto que el compuesto de aluminio de alta resistencia (500-650 MPa), α/β de titanio (830-1300 MPa) o compuesto de carbono-epóxico cuasi isotrópico (750-1000 MPa). Además de la alta resistencia, los aceros utilizados en aeronaves tienen alto módulo de elasticidad, resistencia a la fatiga y tenacidad a la fractura, y conservan su rendimiento mecánico a altas temperaturas (hasta 300-450°C). Esta combinación de propiedades hace del acero un material de elección para estructuras de aviones de gran carga.

Los componentes estructurales de aeronaves fabricadas con acero de alta resistencia son: tren de aterrizaje, accesorios de raíz de ala, pilones de motores, componentes de vía de listones.

El uso más grande del acero es en el tren de aterrizaje, donde es importante minimizar el volumen del tren de aterrizaje y por otro lado tener la capacidad de soportar grandes cargas. La principal ventaja del acero en el tren de aterrizaje es la alta rigidez y resistencia a la fatiga, que proporcionan al tren de aterrizaje el rendimiento mecánico para soportar grandes cargas de impacto en el aterrizaje y soportar el peso del avión durante el aterrizaje y el despeje.

El acero también se utiliza en accesorios de raíz de ala y, en algunos aviones más antiguos en las cajas de transporte de ala debido a su alta rigidez, resistencia, tenacidad y resistencia a la fatiga. Por razones similares el acero se utiliza en las vías del listón que forman parte del borde delantero de las alas del avión. El uso de los aceros en la industria aeronáutica es función del tipo de acero tal como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de aceros empleados en la industria aeronáutica [6]			
TIPO DE ACERO	CARBONO (%)	RESISTENCIA MECÁNICA (MPa)	CARACTERÍSTICAS
Aceros de bajo carbono	<2	200-300	Se endurecen por trabajado en frío. Son demasiado blandos para aplicaciones aeronáuticas
Aceros de baja aleación y alta resistencia	<0.2	250-600	Su uso en aeronáutica es raro dado que su resistencia es baja y no son resistentes a la corrosión
Aceros de medio carbono	0.25-0.5	300-1000	Son endurecidos por tratamientos termomecánico Son empleados en pequeñas cantidades en aeronaves
Aceros de bajo y medio carbono	0.25-0.5	>2000	Con alta concentración de elementos aleantes que aumentan su dureza y alta resistencia a la temperatura Se utiliza generalmente para partes del tren de aterrizaje
Aceros Maraging	<0.03	1500-2300	Llevan implícitos una inusual combinación de alta resistencia, ductilidad y resistencia a la fractura. Se emplean con componentes aeroespaciales con alta demanda de peso.
Aceros Inoxidables	0.08-0.25	200-2000	Hay varios tipos de acero inoxidable, dentro de los cuales solo los endurecibles por precipitación son empleados en aplicaciones aeroespaciales, cuando se requiere tanto resistencia y resistencia a la corrosión.

2.2.1. Aceros Inoxidables

Estos aceros se emplean en componentes aeronáuticos cuando son igualmente importantes en su resistencia mecánica y corrosión. Estos aceros contienen una cantidad de cromo que va de 12-26%, la cual ayuda a la formación de una capa de óxido resistente a la corrosión. El cromo en la superficie del acero reacciona con el oxígeno del aire para formar una fina capa de óxido de cromo (Cr_2O_3) la cual protege al acero de los líquidos y gases corrosivos [15-16].

La literatura muestra cinco diferentes tipos de aceros inoxidables, tal como se muestra en la Figura 2.4, aunque solo los aceros endurecibles por precipitación

son empleados para aplicaciones estructurales aeroespaciales por su alta resistencia mecánica y tenacidad [14-16].

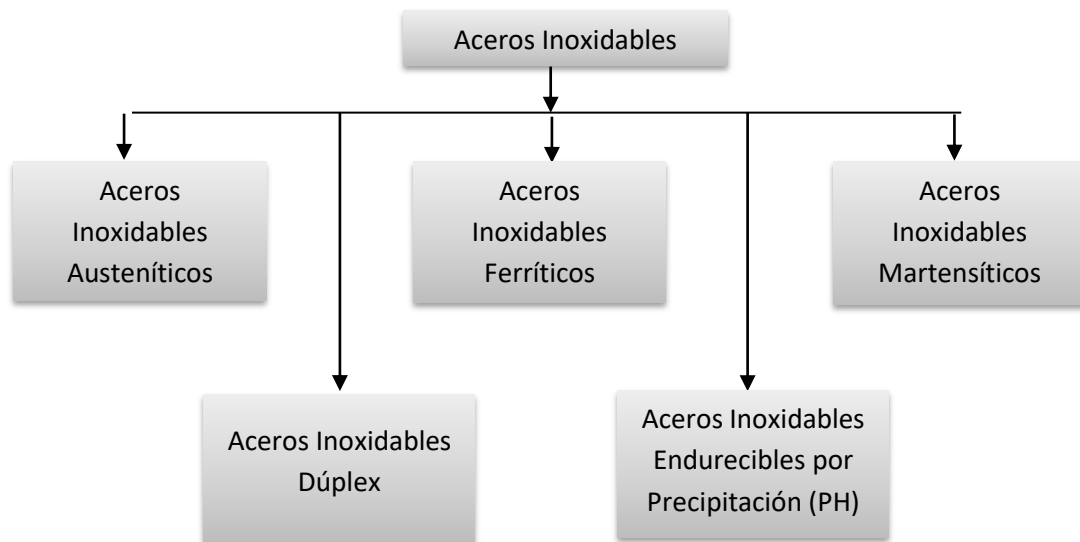


Figura 2.4 Clasificación de aceros inoxidables [16]

Una aplicación temprana de los aceros inoxidables dentro de la industria aeronáutica fue en el revestimiento de las estructuras de los aviones súper e hipersónicos, donde los efectos de temperatura eran considerables. Se utilizó acero inoxidable en el revestimiento de la estructura del Bristol 188, que era un avión experimental con una velocidad de 1.6 Mach construido en la década de 1950 para investigar los efectos cinéticos de la temperatura. También se utilizó acero inoxidable en el avión-cohete North American X-15 capaz de alcanzar velocidades superiores a 6 Mach (Figura 2.5). El revestimiento de las estructuras de estos aviones alcanza altas temperaturas debido al calentamiento por fricción, y esto provocaría ablandamiento del aluminio si se usará. El acero es resistente al calor a 400-450°C sin ninguna reducción significativa en el rendimiento.



(a)



(b)

Figura 2.5 Acero inoxidable usado en aeronaves: a) Bristol 188 y b) X-15 [6]

Aceros Inoxidables Austeníticos: Estos aceros son obtenidos agregando níquel a la aleación, de ahí que se obtienen una fase cristalina de austenita, de ahí el nombre. El contenido de cromo varía de 16 a 28%, el de níquel de 3.5 a 22% y el molibdeno de 1.5 a 6%. Aquellas aleaciones con contenidos de cromo y níquel se identifican como la serie 300 y aquellas con contenidos de cromo, níquel y molibdeno se identifican como la serie 200. Los aceros austeníticos más comunes son: AISI 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317. Estos aceros pueden ser endurecidos por trabajo en frío, pero no por tratamiento térmico. En estado de recocido son no magnéticos, pudiendo llegar ser magnéticos por trabajo en frío. Presentan una excelente resistencia a la corrosión, fáciles de transformar, excelente soldabilidad, no presentan endurecimiento por tratamiento térmico, se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a elevadas temperaturas. Las principales aplicaciones son en utensilio y equipo para uso doméstico, hospitalario y en la industria alimentaria, tanques, tuberías, etc [17-22].

Aceros inoxidables ferríticos: Son aceros de la serie 400 en la cual el contenido de cromo varía de 12 a 18% y el carbono es bajo $<0.2\%$. Estos aceros no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico y solo moderadamente endurecidos por el trabajo en frío, por lo que su dureza no es muy alta. Son magnéticos, tienen buena ductilidad y resistencia a la corrosión y a la oxidación. El más común de estos aceros es el 430. Sus usos principales son en: Equipo y utensilios domésticos y en aplicaciones arquitectónicas y decorativas [18].

Aceros inoxidables martensíticos: Estos aceros también son llamados simplemente al cromo y fueron los primeros desarrollados industrialmente (aplicados en cuchillería). Tienen un contenido de carbono relativamente alto de 0.2 a 1.2% y de cromo de 12 a 18%. Los tipos más comunes son el AISI 410, 420 y 431. Presentan elevada dureza que se puede incrementar por tratamiento térmico, es fácil de maquinar con resistencia a la corrosión moderada. Estos aceros tienen su aplicación en: ejes, flechas, instrumental quirúrgico y cuchillería [17-22].

Aceros inoxidables dúplex: Estos aceros inoxidables fueron desarrollados hace más de 60 años, sin embargo, presentaron una serie de inconvenientes como una elevada susceptibilidad a la precipitación de fases secundarias (como la fase sigma), baja tenacidad, baja resistencia a la corrosión y poca soldabilidad. Estos aceros presentan una estructura cristalina constituida por austenita y ferrita en partes iguales, que con el paso del tiempo han modificado su calidad siendo altamente resistentes a la corrosión en cloruros y presentan aproximadamente el doble de la resistencia. En este tipo de acero los más comunes son el 329 y el 2205 [17-22].

Aceros inoxidables endurecibles por precipitación: Estos aceros pueden ser obtenidos por endurecimiento por tratamiento de solución y envejecimiento a alta resistencia. Son aceros cromo-níquel, algunos contienen otros elementos de aleación como cobre o aluminio. Su uso más común es en el sector aeronáutico y en la fabricación de misiles [17-23].

2.2.2. Aceros Endurecibles por precipitación

Los aceros PH fueron descubiertos por primera vez por William Kroll de Luxemburgo en 1929. La primera aleación de endurecimiento por precipitación producida para uso comercial fue Stainless W. desarrollada por Carnegie-Illinois Steel Company en Pittsburg. En 1948 se desarrolló por la compañía Armco´s el 17-4 PH y más adelante el 17-7 PH y 15-7 Mo PH. Por otro lado, la compañía

Allegheny Ludlum Steel Company desarrolló A286, AM350 y AM355. La empresa Carpenter Steel desarrolló Custom 450, Custom 455 y Custom 630. **[13, 23-24].**

A este grupo de aceros inoxidable se les conoce como endurecibles por precipitación o endurecimiento por envejecimiento o solamente como PH. Estos aceros no se caracterizan por su estructura cristalina sino por el mecanismo de refuerzo particular que se realiza según su necesidad estructural. Estas aleaciones contienen de 11 a 18% de cromo, 3 a 27% de níquel y cantidades más pequeñas de metales adicionales, como aluminio, cobre, colombio (niobio), molibdeno, titanio, y tungsteno. Presentan una resistencia extremadamente alta y una excelente resistencia a la corrosión. Su resistencia la obtienen mediante la formación de precipitados generados a partir del tratamiento de envejecimiento. Estas aleaciones son obtenidas en condición de disolución tratadas, seguido de un endurecimiento, típicamente un tratamiento de envejecido por cuatro horas a 540°C.

Dado que estas aleaciones son desarrolladas para aplicaciones específicas, sus patentes corresponden al nombre comercial, no es posible utilizar esta nomenclatura para la especificación ASTM, de ahí que se idearon sistemas de numeración para este propósito. Debido a que el AISI utiliza un sistema de tres dígitos, se asumió a estas y otras aleaciones como serie 600. Estas aleaciones también se identifican mediante designaciones UNS. Algunas de estas aleaciones de PH son martensíticas, algunas son semiausteníticas y aleaciones austeníticas, como se observa en la Figura 2.6 **[16, 23-24].**

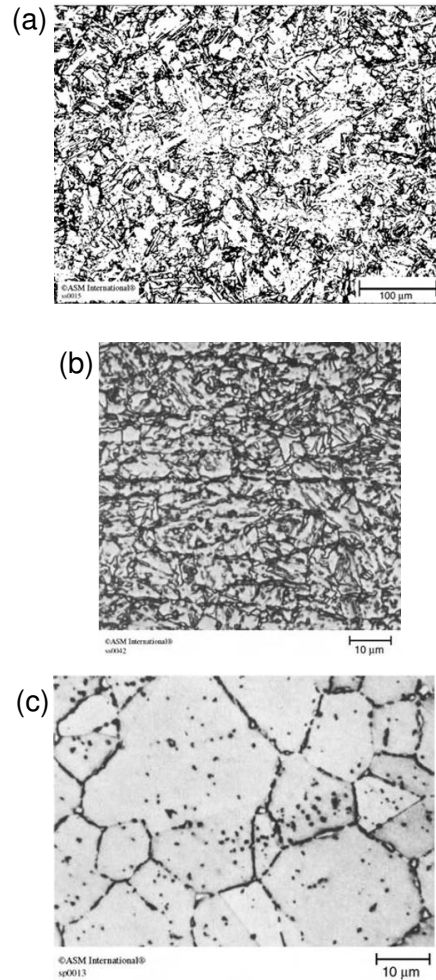


Figura 2.6 Microestructura de aceros inoxidable endurecibles por precipitación (PH). (a) Acero inoxidable martensítico tipo 15-5PH (número UNS S15500) en estado tratado y envejecido. (b) Acero inoxidable semiaustenítico 17-7PH (número UNS S17700) en estado tratado y envejecido en solución. (c) Acero inoxidable austenítico tipo A286 (número UNS S66286) en estado recocido [16]

Estudios realizados (H.J. Rack and David Kalish) indican que los aceros inoxidable endurecibles por precipitación martensíticos presentan mayor resistencia a la corrosión y a la fractura que los aceros inoxidable endurecibles por precipitación semi-austeníticos, siendo el acero 17-4PH una de las aleaciones más utilizadas actualmente. La Tabla 2.2 presenta la composición nominal de aceros inoxidable endurecibles por precipitación martensíticos [25].

Tabla 2.2 Clasificación de aceros empleados en la industria aeronáutica [25].

Aleación	UNS	Condición	Rendimiento MPa	Tensión MPa	Elongación %	Dureza RC	Tenacidad CVN ft-lb
Inoxidables W	S17600	H-950(510)	1240	1340	14	42	...
17-4PH	S17400	H-925(495)	1210	1310	14	41	40
15-5PH	S15500	H-925(495)	1210	1300	15	41	20
		H1100(595)	930	1025	17.50	34	70
13-8PH	S13800	H-950(510)	1450	1550	12	47	25
		H-1050(565)					70
Custom 450	S45000	H-900 (480)	1270	1350	14	42	60
		H1100(595)	460	970	23	...	180
Custom 455	S45500	H-950(510)	1515	1585	10	48	8
		H1050(565)	1205	1310	14	40	25
Custom 465	S46500	H-950(510)	1650	1765	11	49	13
		H1000(535)	1500	1600	13	48	28
Custom 475	...	H-975(525)	1855	2005	5	54	...
		H1100(595)	1315	1572	13	48	...
Ferrium S53	1565	1985	14-16	54	18

- **Acero Inoxidable 15-5PH**

El acero inoxidable 15-5PH (UNS-S15500), es una combinación de alta resistencia y dureza, buena resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas, comúnmente utilizado en componentes aeronáuticos, en partes que requieren de alta presión, expuestas en ambientes corrosivos incluyendo válvulas, ejes de fijación, accesorios y engranaje; debido a su elevada ductilidad, esta aleación es de fácil maquinado. Este acero inoxidable se realiza mediante un proceso de fundición por arco eléctrico al vacío, proceso que proporciona un acero sin defectos, más resistente y más limpio que el acero producido mediante técnicas convencionales de fusión o fundición electro-escoria [26-27].

- **Acero Inoxidable 17-4PH**

El acero 17-4 PH, también llamado “caballo de batalla” por su facilidad de fabricación, alta resistencia, relativamente dúctil y excelente resistencia a la corrosión, es un acero martensítico que contiene aproximadamente 3% en peso de cobre [28-30]. Es la aleación más comúnmente utilizada dentro de los aceros inoxidable endurecibles por precipitación, cuyas aplicaciones incluyen piezas de válvula de campo de aceite, procesos químicos, accesorios para

aviones, componentes de reactor, engranajes, accesorios para misiles y piezas del motor a reacción entre otros. Este se obtiene a través de un tratamiento en solución y enfriamiento a temperatura ambiente [31].

Después de que en 1906 el metalúrgico alemán Alfred Wilm descubrió accidentalmente el endurecimiento por precipitación de los metales, no fue hasta casi después de 15 años de este hallazgo que se empezó a comprender y explotar el mecanismo de endurecimiento por precipitación [32]. El crecimiento de la industria aeronáutica moderna no hubiera sido posible sin este desarrollo [33].

El endurecimiento por precipitación (comúnmente llamado endurecimiento por envejecimiento) ocurre cuando, dos fases precipitan desde una solución sólida supersaturada [34]. Por ejemplo:



Uno de los principales requerimientos que debe tener una aleación para un endurecimiento por precipitación, es que la solubilidad de B en A disminuya con la disminución de la temperatura, para así formar una solución sólida supersaturada durante un rápido enfriamiento, tal como lo muestra la Figura 2.7 [35 y36].

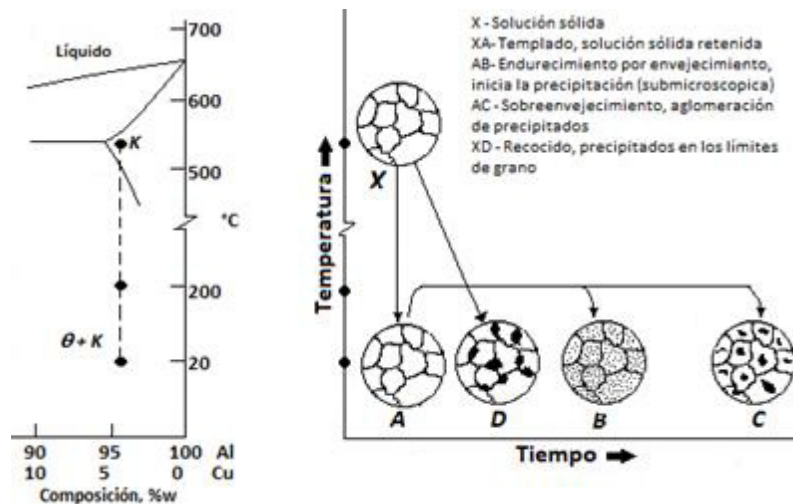


Figura 2.7 Secuencia de endurecimiento por precipitación [33,36].

El endurecimiento por precipitación se lleva a cabo mediante tres etapas [33].

- (1) **Tratamiento de la solución**, en el cual la aleación es sometida a una relativamente alta temperatura que permita que cualquier precipitado o elemento de aleación entre en una solución sólida supersaturada. Las temperaturas típicas de tratamiento de solución son en el rango de 982 a 1066°C.
- (2) **Templado**, en el cual la aleación tratada es enfriada para generar una solución sólida supersaturada. El enfriamiento se puede llevar a cabo en aire, agua o aceite. En general, cuanto más rápida sea la velocidad de enfriamiento, más fino será el tamaño de grano, el cual puede conducir a mejores propiedades mecánicas. Independientemente del método de enfriamiento, la velocidad de enfriamiento puede ser suficientemente rápida para crear una solución sólida supersaturada.
- (3) **Precipitación o endurecimiento por envejecimiento**, en el cual la aleación templada es calentada a una temperatura intermedia y retenida por un periodo de tiempo. A esta temperatura intermedia la solución sólida supersaturada se descompone y los elementos de aleación forman clusters de pequeños precipitados. Los precipitados dificultan el movimiento de las dislocaciones y consecuentemente el metal es más resistente a la deformación y se vuelve más duro.

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación utilizados en aeronaves presentan una microestructura martensítica templada, con alta resistencia y con una capa superficial de óxido de cromo para protección contra la corrosión. El acero es endurecido por tratamiento en solución, un enfriamiento rápido y después un envejecimiento a 425-550°C. El acero inoxidable endurecible por precipitación más conocido es el 17-4PH (grado ASTM A693), que contiene una cantidad traza de carbono de (0.07% máx.) y una gran cantidad de cromo (15-17.5%) con menores cantidades de níquel (3-5%) cobre (3-5%) y otros elementos de aleación (Mo, V, Nb). El níquel se utiliza para mejorar la tenacidad y los otros elementos de aleación aumentan la resistencia debido a la formación

de precipitados [6,37]. Su uso es principalmente para aplicaciones aeroespaciales y militares, como se observa en la Figura 2.8.

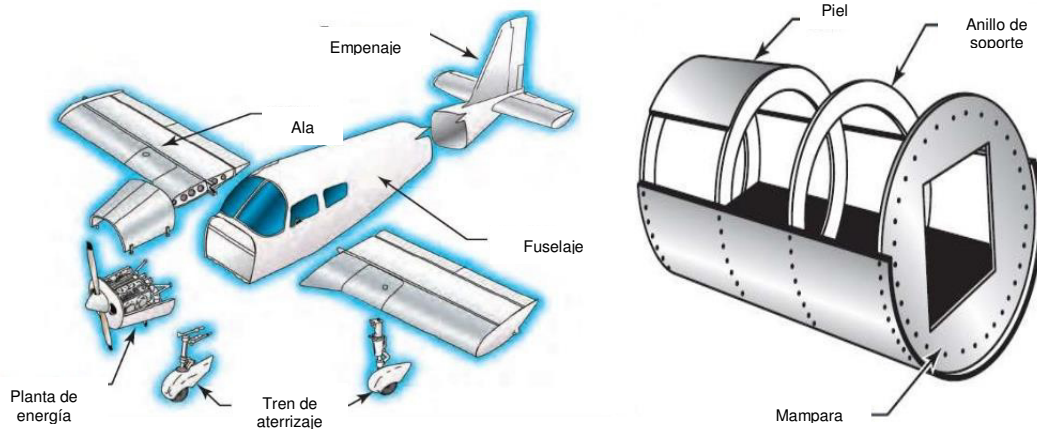


Figura 2.8 Aplicaciones de los aceros endurecidos por precipitación en el sector aeronáutico [37].

2.2.3. Pasivación de Aceros Inoxidables

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables radica en la formación de una capa ultrafina de larga duración de óxido de cromo que se forma en la superficie del metal, conocida como pasivación, la calidad de esta capa protectora es un factor importante que determina la formación de picaduras y corrosión por hendidura [38-41]. Algunos autores definen pasivación como el tratamiento químico del acero inoxidable con un oxidante suave, con el fin de mejorar la formación espontánea de la película protectora pasiva [42-44].

La pasivación de un material es un estado de baja velocidad de corrosión producido bajo una fuerza motriz anódica o potencial, por la presencia de una película sólida superficial, usualmente óxido [45-46], de ahí que las aleaciones son termodinámicamente inestables y poseen una estabilidad cinética sin que se produzca la corrosión [47- 48].

La composición de esta capa pasiva ha sido estudiada durante décadas, tiempo en el cual investigadores coinciden que al exponer en soluciones acuosas un acero inoxidable, la película pasiva formada, consiste en una capa de óxidos de cromo (III) y hierro (III), compuesta principalmente por Cr_2O_3 además de una capa externa de hidróxidos [49-50]. El ácido nítrico es el agente pasivante

utilizado en los procesos actuales de pasivación, siendo este reactivo altamente tóxico. Compañías aeronáuticas recientemente investigan la utilización de otros agentes pasivantes que sean amigables con el medio ambiente, dentro de los cuales se encuentra el ácido nítrico, el cual reduce el riesgo asociado a la salud y la seguridad de los trabajadores, además de reducir costos de la eliminación de residuos [51-53]. Investigaciones en la industria aeroespacial mencionan que de acuerdo a la especificación del acero inoxidable que se está pasivando se dicta el agente pasivante a utilizar [4].

Por otro lado la formación de esta capa pasiva se hace especial, dado que si se llegase a romper por agentes químicos o mecánicos es capaz de regenerarse espontáneamente siempre y cuando existan condiciones oxidantes, si el acero se pasiva de nuevo se presenta el fenómeno conocido como repasivación. De ahí que para prevenir la corrosión, un acero inoxidable debe de poseer una película estable, homogénea, adherente con rápida velocidad de pasivación incluso en las condiciones más adversas [54]. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable en condiciones de servicio es determinada por la estabilidad de la capa pasiva, misma que es función de la composición, el espesor y la estructura. La relación entre la resistencia a la corrosión, las propiedades de la película pasiva y la composición de la aleación se ilustra en la Figura 2.9 [55].

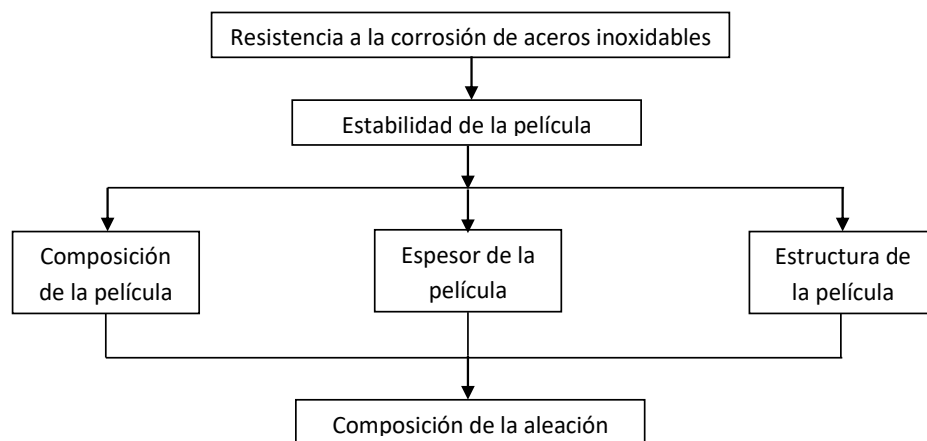


Figura 2.9 Relación entre la resistencia a la corrosión y las propiedades de la película pasiva [55]

2.3. Corrosión

La corrosión se define como la destrucción o deterioro de un material causado por la reacción con su entorno [56-58]. Dado que la corrosión es un proceso electroquímico en el que participan dos materiales diferentes que están en contacto eléctrico en presencia de un electrolito. El electrolito generalmente es un líquido corrosivo, que en el caso de la corrosión en aeronaves es el agua, misma que contiene cloruros (Cl^-) además de otros iones con carga negativa. El agua puede provenir de la lluvia, la humedad y el agua potable utilizada en el avión. Ciertos fluidos empleados en la industria aeronáutica, solventes de limpieza y removedores de pintura empleados en superficies de aeronaves contienen iones corrosivos y por lo tanto actúan como electrolitos.

El proceso electroquímico se describe como una celda galvánica, que se muestra en la Figura 2.10. La célula se crea cuando dos materiales diferentes se ponen en contacto con un electrolito. Un metal forma el ánodo y el otro metal el cátodo de la célula. Se produce corrosión en el material del ánodo, mientras que el material del cátodo no se ve afectado. El metal que es el ánodo presenta una carga negativa más alta, llamada potencial del electrodo, que el material del cátodo.

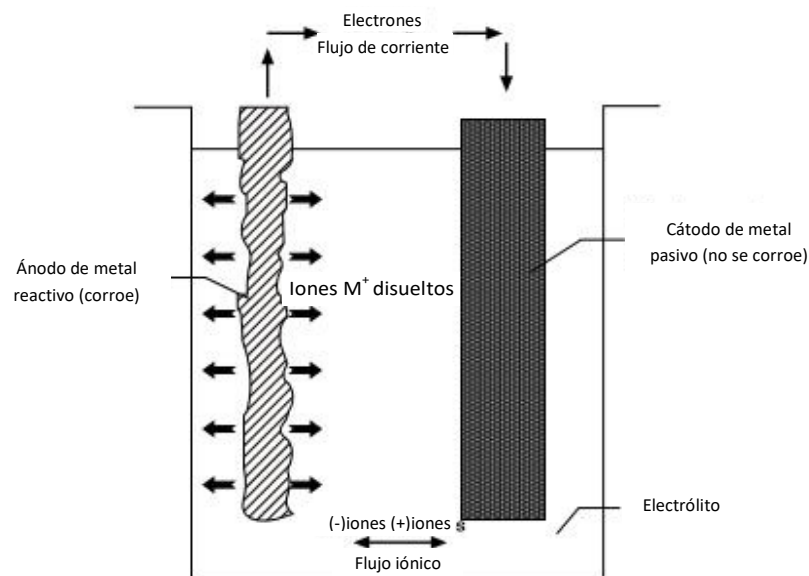


Figura2.10 Esquema de la celda galvánica [6]



La Tabla 2.3 muestra la clasificación de los potenciales de electrodo estándar de varios metales, incluidos los utilizados en aeronaves. Los metales se enumeran en orden creciente del potencial de electrodo para formar la serie de fuerza electromotriz (FEM). Cuando dos metales diferentes forman una celda galvánica, el metal más alto en serie de FEM es el cátodo y el metal inferior en la serie FEM es el ánodo. En general, cuanto mayor es la diferencia entre el potencial del de los dos materiales, más rápido se corroe el metal anódico.

La corrosión en la celda galvanizada se da por el movimiento de electrones del ánodo al cátodo. El ánodo y el cátodo deben de estar conectado eléctricamente para permitir el flujo de electrones. El electrolito líquido, que también es conductor por la presencia de iones, debe estar en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo para complementar el circuito eléctrico. Para que ocurra la corrosión se deben de presentar tres condiciones:

- Debe de haber dos materiales diferentes o dos regiones de diferente potencial electromotriz dentro de un metal para así tener ánodo y cátodo.
- Un conductor (usualmente un metal) entre el ánodo y el cátodo
- Un electrolito, en el cual puede ser el agua.

Detener la corrosión de los componentes metálicos en las aeronaves implica eliminar una o más de las condiciones mencionadas.

Tabla 2.3 Clasificaciones de potencial de electrodo estándar para metales seleccionados y compuestos en agua de mar [6]

 Catódico (o noble)	Oro Platino Carbono-epoxi Titanio Acero inoxidable (18-8) Superaleación de Níquel Níquel puro Cobre Estaño
 Anódico (o activo)	Acero Aleación de Aluminio Cadmio Aluminio puro Magnesio y aleación de Magnesio

Por lo anterior el tema de corrosión electroquímica dentro de la industria aeronáutica es importante debido al envejecimiento de la flota de aeronaves, lo cual genera no disponibilidad de éstas y en casos extremos fallas catastróficas, además de altos costos, lo cual compromete las propiedades de la estructura de la aeronave que transporta personas y carga [59-60].

La mayoría de los metales utilizados en la industria aeronáutica están sujetos a corrosión, misma que se puede dar como un ataque en una superficie metálica o como penetrante en los resquicios de los ensamblajes ocasionando así una corrosión generalizada y localizada respectivamente, que si se difunde ésta última hacia los límites de grano ocasiona una corrosión intergranular. Por otro lado los esfuerzos externos o las cargas existentes en la estructura metálica en conjunto con el ambiente atmosférico pueden provocar corrosión por tensión y fatiga. Esto ha generado reformas regulatorias a nivel mundial en el dominio del mantenimiento de aeronavegabilidad en aviación civil y militar [60]. De acuerdo a programas de gestión de la seguridad que se basan en principios de gestión de riesgos, el historial de seguridad de la industria aeronáutica mejoró dramáticamente en el 2013, considerándose como el año más seguro en cuanto a fatalidades presentadas en el transporte aéreo internacional. A pesar de estos logros, el control de la corrosión continúa siendo un aspecto importante para este tipo de industria. El costo de la corrosión es un porcentaje significativo de los costos totales de mantenimiento de la aeronave, dado que afecta la seguridad y la disponibilidad de ésta [61-64].

2.3.1. Tipos de Corrosión

La corrosión electroquímica ocurre en muchas formas en la estructura de una aeronave. Estos fenómenos complejos, diferentes mecánicamente y similares en términos de efectos potenciales generan una disminución de la seguridad estructural. Las diferencias de potencial electroquímico en la superficie de la aleación crean la fuerza motriz para la iniciación de la corrosión [65]. Los puntos activos se convierten en ánodos, mientras que las áreas más nobles se convierten en cátodos. La forma de corrosión es influenciada por factores como:

tipo de aleación y tratamiento térmico utilizado, condiciones ambientales, agentes corrosivos presentes, geometría, diseño y carga mecánica. Los tipos de corrosión más comunes en aleaciones utilizadas en la industria aeronáutica se muestran en la Tabla 2.4.

2.3.2 Corrosión en aceros inoxidables

Una de las formas de corrosión más comunes se observa como óxido ferroso (herrumbre/óxido), resultado de la oxidación atmosférica de las superficies de acero. Algunos óxidos metálicos protegen el metal subyacente, pero la herrumbre no es un recubrimiento protector, por el contrario, la presencia de éste promueve un ataque adicional generado por la atracción de humedad del aire, que actúa como un catalizador generando corrosión adicional.

El óxido inicialmente se genera en las cabezas de tornillos, tuercas de sujeción u otro hardware de la aeronave no protegido. La presencia de este óxido en estas áreas generalmente no es peligrosa y no tiene un efecto inmediato en la resistencia de la estructura de los principales componentes. Sin embargo el residuo de la herrumbre puede contaminar otros componentes ferrosos, promoviendo la corrosión de éstos. Cuando hay daños mecánicos en la pintura se tiene una superficie de acero altamente corrosivo por el ambiente atmosférico y pequeñas cantidades de herrumbre pueden ser potencialmente catastrófico [7]. Los tipos de corrosión más comunes en los aceros inoxidables empleados en esta industria son [66-67]:

- Corrosión uniforme o generalizada
- Corrosión localizada

Corrosión uniforme, también conocida como corrosión generalizada es la forma más simple y común de corrosión, misma que puede ocurrir en presencia de aire húmedo u otros gases, y en una amplia variedad de líquidos incluido el agua.

Tabla 2.4 Tipo de aleación, tipo de ataque y corrosión en metales empleados en aeronaves [7]

Aleación	Tipo de ataque al cual es susceptible	Apariencia de los productos de corrosión
Magnesio	Altamente susceptible a picadura	Monturas blancas, polvorientas, parecidas a nieve y manchas blancas en la superficie
Aceros de bajo carbono (serie 4000-8000)	Oxidación superficial y picaduras, general e intergranular	Óxido de color marrón rojizo
Aluminio	Superficie de picadura, intergranular, exfoliación, corrosión bajo tensión, corrosión por fricción.	Polvo blanco-gris
Titanio	Altamente resistente a la corrosión; en presencia de solventes clorados puede presentar degradación de la estructura del metal a alta temperatura	Los productos de corrosión no son visibles a baja temperatura. Los óxidos superficiales se observan después de los 370°C
Cadmio	Corrosión general, usado como ánodo de sacrificio para proteger el acero	Depósitos de polvos blancos hasta el moteado marrón o negro de la superficie
Aceros inoxidables (series 300-400)	Corrosión por hendidura; corrosión por picadura ambientes marinos, corrosión bajo tensión corrosión intergranular (serie 300), corrosión general (serie 400)	Superficie áspera; a veces una mancha uniforme de color rojo-marrón
Aleaciones base Níquel (Inconel, monel)	Generalmente buena resistencia a la corrosión; susceptible a picadura en agua de mar	Depósitos de polvo verdoso
Aleaciones base cobre (latón, bronce)	Corrosión general e intergranular	Depósitos de polvo que van de azul a azul-verdoso
Cromo	Picadura (promueve la herrumbre del acero donde ocurren picaduras)	Productos de corrosión no visibles; ampolladuras de placas debido a la oxidación y el levantamiento.
Plata	Se empañará en presencia de azufre	Película que va de café a negro
Oro	Altamente resistente a la corrosión	Depósitos causados por el obscurecimiento de las superficie reflectiva
Estaño	Sujeto a crecimiento (whisker)	Depósitos Whiskerlike

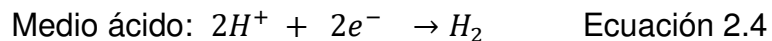
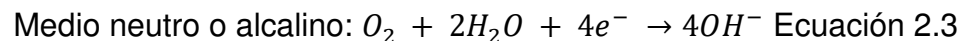
Este tipo de corrosión genera un adelgazamiento uniforme de la superficie metálica expuesta. El ataque general es el resultado de múltiples ánodos y cátodos presentes en la superficie del metal. Probablemente la forma más común de corrosión en las estructuras de aeronaves, que se produce en condiciones de servicio normales y en áreas donde el agua o la condensación son propensas a acumularse [68-69].

Cómo todo proceso de corrosión electroquímica, el ataque se lleva a cabo en presencia de dos semirreacciones que intercambian electrones en contacto con un electrólito, que forma una pila con las siguientes características:

- a) La superficie metálica con tendencia termodinámica a la disolución (zona anódica) es corroída, en donde los átomos metálicos depositan sus electrones en el seno del metal, pasando a la solución como iones positivos:



- b) La superficie con menor tendencia a la disolución (zona catódica), permanece inmune al ataque y recibe los electrones liberados por el ánodo, que son suministrados a un captador oxidante presente en el electrolito. El captador oxidante puede ser O_2 disuelto en medios neutros y alcalinos, o el H^+ en medio ácido:



La Figura 2.11 muestra la oxidación en un ajustador de barra de seguimiento de acero, originalmente chapado en cadmio, pero que funciona en un entorno expuesto. El cadmio presumiblemente se sacrificó por completo después de la pérdida de los hilos durante el montaje o mantenimiento.



Figura2.11 Oxidación en un ajustador de barra de seguimiento de acero, después de que se produjo daño en el recubrimiento de cadmio protector [68]

Corrosión localizada es similar a la corrosión general, excepto que el ataque suele ser mucho más rápido y el tamaño del área afectada es significativamente menor. Los daños causados por la corrosión localizada a menudo son difíciles de detectar y cuantificar porque los defectos superficiales visibles tienden a ser pequeños y, a menudo no proporcionan indicios de la magnitud del daño ocurrido debajo de la superficie [70]. La causa más frecuente que genera este tipo de corrosión es la presencia de iones despasivantes, entre los cuales se encuentran los cloruros, que al superar un determinado valor crítico rompen localmente la capa pasivante [71].

Las formas más comunes de corrosión localizada en aceros inoxidable participes en estructuras aeronáuticas son [68-73]:

- Corrosión por picadura
- Corrosión por hendidura (crevice)
- Corrosión filiforme
- Corrosión intergranular.

Corrosión por picadura. Tipo de ataque fuertemente localizado que conduce a la formación de cavidades profundas y estrechas con una disminución de peso casi insignificante para la estructura local. Estas picaduras son asociadas a una

discontinuidad en la película pasiva. Esta discontinuidad puede estar dada por: imperfecciones mecánicas, inclusiones, daño superficial o daño químico local de la película. La corrosión por picadura en aeronaves se da en estructuras que operan en ambientes marinos ya que los iones cloruro promueven la disolución local de las películas protectoras de óxido [74]. La Figura 2.12 muestra un caso grave de daño por corrosión por picadura en un componente de metal activo.



Figura 2.12 Corrosión por picadura [73]

Este fenómeno de ataque localizado, se presente superficies aparentemente homogéneas, en presencia de aniones agresivos del electrolito que provocan un rompimiento de la capa pasiva, entre los que se encuentran los iones Cl^- , F^- , I^- , Br^- y ClO_3^- , de entre los cuales el ión cloruro se encuentra en mayor abundancia en la naturaleza.

Estudios realizados coinciden en señalar el mecanismo de corrosión por picadura en dos etapas fundamentales, una de nucleación y otra de propagación o crecimiento [75], de ahí que algunas investigaciones consideran que la vida útil de una estructura aeronáutica puede darse en cuatro etapas [76-78].

- Nucleación o formación de daños por un proceso físico o de corrosión específica que interactúa con el proceso de fatiga, si corresponde.

- Enlace y propagación de grietas dominado por la microestructura (régimen de grietas “cortas o pequeñas”)
- Propagación de grietas que pueden ser observadas por el análisis o caracterización del material (grietas “largas o grandes”)
- Inestabilidad final

La etapa de nucleación inicia con el rompimiento de la capa pasiva. La probabilidad de que inicie la formación de picaduras aumenta con la rugosidad superficial del acero o con la presencia de inclusiones de este material [79-80]. La propagación de la picadura se puede dar mediante tres mecanismos: (1) mecanismo de penetración, (2) mecanismo de adsorción y (3) mecanismo de rotura.

(1) Mecanismo de penetración. Los aniones (Cl^- , F^- , I^- , Br^- y ClO_3^-) se incorporan a la red de óxido migrando a través de la capa pasiva hacia la interfase metal-óxido donde se produce una disolución agresiva, Figura 2.13.

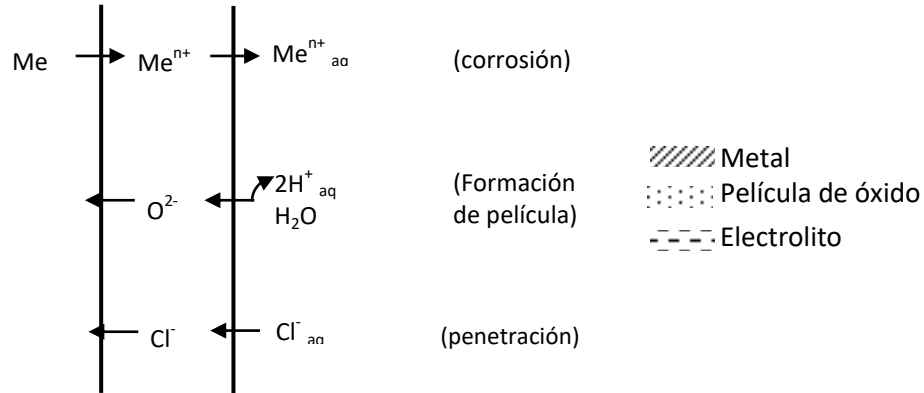


Figura 2.13 Mecanismo de reacción metal-electrolito [75]

(2) Mecanismo de adsorción: La adsorción de aniones aumenta en la superficie del acero, incrementando la transferencia de cationes metálicos desde la película de óxido al electrolito, generando un adelgazamiento de la película pasiva que conduce a la disolución local de la misma. Este mecanismo es favorecido por la presencia de lugares

energéticamente preferentes como: inclusiones, líneas de desbaste y otros defectos superficiales, Figura 2.14.

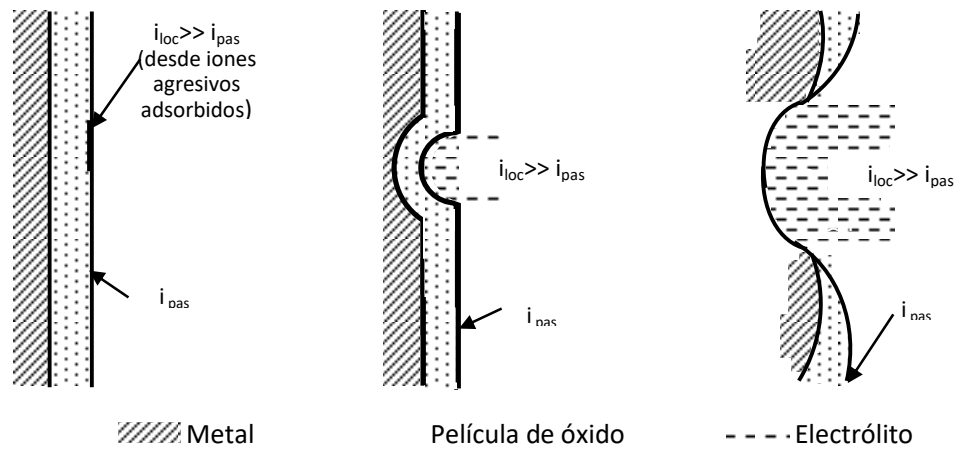


Figura 2.14 Mecanismo de adsorción [75]

(3) Mecanismo de rotura: Este tipo de mecanismo se produce por la acumulación de esfuerzos inducidos químicamente, que se genera por factores, tales como la tensión interfacial, la relación de volúmenes entre óxido y metal, deshidratación del óxido, etc. Una vez rota la película, el electrolito agresivo accede directamente a la superficie desnuda del metal, Figura 2.15.

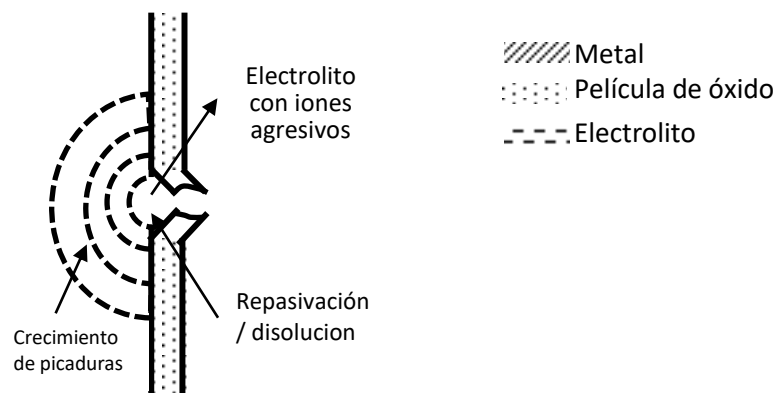


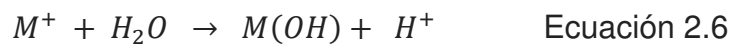
Figura 2.15 Mecanismo de ruptura [75]

Después de iniciada la picadura, en el interior de la cavidad se presentan condiciones electroquímicas distintas a las presentes en la superficie del material, generando in proceso autocatalítico hacia el interior de la cavidad.

Se presenta una reacción anódica de los cationes metálicos:



Incorporándose al electrolito en el interior de la picadura e hidrolizando fácilmente a través de reacciones tipo:



.Lo anterior genera la reducción local de pH en el interior de la cavidad, lo que ubica al metal en la región de corrosión de acuerdo al diagrama Pourbaix, generando así la disolución del metal, Figura 2.16.

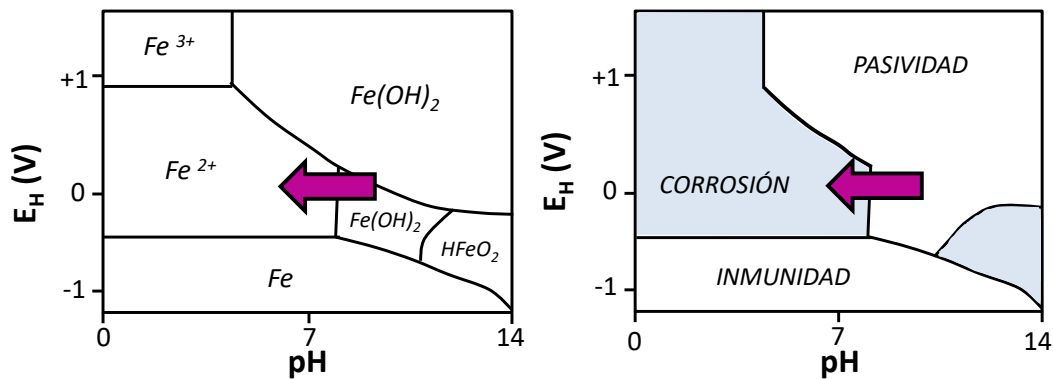


Figura 2.16 Diagrama de Pourbaix para hierro [54]

Corrosión por hendidura. Es un tipo de corrosión localizada que ocurre cuando un líquido corrosivo, como el rocío de sal, obtiene acceso a las grietas en o entre los componentes. Por lo general, se asocia con pequeños volúmenes de solución estancada que quedan atrapados en los agujeros, entre las superficies de las juntas o las juntas traslapadas, debajo de los depósitos de la superficie o en las grietas de debajo de las cabezas de los pernos o remaches. Este tipo de corrosión es común en metales pasivos como aceros inoxidable, que forman

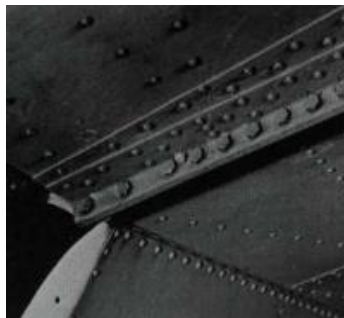
películas protectoras de óxido, y se observa a menudo en soluciones que contienen altas concentraciones de iones cloruro y iones hidrógeno que promueven el rompimiento de estas películas. La Figura 2.17 muestra un ejemplo de corrosión por hendidura en la brida de acoplamiento del ala exterior de una aeronave de transporte pequeña que había estado operando en la región mediterránea. La estructura era predominantemente chapas y bridas de aleación de aluminio, con sujetadores de acero y la estructura protegida por un acabado de pintura pigmentada con dióxido de titanio [81].



(a)



(b)

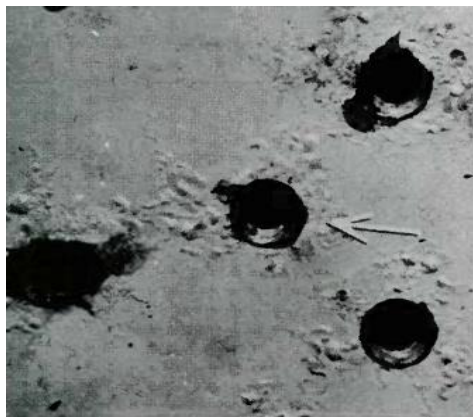


(c)

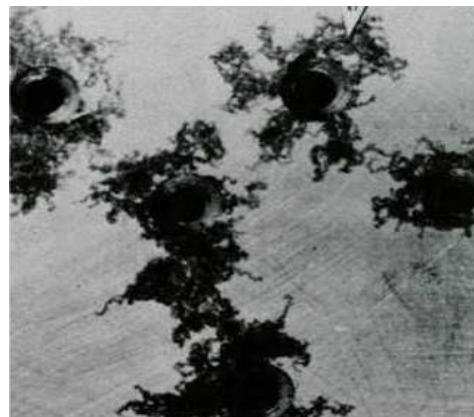
Figura 2.17 Corrosión por hendidura en brida de acoplamiento del ala exterior de un avión. (a) Corrosión en junta de aluminio, (b) y (c) Corrosión alrededor de los pernos y debajo de las tuercas en la estructura debajo del ala [68]

Corrosión filiforme. Es una de las formas menos comunes de corrosión en las estructuras de aeronaves. Generalmente presenta algunas características de la corrosión por picadura y de la corrosión intergranular. El patrón de ataque se caracteriza por la aparición de filamentos finos que emanan de una o más fuentes en direcciones semialeatorias. Generalmente parte de una cavidad de

corrosión, pero en lugar de penetrar profundamente en el espesor del metal, se extiende hacia los lados para formar líneas filiformes de corrosión cerca de la superficie. Un ejemplo típico se muestra en la Figura 2.18, (a): donde la formación de ampollas de pintura se concentra alrededor de los agujeros de remache en una lámina y (b): muestra la misma área una vez que se ha eliminado la pintura y se pueden ver los meandros de los filamentos de corrosión. La corrosión filiforme se ha observado en magnesio, aluminio, acero y níquel cromado [68,82].



(a)



(b)

Figura 2.18 Corrosión filiforme en una estructura de lámina. (a) Formación de ampollas en la pintura debido a la corrosión subyacente, y (b) Corrosión filiforme revelada al eliminar la pintura [67]

Corrosión intergranular. Este tipo de corrosión implica el ataque localizado de los límites de grano en un metal. El proceso de corrosión intergranular se presenta en la Figura 2.19. El daño corrosivo ocurre a lo largo de los límites de grano, mientras que el núcleo de los granos no se ve afectado. Este tipo de corrosión ocurre porque el potencial electroquímico del límite de grano es diferente del núcleo del grano, y por lo tanto, el límite del grano y el núcleo del grano forman, respectivamente, el ánodo y el cátodo una pequeña celda galvánica [83].

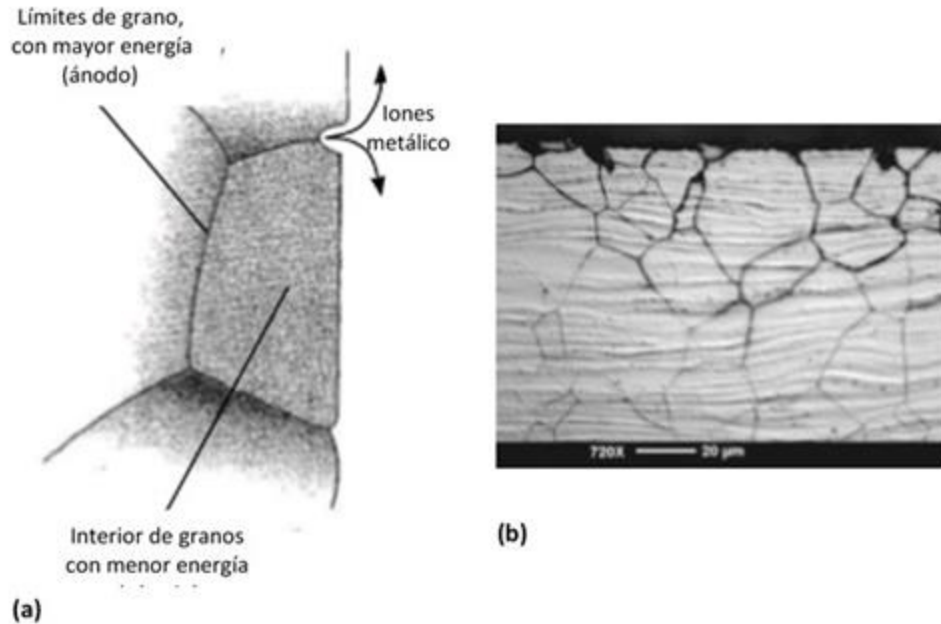


Figura 2.19 Corrosión intergranular. (a) Esquema, (b) Debajo de la superficie de un metal [83]

2.3.4. Métodos de protección contra la corrosión

La protección contra la corrosión es un elemento clave en el diseño de la aeronave, por lo que cada parte de la estructura tiene varias capas de protección para garantizar la integridad estructural durante la vida útil. En general la protección contra la corrosión se aplica sobre la parte superior del sustrato y generalmente consta de dos o tres capas, que típicamente es un tratamiento previo y un sistema de recubrimiento.

El pretratamiento puede ser un revestimiento conversión química, imprimación de lavado o una película anódica (capa de anodización). La segunda capa es un recubrimiento orgánico, que puede ser un imprimador o un sistema de capa de imprimación.

Los sistemas de protección contra la corrosión tienen como función actuar como barrera entre la aleación y el medio ambiente. Cuando el sistema de protección es dañado, el sustrato se expone al ambiente, el inhibidor se disuelve en el revestimiento debido a la entrada de humedad y será

transportado al área expuesta o dañada, formando una nueva capa protectora entre ambiente agresivo y la corrosión [85].

Durante años la industria aeroespacial ha trabajado con compuestos basados en cromo hexavalente (Cr^{6+} /cromatos) como material activo inhibidor de la corrosión en estructuras [86]. Estos compuestos de cromo hexavalentes se utilizan en procesos como: desoxidantes, procesos de anodización, revestimientos por conversión, selladores y revestimientos orgánicos. La solubilidad combinada del cromo con su capacidad de actuar como un inhibidor anódico o catódico y la compleja química de oxidación/reducción, proporciona propiedades únicas de inhibición de metales ferrosos y no ferrosos a bajas concentraciones y en un amplio rango de pH. Sin embargo, estos cromatos no son perfectos, dado que estos compuestos de cromo hexavalente son tóxicos y han demostrado ser cancerígenos, de ahí que la eliminación de estos compuestos ha sido un tema importante en la protección a la corrosión dentro de la industria aeronáutica [87 y 88].

Para que se presente corrosión en un sistema, debe de formarse una pila o celda de corrosión, lo que implica tener un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre las zonas anódicas y catódicas, la falta de alguno de los elementos mencionados podría llegar a aminorar dicho proceso [58].

Los métodos más comúnmente empleados para proteger un material contra la corrosión son [70, 72, 89]:

- Selección de materiales
- Inhibidores
- Protección catódica
- Diseño
- Recubrimientos

Cualquiera de los métodos anteriormente mencionados implican aspectos a considerar como: costos, seguridad y mantenimiento entre otros. A continuación, se menciona una breve descripción de cada uno de estos métodos.

Selección de materiales: En este primer método de protección se debe considerar la selección del material desde su diseño y manufactura hasta su geometría y uso final, dado que cada material presenta una resistencia específica a la corrosión, lo cual es también función de las condiciones a las que será expuesto como lo es composición química, temperatura, velocidad y así sucesivamente.

Inhibidores: Los mecanismos de inhibición pueden ser bastantes complejos. En el caso de las aminas orgánicas, el inhibidor se absorbe en sitios anódicos y catódicos y sofoca la corriente de corrosión. Otros inhibidores están específicamente presentes en el proceso anódico o catódico. Otros promueven la formación de películas protectoras sobre las superficies metálicas. El uso de inhibidores se ve favorecido en sistemas cerrados donde se mantiene más fácilmente la concentración necesaria de inhibidor.

Protección catódica: Considerada también como un cambio en el sentido de la corriente en la pila de corrosión. El principio de este método se basa en aplicar una corriente externa sobre el material, el cual obliga al potencial del electrodo a disminuir hasta la región inmune, para evitar la corrosión o disolución del metal. Este tipo de protección se puede obtener mediante dos métodos de aplicación: (1) Un sistema de corrientes utiliza una fuente de energía para forzar la corriente desde ánodos inertes a la estructura a proteger; (2) Un sistema de ánodo de sacrificio utiliza ánodos metálicos activos que se conecta la estructura para proporcionar la corriente catódica.

Diseño: El diseño puede eliminar muchos problemas de corrosión y reducir grandemente el tiempo y los costos de mantenimientos generados por ésta.

Frecuentemente la corrosión se presenta en espacios muertos o grietas en donde el ambiente corrosivo se torna más agresivo.

Recubrimientos: Este método implica dos tipos de recubrimiento: metálico y no metálico (orgánico e inorgánico), ambos tienen la misma finalidad, que es aislar el metal subyacente de los medios corrosivos. El primero consiste en aplicar un metal más noble sobre un metal activo, para aprovechar la resistencia a la corrosión del metal noble. El segundo incluyen recubrimientos de porcelana, revestimientos de cementos y vidrios entre otros, resistentes a la corrosión. La Tabla 2.5 muestra una clasificación de los recubrimientos más importantes [90].

Recubrimientos metálicos

Estos recubrimientos se depositan por galvanoplastia, inmersión en caliente o deposición química de vapor entre otros. Los recubrimientos más importantes en fuselajes y estructuras de tren de aterrizaje son de cadmio y zinc [91].

Recubrimientos no metálicos

Dentro de los recubrimientos no metálicos se encuentran los orgánicos y los inorgánicos. Los primeros tienen su aplicación a través de pinturas. Los recubrimientos inorgánicos se pueden presentar por conversión química y por efecto barrera física.

2.3.5. Recubrimientos por conversión química

Los recubrimientos de conversión de superficie se producen por acción química, con o sin asistencia eléctrica. Este tipo de recubrimiento cambia la capa superficial inmediata de metal a una película de óxido o compuesto metálico que tiene una mejor resistencia a la corrosión que la película de óxido natural. Dentro de los más comunes se encuentran la nitruración, cromado y formación de películas pasivas [92].

		μm	mm
Recubrimientos por conversión	Capas de óxidos (anodizado, pasivado)	1-5	
	Capas de fosfatado	1-10	
Recubrimientos metálicos	Por evaporación (PVD, CVD)	1-20	
	Inmersión en caliente (Galvanizado)	>55	
	Electrolítico (electrozincado, electrogalvanizado)	<50	
	Por difusión (cementación)	<200	
	Electrodeposición		5-20
	Por proyección térmica (HVOF, plasma)	80-200	
Recubrimientos no metálicos (Inorgánicos)	Silicatos	350	
	Cementos		4-20
Recubrimientos orgánicos (pinturas)	Primer		2-3
	Caucho		2-3
	Poliméricos	80-150	
	Lacas, pinturas	<500	

Tabla 2.5 Clasificación general de los recubrimientos pasivos contra la corrosión [90]

Estas películas pasivas se obtienen en aceros inoxidable austeníticos, aceros inoxidable endurecibles como el martensítico y los aceros inoxidable maraging. Por lo general se aplican por inmersión en una solución acuosa de ácido nítrico, tal como se muestra en la Figura 2.20 [42, 93 y 94].

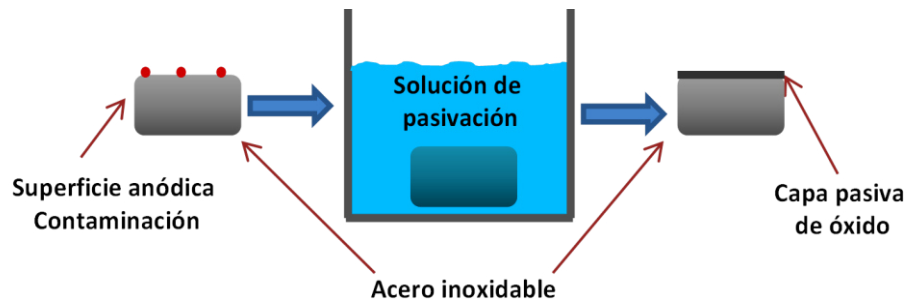


Figura 2.20 Recubrimiento por conversión en acero inoxidable, pasivado [42]

El tratamiento por conversión conocido como pasivación, se lleva a cabo por inmersión del acero inoxidable desnudo y libre de contaminantes superficiales. El acero es inmerso en una solución acuosa de ácido nítrico, con un control de tiempo y temperatura. Las condiciones que indican la calidad del tratamiento están dadas por [95]:

- Una capa con buena adherencia al sustrato.
- Homogeneidad de la capa pasiva
- Capa de óxido continua, exenta de poros
- Inerte químicamente
- Altamente insoluble en soluciones acuosa por lo que su velocidad de corrosión es extremadamente lenta

Finalmente, este tratamiento puede ser complementado con un recubrimiento de pintura.

2.4. Técnicas de evaluación de la corrosión

La corrosión en aeronaves es uno de los problemas que aquejan el transporte aéreo comercial y militar en sentido económico y de seguridad. Pese a que se realizan revisiones periódicas de éstas, mismas que son más frecuentes cuando [73]:

- Se conoce que la aeronave contiene materiales estructurales que son altamente susceptibles a la corrosión
- Cuando opera bajo condiciones extremas de humedad y temperatura

La corrosión ocurre cuando un material es expuesto a un ambiente en el cual es termodinámicamente inestable, generalmente la degradación ocurre bajo condiciones oxidantes. Dada la naturaleza electroquímica de la corrosión, los métodos de control son basados en los principios de la ley de Faraday, teniendo como base la polarización del sistema, que consiste en forzar cambios de potencial o de corriente en la muestra bajo estudio, mientras se monitorea la respuesta resultante en corriente o potencial ocasionado por el flujo de masa por unidad de área y tiempo [96-98]. Estas perturbaciones generan cambios en la superficie como rugosidad, adsorción y absorción de hidrógeno, además de formación de capas superficiales, etc.

La termodinámica de reacciones en equilibrio permite determinar si el proceso de corrosión se llevará a cabo o está presente. Sin embargo, la termodinámica no proporcionará la velocidad de la reacción, por lo que se requiere introducir factores cinéticos, que indican la velocidad a la cual el metal se va a corroer, con esto se busca que la cinética diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, esto contempla cuando un sistema se encuentra desplazado de una situación de equilibrio [99].

La cinética de corrosión de un material es determinada mediante técnicas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna, siendo las técnicas de curvas de polarización y ruido electroquímico ejemplos de estas, mismas que en conjunto permiten definir si el material presenta pasivación, así como

determinar la velocidad, tipo y mecanismo de corrosión existente respectivamente. [100].

El empleo de estas técnicas ha incrementado con el paso de los años, dado que estudios de corrosión en campo generan resultados en largo tiempo. Las técnicas electroquímicas con apoyo de software y computadoras permiten la obtención de resultados en horas, haciendo uso de un sistema simulado de condiciones reales de exposición de material [101-102].

2.4.1. Curvas de polarización

Existen diferentes métodos mediante los cuales se establece la relación corriente-potencial. Estos implican la polarización electroquímica de un electrodo y la medición de la respuesta del electrodo a esa excitación. Cuando se da la excitación, debido a que el electrodo se aleja del potencial de corrosión, se dice que el electrodo está polarizado y, por lo tanto, estos métodos se denominan métodos de polarización para determinar las velocidades de corrosión. Los métodos de polarización permiten ahorrar tiempo en la obtención de un resultado además de que es menos destructivo para entender el comportamiento de un metal [103]. Si el potencial del electrodo se varía a una velocidad constante y la respuesta de la corriente es continuamente monitoreada, entonces el método se llama potenciodinámico [97, 102-105]. El propósito de este método es determinar un estado activo/pasivo de un sistema metal-solución, la región de potencial donde el metal está siendo pasivado, así como la velocidad de corrosión en la región pasiva.

El fundamento del método potenciodinámico consiste en que el espécimen (metal) inmerso en un medio corrosivo, ambos procesos de reducción u oxidación ocurren sobre la superficie del espécimen que funciona como ánodo y como cátodo, es decir ambas corrientes anódicas y catódicas. De aquí que cuando el espécimen está en contacto con un líquido corrosivo y el espécimen no está conectado con ninguna instrumentación, como pasa en la práctica, el espécimen presenta un potencial, llamado potencial de corrosión (E_{corr}), mismo que presenta ambas corrientes anódica y catódica en la superficie. La

aplicación de potencial, permite medir la corriente, misma que puede variar sobre varios ordenes de magnitud [89].

Las gráficas que se obtienen relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente y se denominan curvas de polarización Potenciodinámicas. Algunos de los parámetros que se pueden determinar son (Figura 2.21): Potencial de pasivación primaria (E_{pp} , potencial positivo en el cual la capa pasiva es formada), densidad de corriente crítica (I_{cc} corriente mínima requerida antes de la formación de la capa pasiva), potencial ruptura (E_b , potencial positivo en el cual la superficie de la capa pasiva es destruida e inicia la región transpasaiva), potencial de protección (E_{prot} , potencial en el cual la película pasiva es estable y protectora), corriente de pasivación (I_p , corriente del electrodo en E_{prot}) y el área del ciclo de histéresis [106].

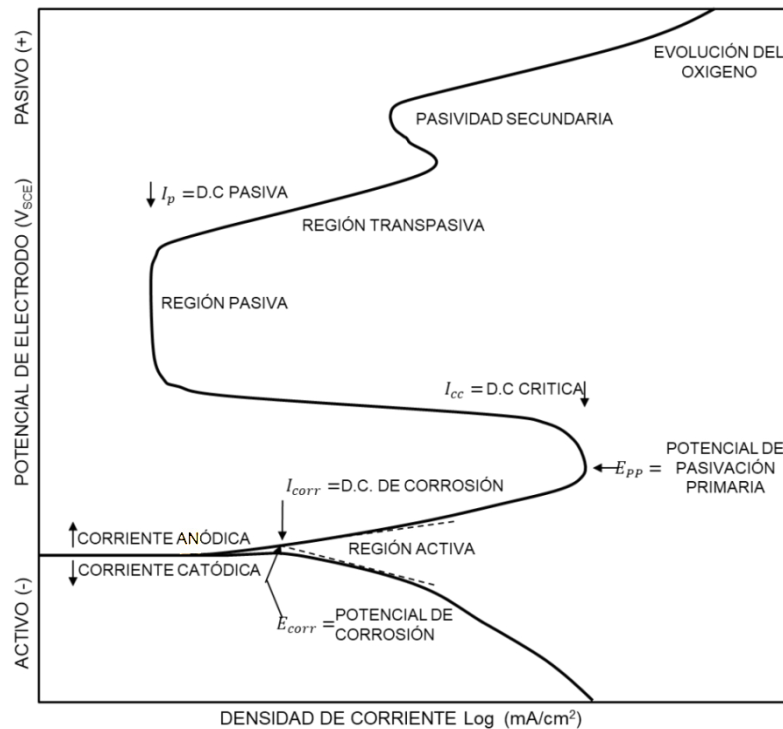


Figura 2.21 Diagrama hipotético de polarización anódica y catódica para determinar presencia de pasivación y de corrosión localizada [106]

Existen dos formas que permiten determinar la velocidad de corrosión a partir de las gráficas de polarización obtenidas: Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización.

a) Extrapolación de Tafel

Hace casi 100 años, Tafel encontró que la relación lineal entre el potencial E y $\log I$ existe si un electrodo es polarizado a potenciales suficientemente grandes en ambas direcciones anódica y catódica [107]. Las regiones en las que existen tales relaciones se conocen como regiones de Tafel. Matemáticamente esta relación es dada por la siguiente ecuación:

$$i = i_{corr} \left[\exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ -\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \right] \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde:

β_a y β_c : Pendientes anódica y catódica de Tafel

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

E_{corr} : Potencial de corrosión

Los metales corrosivos muestran que el comportamiento de Tafel cuando están polarizados exhibirá una trama similar a la que se muestra en la Figura 2.22.

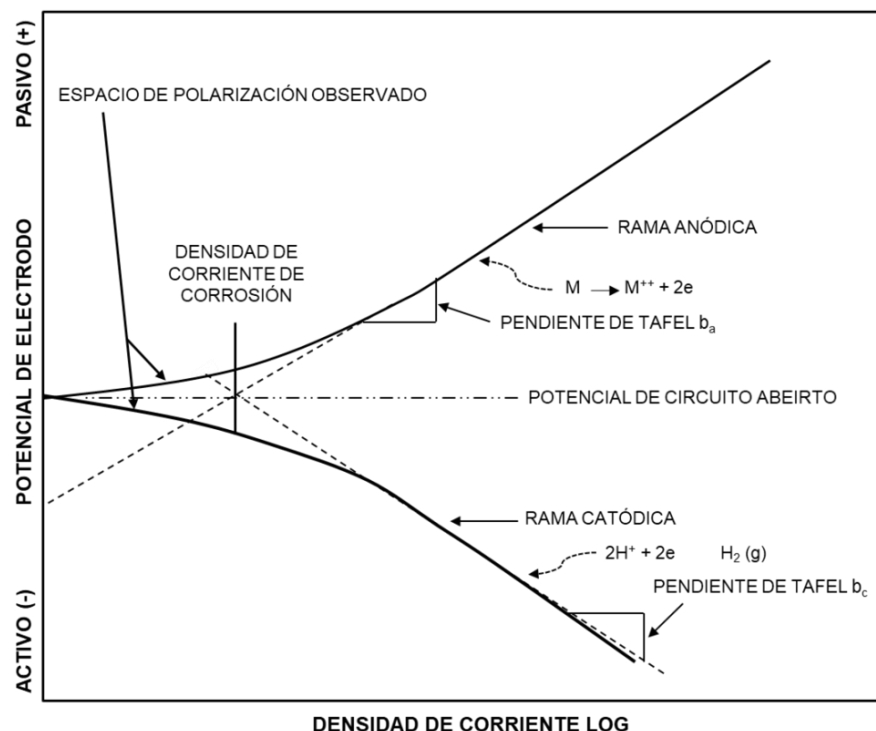


Figura 2.22 Diagrama hipotético de la polarización de Tafel catódico y anódico para determinación de parámetros de corrosión localizada [106]

b) Resistencia a la polarización

La técnica denominada resistencia a la polarización o también llamada polarización lineal, es una de las técnicas más utilizadas en los últimos 50 años que permite obtener una curva de polarización que relaciona el potencial y la densidad de corriente (E vs I), obteniendo la pendiente de la curva para luego hacer uso de la ecuación de Stern-Geary para encontrar la densidad de corrosión, de acuerdo a la Figura 2.23 [106, 108-110].

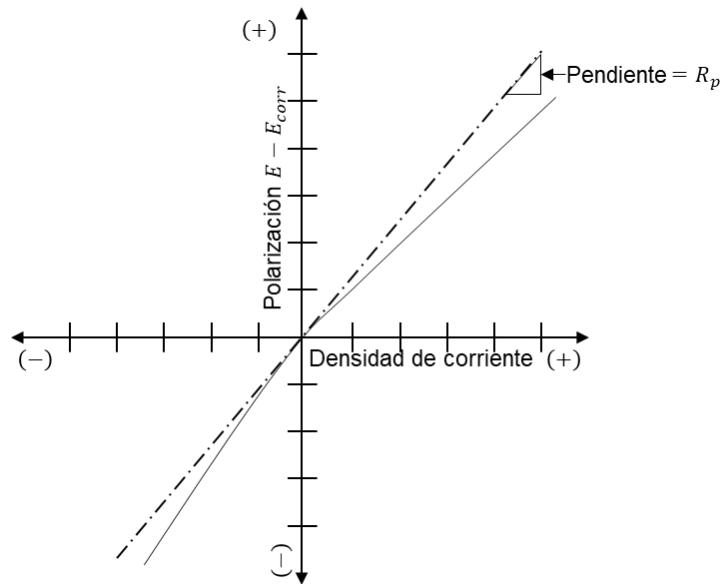


Figura 2.23 Diagrama hipotético de resistencia a la polarización lineal [106]

La técnica se basa en la aplicación externa de corriente a un material y su resistencia será inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión. Esta técnica permite obtener información sobre la velocidad de corrosión en tan solo unos pocos segundos, perturba muy poco al electrodo (baja amplitud) [109-113]. Esta técnica se basa en el standard de ASTM G59 [111].

2.4.2. Ruido electroquímico

Técnica electroquímica que ha ganado popularidad en los últimos años, convirtiéndose en una técnica prometedora para el análisis de la corrosión

[114]. La definición de ruido puede extenderse a fluctuaciones producidas como consecuencia de cambios en el tiempo del sistema estudiado. Cuando dichos cambios son de naturaleza electroquímica, originan fluctuaciones de corriente y de potencial, que se denominan ruido electroquímico (RE), dado que la mayoría de los procesos de corrosión de metales son de naturaleza electroquímica, son susceptibles de RE **[115]**. El ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímica **[116]**.

Las reacciones anódica y catódica presentes en el sistema causan pequeños transitorios en las cargas eléctricas del electrodo, de ahí que estos transitorios manifiestan las fluctuaciones de ruido en potencial y corriente, el cual puede ser graficado durante un evento de corrosión **[117-118]**.

El ruido electroquímico se puede medir en condiciones polarizadas potencioestáticamente y en sistemas que se corroen libremente. RE es una técnica no destructiva de la suma de los eventos aleatorios individuales de las fluctuaciones en potencial y/o corriente de un material sometido a condiciones corrosivas **[119]**.

Las fluctuaciones parecen estar relacionadas con las variaciones de las reacciones anódicas y catódicas como resultado de procesos estocásticos (descomposición y repasivación de la película pasiva) y determinista (formación y propagación de picaduras) **[120- 122]**. De ahí que el ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica **[116]**.

La norma ASTM G199 **[123]** enuncia el procedimiento establecido para llevar a cabo la técnica de ruido electroquímico. En donde el esquema de medida más utilizado es el sistema de tres electrodos **[115 y 124]**, el cual incluye la posibilidad de elegir una diferencia de potencial distinta de cero entre los electrodos de trabajo. Este método permite localizar procesos anódicos en el

electrodo polarizado positivamente. Así, se asegura que la mayor parte de la corriente generada en el proceso anódico sea detectada. Al mismo tiempo es un modo de acelerar el proceso de corrosión objeto de estudio.

Los registros de una señal determinada pueden ser clasificados de acuerdo a criterios de aleatoriedad, de donde surgen dos tipos de procesos [125]:

- a) **Deterministas:** Procesos establecidos a partir de una relación causa-efecto, mismos que son función del tiempo. Estos procesos pueden ser periódico o no periódicos.
- b) **No deterministas:** También conocidos como aleatorios o estocásticos, en donde no se puede establecer una relación causa-efecto, debido al elevado número de parámetros que influyen en el mismo. Por lo anterior dichos procesos no pueden ser descritos como una función del tiempo. Estos procesos no deterministas se clasifican en:
 - Estacionarios. Estos procesos son aquellos en los que las características de la señal no varían con el tiempo
 - Transitorios. En estos procesos las características de la señal varían con el tiempo

El análisis de los registros experimentales obtenidos por procesos de carácter no determinista se puede clasificar en cinco grandes grupos [126]:

- a) Inspección directa de registros experimentales
- b) Análisis estadístico en el dominio temporal
- c) Análisis en el dominio de frecuencias
- d) Análisis basado en la Teoría del Caos
- e) Análisis basado en la Transformada de Wavelets

En este trabajo de investigación se hace hincapié únicamente a los primeros dos métodos de análisis, mismos que se describen a continuación:

- a) **Inspección directa de registros experimentales:** Este método permite obtener información cualitativa sobre la velocidad del proceso estudiado

y el tipo de mecanismo que puede prevalecer son necesidad de procesar matemáticamente los datos. Dado que el desarrollo de picaduras y, en general muchos procesos de corrosión localizada dan lugar a la aparición de transitorios. El análisis de estos transitorios permite obtener información de la magnitud, forma y frecuencia de aparición de ahí que define la intensidad del proceso de corrosión [127]. Así como en procesos de corrosión por picaduras los transitorios permiten estudiar la evolución entre las etapas de nucleación, crecimiento y repasivación de picaduras metaestables o nucleación y desarrollo de picaduras estables. Por otra parte, la forma de los transitorios puede aportar información sobre el mecanismo del proceso [128].

Este análisis permite obtener registros temporales en voltaje y en corriente que indican el o los procesos corrosión presentes en el sistema en función del tiempo, tal como se indica en las Figuras 2.24 y 2.25.

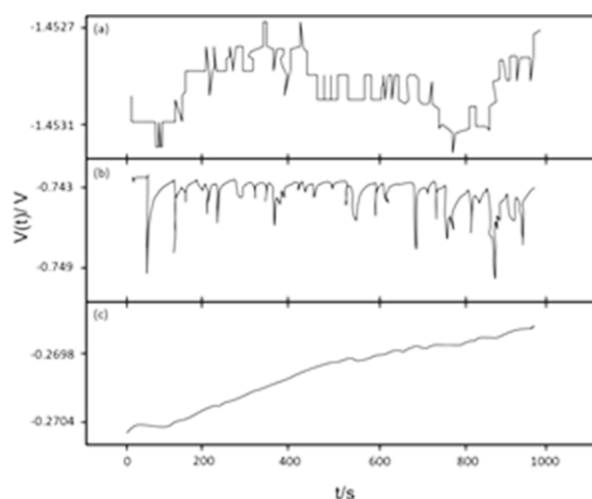


Figura 2.24 Registros $V(t)$ correspondientes a sistemas bajo: (a) corrosión uniforme, (b) corrosión localizada y (c) estado pasivo [115]

b) Análisis estadístico en el dominio temporal: En el análisis de señales de intensidad y voltaje han sido utilizado diferentes parámetros estadísticos, como valores medio, máximo y mínimo y desviación estándar entre otros que permiten analizar el ruido electroquímico de un sistema [129]. El uso frecuente de la resistencia al ruido R_n , que es un

parámetro derivado de parámetros estadísticos y a partir del cual es posible evaluar la velocidad de corrosión [130].

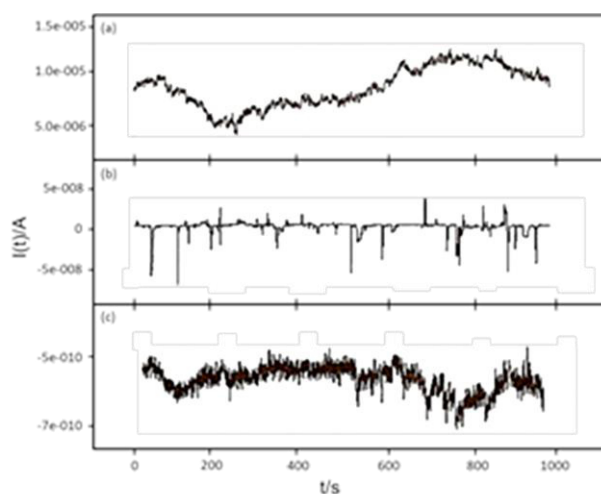


Figura 2.25 Registros $I(t)$ correspondientes a sistemas bajo: (a) corrosión uniforme, (b) corrosión localizada y (c) estado pasivo [115]

2.5. Evaluación de la capa pasiva

Existen diferentes técnicas analíticas capaces de medir el espesor de óxidos en películas menores a 10nm, dentro de las cuales se incluye espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) [131]. Algunos autores han sugerido y otras han aplicado la técnica de XPS como parte de su trabajo de investigación después de realizar pruebas electroquímicas, en la que se busca determinar el espesor de capas pasivas que generalmente son del orden de nanómetros [132-133].

El fundamento de esta técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando así la emisión de fotoelectrones, mismos que son recolectados en un tiempo definido y son graficados contra su energía cinética. Esto da como resultado el espectro del número de electrones por segundo versus energía cinética. Los picos aparecen en el espectro como energía discreta debidas a la emisión los electrones de estados con energías de unión específicas (orbitales) en el material.

Las posiciones de los picos identifican los elementos químicos presentes en el material. Las áreas de los picos son proporcionales al número de orbitales en el análisis volumétrico y son usados para cuantificar la composición elemental. La posición y las formas de los picos en un espectro de XPS pueden determinar con detalle los estados químicos de los elementos constituyentes en el material, incluyendo estados de oxidación, carga parcial e hibridación, esto con el apoyo de bases de datos para esta técnica, tal como se muestra en la Figura 2.26 [134-136].

Hace años Tougaard mencionó que la forma del pico en los espectros de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X depende en gran medida de la profundidad de los elementos correspondientes en el sólido [137-138].

De ahí que en XPS se pueden utilizar dos métodos para determinar de la composición en función al espesor de la película: a) Perfil de profundidad de no destructivo y b) Perfil de profundidad destructivo [139].

a) Perfil de profundidad no destructivo

La profundidad de salida de un fotoelectrón aumenta con su energía cinética en el rango de energía superior a 50 eV. Uno de los análisis no destructivos es el análisis de espectros XPS a diferentes ángulos de despegue de los fotoelectrones [140-141]. Otro método es el uso de una fuente de energía de alta energía y continuamente variable para observar la dependencia de la intensidad de señal en la energía cinética del fotoelectrón y, por lo tanto, en la profundidad de salida del electrón en un ángulo de despegue dado [142].

Otro método de análisis no destructivo para una región de superficie más profunda es el uso de una fuente de energía variable y energía variable continua, como la radiación de sincrotrón (SR). En este caso, las intensidades relativas medidas en un ángulo de despegue dado son esencialmente independientes de la tenacidad de la superficie.

Fundamental XPS Data from Pure Elements, Pure Oxides, and Chemical Compounds

C(1s) BE = 285.0 eV
Charge Referencing

1												13												14												15												16												17												18																																																																																																																																															
1 H 1s												2 He 1s												3 Li 1s												4 Be 1s												5 B 1s												6 C 1s												7 N 1s												8 O 1s												9 F 1s												10 Ne 1s																																																																																																											
Li ⁺ LiOH												He												Li ⁺ LiOH												Be ⁺ BeO												B ⁺ B ₂ O ₃												C ⁺ C ₂ H ₄												N ⁺ N ₂												O ⁺ CuO												F ⁺ F ₂												Ne																																																																																																											
Na ⁺ NaCl												Mg ⁺ MgO												Al ⁺ Al ₂ O ₃												Si ⁺ SiO ₂												P ⁺ P ₂ O ₅												S ⁺ MoS ₂												Cl ⁺ PVC												Ar																																																																																																																																			
K ⁺ K ₂												Ca ⁺ CaO												Sc ⁺ Sc ₂ O ₃												Ti ⁺ TiO ₂												V ⁺ V ₂ O ₅												Cr ⁺ Cr ₂ O ₃												Mn ⁺ MnO ₂												Fe ⁺ Fe ₂ O ₃												Co ⁺ Co ₃ O ₄												Ni ⁺ NiO												Cu ⁺ Cu ₂ O												Zn ⁺ ZnO												Ga ⁺ Ga ₂ O ₃												Ge ⁺ GeO ₂												As ⁺ As ₂ O ₃												Se ⁺ SeO ₂												Br ⁺ KBr												Kr											
Rb ⁺ RbCl												Sr ⁺ SrCO ₃												Y ⁺ Y ₂ O ₃												Zr ⁺ ZrO ₂												Nb ⁺ Nb ₂ O ₅												Mo ⁺ MoO ₃												Tc ⁺ Tc ₂ O ₇												Ru ⁺ RuO ₂												Rh ⁺ Rh ₂ O ₃												Pd ⁺ PdO												Ag ⁺ Ag ₂ O												Cd ⁺ CdO												In ⁺ In ₂ O ₃												Sn ⁺ SnO ₂												Sb ⁺ Sb ₂ O ₃												Te ⁺ TeO ₂												I ⁺ KI												Xe											
Cs ⁺ CsCl												Ba ⁺ BaCO ₃												La ⁺ La ₂ O ₃												Ce ⁺ CeO ₂												Pr ⁺ Pr ₂ O ₃												Nd ⁺ Nd ₂ O ₃												Pm												Sm ⁺ Sm ₂ O ₃												Eu ⁺ Eu ₂ O ₃												Gd ⁺ Gd ₂ O ₃												Tb ⁺ Tb ₂ O ₃												Dy ⁺ Dy ₂ O ₃												Ho ⁺ Ho ₂ O ₃												Er ⁺ Er ₂ O ₃												Tm ⁺ Tm ₂ O ₃												Yb ⁺ Yb ₂ O ₃												Lu ⁺ Lu ₂ O ₃																							
Th ⁺ ThO ₂												Pa ⁺ Pa ₂ O ₅												U ⁺ U ₂ O ₃												Np												Pu												Am												Cm												Bk												Cf												Es												Fm												Md												No												Lr																																																											
Rb												Sr												Y												Zr												Nb												Mo												Tc												Ru												Rh												Pd												Ag												Cd												In												Sn												Sb												Te												I												Xe											
Rb												Sr												Y												Zr												Nb												Mo												Tc												Ru												Rh												Pd												Ag												Cd												In												Sn												Sb												Te												I												Xe											
Rb												Sr												Y												Zr												Nb												Mo												Tc												Ru												Rh												Pd												Ag												Cd												In												Sn												Sb												Te												I												Xe											

Copyrights © 1999 XPS International Inc.

B. Vincent Cist
Last Update 2-22-99



Figura 2.26 Tabla periódica con datos de XPS

a) Perfilado destructivo de profundidad

El perfil destructivo de profundidad se realiza mediante el bombardeo de la superficie de la película con iones Ar^+ a potencia y tiempo controlados. Después de cierto tiempo de esta "erosión por bombardeo", la composición se analiza antes de que comience el siguiente bombardeo. Por lo tanto, se obtiene un perfil de profundidad de composición, tal como se observa en la Figura 2.27 [143].

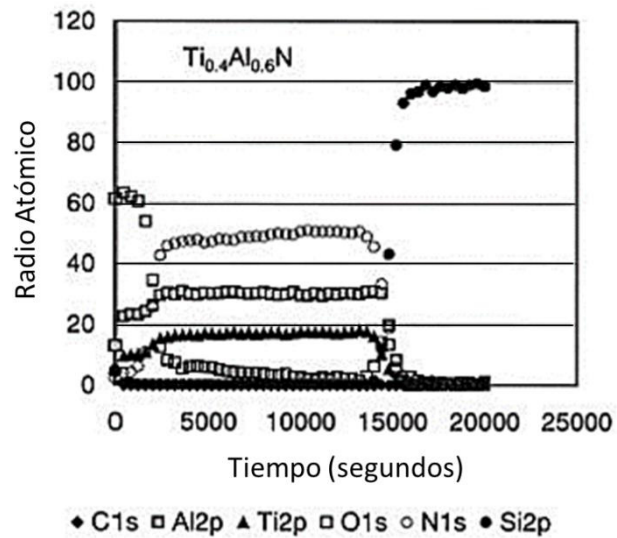


Figura 2.27 Perfil de profundidad obtenido mediante XPS en una película delgada de $\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ en un sustrato de Si [115]

Capítulo III. Metodología Experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se llevó a cabo para realizar este trabajo de investigación. Se presenta la composición química de los materiales empleados, obtención y preparación de los mismos antes de ser pasivados. El proceso de pasivado que involucra la preparación de soluciones pasivantes, tiempos y temperaturas utilizadas. Los electrolitos y la celda empleada durante las pruebas electroquímicas. Finalmente se indica la técnica de caracterización de la capa pasiva.

3.1. Materiales

Los materiales empleados fueron aceros inoxidable endurecibles por precipitación UNS S15500 (15-5PH) y UNS S17400 (17-4PH), en forma de barra.

3.1.1. Análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X

A cada material empleado se determinó su composición química cualitativa y cuantitativa mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.1. Se comparó su composición química con la presentada en la literatura [144].

Tabla 3.1 Composición química de los materiales empleados en porcentaje en peso

Material	Composición química (%peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	Si
17-4PH	75.09	15.03	04.53	00.74	03.49	00.48
15-5PH	75.39	15.04	04.12	00.80	03.25	00.59

3.1.2. Preparación de aceros

El material empleado en esta investigación tuvo una presentación en forma de barra y fue maquinado hasta obtener cupones cilíndricos de $3/8"$ X $1/2"$ que se indican en la Figura 3.1. En base a la norma ASTM A380 [43] (*Limpieza, descascarillado y pasivación de partes, equipos y sistemas de acero inoxidable*), cada cupón fue desbastado con lija de carburo de silicio de #100 y #600 en el área lateral e inferior del cupón así como se muestra en la Figura 3.2, obteniéndose con ello una superficie sin escoriaciones, libre de contaminantes superficiales que puedan influenciar la resistencia a la corrosión o causar contaminación durante el pasivado.

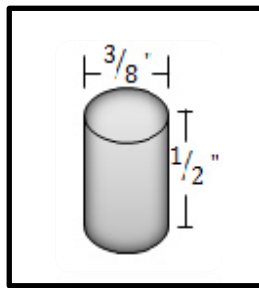


Figura 3.1 Dimensiones de cupón cilíndrico

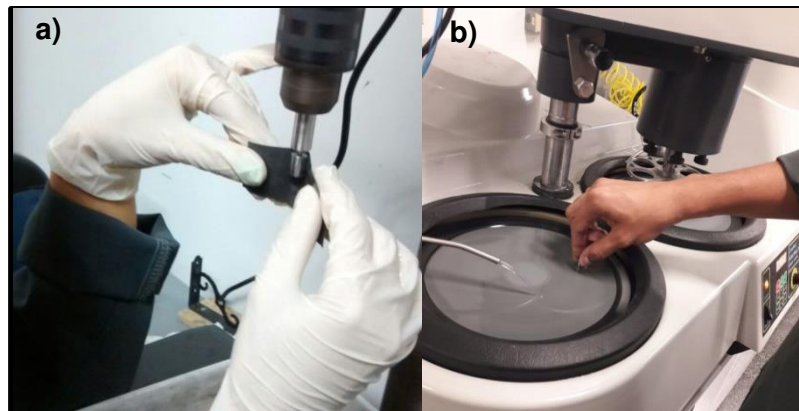


Figura 3.2 Preparación de cupones. Norma ASTM A380 [43] a) Desbaste lateral y b) Desbaste inferior

3.2. Tratamiento de pasivación

Este tratamiento se realizó de acuerdo a la norma ASTM A967 [145] (*Especificación estándar para tratamiento de pasivación química para partes de*

acero inoxidable), teniendo como variables: (1) solución pasivante, (2) temperaturas de pasivado y (3) tiempo de pasivado. La Figura 3.3, presenta la matriz de experimentación. Se realizaron un total de 108 experimentos.

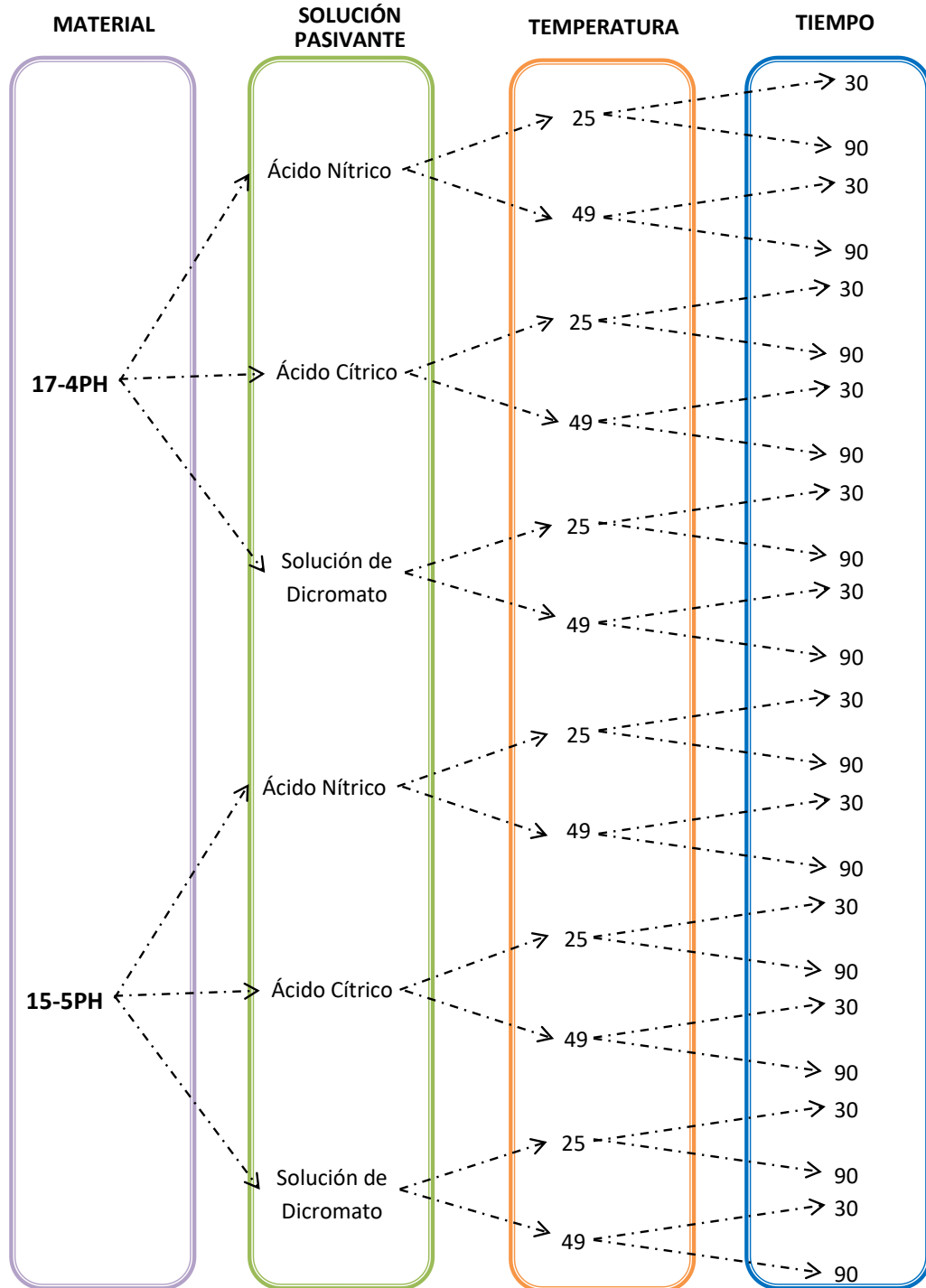


Figura 3.3 Matriz de experimentación del tratamiento de pasivación

Los experimentos se realizaron por inmersión del cupón de acero inoxidable en un vaso de precipitado de 250ml con solución pasivante para lograr la pasivación, el cual fue colocado sobre una parrilla de calentamiento para obtener temperaturas de 25 y 49°C, adicionalmente se utilizó un termómetro que indica la temperatura, permitiendo una variación de $\pm 5^\circ\text{C}$. El tiempo de inmersión fue de 30, 60 y 90 min, esto se logró con el uso de cronómetro digital, ver Figura 3.4.



Figura 3.4 Tratamiento de pasivación

En cada experimentación se introdujeron 9 cupones de acero inoxidable a una temperatura constante (25 y 49°C), a los 30 minutos de inmersión se retiraron los primeros 3 cupones, a los 60 minutos se retiraron otros 3 cupones y posteriormente los 90 minutos se retiraron los últimos 3 cupones, todos serán evaluados mediante técnicas electroquímicas. Se retiraron 3 cupones porque cada uno será utilizado en 3 electrolitos distintos para evaluación electroquímica.

3.2.1. Soluciones pasivantes

Posterior al reemplazo de la especificación federal QQ-P-35, por AMS-QQ-P-35 en el 2003, misma en la que se recomienda el uso de ácido nítrico como solución pasivante [53], distintas compañías aeronáuticas y organismos

gubernamentales se han dado a la tarea de investigar nuevas alternativas de soluciones pasivantes [42-51]. Por lo anterior se emplearon tres soluciones pasivantes, así como se indica en la Tabla 3.2. Los reactivos utilizados en la preparación de estas soluciones fueron grado analítico.

Tabla 3.2 Soluciones pasivantes

SOLUCIÓN		CONCENTRACIÓN
Nombre	Fórmula química	
Ácido nítrico	HNO ₃	20%
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	15%
Solución de dicromato de sodio	---	1p/v HNO ₃ 4p/v H ₂ O 4oz/gal Na ₂ Cr ₂ O ₇

3.2.2. Tiempos

Gaydos et al, en 2003 [53], encontró que los tratamientos de inmersión prolongados (>30 minutos) proporcionan una protección contra la corrosión significativamente mejor que los tratamientos a condiciones ambientales. *Lewis et al.*[51], en 2008 busca optimizar estos tiempos en aceros austeníticos, mediante exposición en cámara salina por 504 horas. Por lo anterior se determinaron tiempos de inmersión de 30, 60 y 90 minutos.

3.2.3. Temperaturas

Investigaciones previas, recomiendan elevar la temperatura de pasivado con la finalidad de obtener una mejor respuesta a la corrosión. El trabajo de experimentación se desarrolló a temperaturas de 25 y 49 °C.

3.3. Electrólitos

En la industria aeronáutica estos materiales son utilizados en distintos ambientes corrosivos, desde cloruros hasta agua [6]. Los electrólitos que se

emplearon fueron: Cloruro de sodio (NaCl) al 5%-(pH:7.5), ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 1%-(pH:1.5) y agua destilada (H_2O)-(pH:7.26): los electrolitos se prepararon con reactivos grado analítico.

3.4. Celda electroquímica

Para realizar la evaluación electroquímica, se emplearon las técnicas de ruido electroquímico (RE) y curvas de polarización potenciodinámicas (CPP), para lo cual se empleó un arreglo de tres electrodos para un sistema electroquímico. En la bibliografía es posible encontrar diversos esquemas y dispositivos empleados para realizar el ensayo de estas técnicas [96, 115, 146-147]. El cupón con tratamiento de pasivación presenta un área de exposición para pruebas electroquímicas de 4.46 cm^2 .

El arreglo experimental de la celda electroquímica se presenta en la Figura 3.5, en donde todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente de 25°C . El electrodo de referencia utilizado durante las pruebas electroquímicas fue Calomel Saturado (ECS). Se utilizó platino como electrodo de auxiliar. El electrodo de trabajo fueron los cupones de acero inoxidable tratados en soluciones de pasivación a diferentes tiempos y temperaturas. Se utilizó un equipo potenciostato / galvanostato / ZRA Gill AC, marca ACM Instruments.

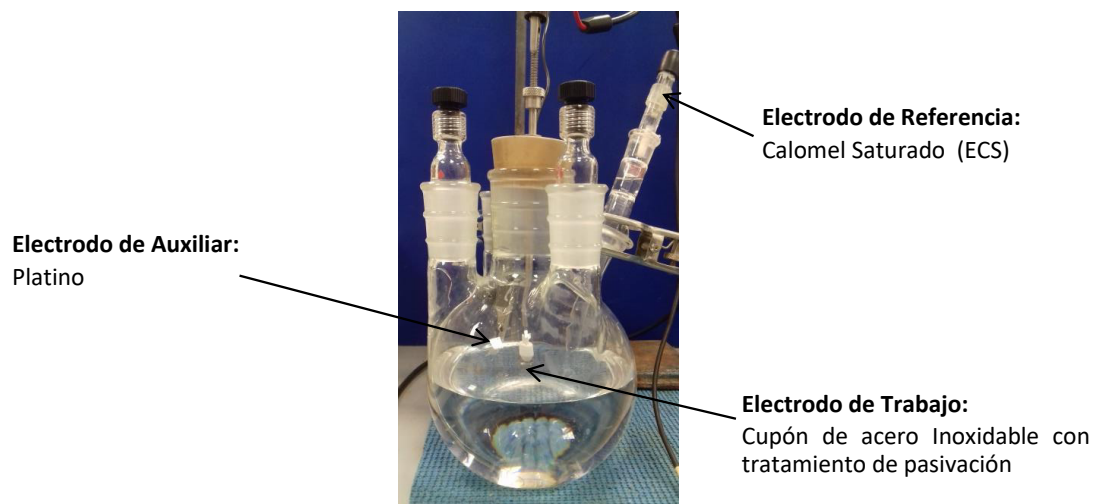


Figura 3.5 Celda electroquímica con tres electrodos empleada en la experimentación

3.4.1. Ruido electroquímico

Para la aplicación de esta técnica se utilizó la norma ASTM G199 [123] (Guía estándar para la medición de ruido electroquímico), la cual permite determinar la resistencia al ruido (R_n) y posterior evaluación de la velocidad de corrosión [97,115] en un medio corrosivo, empleando un sistema de tres electrodos, mismo que se presenta en la Figura 3.6.

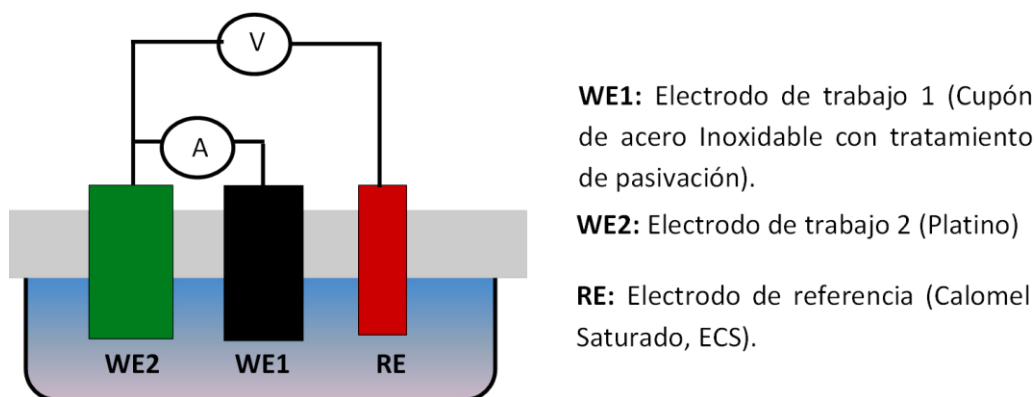


Figura 3.6 Esquema de sistema de tres electrodos para medición de ruido electroquímico

Para hacer la medición simultánea de ruido electroquímico en corriente y en potencial, se utilizaron tres electrodos de trabajo del material a estudiar (WE1, WE2, RE), donde el primer par de electrodos (WE1 y WE2) mide el ruido en corriente y el segundo par mide el ruido en potencial (WE1 y RE).

La adquisición de datos se realizó después de que el cupón de acero inoxidable pasivado se mantuvo inmerso en el electrolito hasta alcanzar el potencial estable a circuito abierto. En cada experimento se adquirieron 1024 datos de análisis con una velocidad de 1 dato/seg.

El análisis de los datos se realizó a través de dos métodos:

- a) Inspección visual directa de registros experimentales.

De los datos obtenidos se obtuvieron las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial y en corriente, mismas que fueron analizadas

para definir el comportamiento de las señales de corrosión en función de la frecuencia y amplitud de las fluctuaciones de corriente y potencial [148].

b) Análisis estadístico en el dominio del tiempo.

En este método los datos de las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial y corriente, se utilizan como una muestra poblacional y se analizan de manera estadística.

Los datos registrados de ruido electroquímico se guardan como series temporales $x_n, n = 1, \dots, N$ donde x representa la señal en voltaje (V) o corriente (I) y N es el número total de datos muestreados, que en este estudio es de 1024. Estos datos se toman durante un intervalo de tiempo t_m , la duración total de un registro de $T_m = N * t_m$. Así, t_m suele utilizar valores menores a un segundo. La primera aproximación consiste en analizar los datos mediante el cálculo de la media de cada serie temporal. Los valores calculados permiten estudiar cómo evoluciona el valor medio del potencial o la corriente con el tiempo [149]. La media más utilizada es la aritmética, descrita con la siguiente ecuación:

$$X = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Cuando se quiere prescindir del signo de los valores x_n , se puede usar la media cuadrática, definida por la siguiente ecuación:

$$X_{RMS} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n)^2}{N} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

El cálculo del valor medio de la diferencia de potencial de cada una de las series es posible obtener diagramas V vs t . Estos diagramas proporcionan información condensada de la evolución del potencial en el tiempo. La media del potencial disminuye si el número de electrones liberados en reacciones anódicas es mayor que el número de ellos

consumidos en reacciones catódicas y viceversa. De manera que, una disminución en el potencial con el tiempo puede indicar el desarrollo de una capa de productos de corrosión. Por el contrario, se producirá una polarización de la muestra hacia potenciales más positivos si la capa se disuelve [118,150-153].

Considerando una señal de intensidad de corriente o diferencia de potencial x , obtenida mediante un ensayo de ruido electroquímico en un intervalo de tiempo dado. Esta señal se puede caracterizar por un valor medio x , alrededor de cual se sitúan los N valores x_n donde $n=1,2,\dots,N$. La dispersión de los puntos puede ser definida por un promedio de la diferencia entre el valor de cada punto y la media de la señal. Sin embargo, la media aritmética de dichas diferencias es siempre nula, ya que las desviaciones positivas y negativas de los valores respecto a la media se cancelan mutuamente:

$$\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - x)}{N} = 0 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Posteriormente, es necesario recurrir a momentos de segundo orden, como es la varianza:

$$x_m^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - x)^2}{N-1} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Se promedia es el cuadrado de las diferencias entre los valores respecto a la media. De esta forma se eliminan los signos de las desviaciones y evitándose así que la varianza sea cero. Sin embargo, si se quiere que el resultado de la operación tenga las mismas unidades que los datos de partida es necesario calcular la raíz cuadrada de la varianza. El parámetro así obtenido se denomina desviación estándar:

$$\sigma_x = x_m^2 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

La desviación estándar es un parámetro estadístico que permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio [151]. Por tanto, su aplicación a los registros de $v(t)$ e $I(t)$ puede ser de gran utilidad para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones.

Resistencia en ruido R_n : Término definido en la década de los 80's [149] que complementa la información proporcionada por los registros de ruido electroquímico en corriente y voltaje separadamente. La resistencia en ruido es definida como la relación entre las desviaciones estándar de ruido electroquímico en voltaje y en corriente, de acuerdo a la ecuación 3.6 [116,154]:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_I} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Relacionar dichas magnitudes surgió de la observación de que existe una buena correlación entre los registros de ruido electroquímico de potencia y corriente. Por lo tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa. Así en el caso más simple, existirá una constante que relacione dichas variables. Esta constante ha sido utilizada para evaluar la dificultad o facilidad con que se da la transferencia de carga a través de la superficie de los electrodos de trabajo, como se indica en la ecuación 3.7.

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{i=0} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Esta magnitud está relacionada con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas (b_a y b_c) según la ecuación de Stern Geary, dando lugar a la ecuación 3.8:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) i_{corr}} = \frac{\beta}{i_{corr}} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y β es la constante de Stern-Geary.

La diferencia entre R_p y R_n radica en que para calcular R_n el sistema se desplaza del equilibrio de forma espontánea (ruido electroquímico), mientras que para calcular R_p es necesario polarizar la muestra imponiendo una señal externa [125]. Dadas las analogías existentes entre R_n y R_p diversos autores proponen utilizar el valor de R_n para poder determinar las velocidad de corrosión ya que representa la ventaja de que puede ser calculado sin necesidad de polarizar la muestra.

Índice de localización (IL): Término definido como la relación entre la desviación estándar y la raíz cuadrada media de la fluctuación de la corriente determinada en mediciones de ruido electroquímico, puede tener valores entre 0 y 1 [155-157]. La ecuación 3.9 define el índice de localización como:

$$IL = \frac{\sigma_I}{I_{RMS}} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde:

σ_I : Desviación estándar en corriente

I_{RMS} : Es la raíz media cuadrática de ruido en corriente

IL : Índice de localización

El valor obtenido de IL es a menudo empleado para distinguir los el tipo de proceso de corrosión, de acuerdo a la Tabla 3.3 [158].

Tabla 3.3 Tipo de proceso de corrosión, de acuerdo al índice de localización (IL)[158]

ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)	TIPO DE CORROSIÓN
Rango de valores	
$0.001 < IL < 0.01$	Corrosión uniforme
$0.01 < IL < 0.1$	Corrosión mixta
$0.1 < IL < 1.0$	Corrosión localizada

La Tabla 3.4, presenta la matriz de experimentación empleada para las pruebas en ruido electroquímico. Este formato se utilizó para los tres electrolitos (NaCl , H_2SO_4 y H_2O).

Tabla 3.4 Matriz de experimentación para pruebas en ruido electroquímico

Material	Ruido Electroquímico											
	Ácido Cítrico (HNO ₃)				Ácido Nítrico (C ₆ H ₈ O ₇)				Dicromato de Sodio			
	Temperatura (°C)											
	25		49		25		49		25		49	
	Tiempo (min)											
	30	90	30	90	30	90	30	90	30	90	30	90
15-5PH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
17-4PH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Los datos obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico serán analizados mediante los métodos de análisis visual directo de los registros experimentales y del análisis estadístico en el dominio del tiempo, para este último se realizó el formato de la Tabla 3.5, que presenta los parámetros obtenidos.

Tabla 3.5 Parámetros obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico

Material	Solución pasivante	Electrolito	Temperatura	Tiempo	R_n	I_{corr}	IL	$Vel. corr.$	$T. de corr.$
15-5PH	Ácido cítrico	NaCl	25	30	x	x	x	x	x
				90	x	x	x	x	x
			49	30	x	x	x	x	x
				90	x	x	x	x	x
17-4PH	Ácido nítrico	H ₂ SO ₄	25	30	x	x	x	x	x
				90	x	x	x	x	x
			49	30	x	x	x	x	x
				90	x	x	x	x	x
	Dicromato de sodio	H ₂ O	25	30	x	x	x	x	x
				90	x	x	x	x	x
			49	30	x	x	x	x	x
				90	x	x	x	x	x

Dónde:

R_n : Resistencia al ruido electroquímico

I_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

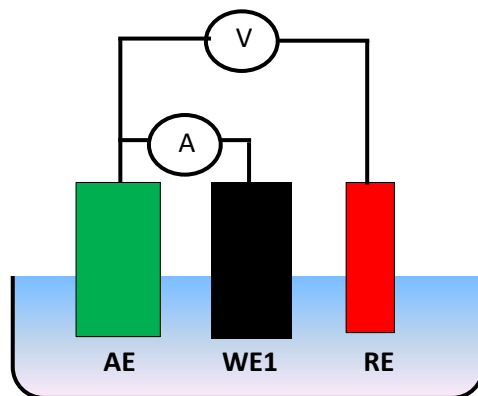
IL : Índice de localización

$Vel. corr.$: Velocidad de Corrosión

$T. de corr.$: Tipo de Corrosión.

3.4.2. Curvas de Polarización Potenciodinámicas

El empleo de esta técnica electroquímica permite determinar si el material tiende o presenta pasivación además de determinar la velocidad de corrosión. Para la medición de esta prueba se utilizaron las normas ASTM G5 [113] (Método de prueba para realizar medición de polarización anódica potencioestática y potenciodinámica), y ASTM G102 [112] (Cálculos de la velocidad de corrosión e información relacionada con mediciones electroquímicas), empleando un sistema de 3 electrodos, mostrado en la Figura 3.6.



WE1: Electrodo de trabajo 1 (Cupón de acero Inoxidable con tratamiento de pasivación).

AE: Electrodo auxiliar (Platino)

RE: Electrodo de referencia (Calomel Saturado, ECS).

Figura 3.7 Esquema de sistema de tres electrodos para medición de curvas de polarización potenciodinámica

De acuerdo a la norma ASTM G5 [113], se determinaron las curvas de polarización Potenciodinámicas, realizando una polarización de -1000 a 1200mV, con una velocidad de polarización de 60mV/min. Se determinó el valor de las pendientes de Tafel a ± 50 mV a partir del potencial de corrosión.

En la Tabla 3.6, se presenta la matriz de experimentación empleada para las pruebas Polarización Potenciodinámica. Este formato se utilizó para los tres electrolitos (NaCl, H₂SO₄ y H₂O).

La técnica de extrapolación de Tafel, se fundamenta en la teoría de potencial mixto, donde se establece que la reacción anódica (oxidación) y reacción catódica (reducción) se llevan a cabo simultáneamente. Por lo anterior la

densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las reacciones anódica y catódica.

Tabla 3.6 Matriz de experimentación para pruebas de polarización potenciodinámica

Material	Curvas de Polarización Potenciodinámica											
	Ácido Cítrico (HNO ₃)				Ácido Nítrico (C ₆ H ₈ O ₇)				Dicromato de Sodio			
	Temperatura (°C)											
	25		49		25		49		25		49	
	Tiempo (min)											
	30	90	30	90	30	90	30	90	30	90	30	90
15-5PH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
17-4PH	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Cuando un metal se corroe espontáneamente, la reacción anódica y catódica son iguales, pero de diferente signo, generando una corriente neta igual a cero. De ahí que la velocidad de corrosión será espontánea, de acuerdo a la ecuación 3.10.

$$i_{corr} = i_c = i_a \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde:

i_{corr} : Densidad total de corriente de corrosión

i_c : Densidad de corriente catódica

i_a : Densidad de corriente anódica

De acuerdo a la norma ASTM G102 [112], la Ley de Faraday puede ser utilizada para calcular la velocidad de corrosión en términos de velocidad de penetración (*Vel. Corr*) a partir de ecuación 3.11:

$$Vel. Corr = K_1 \frac{i_{corr}}{\delta} P.E \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde:

Vel. Corr: Velocidad de corrosión

K_1 : Constante equivalente a $3.27 \times 10^{-3} \left(\frac{mm-g}{\mu m-cm-año} \right)$

i_{corr} : Densidad total de corriente de corrosión $\left(\frac{\mu m}{cm^2} \right)$

δ : Densidad del material $\left(\frac{g}{cm^3} \right)$

P. E.: Peso equivalente de los elementos de mayor concentración en los aceros usados

Los parámetros obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica, se presentan de acuerdo al formato de la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Parámetros obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica

Material	Solución pasivante	Electrolito	Temperatura	Tiempo	E_{corr}	E_{pas}	R_p	I_{corr}	<i>Vel. Corr</i>			
15-5PH	Ácido cítrico	NaCl	25	30	x	x	x	x	x			
				90	x	x	x	x	x			
			49	30	x	x	x	x	x			
				90	x	x	x	x	x			
17-4PH	Ácido nítrico	H2SO4	25	30	x	x	x	x	x			
				90	x	x	x	x	x			
			49	30	x	x	x	x	x			
				90	x	x	x	x	x			
			Dicromato de sodio	H2O	25	30	30	x	x	x	x	x
							90	x	x	x	x	x
49	30	x				x	x	x	x			
	90	x				x	x	x	x			

Donde:

E_{corr} : Potencial de corrosión

E_{pas} : Potencial de pasivación

R_p : Resistencia a la polarización

I_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

Vel. Corr: Velocidad de corrosión

3.5. Caracterización de capa pasiva

Investigaciones previas realizadas demuestran la resistencia del pasivado, mediante técnica de adherencia (pasivado Boeing), autores recomiendan

evaluar esta resistencia mediante técnicas de mayor precisión, dentro de las cuales se encuentra la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

3.5.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Después de realizadas la pruebas electroquímicas de ruido electroquímico y Curvas de polarización potenciodinámica, se procedió a evaluar la capa pasiva mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, para lo cual se empleó un espectrómetro modelo K-Alpha, de la marca Thermo Scientific con radiación de Al K α de 1486.6 eV con una presión de trabajo de 10^{-7} mBar, en el cual se realizaron aproximadamente 10 decajados en la superficie de la muestra, determinando los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra después de cada decajado. Se obtuvieron espectros representativos de Composición Química contra Distancia de decajado, y un segundo espectro de electrones por segundo contra energía cinética para los elementos de interés de los cupones pasivados electroquímicamente que presentaron una mejor resistencia a la corrosión. Los datos obtenidos se representaron en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Experimentación para determinación de espesor de capa pasiva mediante XPS, considerando las mejores condiciones en cada medio

Solución pasivante	Electrólito	Espesor de Capa Pasiva (nm)
Ácido cítrico	H ₂ SO ₄	
	NaCl	
	H ₂ O	
Ácido nítrico	H ₂ SO ₄	
	NaCl	
	H ₂ O	
Dicromato de sodio	H ₂ SO ₄	
	NaCl	
	H ₂ O	

Capítulo IV. Resultados y Discusión

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos y se discuten estos, a partir de las técnicas electroquímicas de curvas de polarización potenciodinámica y ruido electroquímico, de los aceros pasivados a distintos tiempos y temperaturas expuesto en medios corrosivos. La determinación del espesor de la capa pasiva mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X, así como los elementos químicos que la conforman.

4.1. Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP)

La técnica CPP permite determinar la presencia de pasivación en el acero. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los aceros inoxidable 15-5PH y 17-4PH pasivados en ácido cítrico.

4.1.1. Pasivado en ácido cítrico.

La Figura 4.1 a 4.6 presentan los resultados obtenidos del acero inoxidable 15-5PH y 17-4PH pasivados en ácido cítrico, expuesto en diferente medio.

4.1.1.1. Acero Inoxidable 15-5PH

Las Figuras 4.1 a 4.3 presentan las CPP, obtenidas para los aceros inoxidable 15-5PH con condiciones de pasivado: temperaturas de 25 y 49°C, tiempos de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). Los parámetros electroquímicos obtenidos se presentan en la Tabla 4.1.

Las curvas de la Figura 4.1, presentan un control mixto por activación para el acero inoxidable 15-5PH pasivado con ácido cítrico en un medio de NaCl. La CPP obtenida a 49°C y tiempo de 90 min de pasivado es la única que presenta rompimiento de capa pasiva, el resto de las curvas presenta capa pasiva

estable que va de -240 a 130mV, es decir, una estabilidad de 370mV. En todos los casos se presenta una transpasivación por encima de un potencial de picado de 140mV. A temperatura de 25°C y 30min de pasivación se presenta un desplazamiento de la CPP hacia valores electropositivos. En todos los casos se observan potenciales de corrosión de orden de 10^2 mV. El aumento de la temperatura y tiempo de pasivado indican un aumento en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) mismo que es proporcional con el aumento de la velocidad de corrosión.

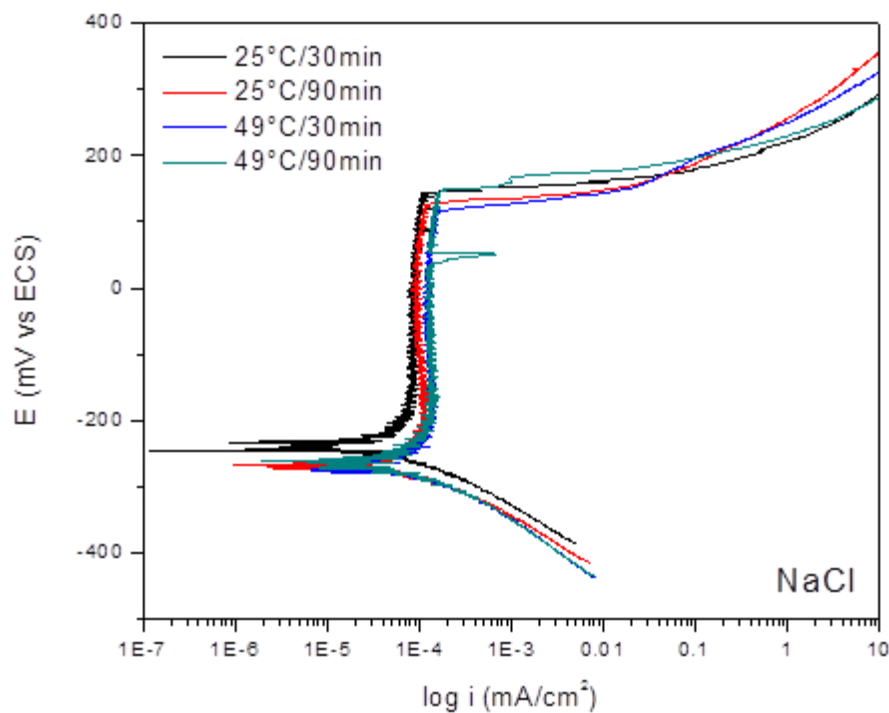


Figura 4.1 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en NaCl

En un medio de H_2SO_4 para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico, las CPP de la Figura 4.2 indican un control mixto en donde, la zona catódica presenta activación y la zona anódica muestra una serie de comportamientos electroquímicos, iniciado con una activación en la rama anódica con i_{corr} de 10^{-2} mA/cm², seguido de una caída de corriente a potenciales de -250mV para continuar con una zona pasiva del sistema que va de -200 a 400mV, es decir, una estabilidad de 600 mV continuando con una

activación del sistema y generando una pasivación secundaria en potenciales por encima de 1100mV con I_{corr} de 10^{-1} mA/cm². Las CPP a 25°C/90min y 49°C/30min presentan las mayores velocidades de corrosión. Si aumenta la temperatura de pasivado y el tiempo de inmersión en el agente pasivante disminuye la velocidad de corrosión dos órdenes de magnitud. A temperatura de 25°C y 30 min se logra disminuir la velocidad de corrosión en un orden de magnitud. Lo anterior indica, que, si se aumenta la temperatura y tiempo de inmersión del pasivado, se tendrá un material más resistente a la corrosión en un medio de H₂SO₄.

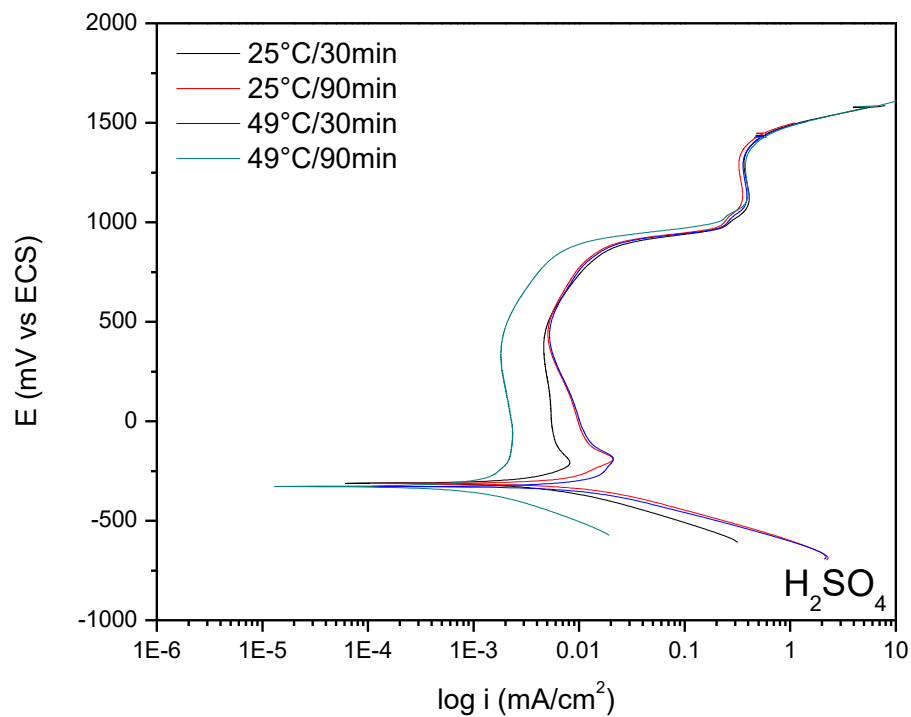


Figura 4.2 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en H₂SO₄

La Figura 4.3 presenta las CPP obtenidas por el acero 15-5PH pasivado en ácido cítrico en agua, donde se observa un control mixto de activación. Las CPP a tiempos de pasivado de 30min presenta un desplazamiento a potenciales más nobles, sin embargo, a temperatura de 49°C se tiene una pseudopasivación y a la temperatura de 25°C hay una pequeña zona pasivación de 0 a 200mV. Las CPP a tiempos de pasivado de 90min presentan

potenciales más activos del orden de -250mV, sin embargo, a temperatura de 25°C se obtiene una pseudo-pasivación y a la temperatura de 49°C hay una zona de pasivación de -100 a 180mV. Por lo que se considera pasivar a 25°C durante 30min para obtener una capa pasiva estable en potenciales más nobles con i_{corr} del orden de 10^{-5} mA/cm² y velocidad de corrosión del orden de 10^{-7} mV. Con tiempos de 90 min de inmersión hay mayor presencia de formación de picaduras.

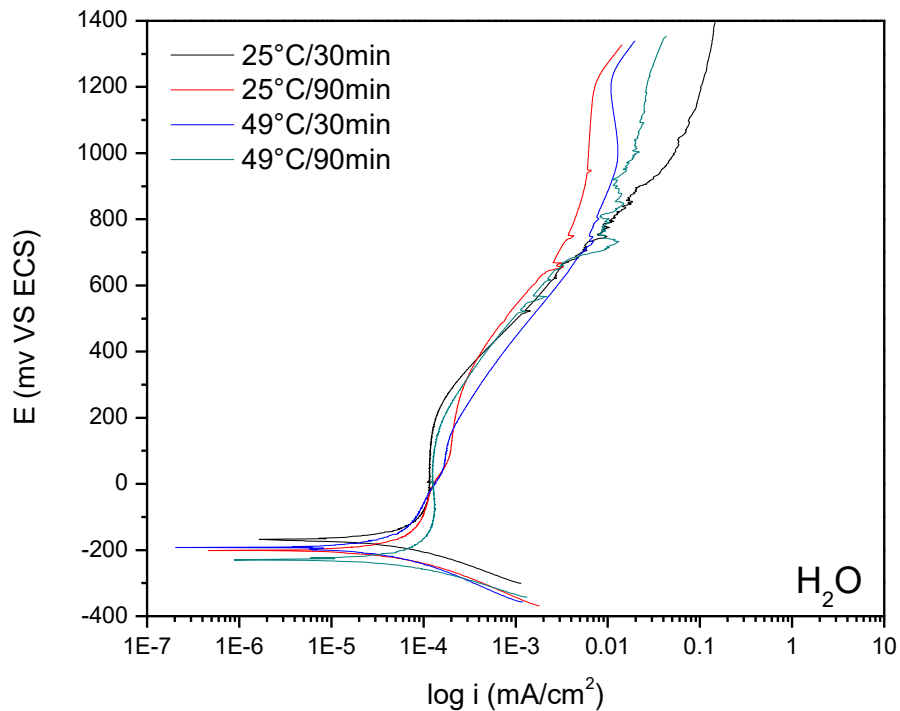


Figura 4.3 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en H₂O

En la Tabla 4.1 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos para el acero 15-5PH pasivado en ácido cítrico y expuesto a NaCl, H₂SO₄ y H₂O. Se presentan potenciales de corrosión (E_{corr}) de -262 mV en NaCl, -320 mV H₂SO₄ de -198 mV en H₂O. Las velocidades de corrosión se presentan en un mismo orden de magnitud.

Tabla 4.1 Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	Ecorr (mV)	Rp (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	Vel. de Corr. (mm/año)
Cloruro de Sodio	25	30	-246	470473	3.32E-05	3.50E-07
		90	-268	351739	4.23E-05	4.46E-07
	49	30	-270	335148	5.00E-05	5.26E-07
		90	-266	359877	4.50E-05	4.75E-07
Ácido Sulfúrico	25	30	-313	9901	3.24E-03	3.41E-05
		90	-313	4326	6.09E-03	6.41E-05
	49	30	-329	3599	7.75E-03	8.17E-05
		90	-328	37370	6.56E-04	6.91E-06
Agua	25	30	-169	595211	4.66E-05	4.91E-07
		90	-203	669295	3.96E-05	4.17E-07
	49	30	-195	866029	3.10E-05	3.27E-07
		90	-228	503755	4.83E-05	5.09E-07

4.1.1.2. Acero Inoxidable 17-4PH

Las Figuras 4.4 a 4.6 presentan las CPP, obtenidas para el acero inoxidable 17-4PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y agua destilada (H_2O). Los parámetros electroquímicos obtenidos se presentan en la Tabla 4.2.

Las CPP mostradas en la Figura 4.4 presentan el comportamiento electroquímico del acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en NaCl. En todas las curvas se observa un control mixto por activación. A temperatura de 25°C si aumentamos el tiempo de pasivado a 90min la CPP presenta un desplazamiento hacia potenciales de corrosión más nobles. A temperatura de 49°C se requieren menores tiempos de pasivado (30 min) para tener potenciales de corrosión más nobles. Por otro lado, a tiempos de pasivado de 90 min hay mayor velocidad de corrosión a diferencia de ser pasivado durante 30min. En todos las CPP se presenta capa pasiva estable, siendo a temperatura de 25°C, la temperatura a la cual se presenta una capa pasiva de hasta 480mV. Lo anterior muestra que en NaCl pasivar con ácido cítrico a 49°C

con 30min se genera una capa estable con potenciales nobles y una menor velocidad de corrosión.

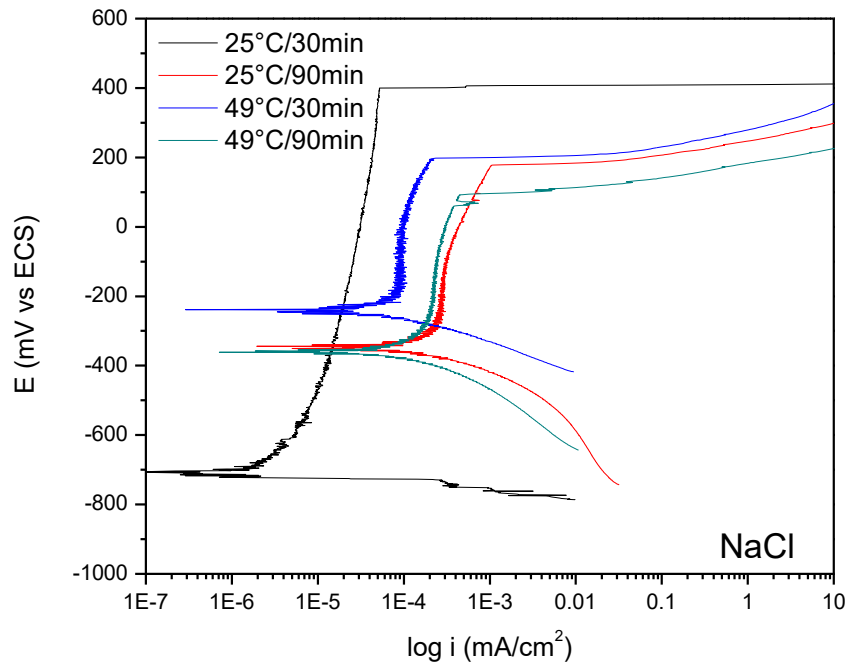


Figura 4.4 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en NaCl

En la Figura 4.5 se presentan las CPP para el acero 17-4PH pasivado en ácido cítrico en un electrolito de H_2SO_4 . Las curvas indican un comportamiento mixto por activación; el aumento en la temperatura de pasivado de 25 a 49°C, genera un desplazamiento a potenciales electropositivos. La densidad de corriente de corrosión presenta una disminución en un orden de magnitud producto del aumento de la temperatura de pasivado de 25 a 49°C. A temperatura de 49°C y 30min se presentan las mejores condiciones de pasivado obteniendo valores de potencial de -319mV con I_{corr} de $3.17 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Las curvas CPP muestran un perfil anódico de activación-pasivación-activación-pseudoactivación-pasivación-activación. Únicamente a la temperatura de 25°C y 90 min, se observa una caída abrupta de la densidad de corriente de corrosión después de una corriente de activación del orden de 10^{-1} mA/cm^2 .

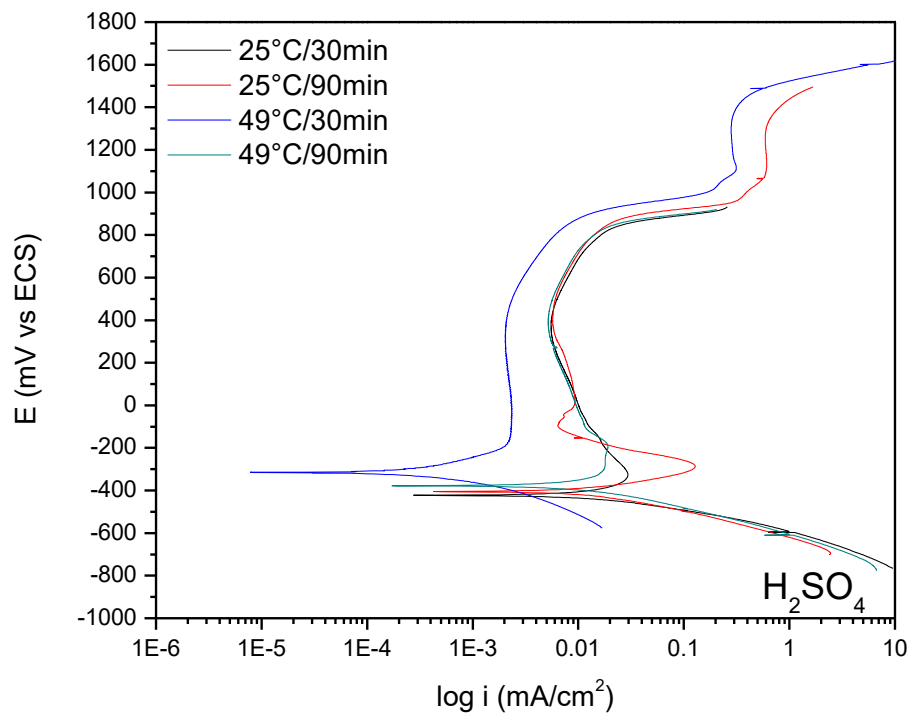


Figura 4.5 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en H_2SO_4

Se presenta en la Figura 4.6, las CPP obtenidas para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en agua. En todos los casos se presenta un control mixto por activación, con regiones de pasivación menores a los 100mV. Al aumentar la temperatura de pasivado se tiende a potenciales de corrosión más nobles y densidades de corriente de corrosión menos activas del orden de 10^{-5} .

La Tabla 4.2, muestra que en cloruro de sodio se tienen sistemas de corrosión más activos, mientras que en agua se tienen sistemas de nobles. A pesar de que se tienen sistemas activos en un medio de cloruro de sodio, se tienen velocidades de corrosión muy similares a las obtenidas en agua, esto debido a la excelente formación de la capa pasiva.

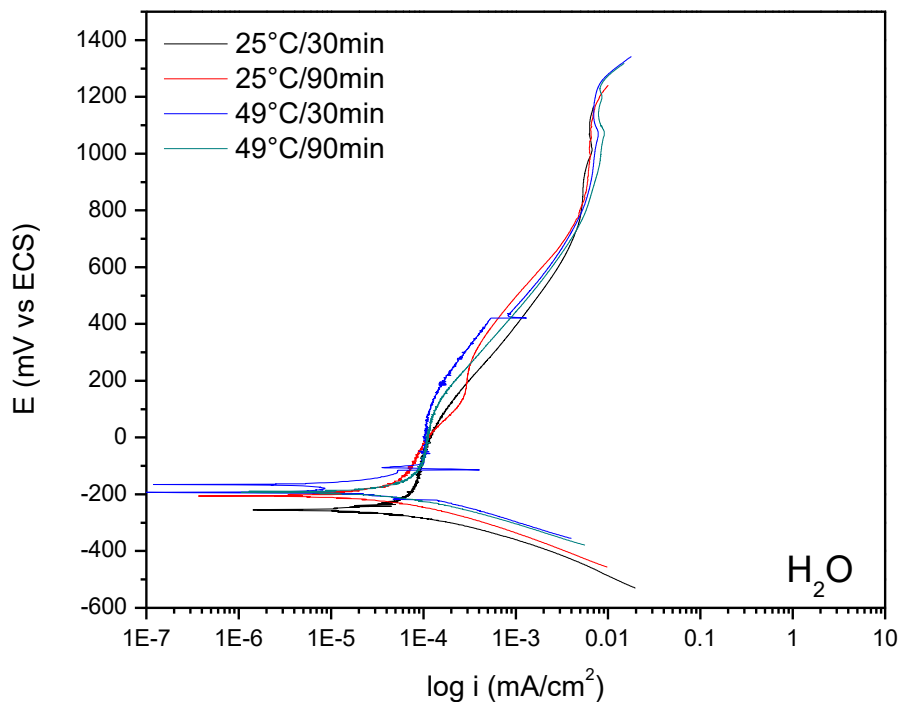


Figura 4.6 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico en H₂O

Tabla 4.2 Parámetros electroquímicos para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω/cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Vel. de Corr. (mm/año)
Cloruro de Sodio	25	30	-709	2016195	4.48E-06	4.68E-08
		90	-349	204859	8.73E-05	9.12E-07
	49	30	-239	473828	3.23E-05	3.38E-07
		90	-360	343897	5.38E-05	5.63E-07
Ácido Sulfúrico	25	30	-422	2005	1.11E-02	1.16E-04
		90	-405	1823	1.08E-02	1.12E-04
	49	30	-319	76227	3.17E-04	3.31E-06
		90	-376	3193	8.61E-03	9.00E-05
Agua	25	30	-257	545418	4.52E-05	4.73E-07
		90	-203	792727	3.16E-05	3.31E-07
	49	30	-180	801668	2.18E-05	2.28E-07
		90	-193	507201	3.86E-05	4.04E-07

4.1.2. Pasivado en ácido nítrico.

Las Figuras 4.7 a 4.12 presentan los resultados obtenidos del acero inoxidable 15-5PH y 17-4PH pasivados en ácido nítrico, expuesto en diferentes medios electroquímicos.

4.1.2.1. Acero Inoxidable 15-5PH

Las Figuras 4.7 a 4.9 presentan las CPP, obtenidas para el acero inoxidable 15-5PH de pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Se emplean como electrólitos: cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). Los parámetros electroquímicos obtenidos se presentan en la Tabla 4.3.

Las CPP para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico se presentan en la Figura 4.7. En NaCl como electrólito, las curvas presentan un control mixto por activación, en la región anódica se presentan capas pasivas estables de hasta 350mV. La CPP a 25°C y 30min presenta menor estabilidad de pasivación, sin embargo, es la que presenta potenciales más nobles. Por el contrario, una capa pasiva estable con potenciales de -180mV y densidades de corriente de corrosión de orden de 10⁻⁵mA/cm² se presentan en tiempos de inmersión de 90min, sea a 25°C ó 49°C. En estas curvas el potencial de picado varía de 210 a 710mV, estando el valor más noble para la CPP de 49°C/30 min. En estas CPP el mecanismo observado inicia con una activación de la rama anódica seguido de una pasivación, posteriormente el sistema aumenta su densidad de corriente de corrosión generando una pseudopasivación que conlleva aun estado activo del sistema volviendo a minimizar el aumento de la densidad de corriente de pasivación, generando así una pseudopasivación.

La Figura 4.8 presenta las CPP para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en H₂SO₄. A las temperaturas de 25 y 49°C con tiempos de pasivado de 30 y 90min se presentan un control mixto por activación con un mecanismo en la región anódica que inicia con una activación del sistema, seguido de una pasivación muy corta que da continuidad a una pseudopasivación que termina por activar el sistema para posteriormente presentar una pasivación secundaria seguida de una transpasivación. A temperatura de 49°C y 90 min de pasivado se tiene la menor densidad de corriente de corrosión del orden de 10⁻⁴mA/cm², mientras que a temperatura de 25°C y 90min de pasivado se tiene una densidad de corriente de corrosión del orden 10⁻²mA/cm². Lo anterior nos indica que si aumentamos la temperatura de

pasivado (49°C) no se requieren tiempos largos de inmersión, con 30 min se obtiene una capa pasiva estable

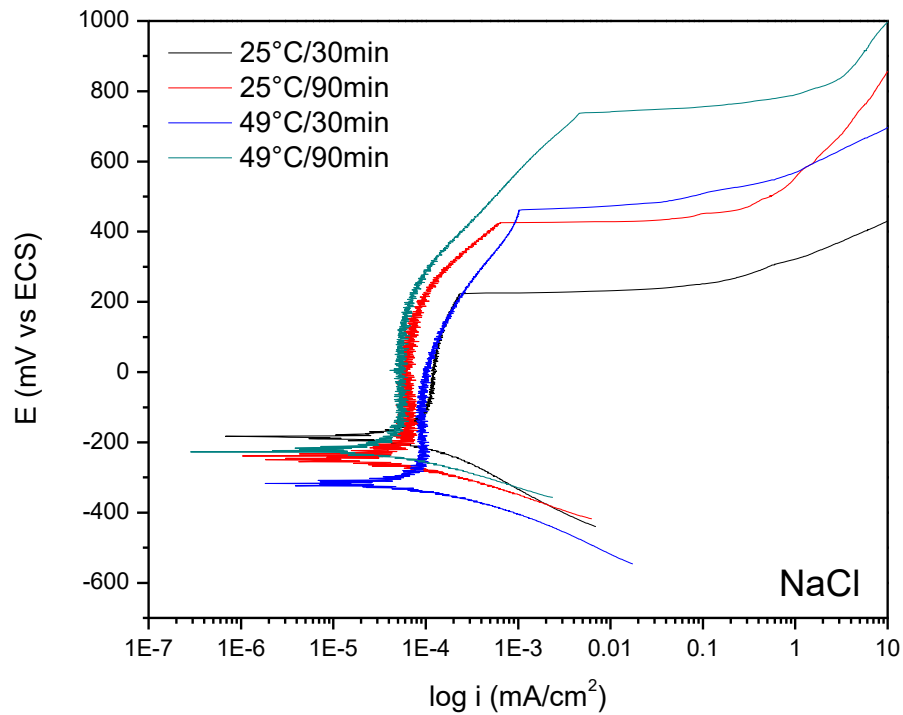


Figura 4.7 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en NaCl

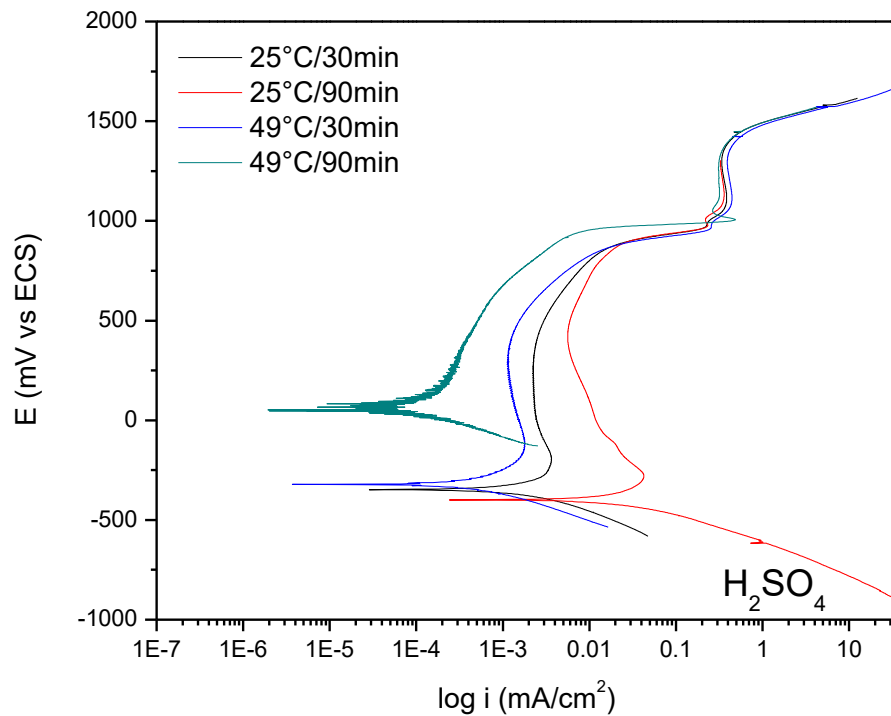


Figura 4.8 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en H₂SO₄

El comportamiento electroquímico determinado mediante CPP para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en H₂O se presenta en la Figura 4.9. En todas las CPP se observa un control mixto por activación. La región catódica se presenta en activación y la región anódica tiene un comportamiento activo seguido de una pasivación, que con el incremento de la densidad de corriente de corrosión el sistema se activa, hasta presentar una pasivación secundaria seguida de una transpasivación. A tiempos de pasivado de 90 min se presentan los potenciales más nobles y las menores densidades de corriente de corrosión, en este mismo tiempo de pasivado, la capa pasiva es más estable de 25°C que de 49°C.

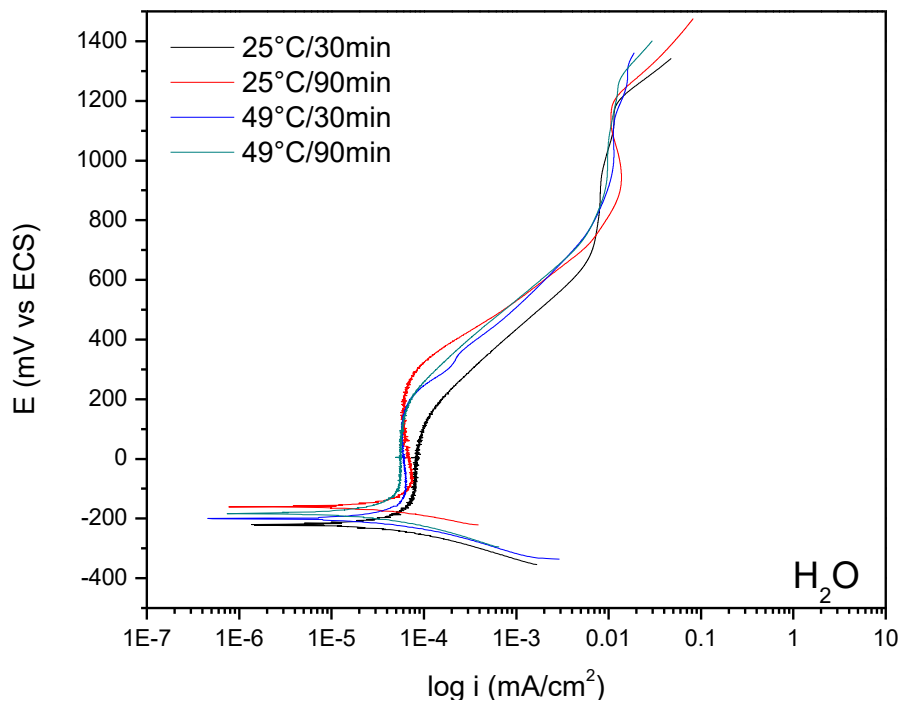


Figura 4.9 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico en H₂O

La Tabla 4.3, presenta los parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de CPP para el acero 15-5PH pasivado en ácido nítrico, en donde se observa que en este medio se tienen potenciales de corrosión que varían en función del tiempo de pasivado y no del electrolito al que está expuesto el material, es decir, a una misma temperatura si se aumenta el tiempo de

inmersión se tienen potenciales de corrosión más activos. Las velocidades de corrosión aumentan en un medio ácido y pasivado a bajas temperaturas.

Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido nítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	Ecorr (mV)	Rp (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	Vel. de Corr. (mm/año)
Cloruro de Sodio	25	30	-186	528364	4.43E-05	4.66E-07
		90	-242	687609	2.47E-05	2.60E-07
	49	30	-316	428586	4.73E-05	4.99E-07
		90	-228	695918	2.27E-05	2.39E-07
Ácido Sulfúrico	25	30	-345	23332	1.26E-03	1.32E-05
		90	-400	1696	1.56E-02	1.65E-04
	49	30	-321	71201	5.38E-04	5.67E-06
		90	50	375796	6.71E-05	7.07E-07
Agua	25	30	-219	645702	3.61E-05	3.80E-07
		90	-160	546399	3.48E-05	3.67E-07
	49	30	-201	695361	3.22E-05	3.40E-07
		90	-184	821073	2.45E-05	2.59E-07

4.1.2.2. Acero Inoxidable 17-4PH

Las Figuras 4.10 a 4.12 presentan las CPP, obtenidas para el acero inoxidable 17-4PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Se emplearon los siguientes electrolitos: cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y agua destilada (H_2O). Los parámetros electroquímicos se presentan en la Tabla 4.4.

La Figura 4.10 presenta los resultados obtenidos de las CPP para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en NaCl. Las curvas demuestran que la temperatura de pasivado es un factor determinante en la estabilidad de la capa pasiva, observándose que a 25°C hay una mayor estabilidad de esta capa de hasta 450mV con tiempos de inmersión de 90 min. A temperatura de 25°C el aumentar el tiempo de pasivado de 30 a 90 min beneficia la formación de la capa pasiva así como un desplazamiento a potenciales más nobles de corrosión y una disminución en la densidad de corriente de corrosión. A temperatura de 25°C se tiene un comportamiento en la región anódica de activación-pasivación-pseudopasivación-transpasivación. Por otro lado a

temperatura de 49°C se tiene un comportamiento en la región anódica de activación-pasivación-pseudopasivación-transpasivación.

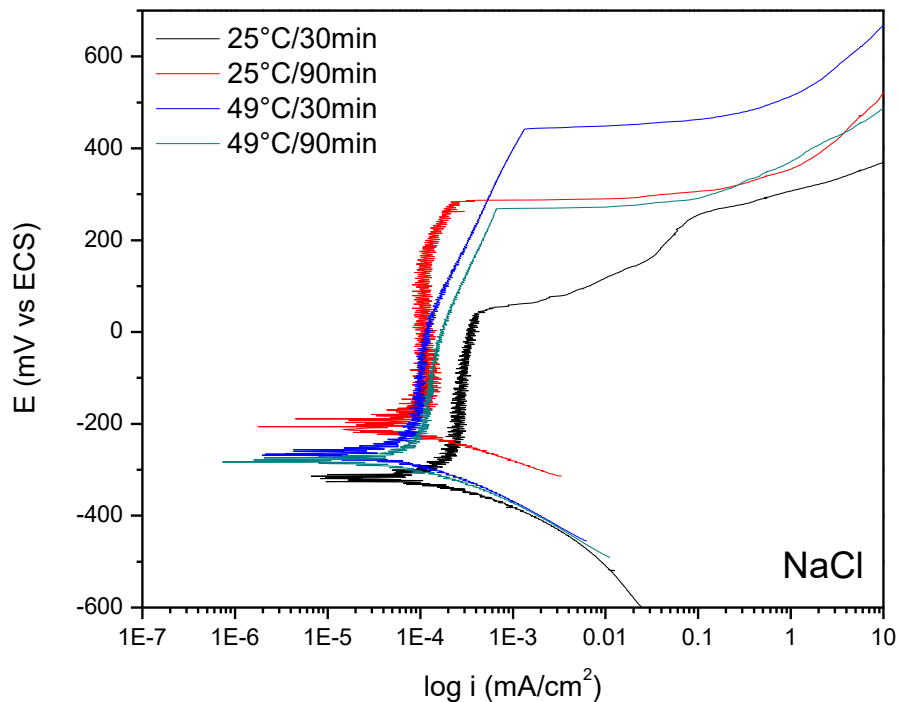


Figura 4.10 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en NaCl

La Figura 4.11 muestra los resultados de la CPP para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en H_2SO_4 . En todas las curvas se observa un control mixto por activación, en donde la región catódica se encuentra en activación y la región anódica presenta un comportamiento de activación-pasivación-activación-pasivación secundaria. La curva de 49°C y 30 min presenta capa pasiva estable de -300 hasta -125mV. A 49°C con tiempo de inmersión de 90min se observan potenciales de corrosión más nobles, densidades de corriente de corrosión de 10^{-4} mA/cm² y capa pasiva estable desde -50 hasta 500mV.

La Figura 4.12 muestra los resultados obtenidos del acero 17-4PH pasivado en ácido nítrico en H_2O en donde se tiene control mixto por activación. La región anódica presenta en general un comportamiento de activación-pasivación-

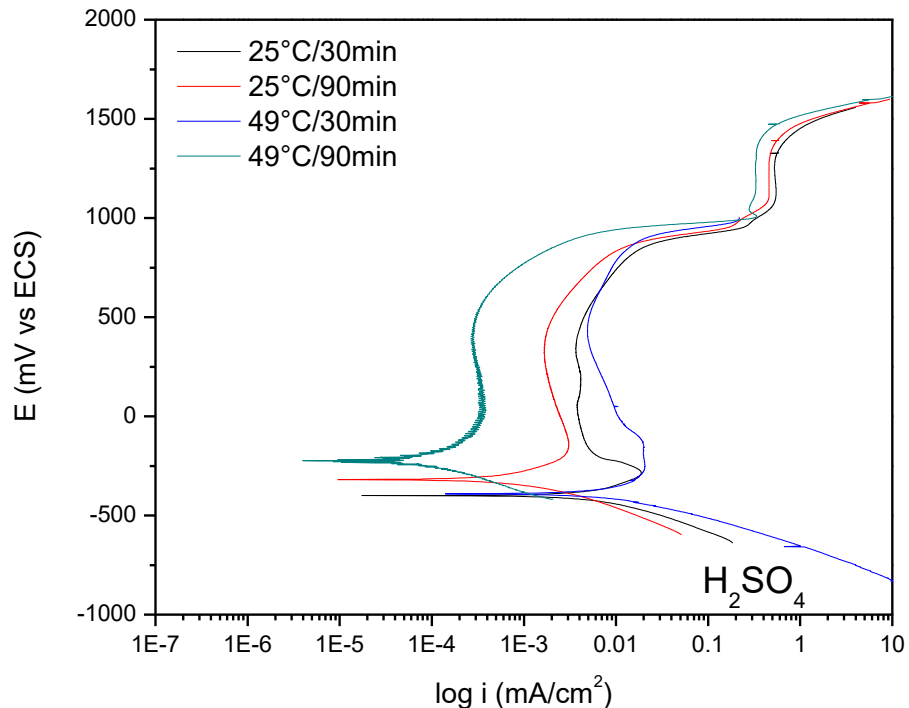


Figura 4.11 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en H_2SO_4

activación-pseudopasivación-pasivación secundaria o activación (pasivación secundaria a temperatura de 25°C y activación a 49°C). El aumentar el tiempo de inmersión a temperatura de 25°C se tiene un desplazamiento a potenciales nobles, sin embargo, se tiene pseudopasivación. El aumentar la temperatura de 25 a 49°C permite obtener capas pasivas capas que no se obtienen a baja temperatura.

La Tabla 4.4 presenta los parámetros electroquímicos obtenidos en el acero inoxidable 15-5PH, pasivado en ácido nítrico y expuesto en distintos ambientes corrosivos. En un medio de NaCl se aprecian potenciales más activos comparado con un medio de H_2O en donde los potenciales son más nobles. Las gráficas CPP, muestran mecanismos de corrosión más estable en un medio de NaCl que en un medio de H_2O , en donde este último presenta mecanismos de pseudopasivación y pasivación pequeños. Lo anterior se ve reflejado en la velocidad de corrosión, en donde la mayoría de las exposiciones indican valores del orden del 10^{-7} mA/cm².

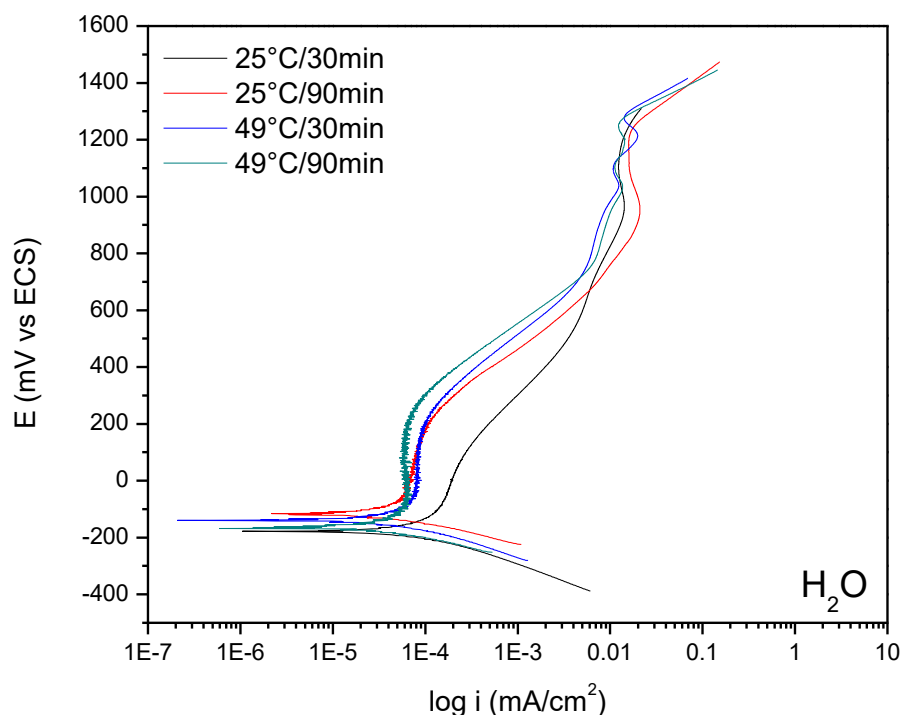


Figura 4.12 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico en H₂O

Tabla 4.4 Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido nítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω/cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Vel. de Corr. (mm/año)
Cloruro de Sodio	25	30	-316	197600	1.06E-04	1.11E-06
		90	-201	333065	4.87E-05	5.10E-07
	49	30	-264	548593	2.86E-05	2.99E-07
		90	-279	548593	4.41E-05	4.61E-07
Ácido Sulfúrico	25	30	-400	6023	3.94E-03	4.12E-05
		90	-322	44878	4.97E-04	5.19E-06
	49	30	-394	3584	5.31E-03	5.55E-05
		90	-223	419657	5.08E-05	5.31E-07
Agua	25	30	-178	424405	4.93E-05	5.15E-07
		90	-117	702125	2.60E-05	2.72E-07
	49	30	-138	738761	2.05E-05	2.14E-07
		90	-164	764373	2.11E-05	2.21E-07

4.1.3. Pasivado en dicromato de sodio.

Las Figuras 4.13 a 4.18 presentan los resultados obtenido del acero inoxidable 15-5PH y 17-4PH pasivados en una solución de dicromato de sodio, expuesto en diferente medio electroquímicos

4.1.3.1. Acero Inoxidable 15-5PH

Las Figuras 4.13 a 4.15 presentan las CPP, obtenidas para el acero inoxidable 15-5PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O) Los parámetros electroquímicos se presentan en la Tabla 4.5.

La Figura 4.13 presenta los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas en CPP, para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en NaCl. En todas las curvas se presenta un control mixto por activación. La región catódica presenta un estado activo, mientras que la región anódica presenta activación-pasivación-transpasivación. La capa pasiva obtenida es menos estable a 49°C que a 25°C. La capa pasiva generada a 25°C presenta mayor estabilidad con un tiempo de pasivado de 30 min que con el tiempo de 90min. En todas las curvas se tienen densidades de corriente de corrosión del orden de 10⁻⁴mA/cm²; por otro lado el potencial de corrosión se desplaza a potenciales más activos a temperaturas de 25°C. A esta misma temperatura de 25°C se presentan potenciales más activos, sin embargo se tiene formación de capa pasiva hasta potenciales de 380mV.

La Figura 4.14 presenta las CPP para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en H₂SO₄, en donde se hace presente un control mixto por activación en todas las curvas. La región anódica para la curva de 25°C y 90min presenta un potencial de corrosión en valores nobles con una capa pasiva de densidad de corriente de pasivado del orden de 10⁻⁵mA/cm², seguido por una transpasivación del material. Las curvas a 49°C pasivadas por 30 y 90min presentan un comportamiento similar al que presenta la curva de 25°C y 30min en la región anódica representada por activación-pasivación-pseudopasivación-activación-pasivación secundaria, en estas tres curvas, si aumentamos temperatura y tiempo de pasivado se tiene un comportamiento de potenciales más nobles

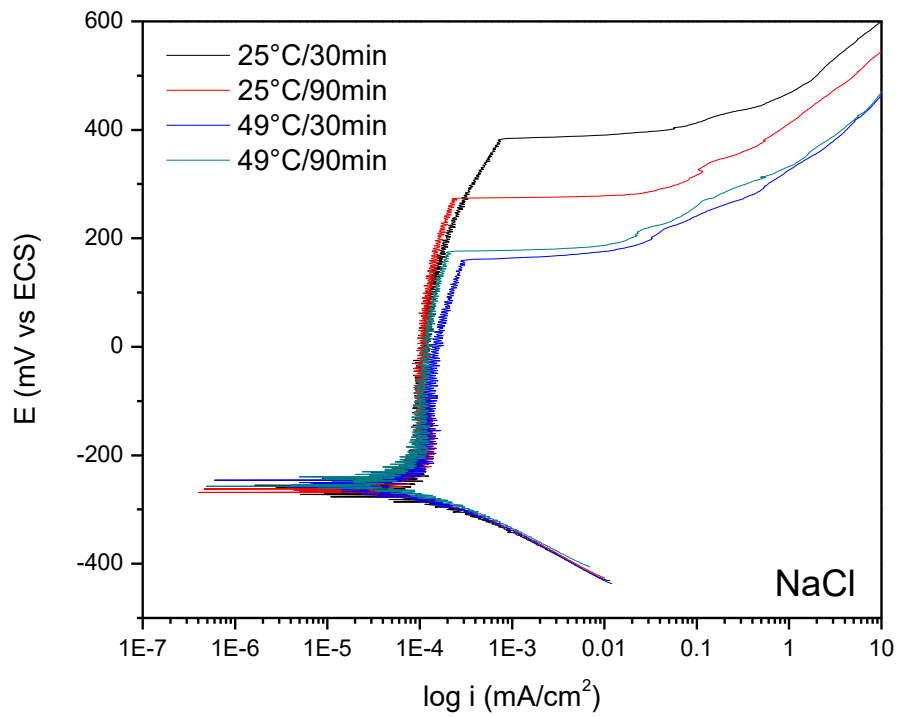


Figura 4.13 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en NaCl

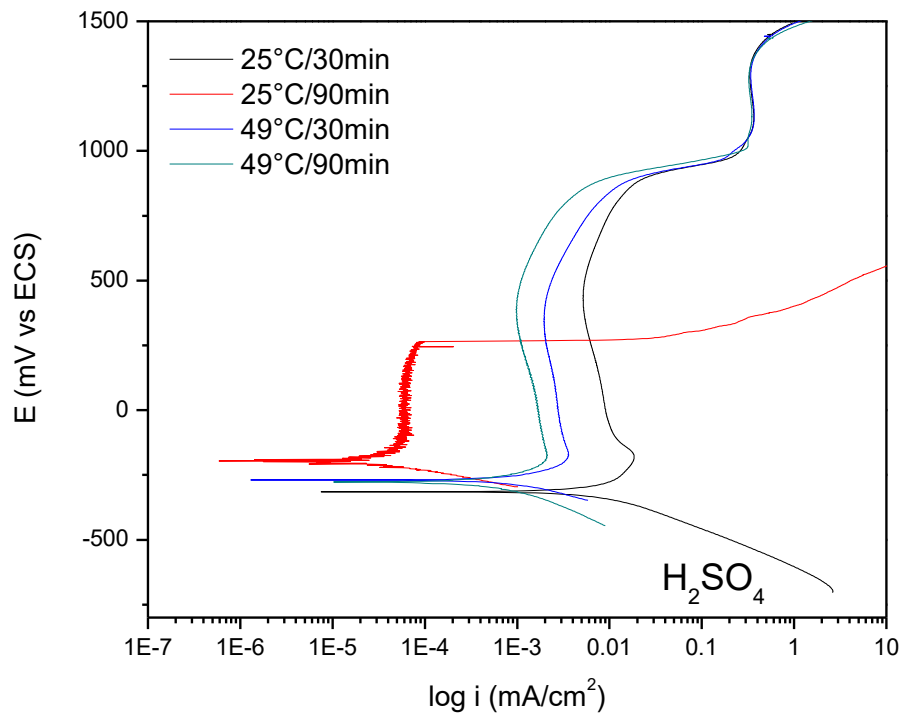


Figura 4.14 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en H₂SO₄

Las CPP para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en H₂O a distintos tiempos y temperaturas se presentan en la Figura 4.15. Este acero presenta un control mixto por activación en todas las curvas obtenidas. La región anódica con un mecanismo de activación-pasivación-psudopasivación-pasivación secundaria. La CPP para 49°C y 30 min presenta un desplazamiento hacia potenciales nobles de corrosión, y después se presenta una capa pasiva que termina en 180mV, similar a la obtenida en las curvas a 25°C/30min y 49°C/90min. La CPP obtenida a 25°C/90min presenta una capa pasiva más estable con menor densidad de corriente de corrosión del orden de 10⁻⁵ mA/cm².

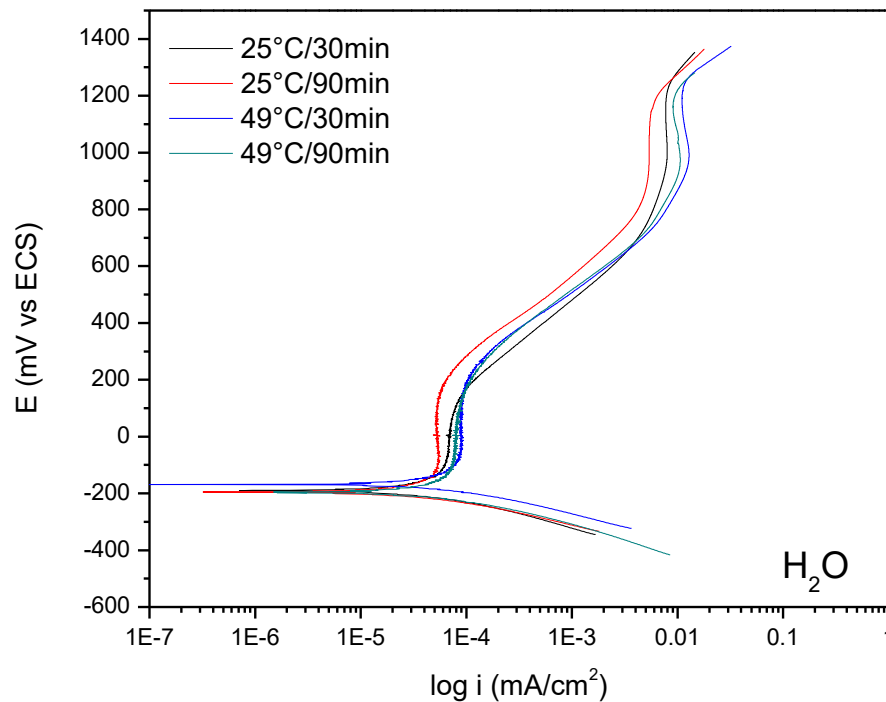


Figura 4.15 CPP, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio en H₂O

La Tabla 4.5 presenta los parámetros obtenidos para el acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio a temperatura de 25 y 49°C con tiempos de 30 y 90 min expuestos en NaCl, H₂SO₄ y H₂O. La velocidad de corrosión del material es mayor en un medio ácido, generado en parte por potenciales de corrosión activos del orden de 300mV. En agua se tienen potenciales de corrosión nobles con velocidades de corrosión del orden de 10⁻⁷mm/año, esto

debido a su mecanismo de reacción. El cloruro de sodio a pesar de ser un agente corrosivo con potenciales muy activos tienen velocidad de corrosión del orden de 10^{-7} mm/año, esto debido a la estabilidad de capa pasiva que se forma durante el pasivado.

Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	Ecorr (mV)	Rp (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	Vel. de Corr. (mm/año)
Cloruro de Sodio	25	30	-262	392757	4.06E-05	4.28E-07
		90	-261	358709	5.10E-05	5.37E-07
	49	30	-334	235492	7.15E-05	7.53E-07
		90	-257	360517	5.48E-05	5.77E-07
Ácido Sulfúrico	25	30	-319	3476	4.05E-03	4.27E-05
		90	-338	4202	5.19E-03	5.47E-05
	49	30	-269	23789	7.01E-04	7.39E-06
		90	-277	46971	5.10E-04	5.38E-06
Agua	25	30	-193	796170	2.55E-05	2.69E-07
		90	-191	851747	2.21E-05	2.33E-07
	49	30	-168	546884	3.77E-05	3.97E-07
		90	-197	652342	2.94E-05	3.10E-07

4.1.3.2. Acero Inoxidable 17-4PH

Las Figuras 4.16 a 4.18 presentan las CPP, obtenidas para el acero inoxidable 17-4PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y agua destilada (H_2O). Los parámetros electroquímicos se presentan en la *Tabla 17*.

La Figura 4.16 presenta las CPP para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en NaCl, en donde se observa control mixto por activación. A baja temperatura se tiene un comportamiento de activación-pasivación-pseudopasivación-transpasivación, esto es más visible a un tiempo de pasivado de 90 min. A una temperatura de 49°C se observa un comportamiento de activación-pasivación-transpasivación. El aumento del tiempo de pasivado de 30 a 90min permite obtener una capa pasiva más estable de hasta 400mV

además de un desplazamiento a potenciales más nobles de corrosión. La región catódica en todos las CPP está en constante activación.

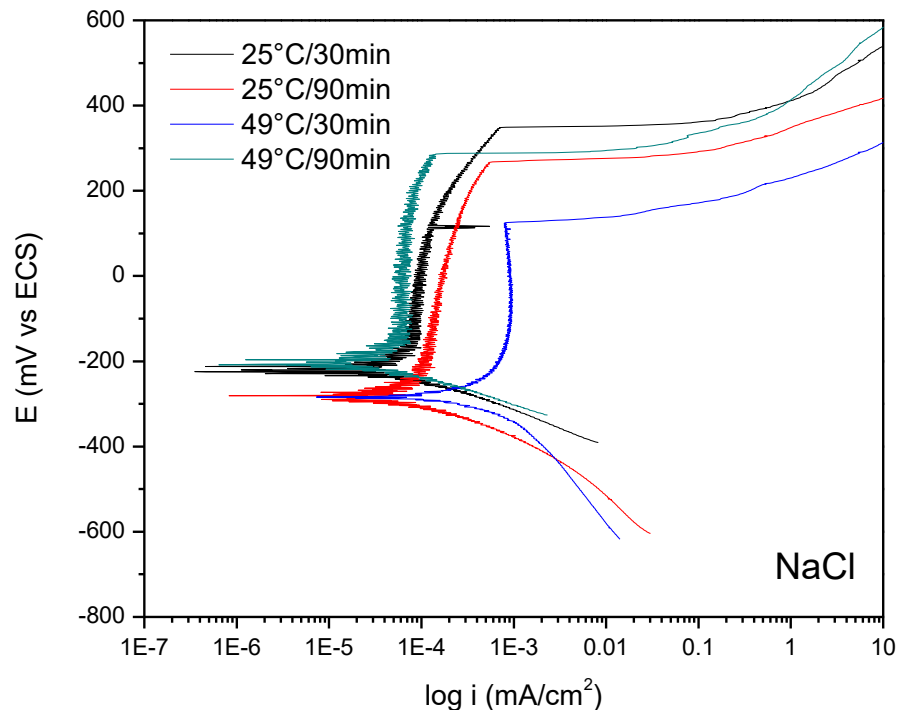


Figura 4.16 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en NaCl

Las CPP obtenidas para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en ácido sulfúrico se muestran en la Figura 4.17. En todas las curvas el control mixto por activación se hace presente. La región anódica presenta un comportamiento de activación-caída abrupta de I_{corr} -pasivación-activación-transpasivación-pasivación secundaria-activación y transpasivación, es decir, una serie de procesos electroquímicos involucrados. En este material se considera necesario pasivar a 49°C con tiempo de inmersión de 90min; pasivar a 49°C con tiempos de inmersión de 30 min es peor que pasivar a temperaturas de 25°C ya sea a 30 o 90min, en estos casos las velocidades de corrosión son del orden de 10^{-2} mA/cm².

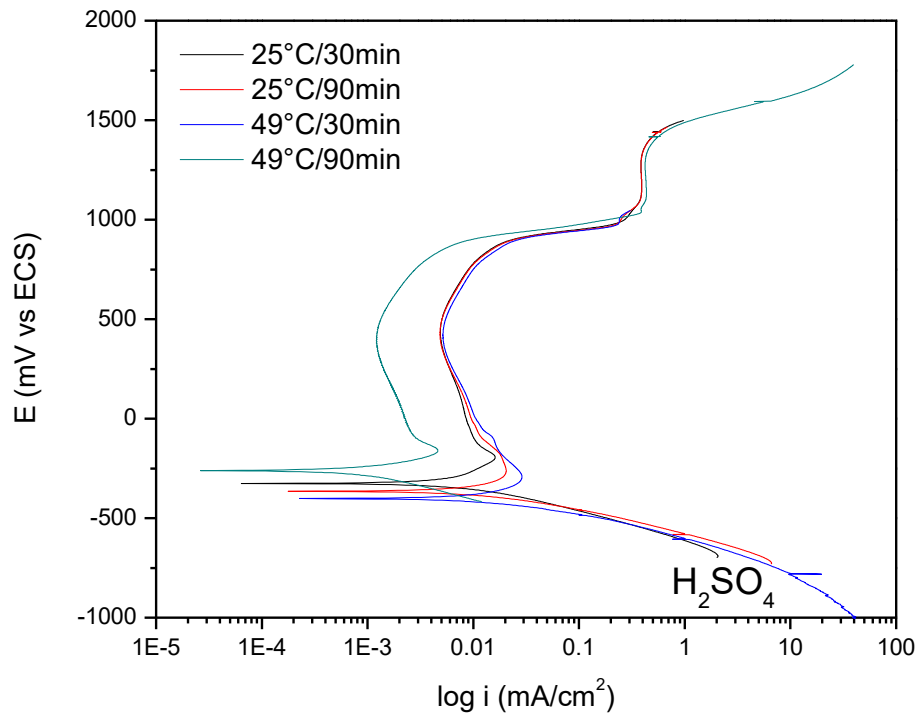


Figura 4.17 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en H_2SO_4

Las CPP para el acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en H_2O se presentan en la Figura 4.18. En todas las curvas se presenta un control mixto por activación, con un mecanismo de corrosión: activación-pasivación activación pasivación secundaria. A tiempos de 30 minutos de inmersión en el agente pasivante hay potenciales más nobles de corrosión. A temperatura de $49^\circ C$ y 90min de pasivado hay potenciales activos y pseudopasivación, es decir no son las condiciones óptimas de pasivado. Donde se observa que en un medio de agua presenta un mejor comportamiento electroquímico, el material pasivado a $25^\circ C$ con 90min de inmersión.

La Tabla 4.6 presenta los parámetros electroquímicos obtenidos del pasivado y exposición en distintos medio del acero 17-4PH. Los potenciales de corrosión más nobles se presenta en agua y los potenciales más activos se presentan en cloruro de sodio. Las velocidades de corrosión son semejantes tanto en cloruro de sodio como en agua debido a que el mecanismo de corrosión en el primer medio a pesar de estar muy activo presenta una excelente estabilidad de capa pasiva, mientras que en el segundo medio su capa pasiva es poco estable. En

el medio de ácido es donde se presenta la mayor velocidad de corrosión del acero con un orden de 10^{-3} mA/cm².

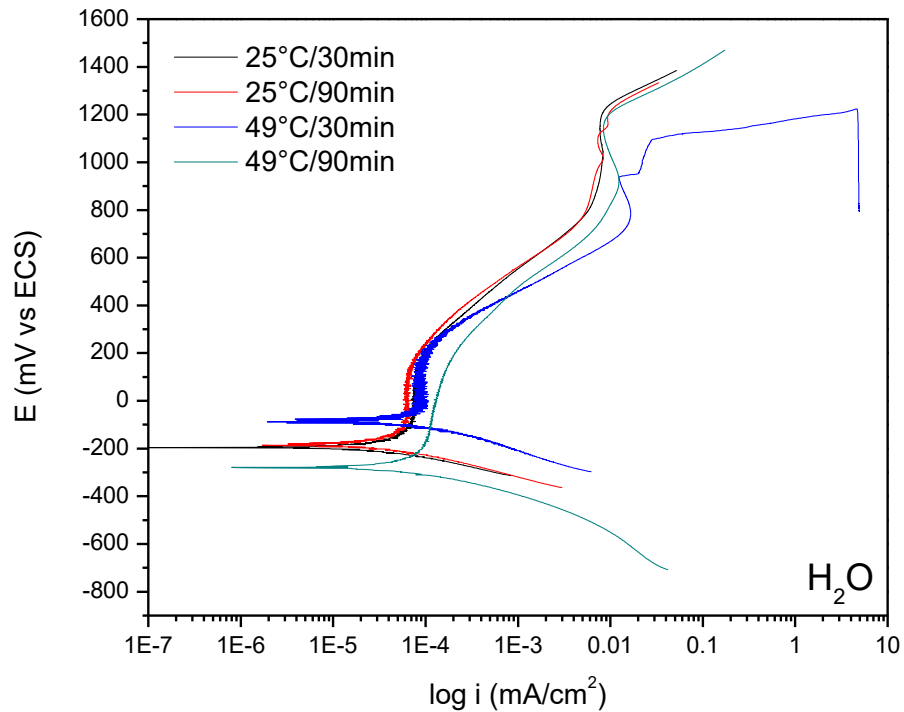


Figura 4.18 CPP, para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio en H₂O

Tabla 4.6 Parámetros electroquímicos para acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω/cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Vel. de Corr. (mm/año)
Cloruro de Sodio	25	30	-222	560596	2.65E-05	2.77E-07
		90	-283	481184	3.09E-05	3.23E-07
	49	30	-283	112140	1.70E-04	1.78E-06
		90	-204	848511	1.50E-05	1.57E-07
Ácido Sulfúrico	25	30	-326	5286	4.39E-03	4.59E-05
		90	-368	2757	6.26E-03	6.55E-05
	49	30	-404	2271	9.94E-03	1.04E-04
		90	-260	30994	7.88E-04	8.24E-06
Agua	25	30	-195	837473	2.19E-05	2.28E-07
		90	-185	898805	2.55E-05	2.67E-07
	49	30	-91	525310	3.67E-05	3.84E-07
		90	-280	561090	3.64E-05	3.81E-07

4.2. Ruido Electroquímico (RE)

La técnica RE, son fluctuaciones generadas como consecuencia de cambios en el tiempo del sistema estudiado, originando fluctuaciones de corriente y de potencial, que determinan la pasivación, rompimiento de película y la formación de picaduras provocando corrosión localizada. El análisis de los datos obtenidos, se llevó a cabo mediante: inspección visual directa de los registros experimentales y el análisis estadístico en el dominio del tiempo.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los aceros inoxidables 15-5PH y 17-4PH pasivados en ácido cítrico, ácido nítrico y dicromato de sodio, expuestos en electrolito de cloruro de sodio, ácido clorhídrico y agua destilada respectivamente.

4.2.1. Pasivado en ácido cítrico

Las Figuras 4.19 y 4.20 presentan el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el ácido cítrico en el acero inoxidable 15-5PH y 17-4PH en los distintos medios electroquímicos de ensayo. Esto en conjunto con las Tablas 4.7 y 4.8 que presentan el análisis estadístico de los datos obtenidos.

4.2.1.1. Acero Inoxidable 15-5PH

En la Figura 4.19 se presenta el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el acero inoxidable 15-5PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). El análisis estadístico se observa en la Tabla 4.7.

Las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para acero 15-5PH pasivado en ácido cítrico en un medio de cloruro de sodio se observa que a temperatura de 25°C y tiempo de 30min de inmersión la serie de tiempo de ruido en potencial inicia en potenciales activos con tendencia a potenciales más nobles con transitorios de amplitud y frecuencia variable, mismos que presentan correspondencia con las fluctuaciones observadas en la serie de tiempo de

ruido en corriente, en donde se observan transitorios de alta amplitud y en donde después de los 400 seg de exposición su frecuencia aumenta, logrando tener con ello un rompimiento de la capa pasiva y repasivación de la misma. Al aumentar la temperatura de pasivado a 49°C con el mismo tiempo de 30min se tiene un comportamiento similar al observado a la temperatura de 25°C con la diferencia de que los transitorios son de baja amplitud y de menor frecuencia, que coinciden con la serie de tiempo de ruido en corriente que indican rompimiento de la capa pasiva y repasivación de la misma. El aumentar el tiempo de inmersión en el agente pasivante a la misma temperatura de 25°C, la serie de tiempo de ruido en potencial presenta un comportamiento exponencial hacia potenciales más nobles con transitorios de muy baja fluctuación y baja frecuencia que en conjunto con la serie de tiempo de ruido en corriente presenta transitorios de alta amplitud y baja frecuencia característicos de formación de picaduras metaestables, se observa un sistema con formación de capa pasiva, rompimiento de la misma y repasivación. El aumento del tiempo de pasivado y la temperatura de inmersión en la serie de tiempo de ruido en potencial, indica un sistema que a después de los 500seg presenta rompimiento de la capa pasiva seguido de una repasivación y la serie de tiempo en corriente señala transitorios de baja amplitud hasta antes de los 200 seg, lo cual puede estar asociado a factores externos del sistema y después de los 500 segundos los transitorios aumentan su amplitud con frecuencia baja, es decir hay presencia de picaduras metaestables .

Los resultados obtenidos del ensayo de ruido electroquímico obtenidos para el acero 15-5PH pasivado en ácido cítrico y expuesto a un medio de ácido sulfúrico, presenta comportamientos similares. Las series tiempo de ruido en potencial tiene una tendencia a potenciales nobles y por lo tanto una pasivación del material, la serie de tiempo de ruido en corriente indica una disminución en la demanda de corriente con tendencia a la estabilización de la corriente y por lo tanto pasivación del material. Sin embargo, aunque el comportamiento es muy semejante, si aumenta la temperatura y el tiempo de inmersión en el agente pasivante, disminuye el potencial el drenado de corriente. Por otro lado a altas

temperaturas y tiempos de pasivado se tienen potenciales más nobles y una menor demanda de corriente, lo cual muestra el beneficio del pasivado a 49°C y 90 min en un medio de ácido sulfúrico.

La respuesta del ensayo de ruido electroquímico en el acero 15-5PH en un agente pasivante como el ácido cítrico en un medio de agua, señala que a una temperatura de 25°C y 30 min, la serie de tiempo de ruido en voltaje indica una tendencia lineal al ennoblecimiento del material y con transitorios característicos de pasivación, mientras tanto en la serie de tiempo de ruido en corriente se observan transitorios que se alejan de la media, estos transitorios son de baja amplitud y baja frecuencia. El aumento de la temperatura de pasivado de 25°C a 49°C o el tiempo de inmersión en el agente pasivante de 30°C a 90 min, la serie de tiempo de ruido en potencial va de potenciales activos a potenciales nobles de forma exponencial que en conjunto con la serie de tiempo en corriente se exhibe un decremento en la demanda de corriente hasta casi alcanzar la estabilización.

Tabla 4.7 Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado en ácido cítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	Rn (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	IL	Vel de Corr. (mm/año)	Tipo de corrosión
Cloruro de Sodio	25	30	1.98E+05	2.62E-04	0.0820	2.76E-06	Mixta
		90	9.18E+05	5.67E-05	0.0658	5.97E-07	Mixta
	49	30	1.42E+05	3.65E-04	0.0224	3.85E-06	Mixta
		90	5.00E+05	1.04E-04	0.0308	1.10E-06	Mixta
Ácido Sulfúrico	25	30	1.40E+04	1.85E-03	0.1615	1.95E-05	Localizada
		90	2.01E+04	1.29E-03	0.1630	1.36E-05	Localizada
	49	30	2.66E+04	9.78E-04	0.1607	1.03E-05	Localizada
		90	1.15E+05	2.26E-04	0.1957	2.38E-06	Localizada
Agua	25	30	8.32E+06	3.12E-06	0.4455	3.29E-08	Localizada
		90	7.05E+05	3.69E-05	0.1895	3.89E-07	Localizada
	49	30	3.88E+05	6.70E-05	0.2056	7.06E-07	Localizada
		90	7.48E+05	3.48E-05	0.1881	3.66E-07	Localizada

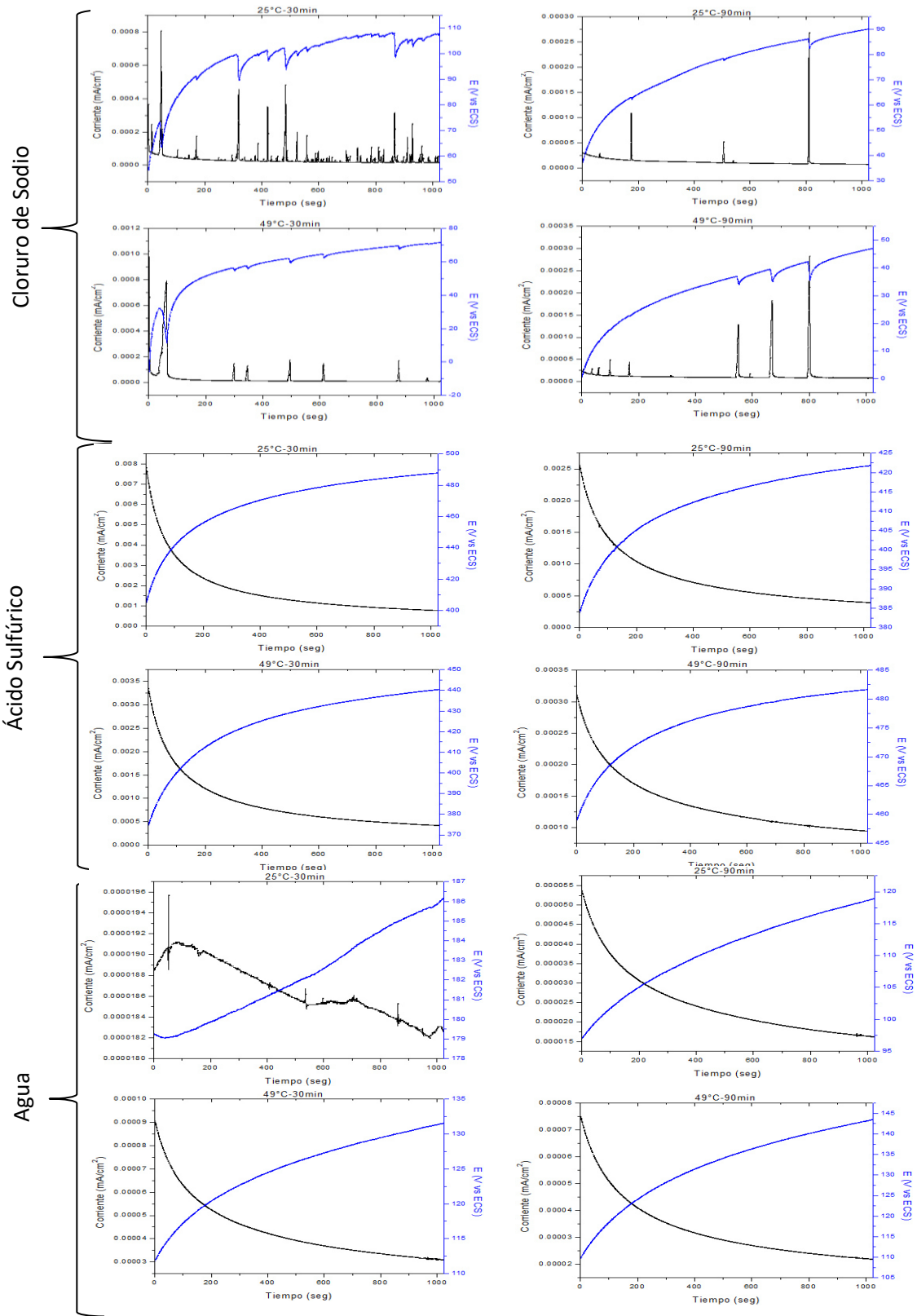


Figura 4.19 RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado ácido cítrico

4.2.1.2. Acero Inoxidable 17-4PH

La Figura 4.20 presenta el análisis visual de las serie de tiempo de ruido en potencial y la serie de tiempo de ruido en corriente para el acero inoxidable 17-4PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). El análisis estadístico se observa en la Tabla 4.8.

En el ensayo de ruido electroquímico del acero 17-4PH pasivado en ácido cítrico a temperatura de 25 y 49°C con tiempos de inmersión de 30 minutos en cloruro de sodio, se observa en la serie de tiempo de ruido en potencial una tendencia hacia potenciales nobles con transitorios de baja amplitud que van de 140 a 178 mV, en la serie de tiempo de ruido en corriente se observa una disminución en la demanda de corriente con fluctuaciones de muy baja amplitud. Aumentar el tiempo de inmersión en el agente pasivante a 90 minutos indistintamente de la temperatura 25 o 49°C, genera una respuesta el ruido electroquímico contrario al observado a 30 minutos de inmersión. Para una condición de 25°C con 90 min de inmersión la serie de tiempo de ruido en potencial va de potenciales nobles a potenciales activos, lo cual señala disolución de la capa pasiva del material pasivado, asociado a esto se observa en la serie de tiempo de ruido en corriente demanda de ésta con transitorios de baja amplitud y baja frecuencia, característico de la nucleación de picaduras. A este tiempo de 90 minutos con un aumento en la temperatura de pasivado se observa en la serie de tiempo de ruido en potencial que hay transitorios de baja amplitud y alta frecuencia que cerca de los 850 datos hay un transitorio con un decremento de potencial de hasta 197mV seguido de una posterior recuperación, la serie de tiempo de ruido en corriente presenta transitorios de baja amplitud y alta periodicidad hasta que a los 850 datos se observa un decremento

En un medio de ácido sulfúrico la respuesta del acero inoxidable 17-4PH pasivado en ácido cítrico ensayado mediante la técnica de ruido electroquímico

revela que si se emplean tiempos inmersión en el agente pasivante de 90 minutos se considera emplear temperatura de 25°C y si se emplean tiempos de 30 minutos la temperatura de pasivado es considerar una temperatura de 49°C. En la serie de tiempo de ruido en potencial a 25°C con tiempo de 30 minutos hay fluctuaciones de alta amplitud de alta frecuencia hacia potenciales activos con una probable disolución de la capa pasiva y repasivación de la misma generado con la recuperación del voltaje, que en conjunto con comportamiento de la serie de tiempo de ruido en corriente que presenta transitorios de baja amplitud con una tendencia a la estabilización de la corriente. A una temperatura de 25°C con tiempo de inmersión de 90min, se observa un comportamiento exponencial en la serie de tiempo en voltaje que va de potenciales activos a nobles, mientras que en la serie de tiempo en corriente presenta una disminución en la demanda de corriente con tendencia a la estabilización. Este último comportamiento es comparable con lo observado a una temperatura de 49°C y 30 minutos. Por último a una temperatura de 49°C con 90 minutos de inmersión en el agente pasivante se observa decremento de potencial hacia potenciales activos con recuperación, posiblemente repasivación del material, fluctuaciones que corresponden a transitorios de baja amplitud y alta frecuencia.

El acero 17-4PH pasivado en ácido cítrico en agua a una temperatura de 25°C y 30 min en la serie de tiempo de ruido en potencial se observa un comportamiento de potenciales nobles hacia potencial activos con fluctuaciones de baja amplitud y alta frecuencia, con tendencia a la estabilización; después de los 500 datos de muestreo se observa una caída abrupta de potencial con una pronta recuperación, lo cual en conjunto con la serie de tiempo de ruido en corriente se observa demanda de corriente con transitorios de baja amplitud y alta frecuencia, lo cual hace suponer un sistema activo con disolución de capa pasiva. Si aumenta la temperatura de pasivación a 49°C en la serie de tiempo de ruido en potencial se observa un comportamiento contrario al mostrado a baja temperatura de pasivación, los potenciales activos tienden a potenciales nobles con un comportamiento exponencial con fluctuaciones de muy baja

amplitud y alta frecuencia, lo cual indica una probable formación de capa pasiva que en conjunto con la serie de tiempo de ruido en corriente muestra que después de los 800 datos se tiende a la estabilización, es decir no hay demanda de ésta. Por otra parte, si aumenta el tiempo de inmersión en el agente pasivante, la serie de tiempo de ruido en potencial muestra que se tiene una caída lineal de potenciales nobles a activos, a excepción de los 810 datos que muestra una recuperación de potencial pero continua el comportamiento lineal; mientras que la serie de tiempo de ruido en corriente indica que a medida que aumenta el tiempo de muestreo hay menor demanda de corriente con transitorios de baja amplitud pero alta frecuencia, lo cual hace suponer nucleación de sitios localizados de picaduras. Mientras que a temperatura de 49°C y 90 min la serie de tiempo de ruido en potencial señala que hasta antes de los 320 datos se tiene una tendencia a potenciales activos después de estos datos su comportamiento se invierte logrando con ello la tendencia a potenciales nobles con fluctuaciones de baja amplitud y alta frecuencia, lo cual al relacionarse con la serie de tiempo de ruido en corriente indica transitorios de baja amplitud y alta frecuencia en donde las demandas de corriente coinciden con el aumento de potencial, obteniendo con ello un sistema con nucleación de picaduras y repasivación de las mismas.

Tabla 4.8 Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en ácido cítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Rn (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	IL	Vel de Corr. (mm/año)	Tipo de Corrosión
Cloruro de Sodio	25	30	5.97E+05	4.35E-05	0.2276	4.59E-07	Localizada
		90	4.69E+04	5.54E-04	0.4171	5.84E-06	Localizada
	49	30	9.76E+04	2.66E-04	0.1579	2.81E-06	Localizada
		90	3.27E+05	1.59E-04	0.0900	1.68E-06	Mixta
Ácido Sulfúrico	25	30	5.69E+03	4.57E-03	0.1799	4.82E-05	Localizada
		90	3.22E+04	8.07E-04	0.1662	8.50E-06	Localizada
	49	30	3.01E+05	8.63E-05	0.2240	9.09E-07	Localizada
		90	1.03E+04	5.06E-03	0.0956	5.34E-05	Mixta
Agua	25	30	3.49E+05	7.45E-05	0.1790	7.85E-07	Localizada
		90	1.35E+06	1.93E-05	0.2111	2.03E-07	Localizada
	49	30	5.47E+05	4.76E-05	0.2146	5.01E-07	Localizada
		90	1.77E+06	2.94E-05	0.0002	3.09E-07	Uniforme

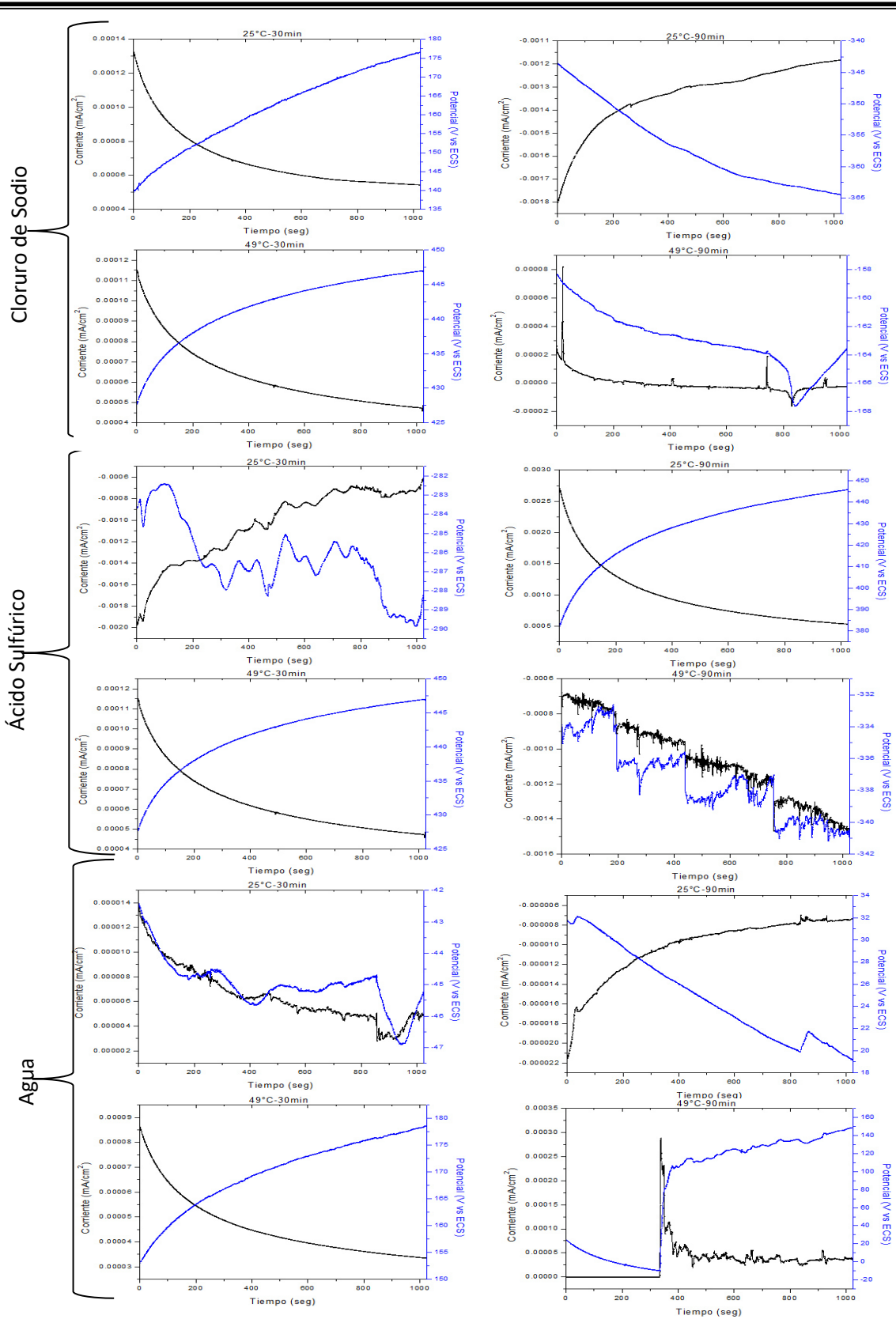


Figura 4.20 RE, para acero inoxidable 17-4PH pasivado ácido cítrico

4.2.2. Pasivado en ácido nítrico

Las Figuras 4.21 y 4.22 presentan el análisis visual de las serie de tiempo de ruido en potencial y corriente para el ácido cítrico en el acero inoxidable 15-5PH y 17-4PH en los distintos medios electroquímicos de ensayo. Esto en conjunto con las Tablas 4.9 y 4.10 que presentan el análisis estadístico de los datos obtenidos.

4.2.2.1. Acero Inoxidable 15-5PH

La Figura 4.21 presenta el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el acero inoxidable 15-5PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). El análisis estadístico se observa en la Tabla 4.9.

El análisis visual de los datos obtenidos mediante la técnica de ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado con ácido nítrico en cloruro de sodio a temperatura de 25°C y 30 minutos presenta en la serie de tiempo de ruido en potencial fluctuaciones de alta amplitud y alta frecuencia de forma semiexponencial con rápidas recuperaciones de voltaje, este comportamiento corresponde a los transitorios observados en la serie de tiempo de ruido en corriente que manifiestan demandas de corriente repentinas, lo cual hace suponer un sistema con disolución activa de la capa pasiva con sitios de nucleación de picaduras meta estables. Aumentar la temperatura de pasivado a 49°C con el mismo tiempo de pasivación, la serie de tiempo de ruido en voltaje indica tendencia de potenciales nobles a potenciales activos con fluctuaciones de muy baja amplitud predisponiendo a la estabilización después de los 900 datos; en esta misma condición la serie de tiempo en corriente presenta transitorios de baja amplitud y pronta recuperación lo cual es probable que la capa de pasivación presente sitios localizados de picadura. A una temperatura de 25°C con 90 minutos de inmersión se observa una serie de tiempo de ruido en potencial con demanda de potencial mínima hasta después de los 600 datos que se observa un transitorio de alta magnitud y poca frecuencia para después

tender a potenciales nobles en respuesta a esto la serie de tiempo de ruido en corriente que indica una demanda casi nula hasta después de 600 datos en donde hay cambios repentinos de corriente generado por los transitorios súbitos de alta amplitud y baja frecuencia. Por último aumentando la temperatura de pasivado y el tiempo de inmersión a 49°C y 90 min respectivamente, en la serie de tiempo de ruido en potencial se observa una predisposición de potenciales activos a potenciales nobles después de los 180 datos, con un comportamiento recíproco de estabilización en la demanda de corriente de acuerdo a la serie de tiempo de ruido en corriente en la que se observan transitorios de muy baja amplitud y poca frecuencia, lo cual hace suponer una buena respuesta de la capa pasiva al medio.

Las gráficas de ruido electroquímico en ácido sulfúrico para el acero 15-5PH pasivado en ácido nítrico a un tiempo de 30 minutos, hállese de una temperatura de pasivado de 25 ó 49°C, el comportamiento es similar, en ambos casos la serie de tiempo de ruido en potencial muestra una tendencia a potenciales nobles con fluctuaciones de muy baja magnitud casi nula indicando la estabilización. La serie de tiempo de ruido en corriente muestra una demanda de corriente hasta casi los 800 datos con una tendencia a la estabilización, lo cual hace suponer que se inicia con una disolución de la capa pasiva con sitios de nucleación muy pequeños de picaduras metaestables, hasta alcanzar la pasivación del material. Cabe aclarar que aunque el comportamiento es similar a temperaturas de 25 y 49°C hay potenciales activos de 445 y 472 mV respectivamente y potenciales nobles de 471 y 487 mV respectivamente, así como estabilización en la demanda de corriente de 3×10^{-4} y de 1.1×10^{-4} mA/cm² para 25 y 49°C respectivamente. El aumentar el tiempo de inmersión a 90 min demuestra sistemas activos, a una temperatura de 25°C la serie de tiempo de ruido en potencial presenta una tendencia lineal a potenciales de potenciales activos con fluctuaciones de muy baja frecuencia, por otra parte la serie de tiempo de ruido en corriente muestra una constante demanda de corriente con fluctuaciones de baja amplitud y alta frecuencia, lo cual hace suponer que se tiene una disolución de la capa pasiva. Por otro lado con tiempo de inmersión

de 90min y temperatura de 49°C la serie de tiempo de ruido en potencial presenta fluctuaciones de alta amplitud y alta frecuencia que corresponden a demandas irregulares de corriente presentes en la serie de tiempo en corriente, lo que hace suponer disolución de la capa con una repasivación de la misma.

El ensayo de ruido electroquímico del acero 15-5PH pasivado en ácido nítrico en un medio de agua, se observan comportamientos similares. Las series de tiempo de ruido en potencial inician en potenciales activos con tendencia a potenciales nobles: a 25°C y 30min hay ocasionales fluctuaciones de alta magnitud y baja frecuencia, a 49°C con el mismo tiempo de inmersión las fluctuaciones son de baja amplitud y baja frecuencia, aumentando el tiempo de inmersión a 90 minutos las fluctuaciones son menores que en los casos anteriores de muy baja amplitud a este último tiempo de inmersión y temperatura de 49°C las fluctuaciones son muy bajas, incluso se podría decir que son despreciables. En contraparte las series de tiempo de ruido en corriente muestran a 25°C y 30 min demanda de corriente y un transitorio súbito que concuerda con la serie de tiempo de ruido en potencial que hace suponer nucleación de picaduras metaestables ocasionales, a 30 min de inmersión pero con temperatura de 49°C de pasivado se tiene una disolución local de la capa pasiva con un tendencia a la repasivación, esto por los transitorios observados de alta y baja magnitud con alta frecuencia, el aumentar el tiempo de inmersión tanto a una temperatura de 25°C como de 49°C la serie de tiempo en corriente nos indica una estabilización en la demanda de corriente lo cual se podría explicar por la resistencia a la corrosión del material pasivado, dado que los transitorios observados son de muy baja amplitud.

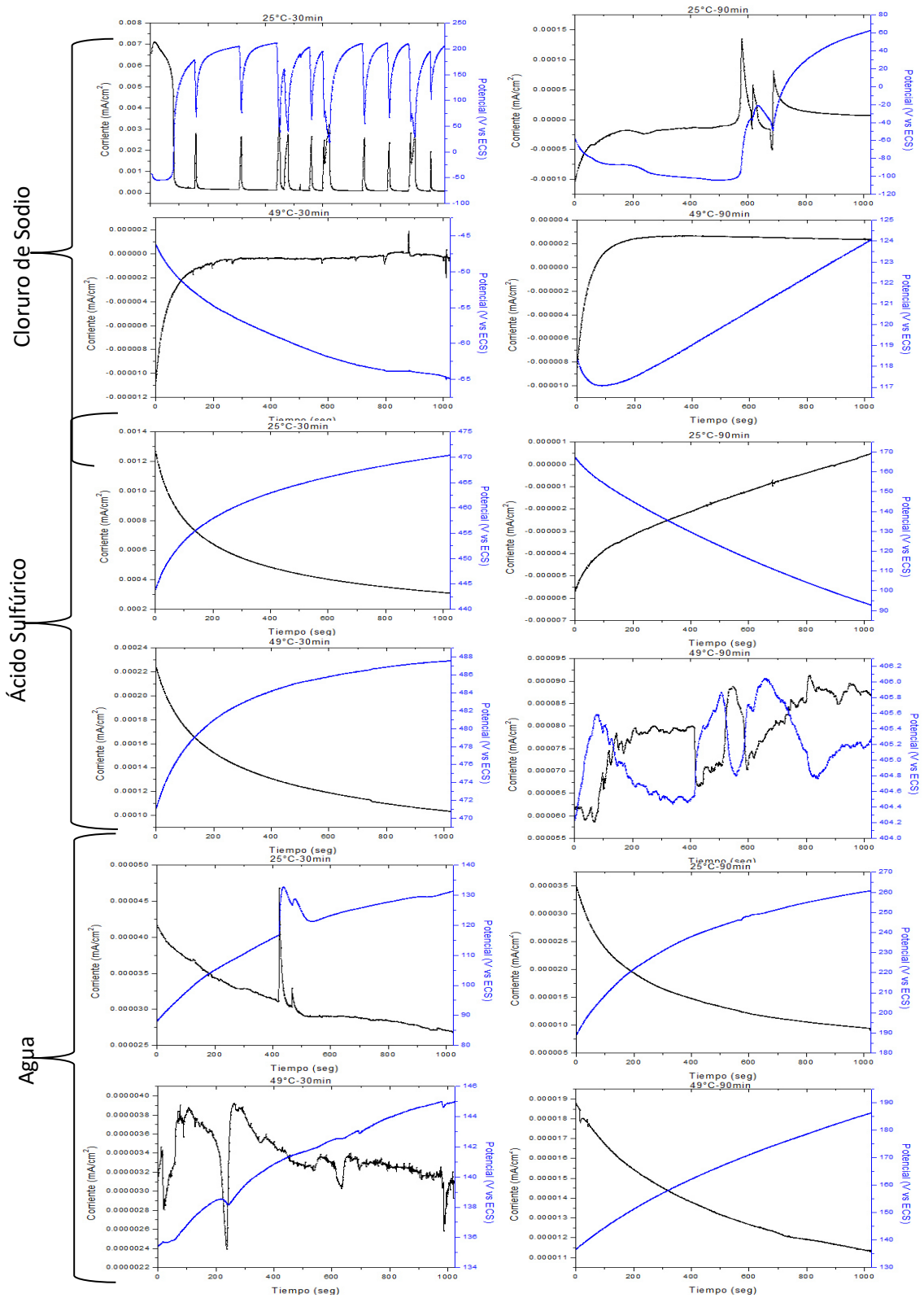


Figura 4.21 RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado ácido nítrico

Tabla 4.9 Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado en ácido nítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	Rn (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	IL	Vel de Corr. (mm/año)	Tipo
Cloruro de Sodio	25	30	4.17E+04	6.24E-04	0.1268	6.58E-06	Localizada
		90	2.20E+06	2.3588E-05	0.0871	2.49E-07	Mixta
	49	30	3.24E+06	8.0251E-06	0.1620	8.46E-08	Localizada
		90	1.51E+06	1.7191E-05	0.1077	1.81E-07	Localizada
Ácido Sulfúrico	25	30	3.08E+04	8.44E-04	0.1804	8.90E-06	Localizada
		90	1.38E+07	1.88E-06	0.1100	1.98E-08	Localizada
	49	30	1.41E+05	1.85E-04	0.2467	1.95E-06	Localizada
		90	5.52E+04	4.71E-04	0.2382	4.96E-06	Localizada
Agua	25	30	3.27E+06	7.95E-06	0.3384	8.38E-08	Localizada
		90	3.24E+06	8.01E-06	0.1795	8.44E-08	Localizada
	49	30	1.10E+07	2.3699E-06	0.4140	2.50E-08	Localizada
		90	7.20E+06	3.6103E-06	0.3002	3.80E-08	Localizada

4.2.2.2. Acero Inoxidable 17-4PH

La Figura 4.22 se presentan el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el acero inoxidable 17-4PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y agua destilada (H_2O). El análisis estadístico se observa en la Tabla 4.10.

El ensayo de ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en ácido cítrico en cloruro de sodio a una temperatura de 25°C y 30 minutos de inmersión en la serie de tiempo de ruido en potencial presenta un comportamiento con decremento en las fluctuaciones de potencial con tendencia a potenciales activos, este comportamiento corresponde con los transitorios observados en la serie de tiempo de ruido en corriente, en donde después de los 700 datos la demanda de corriente tiende a disminuir, probablemente debido a que después la disolución de la capa pasiva, ésta tiende a estabilizarse. El aumentar de la temperatura de pasivado a 49°C con este mismo tiempo de inmersión de 30 min se observa una tendencia por parte del potencial hacia valores nobles, con fluctuaciones de baja magnitud y baja

frecuencia después de los 900 datos que coinciden con los transitorios de tiempo de ruido en corriente de baja magnitud y baja frecuencia. A la temperatura de 25°C de pasivación y 90 min inmersión se observa una tendencia hacia potenciales activos con fluctuaciones casi nulas en la serie de tiempo de ruido en potencial, en este caso hay demanda de corriente hasta casi los 700 datos después de lo cual se tiende a estabilizar. Aumentar la temperatura y tiempo de inmersión a 49°C y 90min respectivamente se observa una tendencia a potenciales nobles, que en contraste con la serie de tiempo de ruido en corriente inicia con una activación para después alcanzar la estabilización, lográndose así una excelente respuesta de la capa pasiva resistente a la corrosión en un medio de cloruro de sodio.

En ácido sulfúrico el acero 17-4PH responde con excelente resistencia a la corrosión a 25°C y 30 minutos así como a 49°C y 90 minutos, generado por la tendencia exponencial hacia potenciales nobles de acuerdo a la serie de tiempo de ruido en potencial, que en contraste con la serie de tiempo de ruido en corriente conforme avanza el tiempo de muestreo disminuye la demanda de ésta, hasta alcanzar una estabilización. La presencia de transitorios y fluctuaciones se consideran mínimas. A temperatura de 25°C con 90 minutos de pasivado la serie de tiempo de ruido en potencial señala un decremento exponencial a valores activos, al igual que la serie de tiempo de ruido en corriente se observa decremento exponencial que después de los 900 datos se tiende a la estabilización, quizás por la nula presencia de sitios activos. A una temperatura de 49°C y 30 minutos en la serie de tiempo de ruido en potencial se observa un decremento repentino en la demanda de éste, después de los 200 datos de muestreo se observa estabilización pero en potenciales activos; en este mismo caso la demanda de corriente es continua, lo cual es probable que exista una disolución de la capa pasiva.

Empleando agua como electrolito en el ensayo de ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en ácido nítrico se observan comportamientos muy parecidos en la serie de tiempo de ruido en potencial que inician con

potenciales activos con tendencia a potenciales nobles, con la consideración de que a tiempos de inmersión de 90 min hay presencia de fluctuaciones de baja amplitud y baja frecuencia; así como en la serie de tiempo de ruido en corriente se observa el mismo comportamiento en todas las condiciones, es decir, hay demanda corriente en un tiempo inicial de muestreo, después se tiende a la estabilización, esto a tiempos de 30 minutos y temperaturas de 25 y 49°C respectivamente, haciendo hincapié que en el caso del tiempo de 90 minutos de inmersión y temperatura de 25°C hay presencia de presencia de transitorios que van de alta a baja magnitud con alta frecuencia y a 49°C con tiempos de 90 minutos hay presencia de transitorios de baja magnitud.

Tabla 4.10 Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante - ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en ácido nítrico

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Rn (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	IL	Vel de Corr. (mm/año)	Tipo de corrosión
Cloruro de Sodio	25	30	1.42E+04	1.83E-03	0.1989	1.93E-05	Localizada
		90	2.61E+06	9.97E-06	0.3150	1.05E-07	Localizada
	49	30	7.58E+05	3.43E-05	0.2144	3.62E-07	Localizada
		90	1.34E+05	1.94E-04	0.1485	2.04E-06	Localizada
Ácido Sulfúrico	25	30	2.55E+04	1.02E-03	0.1749	1.07E-05	Localizada
		90	2.82E+05	9.23E-05	0.2031	9.73E-07	Localizada
	49	30	1.01E+06	2.58E-05	0.1841	2.71E-07	Localizada
		90	3.69E+05	7.04E-05	0.1879	7.42E-07	Localizada
Agua	25	30	1.65E+05	1.58E-04	0.0393	1.66E-06	Localizada
		90	2.61E+06	9.97E-06	0.2473	1.05E-07	Localizada
	49	30	4.95E+05	5.25E-05	0.2838	5.53E-07	Localizada
		90	1.04E+06	2.50E-05	0.2124	2.63E-07	Localizada

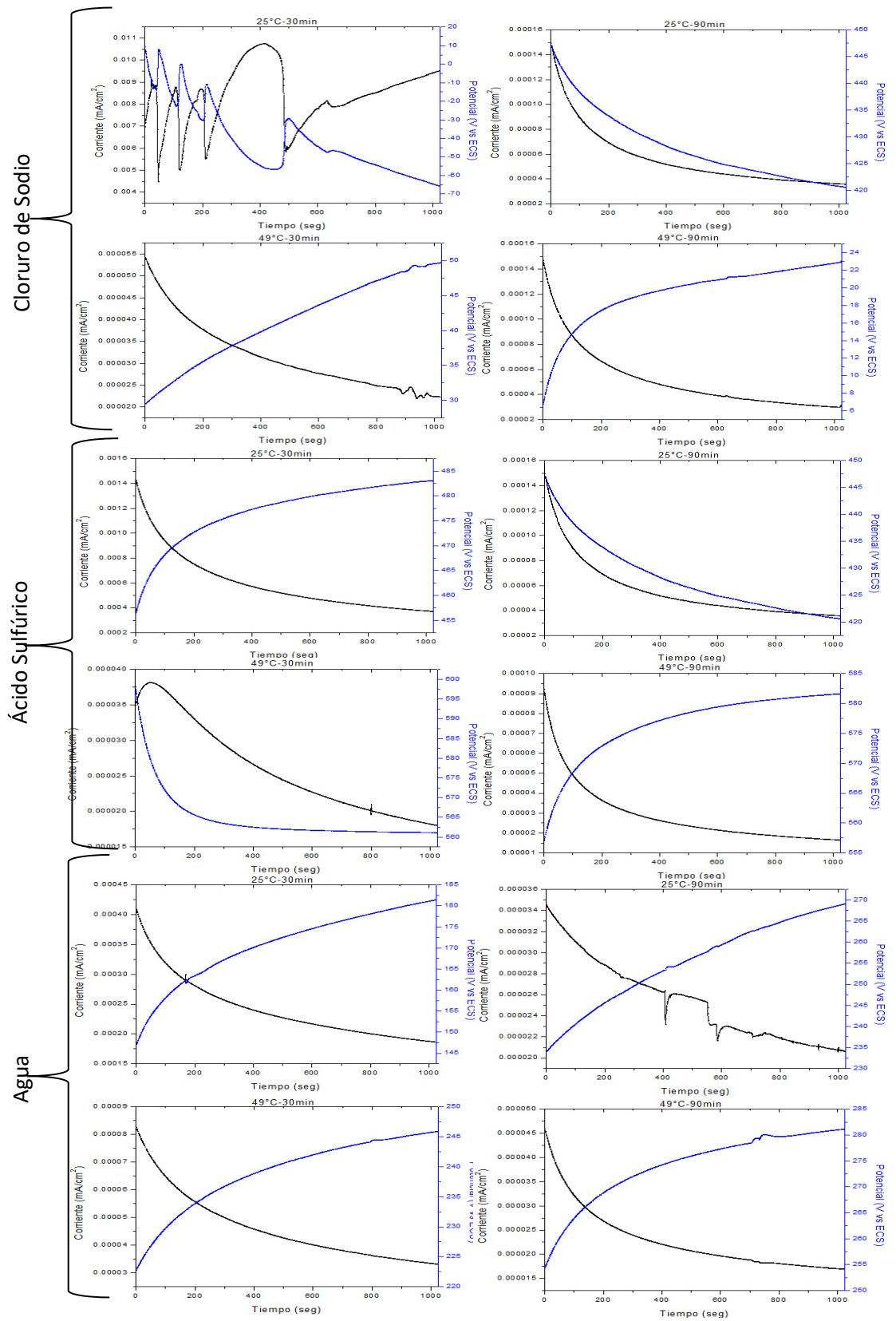


Figura 4.22 RE, para acero inoxidable 17-4PH pasivado ácido nítrico

4.2.3. Pasivado en dicromato de sodio

Las Figuras 4.23 y 4.24 presentan el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el dicromato de sodio en el acero inoxidable 15-5PH y 17-4PH en los distintos medios electroquímicos de ensayo. Esto en conjunto con las Tablas 4.11 y 4.12 que presentan el análisis estadístico de los datos obtenidos.

4.2.3.1. Acero Inoxidable 15-5PH

La Figura 4.23 se presentan el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el acero inoxidable 15-5PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). El análisis estadístico se observa en la Tabla 4.11.

El ensayo de ruido electroquímico del acero inoxidable 15-5PH pasivado con dicromato de sodio en un medio de cloruro de sodio, permitió ver un comportamiento con tendencia al ennoblecimiento del material, observándose con mayor presencia a una temperatura de 25°C y 90 min, dado que en el resto de las condiciones hay presencia de fluctuaciones de alta y baja amplitud y alta frecuencia para la condición de 25°C y 30min y para las condiciones de 49°C con 30 y 90 minutos de inmersión en el pasivado se observa presencia de fluctuaciones de alta amplitud y baja frecuencia. En contraste con la serie de tiempo de ruido en corriente se observan transitorios de alta frecuencia y tiempos de duración cortos, lo cual hace posible la presencia de nucleación de picaduras metaestables y posterior repasivación para la condición de 25°C y 30 min,

En un medio de ácido sulfúrico el acero 15-5PH pasivado con dicromato de sodio, de acuerdo a ensayos de ruido electroquímico. A una temperatura de 25°C y 30 minutos de pasivado, el potencial tiende al ennoblecimiento con fluctuaciones despreciables, que en contraste con la serie de tiempo de ruido en corriente se observa que conforme avanza el tiempo de muestreo la demanda de corriente tiende a la estabilización, con una nula presencia de transitorios. El

aumentar la temperatura de pasivado a 49°C con este mismo tiempo de inmersión de 30 minutos se observa que ambas series de tiempo de ruido en potencial y corriente tienden a la estabilización, lo cual probable que después de una disolución de la capa pasiva exista una repasivación. A una temperatura baja de 25°C y tiempos de inmersión de 90 min, la serie de tiempo en potencial va de potenciales activos a potenciales nobles con fluctuaciones despreciables, mientras que en la serie de tiempo de ruido en corriente, durante los primeros segundos del ensayo se presentan transitorios de baja magnitud y baja frecuencia. Aumentando la temperatura y tiempo de inmersión del pasivado a 49°C y 90 minutos respectivamente, se observan fluctuaciones de baja magnitud y alta frecuencia en potencial con una tendencia a potenciales nobles, mientras la demanda de corriente tiende a estabilizarse.

Por último, el ensayo de ruido electroquímico del acero 15-5PH pasivado en dicromato de sodio y expuesto en agua destilada, señala que a una temperatura de 25°C con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos se tiene un potencial que tiende al ennoblecimiento de manera exponencial y dado que los transitorios de tiempo de ruido en corriente se muestran que a 25°C y 30 minutos esto son de alta magnitud y alta frecuencia comparado con el pasivado a esta misma temperatura y tiempos de inmersión de 90 minutos. El pasivar a 49°C y 30 minutos nos muestra una tendencia a potenciales nobles, sin embargo, en la serie de tiempo de ruido en corriente se observan transitorios de baja magnitud y alta frecuencia que indican sitios de nucleación de picaduras metaestables. Por último pasivar a 49°C con tiempos de 90 minutos hay una caída abrupta en la demanda de corriente, que se estabiliza después de los 100 datos de muestreo, con transitorios de baja magnitud que son recíprocos con la caída de potencial que tiende a valores activos.

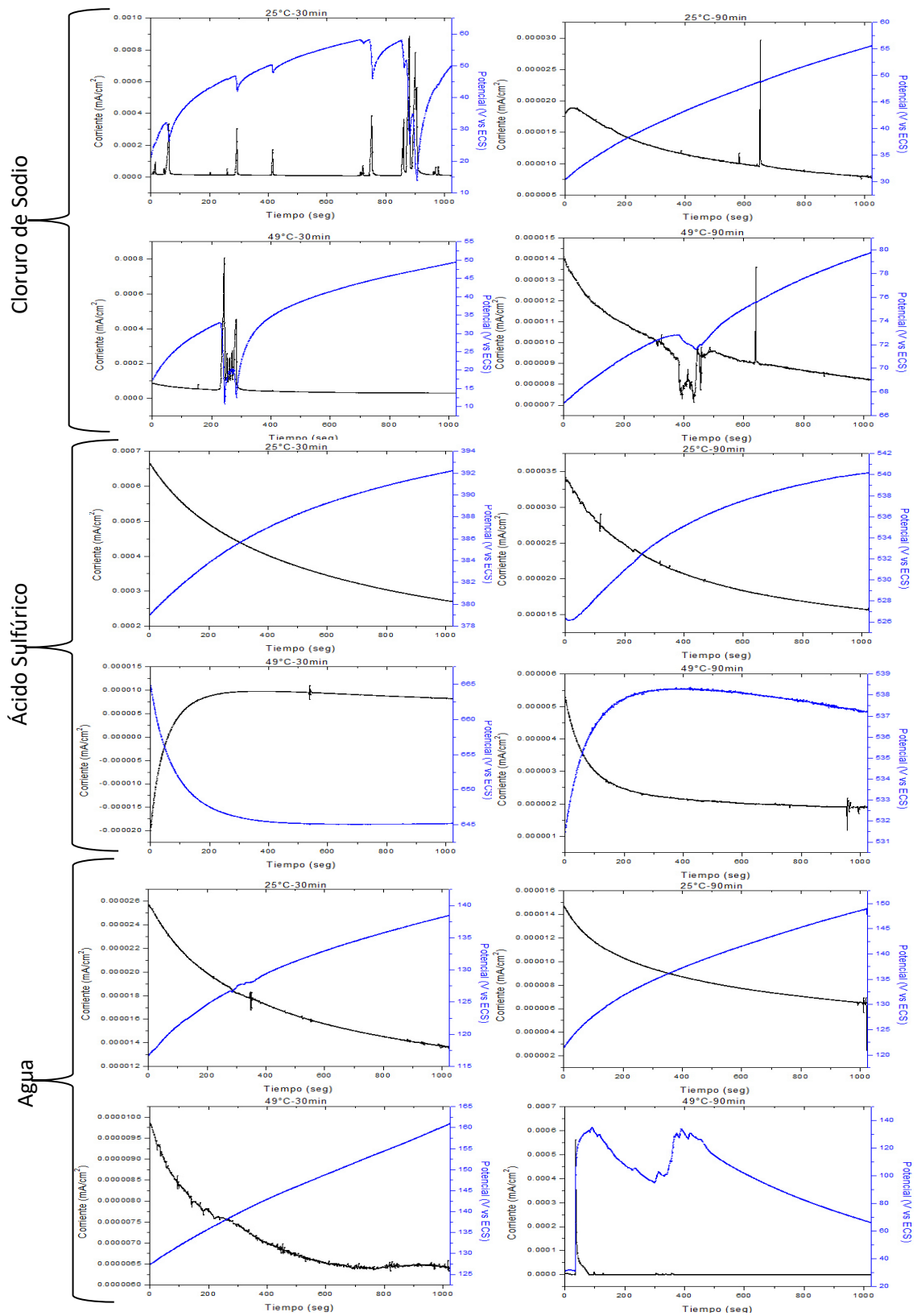


Figura 4.23 RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado en dicromato de sodio

Tabla 4.11 Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 15-5PH pasivado dicromato de sodio

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (seg)	Rn (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	IL	Vel de Corr. (mm/año)	Tipo
Cloruro de Sodio	25	30	1.04E+05	4.99E-04	0.0199	5.26E-06	Mixta
		90	2.17E+06	1.20E-05	0.1840	1.26E-07	Localizada
	49	30	1.47E+05	3.54E-04	0.0407	3.73E-06	Mixta
		90	2.44E+06	1.07E-05	0.2973	1.12E-07	Localizada
Ácido Sulfúrico	25	30	3.55E+04	7.32E-04	0.1972	7.71E-06	Localizada
		90	9.06E+04	2.87E-05	0.2253	3.02E-07	Localizada
	49	30	8.40E+05	6.19E-05	0.0907	6.52E-07	Mixta
		90	1.89E+06	1.38E-05	0.2469	1.45E-07	Localizada
Agua	25	30	1.90E+06	1.37E-05	0.2580	1.44E-07	Localizada
		90	3.64E+06	7.15E-06	0.2254	7.53E-08	Localizada
	49	30	1.12E+07	2.32E-06	0.3599	2.44E-08	Localizada
		90	9.61E+05	5.41E-05	0.0037	5.70E-07	Uniforme

4.2.3.2. Acero Inoxidable 17-4PH

La Figura 4.24 presenta el análisis visual de las series de tiempo de ruido en potencial y corriente para el acero inoxidable 17-4PH pasivado a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 30 y 90 minutos. Los medios de exposición fueron cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua destilada (H₂O). El análisis estadístico se observa en la Tabla 4.12.

El acero inoxidable 17-4PH pasivado con dicromato de sodio y expuesto en un medio de cloruro de sodio, mediante la técnica de ruido electroquímico, la serie de tiempo de ruido en potencial indica potenciales nobles con caídas abruptas de pronta recuperación que hacen suponer un sistema activo tanto a 25°C con 30 minutos y 49°C con 90 minutos que en contraste con la serie de tiempo en corriente a estas mismas condiciones de pasivado se observan transitorio de alta magnitud y baja frecuencia que indica posibles sitios de nucleación de picaduras metaestables. Por otro lado la serie de tiempo de ruido en potencial en las condiciones de 49°C con 30 minutos y a 25°C con 90 minutos, se observa una tendencia a potenciales activos con caídas de potencial que generan fluctuaciones de baja amplitud y alta frecuencia que conforme se

aumenta el tiempo de muestreo la amplitud tiende a aumentar y esto es recíproco con la cantidad de corriente que demanda el sistema con presencia de transitorios.

Las series de tiempo obtenidas durante el ensayo de ruido electroquímico del acero 17-4PH pasivado con dicromato de sodio expuesto a ácido sulfúrico señalan que a tiempos de inmersión de 30 minutos a 25 y 49°C se tiene un comportamiento lineal del potencial con tendencia a potenciales nobles en la serie de tiempo de ruido en potencial, mientras que la demanda de corriente en ambas condiciones está activa con transitorios de baja amplitud y baja frecuencia solo para el caso de 49°C con 30 minutos. En la condición de 25°C con 90 minutos se tiene un comportamiento exponencial a potenciales nobles con fluctuaciones despreciables que en conjunto con la serie de tiempo en corriente se observa una estabilización en la demanda de corriente, lo cual hace suponer que tenemos un sistema pasivo. Por último a una temperatura de 49°C con 90 minutos de pasivación se tiene una serie de tiempo en potencial activa hasta después de los 400 datos de muestreo que tiende a la estabilización y por lo tanto la serie de tiempo en corriente nos indica que no hay más demanda de corriente, es decir se tiene inicialmente un sistema activo que rápidamente responde la pasivación del material.

El acero inoxidable 17-4PH pasivado en dicromato de sodio y expuesto en agua destilada aplicando la técnica de ruido electroquímico se tiene que en la serie de tiempo de ruido en potencial, en todas las condiciones de temperatura y tiempos de muestreo considerado en este trabajo de investigación se tiene un comportamiento hacia potenciales nobles, indicando una disolución de la capa pasiva con tendencia a la pasivación, dado que la serie de tiempo en corriente empieza con una demanda exponencial de corriente que después de los 600 datos de muestreo se tiende a la estabilización, ocasionalmente a la condición 25°C con 90 minutos se observan transitorios de baja amplitud y baja frecuencia característico de posibles sitios de nucleación de picaduras metaestables.

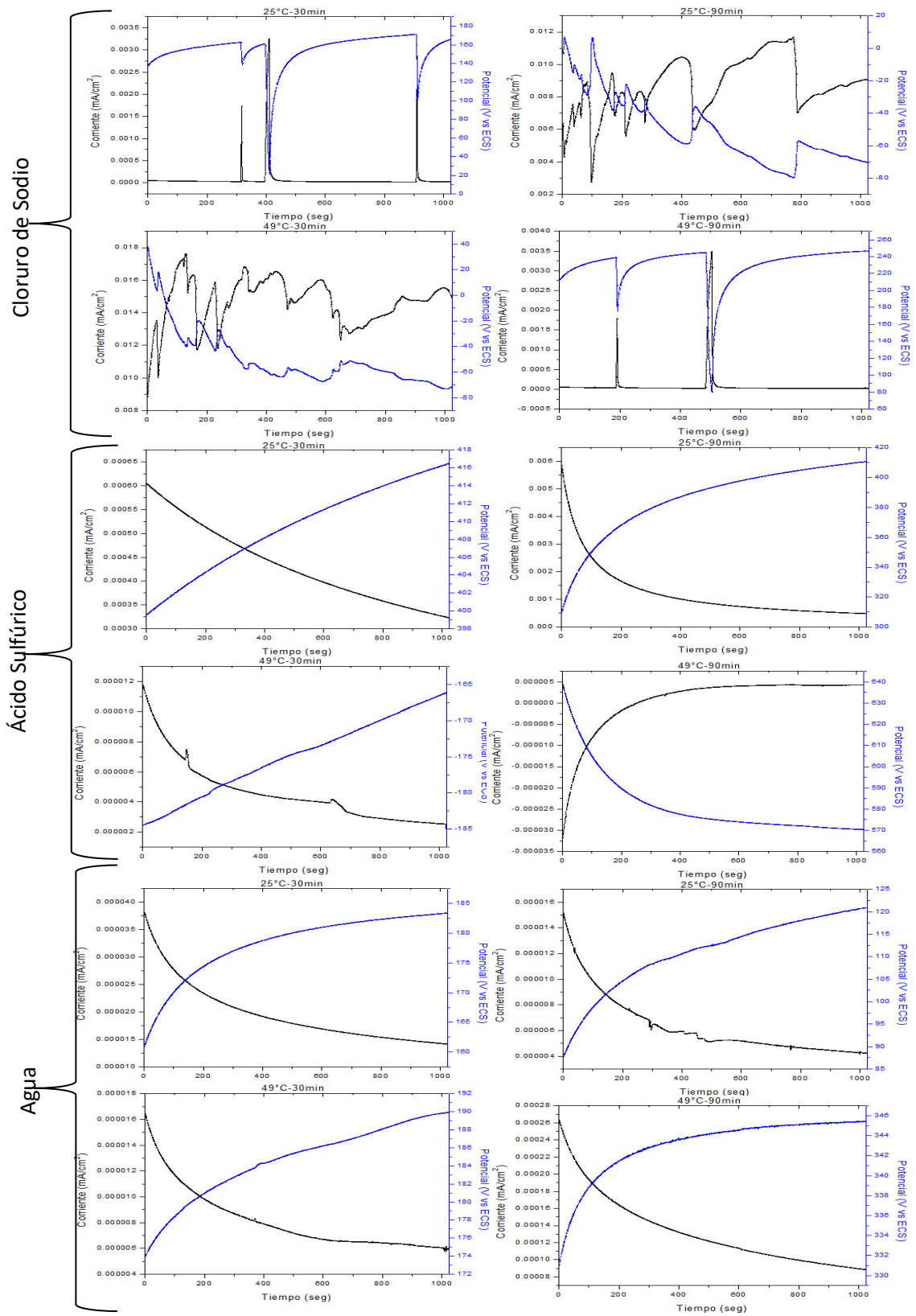


Figura 4.24 RE, para acero inoxidable 15-5PH pasivado dicromato de sodio

Tabla 4.12 Análisis estadístico de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ruido electroquímico para el acero 17-4PH pasivado en dicromato de sodio

Electrolito	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Rn (Ω/cm^2)	Icorr (mA/cm^2)	IL	Vel de Corr. (mm/año)	Tipo de corrosión
Cloruro de Sodio	25	30	5.75E+04	9.04E-04	0.0571	9.52E-06	Mixta
		90	1.23E+04	4.24E-03	0.0981	4.47E-05	Mixta
	49	30	1.53E+04	1.70E-03	0.2559	1.79E-05	Localizada
		90	6.28E+04	8.27E-04	0.0049	8.72E-06	Uniforme
Ácido Sulfúrico	25	30	6.10E+04	4.26E-04	0.2374	4.49E-06	Localizada
		90	4.35E+04	5.98E-04	0.1584	6.30E-06	Localizada
	49	30	2.64E+06	9.84E-06	0.1722	1.04E-07	Localizada
		90	2.25E+06	1.16E-05	0.1193	1.22E-07	Localizada
Agua	25	30	9.76E+05	2.66E-05	0.2125	2.81E-07	Localizada
		90	3.43E+06	7.58E-06	0.1887	7.99E-08	Localizada
	49	30	1.72E+06	1.51E-05	0.2082	1.59E-07	Localizada
		90	7.32E+04	3.55E-04	0.1960	3.74E-06	Localizada

Los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas de ruido electroquímico y curvas de polarización potenciodinámica se observó que una vez que los aceros inoxidable entran en contacto con los entornos de servicio, necesitan un período de tiempo para formar una película pasiva en la superficie del acero. Periodo en el cual la película crecerá continuamente hasta que se consiga un estado estable [159-162]. Pero si al acero se le aplica el proceso de pasivación se ayudará a que se tenga una mayor capa pasiva, además de mejorar la resistencia a la corrosión

El proceso de pasivación empleado en este trabajo de investigación involucro tres agentes pasivantes y dos parámetros importantes para la obtención de la capa pasiva como fueron la temperatura y el tiempo, variables a considerar para tener una capa de pasivación estable, compacta y adherente.

Dado que el crecimiento de la película pasiva es función del tiempo, algunos autores han discutido el efecto del tiempo en las propiedades de películas pasivas. L. Freire et al. [163] estudió la variación de la resistencia de la película de AISI 316 con el tiempo de inmersión en soluciones alcalinas. T. Nickchi t et al. [164] investigó el cambio de la resistencia de la película en Alloy 800 con el tiempo, por inmersión en peróxido de hidrógeno. B. Krishnamurthy y col. [165]

discutieron el efecto de la intensidad de campo eléctrico en el comportamiento pasivo dependiente del tiempo de metales. El tiempo recomendado en este trabajo es de 30 min, con el cual se obtuvieron los mejores resultados y la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable endurecibles por precipitación presentan un comportamiento aceptable.

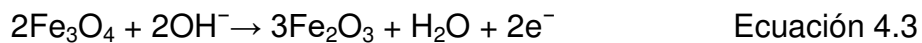
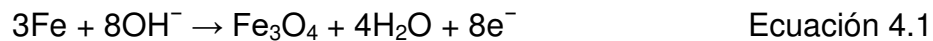
Los resultados obtenidos señalan que los mecanismos electroquímicos obtenidos independientemente del agente pasivante, temperaturas y tiempo; fue activación mixta en la rama anódica y catódica en casi todos los sistemas, así como una capa de pasivación seguida de una transpasivación o pseudopasivación o pasivación secundaria. Cheng Mana et al en 2018 [166], menciona que las películas de pasivación en aceros inoxidable comúnmente tienen películas pasivas primarias y secundarias, las cuales se forman antes y después de la transpasivación. La transpasivación es el fenómeno en el que un metal o aleación pasivado comienza a disolverse rápidamente si el potencial del electrodo del metal se vuelve demasiado noble [167-168]. En el caso de los aceros inoxidable la disolución transpasiva está limitada por la película de óxido recién formada en su superficie [169]. Este fenómeno se denomina pasivación secundaria, y la película recién formada se denomina película secundaria pasiva. La película formada antes de la disolución transpasiva es la película pasiva principal. En el pasado, las investigaciones en las películas pasivas de aceros inoxidable se han centrado principalmente en la película formada en la región pasiva principal, pero se ha prestado poca atención a la película secundaria pasiva [168, 170-172].

La estructura y la composición química de las películas pasivas están estrechamente relacionadas con la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, y se ha dedicado un esfuerzo significativo al estudio de las propiedades de las películas pasivas formadas en aceros inoxidable [171-174]. Estudios previos han revelado que las películas pasivas tienen una estructura bicapa [175-176]. La capa interna compacta se compone principalmente de

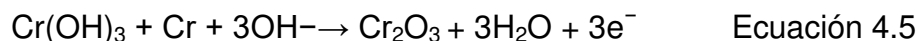
óxido de cromo (III), mientras que la capa exterior porosa se compone principalmente de hierro y óxido de cromo e hidróxidos [177-180].

La disolución de la capa pasiva que da origen al inicio de la transpasivación es consecuencia de una disolución del cromo como iones cromato con una valencia más alta que el cromo en la película pasiva [160]. En ciertas condiciones, la disolución de oxidación de cromo es resultado de la transformación de la película pasiva primario a una segunda película pasiva [168,181].

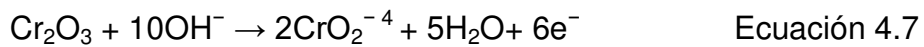
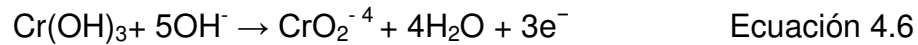
Basándose en las composiciones de las películas pasivas primaria y secundaria formadas en acero inoxidable, se identifica que las reacciones anódicas durante el período de crecimiento de la película son principalmente la oxidación de hierro y cromo. Las reacciones electroquímicas del hierro en las dos regiones pasivas son similares, y las reacciones se pueden resumir en las ecuaciones 4.1 a 4.3.



Existen algunas diferencias en las reacciones electroquímicas del cromo durante la formación de la película pasiva. En la región pasiva primaria, pueden ocurrir las reacciones de oxidación de cromo de acuerdo a las ecuaciones 4.4 y 4.5.



Cuando el potencial aplicado se encuentra en la región pasiva secundaria, la disolución transpasiva de cromo se realiza de acuerdo a las ecuaciones 4.6 y 4.7:



En ácido Nítrico los aceros inoxidable con contenidos de cromo de 18% y 10% de Níquel han presentado disoluciones severas en los límites de grano rompiendo las películas de pasivación y provocando la corrosión por picaduras **[182]**.

Los resultados obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para los aceros inoxidable endurecibles por precipitación 15-5PH y 17-4 PH, pasivados en dicromato de sodio y ácido nítrico se tuvieron comportamientos en la rama anódica donde la i_{corr} es igual a la i_{pas} , lo cual indica un comportamiento pasivo puro **[183]**.

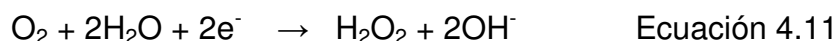
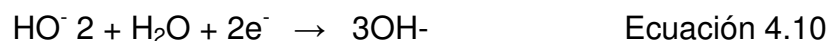
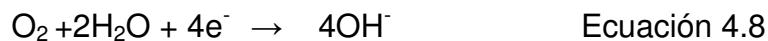
En las curvas de polarización potenciodinámica se observó que en todos los casos las reacciones catódicas y anódicas si tenía un proceso controlado por activación, pero en el caso de Ruido electroquímico en las series de tiempo se pudieron ver eventos que no siempre indican activación/disolución y es aquí donde se puede analizar si las reacciones que se estaban presentando corresponden a las reacciones de reducción de oxígeno, siendo uno de las más relevantes procesos catódicos en diferentes campos de la electroquímica.

En cuanto a la corrosión, la reducción electroquímica del oxígeno disuelto en medios acuosos es probablemente la catódica más importante reacción. Dependiendo de cómo esta reacción consume los electrones liberado

por la disolución del metal puede inhibir o dejar no afectado el desarrollo del proceso de corrosión que en muchos casos es el proceso de determinación de la frecuencia.

Por otra parte, la pasivación considerada como un fenómeno de relevancia técnica para la práctica el uso de muchos metales y aleaciones requiere un proceso catódico, es decir, reducción de oxígeno para proceder a fin de garantizar que metales tales como el acero inoxidable puedan alcanzar el estado pasivo y, lo que es igualmente importante, que podrán alcanzarlo una vez más después del pasivo, donde el desglose de capas (para repasivar). De hecho, esta estrecha relación entre el proceso catódico, es decir, la reducción de oxígeno y la pasivación de acero inoxidable muestra claramente que la corrosión los procesos no dependen únicamente del proceso de disolución anódica. Cada proceso de corrosión electroquímica implica al menos dos reacciones parciales, anódica y catódica, y cualquiera puede ejercer un decisivo influencia en la cinética y el mecanismo del proceso global como así como en las señales de las series de tiempo de ruido electroquímico [184-186].

Varios estudios se centraron en la reducción electroquímica de oxígeno, dado que es bien sabido que en soluciones neutras y alcalinas, este proceso puede producir OH⁻. Teniendo un consumo de cuatro electrones, como se muestra en la ecuación 4.8, o puede producir OH⁻ a través de peróxido de hidrógeno después de consumir dos electrones según las ecuaciones 4.9 y 4.10, o puede producir H₂O₂ como producto final de reducción, según lo indica la ecuación 4.11.



Las mediciones de ruido electroquímico, permiten diferenciar claramente entre los diferentes estados superficiales del acero inoxidable en términos de su actividad electroquímica, ha sido confirmado por mediciones de ruido electroquímico en condiciones de polarización catódica que esta actividad era baja para superficies tratadas químicamente y alto para superficies pre-reducidas.

Las señales de ruido electroquímico para reducción de O_2 y la reducción de la capa pasiva; se atribuyen a transitorios de baja frecuencia y alta frecuencia a la reacción de reducción de oxígeno y la capa pasiva reducción, respectivamente. La amplitud de estos transitorios fue característica de cada uno de los estados superficiales investigados. Se ha llegado a la conclusión tentativa de que la reacción del oxígeno de reducción procede independientemente de la capa pasiva reacción de reducción. Es por esta razón que el estado de la superficie del acero inoxidable juega un papel decisivo en cinética y mecanismo de reducción de oxígeno. Se ha confirmado que las superficies cubiertas con capas pasivas más estables, como las producidas por pasivación en aire húmedo y por tratamientos químicos, exhiben una cinética de reducción de oxígeno sustancialmente más lenta que las superficies cubierto con capas que consisten básicamente de óxidos de hierro [187-189].

4.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas definieron las mejores condiciones para cada medio, de lo anterior se seleccionaron muestras representativas de cada solución de pasivación expuesta en diferentes medios.

La Figura 4.25, presenta los espectros de XPS para determinación de espesor de pasivado de acero 15-5PH y 17-4PH pasivados en ácido cítrico expuesto en cloruro de sodio, ácido sulfúrico y agua, en donde se grafica porcentaje atómico contra profundidad de decapado. El porcentaje de cromo presente en la

superficie es mayor en un medio de cloruro de sodio en donde el porcentaje de oxígeno permanece estable cerca del 45%at. En los tres ambientes corrosivos de exposición, el comportamiento de los elementos químicos es semejante: El níquel varía de 0 a 3%at, para después permanecer constante. El hierro, tiende a la estabilización después de casi 23nm de profundidad de decapado, en donde el mayor porcentaje atómico se aprecia en el ácido cítrico. Lo anterior nos indica una capa pasiva menor a 15nm.

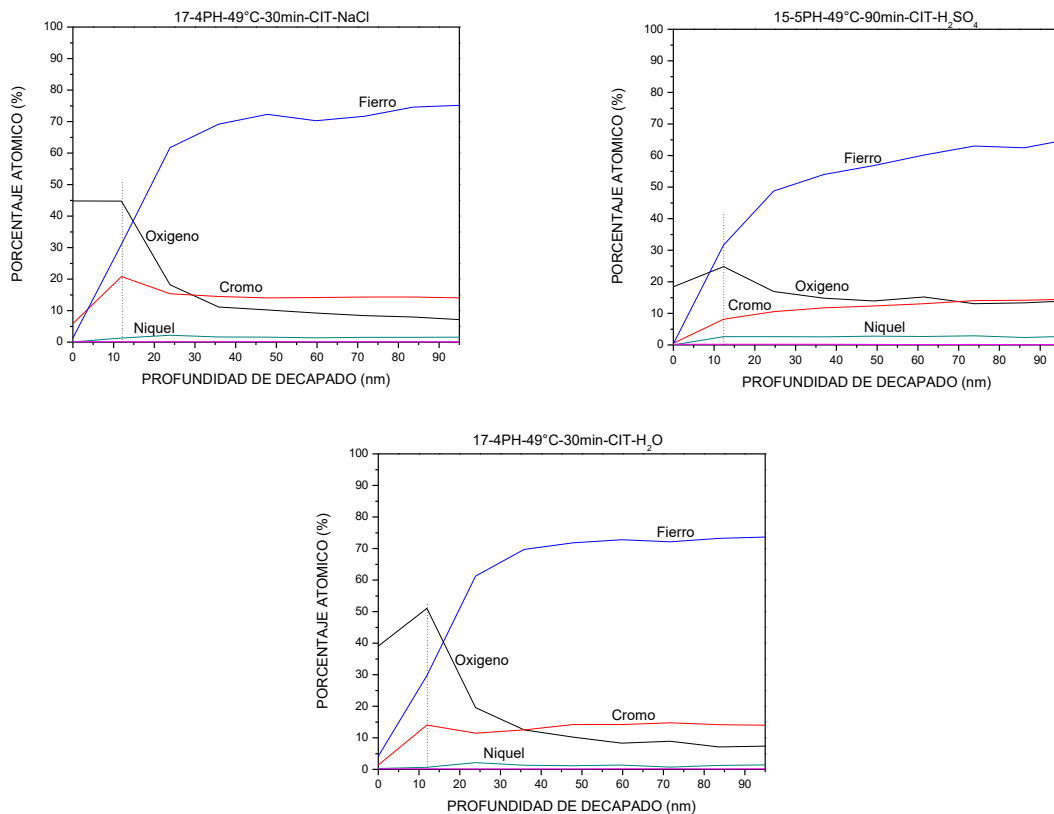


Figura 4.25 Espesor de superficie de material pasivado en ácido cítrico en un medio de NaCl, H₂SO₄ y H₂O

Para el caso de la pasivación en ácido nítrico del acero 15-5PH y 17-4PH, los espectros de XPS expuestos en medio de cloruro de sodio, ácido sulfúrico y agua se indican en la Figura 4.26. El porcentaje atómico de cromo es menor al 10% y el oxígeno tiende a estabilizarse después de los 23nm de profundidad. El oxígeno es una de los elementos más importantes de la pasivación,

observándose en un porcentaje menor al 40%at. El hierro va aumentando de concentración y después de la capa pasiva presenta estabilización de su concentración. El níquel es el elemento que presenta menor variación en la superficie del acero pasivado.

La Figura 4.27, presenta los resultados obtenidos en XPS, para determinar la profundidad de capa pasiva para los aceros 15-5PH y 17-4PH, pasivados en una solución de dicromato y expuestos en diferentes medios. En este agente pasivante independiente del medio, se observa que el cromo presente es menor al 5%at y el contenido de oxígeno varía de 2 a 40%, en donde en el medio de

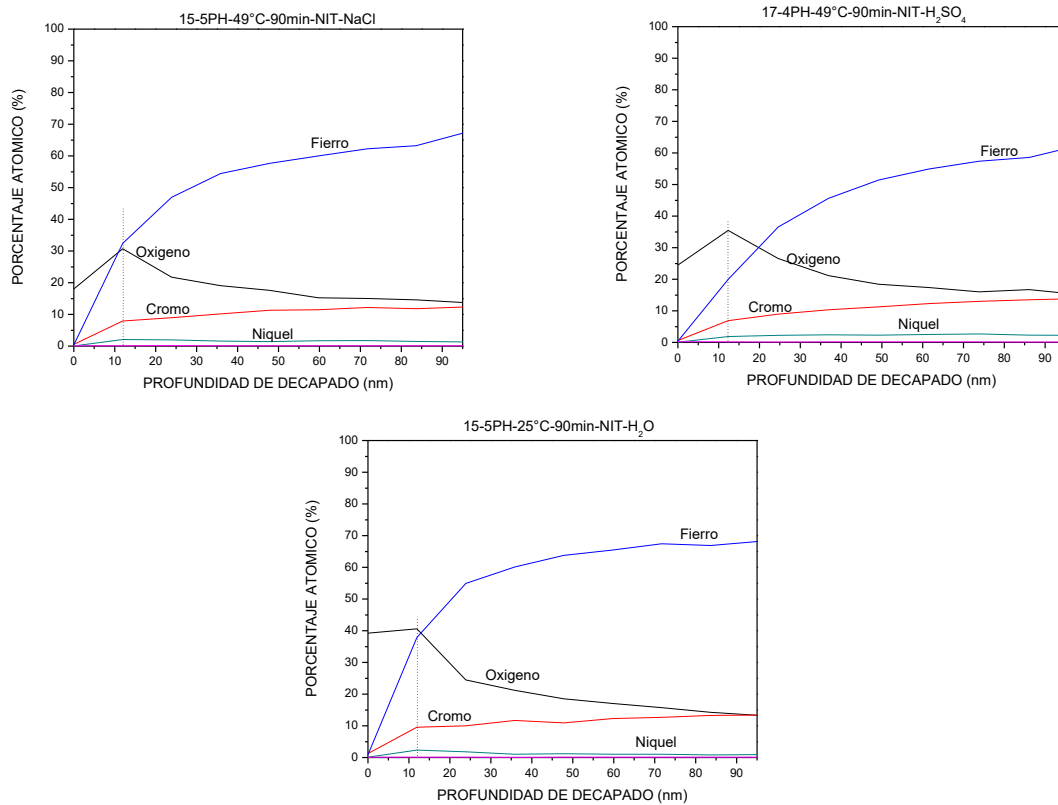


Figura 4.26 Espesor de superficie de material pasivado en ácido nítrico en un medio de NaCl, H₂SO₄ y H₂O

ácido sulfúrico y agua se observa una menor concentración de este elemento. El hierro en ácido sulfúrico y agua presentan un porcentaje de “cero” al inicio del decapado, lo que hace suponer que la capa pasiva presenta un bajo contenido de óxido de cromo y en un medio de cloruro de sodio es probable que el óxido

de hierro sea mayor que óxido de cromo. La capa pasiva obtenida es menor a 13nm.

Después del análisis de los espectros obtenidos mediante la técnica de XPS, se obtuvo la Tabla 4.13, representativa del espesor promedio obtenido. De aquí que el espesor promedio de la capa pasiva independiente el agente pasivante y del medio de exposición es de 12.1 nm.

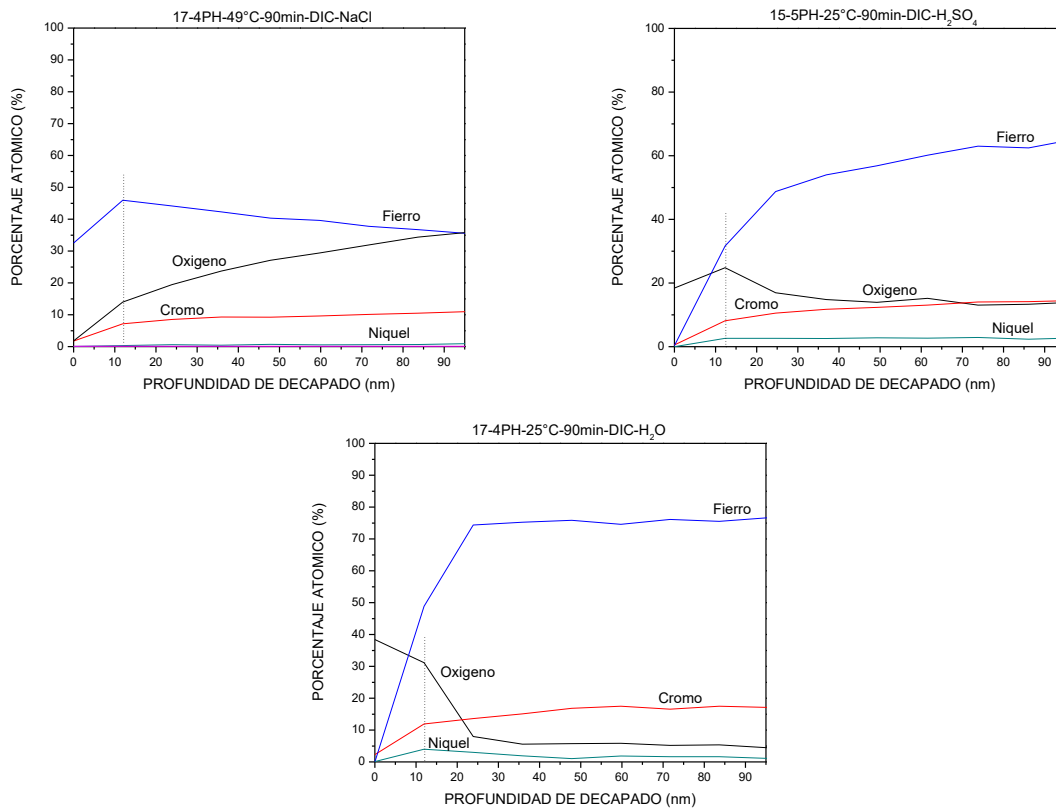


Figura 4.27 Espesor de superficie de material pasivado en una solución de dicromato de sodio en un medio de NaCl, H₂SO₄ y H₂O

Dado que la técnica de XPS además de determinar los elementos químicos presentes en la superficie, mediante la posición y forma de los picos se determina el estado elemental de los elementos constituyentes del material, incluyendo los estados de oxidación, basado en decapados superficiales de la

muestra. Se obtuvieron espectros de XPS para intensidad de longitud de onda contra energía de enlace [134,190].

Tabla 4.13 Determinación de espesor de capa pasiva mediante la técnica de XPS

Solución pasivante	Electrolito	Cupón	Espesor de capa pasiva (nm)
Ácido cítrico	NaCl	17-4PH-49°C-30min	12.45
	H ₂ SO ₄	15-5PH-49°C-90min	11.69
	H ₂ O	17-4PH-49°C-30min	12.07
Ácido nítrico	NaCl	15-5PH-49°C-90min	12.07
	H ₂ SO ₄	17-4PH-49°C-90min	12.28
	H ₂ O	15-5PH-25°C-90min	12.02
Dicromato de sodio	NaCl	17-4PH-49°C-90min	12.07
	H ₂ SO ₄	15-5PH-25°C-90min	12.53
	H ₂ O	17-4PH-25°C-90min	12.11

Los espectros observados en las Figuras 4.28, 4.29 y 4.30 muestran las intensidades de los picos que corresponden a los elementos oxígeno, cromo, hierro y níquel. Las energías de enlace en eV de cada pico se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Rangos de energías de enlace para los elementos presentes en la superficie de pasivada [190-195]

Elemento	Estado de oxidación	Energía de enlace (eV)
Oxígeno (O1s)	Óxidos metálicos	528.1 a 531.1
	Hidróxidos	530.9 a 532.1
Cromo (Cr2p)	Cromo metálico	574.5 a 574.7
	Óxidos	576.5 A 579.5
	Cr(OH) ₃	577.1 a 577.8
Hierro (Fe2p)	Hierro metálico	706.8 a 707.2
	FeO	709.2 a 709.6
	Fe ₂ O ₃	710.7 a 710.9
Níquel (Ni2p)	Níquel metálico	852.6 a 852.9
	NiO	853.5 a 854.4
	Ni ₂ O ₃	855.8 a 857.3

En la Figura 4.28 se presentan los espectros de energía de enlace contra intensidad de picos, para los cupones pasivados en ácido cítrico en diferentes medios. El oxígeno, en el primer decapado (tonalidad roja) se observa un pico con energía de enlace de 531eV, del decapado 2 a 10 se señala un corrimiento de pico con energía de enlace de 530eV, lo cual indica que el elemento se encuentra formando óxidos metálicos. El cromo, en el primer decapado presenta un pico con energía de enlace de 577eV indicativo de la formación de óxidos, en el segundo decapado este pico (tonalidad verde) se ensancha indicando la probable presencia de dos tipos de óxidos. A partir de decapado 3 la energía de enlace del pico es de 587 eV indicando cromo metálico. El fierro en el primer decapado presenta un pico a 711eV, lo cual indica un estado de oxidación como Fe_2O_3 , después del segundo decapado el pico de fierro presenta un corrimiento a la derecha con una energía de enlace de 706eV, es decir fierro metálico. El níquel es el único elemento que no presenta corrimiento de picos de ahí que se encuentra en esta metálico en 853eV.

La línea espectral roja en el primer decapado alcanza una intensidad de 5u.a para el cromo y una intensidad de 10u.a para el fierro, lo que señala la presencia de óxidos de cromo en la superficie inmediata de pasivado seguido de óxidos de fierro.

El comportamiento anteriormente descrito se observa también en los espectros de energía de enlace contra la intensidad de picos, para los cupones pasivados en ácido nítrico mostrados en la Figura 4.29.

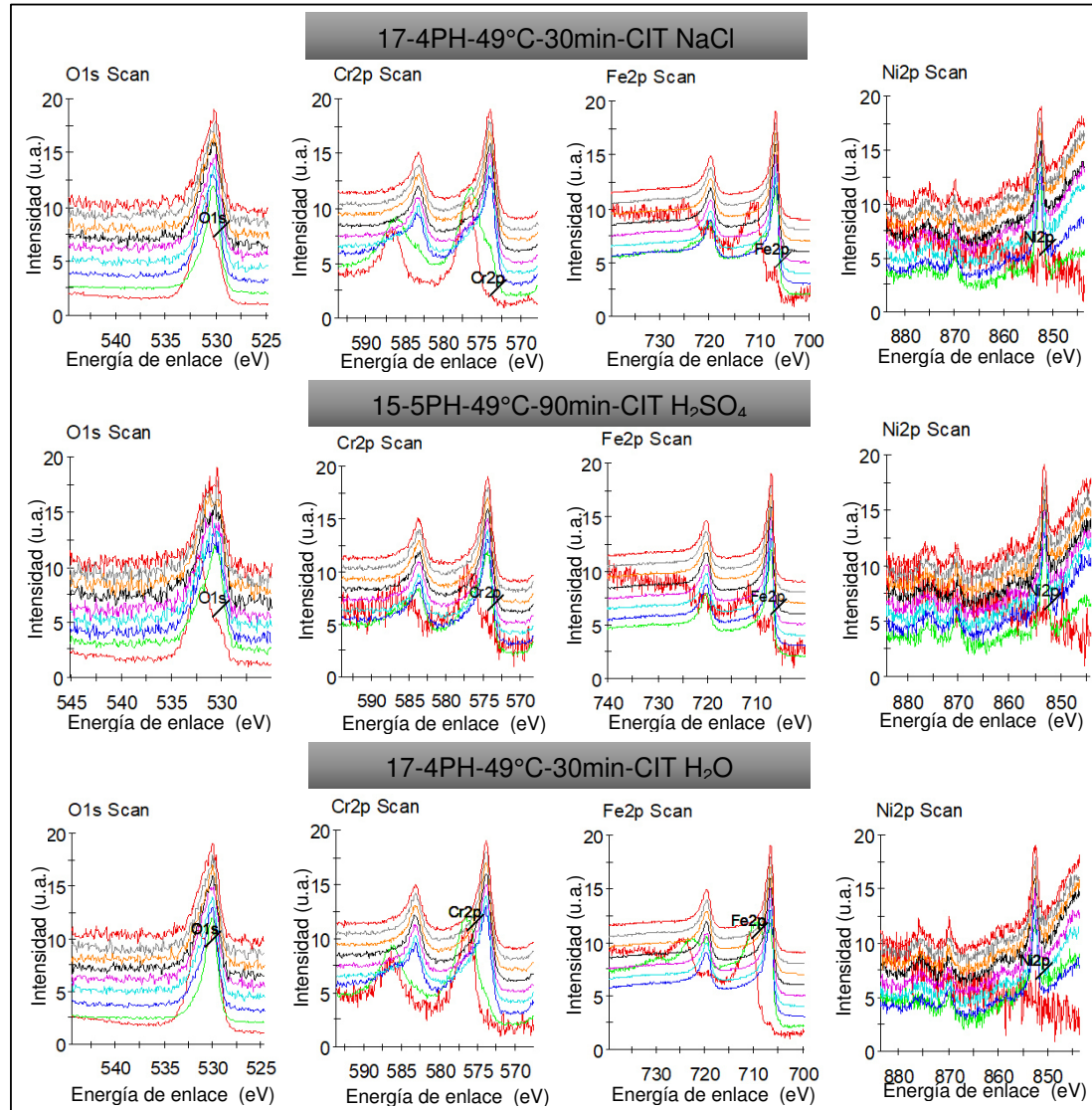


Figura 4.28 Espectro de XPS, que indica composición elemental de los elementos presentes en la superficie del acero pasivado en ácido cítrico

En la Figura 4.30 se presentan los espectros de energía de enlace contra intensidad de picos, para los cupones pasivados en dicromato de sodio en diferentes medios. El comportamiento es similar a los agentes pasivantes ya mencionados, con la excepción de que el cupón tratado en un medio de cloruro de sodio presenta ensanchamiento del pico después del segundo decapado señalando la presencia de óxidos al mismo tiempo que cromo metálico.

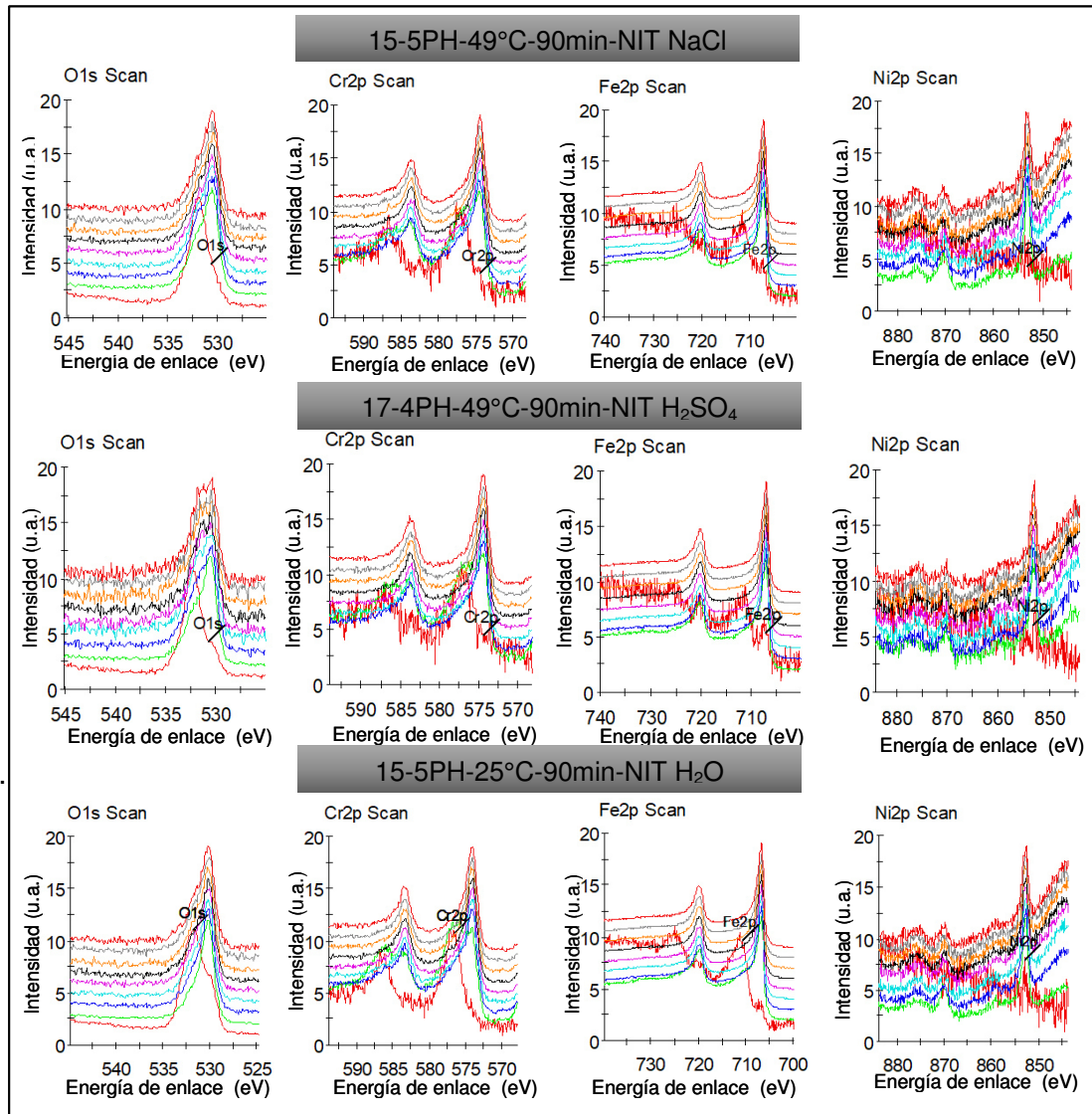


Figura 4.29 Espectro de XPS, que indica composición elemental de los elementos presentes en la superficie del acero pasivado en ácido nítrico

Investigaciones realizadas por diversos autores reconocen que la nucleación y crecimiento de las fisuras por corrosión están altamente relacionados con las propiedades de la película pasiva del metal [196,197]. Por ello el entendimiento de la composición, estructura y propiedades de las películas pasivas formadas en aceros inoxidables pueden proveer importante información sobre la resistencia a la corrosión de estos materiales [198-199].

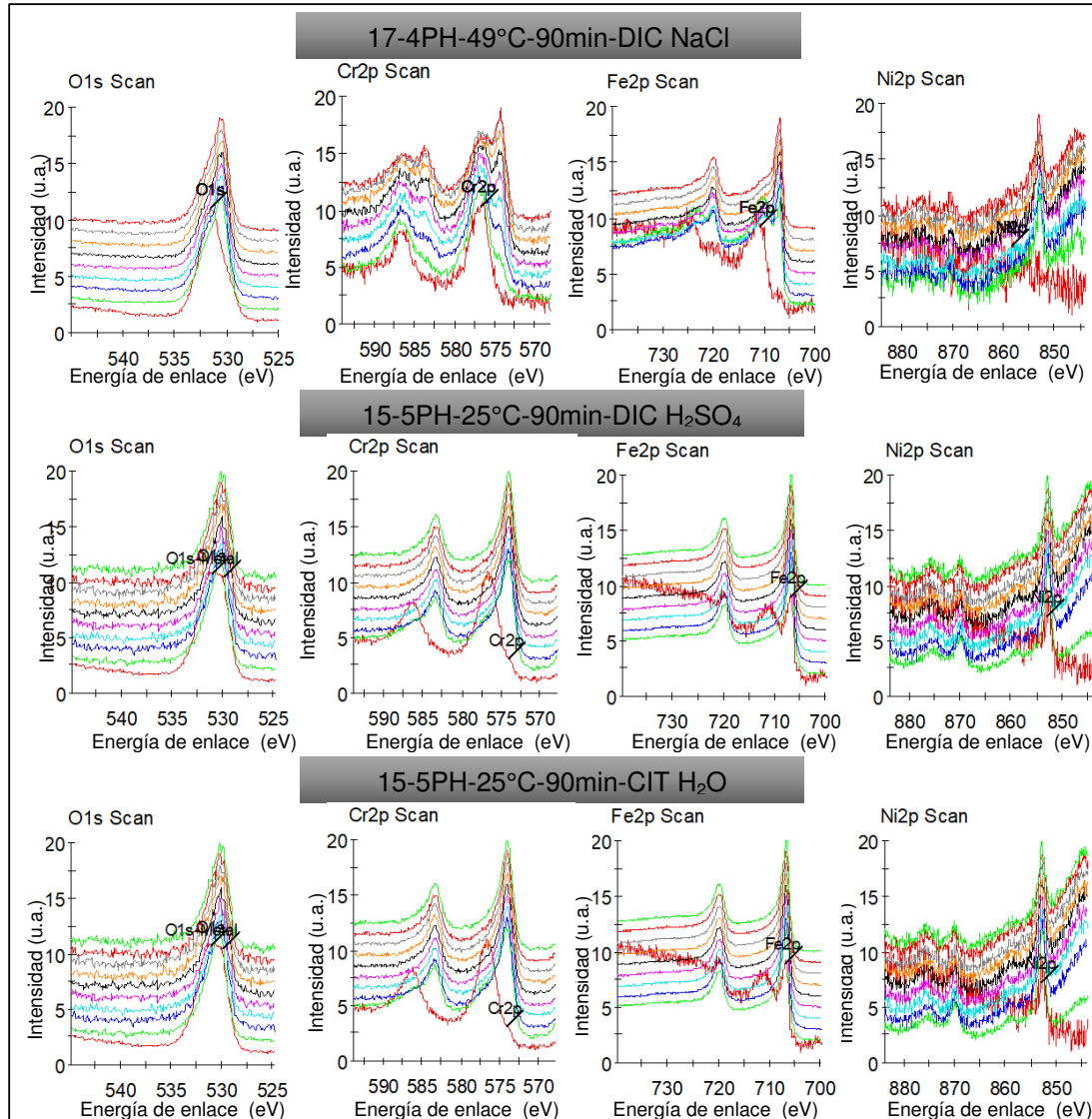


Figura 4.30 Espectro de XPS, que indica composición elemental de los elementos presentes en la superficie del acero pasivado en ácido cítrico.

Huang et al en 2010, Niu et al en 2015, Barbara Laurent et al en 2017 y Chen Ma et al en 2018 [200-203], han realizado investigaciones que conllevan a determinar las propiedades de las películas pasivas en aceros, partiendo de técnicas electroquímicas que son complementadas con técnicas de caracterización de la superficie pasiva como microscopía electrónica de transmisión, espectroelectroquímica de emisión atómica y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, siendo la última de estas, a través de la cual se obtiene una más información de la película pasiva.

Los resultados obtenidos mediante la caracterización por XPS, señalan que el comportamiento de la capa pasiva, presenta similitud en los tres agentes pasivantes. Dado que en este trabajo se investigó solo se caracterizaron, los cupones que presentaron mejor resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas, se observó que el comportamiento en la capa es independiente de la temperatura y tiempo de inmersión en el agente pasivante.

Los espectros de profundidad de decapado contra el porcentaje atómico de los elementos muestran que la fracción de cromo es menor que la del hierro al inicio del decapado y conforme se aumenta la profundidad de decapado se conduce a una fracción mayor en la capa interna del cromo. El contenido de níquel en la capa superficial es casi nulo, esto se debe a que el níquel es más difícil de oxidar que el hierro y el cromo [204]. Características similares fueron observadas por Ruijing Jiang y et al en 2017 [205].

La resolución de los espectros de XPS obtenidos, muestran resultados comparativos obtenidos por otros autores, en los que se determina que la capa pasiva está constituida por óxidos e hidróxidos de hierro seguidos de óxidos de cromo [206-209].

Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos de la investigación y habiendo cubierto los objetivos se presenta a continuación las siguientes conclusiones en función a las técnicas electroquímicas

➤ Pasivación en Ácido cítrico

Temperaturas de 25 y 49°C, tiempos de 30 y 90 minutos. El aumento de la temperatura y tiempo de pasivado indican un aumento en la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) mismo que es proporcional con el aumento de la velocidad de corrosión.

Acero Inoxidable 15-5PH

- **Cloruro de sodio (NaCl).** Con curvas de polarización potenciodinámica se tiene un control mixto por activación, pasivación y transpasivación en las dos temperaturas y tiempos. El aumento de la temperatura y tiempo de pasivado indican un aumento en la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) mismo que es proporcional con el aumento de la velocidad de corrosión. En las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial y corriente se tuvo la presencia de transitorios de amplitud y frecuencia variables que interpretan el rompimiento de la capa pasiva y su repasivación, a las temperaturas y tiempos de pasivado. Con base al índice de localización se tiene una corrosión Mixta.

-
- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4)**. Con curvas de polarización potenciodinámica se tiene control mixto en donde, la zona catódica presenta activación y la zona anódica muestra una serie de comportamientos electroquímicos. Si aumenta la temperatura de pasivado y el tiempo de inmersión en el agente pasivante disminuye la velocidad de corrosión dos órdenes de magnitud. En las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial y corriente indican que a temperaturas mayores se tiene potenciales más nobles y menores demandas de corriente. El índice de localización indica una corrosión Localizada.
 - **Agua destilada (H_2O)**. Con curvas de polarización potenciodinámica se tiene un control mixto por activación, tiempos de pasivado de 30min presentan un desplazamiento a potenciales más nobles y a temperatura de 49°C se tiene una pseudopasivación y a la temperatura de 25°C hay una pequeña zona pasivación de 0 a 200mV. Con tiempos de 90 min de inmersión hay mayor presencia de formación de picaduras y potenciales más activos del orden de -250mV. En las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial y corriente se tienen transitorios de baja amplitud y frecuencia, lo que indica una tendencia a la pasivación. El Índice de localización indica un tipo de corrosión localizada.

Acero Inoxidable 17-4PH

- **Cloruro de sodio ($NaCl$)**. En todas las curvas de polarización potenciodinámica se observa un control mixto por activación y se presenta capa pasiva estable.
- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4)**. Las curvas de polarización potenciodinámica indican un comportamiento mixto por activación; el aumento en la temperatura de pasivado de 25 a 49°C, genera un desplazamiento a potenciales electropositivos y una disminución en la densidad de corriente en un orden de magnitud. A temperatura de 49°C y 30min se presentan las mejores condiciones de pasivado obteniendo valores de potencial de -319mV con I_{corr} de 3.17×10^{-4} mA/cm². En las serie de

tiempo de ruido en potencial una tendencia hacia potenciales nobles con transitorios de baja amplitud.

- **Agua destilada (H_2O).** En todos los casos se presenta un control mixto por activación, con regiones de pasivación menores a los 100mV. Al aumentar la temperatura de pasivado se tiende a potenciales de corrosión más nobles y densidades de corriente de corrosión menos activas del orden de 10^{-5} mA/cm². En las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial se observan transitorios de baja amplitud y en el caso de ruido electroquímico en corriente hay transitorios de baja amplitud y alta frecuencia lo que indica un sistema activo con disolución de capa pasiva; el índice de localización muestra un tipo de corrosión localizada.

➤ **Pasivación en Ácido Nítrico**

En acero inoxidable 15-5PH, se tienen potenciales de corrosión que varían en función del tiempo de pasivado y no del electrolito al que está expuesto el material, es decir, a una misma temperatura si se aumenta el tiempo de inmersión se tienen potenciales de corrosión más activos. Las velocidades de corrosión aumentan en un medio ácido y pasivado a bajas temperaturas.

En acero inoxidable 17-4PH, los mecanismos de corrosión más estable son en NaCl que en H_2O , en donde este último presenta mecanismos de pseudopasivación y pequeña pasivación. Lo anterior se ve reflejado en la velocidad de corrosión, en donde la mayoría de las exposiciones indican valores del orden del 10^{-7} mA/cm².

Acero Inoxidable 15-5PH

- **Cloruro de sodio ($NaCl$).** Las curvas de polarización potenciodinámica presentan un control mixto por activación, en la región anódica se presentan capas pasivas estables de hasta 350mV. La CPP a 25°C y

30min presenta menor estabilidad de pasivación. El mecanismo observado en todas las condiciones fue de activación-pasivación-transpasivación-pseudopasivación.

- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4).** En las curvas de polarización potenciodinámica se tiene que a las temperaturas de 25 y 49°C con tiempos de pasivado de 30 y 90min se presentan un control mixto por activación en la rama anódica y seguido por un mecanismo de pseudopasivación activación y pseudopasivación secundaria. Si se incrementa la temperatura de pasivado (49°C) no se requieren tiempos largos de inmersión, con 30 min se obtiene una capa pasiva estable.
- **Agua destilada (H_2O).** En todas las Curvas de polarización potenciodinámica se observa un control mixto por activación. La región catódica se presenta en activación y la región anódica se tiene un comportamiento activación-pasivación-activación-pasivación y una secundaria-transpasivación.

Acero Inoxidable 17-4PH

- **Cloruro de sodio ($NaCl$).** Las curvas de polarización potenciodinámica demuestran que la temperatura de pasivado es un factor determinante en la estabilidad de la capa pasiva. A 25°C hay una mayor estabilidad de esta capa de hasta 450mV con tiempos de inmersión de 90 min. El mecanismo presente en la rama anódica en todas las condiciones es activación-pasivación-pseudopasivación y transpasivación.
- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4).** En todas las curvas de polarización potenciodinámica se observa un control mixto por activación, en donde la región catódica se encuentra en activación y la región anódica presenta un comportamiento de activación-pasivación-activación-pasivación secundaria. Las curvas de 49°C y 30 min presentan capa pasiva más estable de 350mV en potenciales activos.

-
- **Agua destilada (H_2O).** La región anódica de las curvas de polarización presenta en general un comportamiento de activación-pasivación-activación-pseudopasivación-pasivación secundaria o activación (pasivación secundaria a temperatura de 25°C y activación a 49°C).

➤ **Pasivación en dicromato de Sodio**

En el acero inoxidable 15-5PH, la velocidad de corrosión del material es mayor en un medio ácido, generado en parte por potenciales de corrosión activos del orden de 300mV. En agua se tienen potenciales de corrosión nobles con velocidades de corrosión del orden de 10^{-7} mm/año, esto debido a su mecanismo de reacción. El cloruro de sodio a pesar de ser un agente corrosivo con potenciales muy activos tienen velocidad de corrosión del orden de 10^{-7} mm/año, esto debido a la estabilidad de capa pasiva que se forma durante el pasivado.

En el acero inoxidable 17-4PH, las velocidades de corrosión son semejantes para el cloruro de sodio y agua, pero el mecanismo de corrosión que presentan en su capa pasiva es diferente ya que en Cloruro de sodio es más estable que en agua. En ácido sulfúrico es donde se presenta la mayor velocidad de corrosión del acero con un orden de 10^{-3} mA/cm².

Acero Inoxidable 15-5PH

- **Cloruro de sodio ($NaCl$).** En todas las curvas de polarización potenciodinámica se presenta un control mixto por activación. La región catódica presenta un estado activo, mientras que la región anódica presenta activación-pasivación-transpasivación. La capa pasiva obtenida es menos estable a 49°C que a 25°C.
- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4).** Un control mixto por activación en todas las curvas de polarización potenciodinámica. La región anódica para la curva de

25°C y 90min presenta un potencial de corrosión en valores nobles con una capa pasiva de densidad de corriente de pasivado del orden de 10^{-5} mA/cm², seguido por una transpasivación del material.

- **Agua destilada (H₂O).** La región anódica de las curvas de polarización potenciodinámica presenta un mecanismo de activación-pasivación-pseudopasivación-pasivación secundaria. La CPP obtenida a 25°C/90min presenta una capa pasiva más estable con menor densidad de corriente de corrosión del orden de 10^{-5} mA/cm².

Acero Inoxidable 17-4PH

- **Cloruro de sodio (NaCl).** Se observa control mixto por activación. A baja temperatura se tiene un comportamiento de activación-pasivación-pseudopasivación-transpasivación, esto es más visible a un tiempo de pasivado de 90 min. El aumento del tiempo de pasivado de 30 a 90min permite obtener una capa pasiva más estable de hasta 400mV además de un desplazamiento a potenciales más nobles de corrosión. La región catódica en todas las CPP está en constante activación.
- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄).** En todas las curvas el control mixto por activación se hace presente. La región anódica presenta un comportamiento de activación-pasivación-activación-transpasivación-pasivación secundaria-activación y transpasivación.
- **Agua destilada (H₂O).** En todas las curvas de polarización potenciodinámica se presenta un control mixto por activación, con un mecanismo de corrosión: activación-pasivación-activación-pasivación secundaria. A tiempos de 30 minutos de inmersión en el agente pasivante hay potenciales más nobles de corrosión.

Caracterización por XPS

Los resultados obtenidos en los cupones caracterizados mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, se obtuvieron las siguientes conclusiones, de acuerdo al agente pasivante empleado.

➤ Pasivación en ácido cítrico

La capa pasiva obtenida en aceros inoxidable, presentan un espesor de hasta 12.45nm para el acero inoxidable 17-PH y de hasta 11.69nm en acero inoxidable 15-5PH. La capa pasiva está constituida por óxido, e hidróxidos principalmente de fierro y cromo. El níquel no presenta variación en su concentración. El medio electroquímico (NaCl, H₂SO₄ y H₂O) de exposición no presenta influencia en la formación, pero si en el estado de oxidación de cada elemento.

➤ Pasivación en ácido nítrico

La capa pasiva obtenida en el acero inoxidable 15-5PH presenta un espesor máximo de 12.02 nm. Para el caso del acero inoxidable 17-4PH presenta un espesor máximo de 12.28nm. La capa pasiva obtenida está constituida por óxidos e hidróxidos de fierro y cromo. El níquel no presenta variación en su concentración y hasta se puede suponer un valor de menor al 2% peso en la capa pasiva. El medio electroquímico de exposición muestra que hay variación en los productos de oxidación presentes en la capa pasiva.

➤ Pasivación en dicromato de Sodio

La capa pasiva obtenida en el acero inoxidable 15-5PH es de 12.53nm mientras que para el acero 17-4PH es de 12.11. Caso contrario a lo que se observa en los dos agentes pasivantes anteriores. En este medio la capa pasiva esta constituida por óxido e hidróxidos de fierro y cromo. El níquel es variable en composición en cada medio, sin embargo su concentración es menor al 3% peso.

Conclusión General

De acuerdo con el estudio realizado del proceso de pasivación a aceros inoxidables endurecibles por precipitación en diferentes soluciones y a dos temperaturas 25 y 49 °C con tiempos de 30 y 90 minutos de inmersión, se llega a la siguiente conclusión general.

- El incremento de la capa de pasivación en aceros inoxidables si es una alternativa viable para mejorar su resistencia a la corrosión y pueda ser empleado en la fabricación de helicópteros dentro de la industria aeronáutica.
- La caracterización de la capa de pasivación por técnicas electroquímicas es una herramienta aceptable cuando se emplean curvas de polarización ya que permiten conocer si el material alcanza la pasivación y que mecanismo de corrosión está presentando además de saber la velocidad de corrosión.
- La técnica de ruido electroquímico es un complemento de las curvas de polarización ya que para poder asociar los resultados del índice de localización y tipo de corrosión con los resultados de curvas de polarización se debería haber tenido curvas de polarización cíclica y así poder identificar si hay picaduras en los sistemas en estudio.
- La caracterización de la capa pasiva por técnicas como XPS es una alternativa que permite medir el espesor de la capa pasiva, además de determinar los elementos y/o óxidos presentes en la formación de ésta.
- La técnica de XPS, permite definir una mínima variación en el espesor de capa pasiva obtenida en el acero inoxidable 15-5PH menor que en el acero inoxidable 17-4PH, esto para ácido cítrico y ácido nítrico. Caso contrario se observó para el dicromato de sodio.
- La técnica de XPS, es una técnica relativamente nueva en la determinación de las propiedades de la capa pasiva de un acero, en

que es necesario realizar mayor investigación que genere información respecto a los óxidos presentes.

- El acero inoxidable que mejores resultados presento fue el acero inoxidable 15-5PH pasivado en ácido cítrico en presencia de NaCl a una temperatura de 25 °C con un tiempo de inmersión de 30 minutos en el medio pasivante.

5.2. Recomendaciones

Los resultados obtenidos, generaron información interesante respecto al efecto del medio pasivante en los dos aceros inoxidables endurecibles por precipitación. Por ello se realizan las siguientes recomendaciones para estudio posteriores.

- Realizar curvas de polarización cíclica a las mejores condiciones de pasivado que presentan menor velocidad de corrosión con la finalidad de determinar si hay picaduras en los sistemas en estudio.
- Se considera necesario continuar con lo técnica de XPS, para definir la influencia de la capa pasiva obtenida con relación el mecanismo electroquímico observado para estos aceros.
- Realizar la caracterización de la capa pasiva mediante otras técnicas de microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X con haz rasante, para determinar los óxidos e hidróxidos presentes en la superficie de la capa pasiva

Capítulo VI. Referencias

1. SE. DGIPAT. (Marzo, 2012). Monografía: Industria Aeronáutica en México. 2-42
2. Gritzewsky B. (2012). FEMIA: Vinculación de la Industria y Academia para el Sector Aeroespacial. UANL-CIIIA. México
3. Tovar E. (2016). Industria Aeroespacial Mexicana: Panorama 2016. Modern Machine Shop México. Sitio web: www.mms-mexico.com/art%C3%ADculos/industria-aeroespacial-mexicana-panorama-2016.
4. Morán, C.A., & Mayo, M.A. (2013). La Ingeniería en la Industria Aeroespacial. Estado del Arte y prospectiva de la Ingeniería en México y el mundo, Academia de Ingeniería de México y Conacyt.
5. ProMéxico. (2014). Industria Aeroespacial Mexica. Mapa de ruta 2014 Sitio web: www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/60149/MRT-aeroespacial-2014
6. Mouritz, A. P. (2012). Introduction to Aerospace Materials. Elsevier.
7. Siddiqui T. (2015). Aircraft Materials and Analysis. USA. 20-26
8. MD Helicopters Inc. (2009). Technical Bulletin.10-15
9. Crookers, R. (2004). Pickling and Passivating Stainless Steel. Materials and Applications Series, 4, 2
10. Lewis, P. L. (2013). Alternative to Nitric Acid Passivation Project Overview. Italy
11. Barnes, R. & Handbook-Airframe, A.M.T FAA-H-8083-31 Volume 1. Required 978-1-56027728-6 Aircraft Inspection. Repair & Alteration AC

12. Anderson, J. D. (1999). Aircraft performance and design. McGraw-Hill. Science/Engineering/Math
13. Lopes, J. C. (2008). Material Selection for Aeronautical Structural application. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 20(3-4), 78-82
14. Newman, D. J. (2002). Interactive Aerospace Engineering and Design. McGraw-Hill Companies
15. Lo, K. H., Shek, C. H., & Lai, J. K. L. (2009). Recent Developments in Stainless Steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 65(4), 39-104
16. Cobb, H.M. (2010). The History of Stainless Steel .EU. ASM International
17. Specialty Steel Industry of the United States, Specialty Steel Institute of North America, Nickel Development Institute (Canada), American Iron, & Steel Institute. (1993). Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Steel (No. 9014). Specialty Steel Industry of the United States.
18. Davis, J.R. (Ed.). (1994). Stainless Steel. ASM Speciality Handbook: ASM International
19. Davis, J.R., Mills, K.M., Lampman, S., Zorc, T.B., Lampman, H.F., Crankovic, G.M., & Daquila J.L. (Eds). (1990). Metals Handbook: Iron Steels and High Performance Alloys. Properties and Selection. Volume 1
20. Cuesta, M.T. (2002). Acero Inoxidable. Clasificación y Características. CENDI.
21. Lula, R.A. (1985). Stainless Steels. ASM
22. Seitovirta M. (2013). Handbook of Stainless Steel. Finland: Outokumpu oyj
23. Campbell F. C. (2011). Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials. Great Britain:Elsevier
24. Krauss, G. (1990). Steels: Heat Treatment and Processing Principle. Michigan. ASM International
25. McGuire, M. F. (2008). Stainless Steels for Design Engineers. EU: ASM International

26. AK Steel Corporation. 2004. 15-5PH Stainless Steel, UNS S15500. Sitio web:
http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/15-5_PH_Stainless_Steel_PDB_201706.pdf
27. Abdelshehid, M., Mahmodieh, K., Mori, K., Chen, L., Stoyanov, P., Davlantes, D. ... & Es-Said, O. S. (2007). On the correlation between fracture toughness and precipitation hardening heat treatments in 15-5PH Stainless Steel. *Engineering failure analysis*, 14(4), 626-631
28. Esfandiari, M., & Dong, H. (2007). The corrosion and corrosion–wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 202(3), 466-478
29. Dong, H., Esfandiari, M., & Li, X. Y. (2008). On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 202(13), 2969-2975.
30. AK Steel Corporation. 2004. 15-5PH Stainless Steel, UNS S15500. Sitio web:
http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/17-4_ph_data_sheet.pdf
31. Hsiao, C. N., Chiou, C. S., & Yang, J. R. (2002). Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 74(2), 134-142.
32. Callister, W. D. (2002). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol. 1). Reverté
33. L. Zubek, “ A Technical Review of Precipitation Hardening Grades,” Springs, January 2006, pp.14-16
34. Solid, B. (2006). *Research may precipitate hard results*. Metal Powder Report. Elsevier
35. Gladman, T. (1999). Precipitation hardening in metals. *Materials science and technology*, 15(1), 30-36
36. Schade, Christopher T.; Stears, Patrick D.; Lawley, Alan; Doherty, Roger D. (2007): Precipitation-hardening PM stainless steels, *International Journal of Powder Metallurgy*, Volume 43, Issue 4, pp. 51-59

37. Khatod N. (2015). "Materials". Engineering Materials. Sitio web: <https://www.slideshare.net/khatodns/engineering-materials-54937850>
38. Maller, R. R. (2007). Passivation of stainless steel. Trends in Food Science & Technology, 18, S112-S115
39. Capobianco, G., Faccin, G., Gambirasi, A., Moretti, G., Quartarone, G., & Sandonà, G. (1999). New passivating pastes for stainless steel without nitric acid. Journal of applied electrochemistry, 29(11), 1317-1322
40. Tuthill, A. H., & Avery, R. E. (1992). Specifying stainless steel: surface treatments. Advanced materials & processes, 142(6), 34-38
41. Salah, M. B., Sabot, R., Refait, P., Liascukiene, I., Méthivier, C., Landoulsi, J., ... & Jeannin, M. (2015). Passivation behaviour of stainless steel (UNS N-08028) in industrial or simplified phosphoric acid solutions at different temperatures. Corrosion Science, 99, 320-332
42. Yasensky, D., Reali, J., Larson, C., & Carl, C. (2009). Citric Acid Passivation of Stainless Steel
43. ASTM A380. (1999). "Standard Practice for Cleaning, Descaling and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems". ASTM International
44. Dan Englebert. Passivation of Stainless Steel. President Technical Services Imagineering Enterprises. Sitio web: <https://cdn.thomasnet.com/ccp/00175953/192665.pdf>
45. Wagner, C. (1973). The formation of thin oxide films on metals. Corrosion Science, 13(1), 23-52
46. Burstein, G. T. (2010). Passivity and localized corrosion. Shreir's corrosion, 2, 731-752
47. Brusic, V. (1972). In Oxides and Oxide Films. JW Diggle, editor, 50, 2.
48. Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions
49. Olefjord, I., & Elfstrom, B. O. (1982). The composition of the surface during passivation of stainless steels. Corrosion, 38(1), 46-52

50. Maurice, V., Yang, W. P., & Marcus, P. (1996). Chemical composition and structure of the passive films on FeCrNi(100) single crystal surface by XPS and STM. Electrochemical Society, Inc. Pennington
51. Lewis, P. L., Kolody, M., & Curran, J. (2013). Alternative to Nitric Acid for Passivation of Stainless Steel Alloys. NASA Technical Reports
52. Calle, L. M. (2015). Coatings on Earth and Beyond. USA
53. Gaydos, S. P. (2003). Passivation of aerospace stainless parts with citric acid solutions. *Plating and surface finishing*, 90(3), 20-25
54. Cerdán, C. E. (2013). Caracterización de la Pasividad del Acero Inoxidable UNS N08031 en Ácido Fosfórico Contaminado mediante Técnicas Electroquímicas (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València)
55. Qiu, J. H. (2002). Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. *Surface and Interface Analysis*, 33(10-11), 830-833.
56. Fontana M.G. (1983). *Corrosion Engineering*. Ed. McGraw-Hill
57. Smith, W. F., Hashemi, J., Cázares, G. N., & González-Caver, P. A. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (pp. 459-462). McGraw-Hill
58. Genescá, J., & Ávila, J. (1994). Más allá de la herrumbre III. *Corrosión y medio ambiente*. FCE, México
59. Benavides, S. (Ed.). (2009). *Corrosion Control in the Aerospace Industry*. Elsevier
60. Komorowski, J. P., Bellinger, N. C., & Gould, R. W. (1997, June). The role of corrosion pitting in NDI and in the structural integrity of fuselage joints. In *Fatigue in New and Aging Aircraft, Proceedings of the 19th Symposium of ICAF*
61. Le, H., & Lappas, I. (2015). Continuing airworthiness: major drivers and challenges in civil and military aviation. *Aviation*, 19(4), 165-170
62. Almeraya Calderón, F., Zambrano Robledo, P., Borunda, T. A., Martínez Villafañe, A., Estupiñán, L. F. H., & Gaona Tiburcio, C. (2013). *Corrosión*

- y preservación de la infraestructura industrial. *Barcelona, España: OmniaScience*, 207-224
63. Sato, N. (1987). Some concepts of corrosion fundamentals. *Corrosion science*, 27(5), 421-433
64. Komorowski, J. P., Bellinger, N. C., & Gould, R. W. (1997, June). The role of corrosion pitting in NDI and in the structural integrity of fuselage joints. In *Fatigue in New and Aging Aircraft, Proceedings of the 19th Symposium of ICAF*
65. Hughes, A. E., Mol, J. M., Zheludkevich, M. L., & Buchheit, R. G. (Eds.). (2016). *Active Protective Coatings: New-generation Coatings for Metals (Vol. 233)*. Springer
66. Buchheit, R. G. (1995). A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(11), 3994-3996
67. NACE International. 2004. *Curso de corrosión básica*, Houston, Texas, EUA
68. Estupiñan López, F. H. (2012). *Tesis de Doctorado CIMAV*. México.
69. Mutchler, W. (1940). Corrosion 'of Metals Used in Air-craft. *National Bureau of Standards Journal Research Paper*, 1316
70. Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. ASM International
71. Oland, C. B. (1995). *Nuclear power plant containment metallic pressure boundary materials and plans for collecting and presenting their properties*. ORNL/NRC/LTR-95/2, Martin Marietta Energy Systems, Inc., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee
72. Handbook. (1987). *Corrosion*, vol. 13. ASM International
73. Wallace, W., Hoepfner, D. W., & Kandachar, P. V. (1985). *AGARD Corrosion Handbook. Volume 1. Aircraft Corrosion: Causes and Case Histories (No. Agard-AG-278-vol-1)*. Advisory group for aerospace research and development Neuilly-sur-seine (France)

-
74. Pidaparti, R. M., Jayanti, S., Sowers, C. A., & Palakal, M. J. (2002). Classification, distribution, and fatigue life of pitting corrosion for aircraft materials. *Journal of aircraft*, 39(3), 486-492
 75. Frankel, G. S. (1998). Pitting corrosion of metals a review of the critical factors. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(6), 2186-2198.
 76. Hoepfner, D. W., Chandrasekaran, V., & Taylor, A. M. H. (1999). Review of pitting corrosion fatigue models. *International Committee on Aeronautical Fatigue*
 77. Hoepfner, D. W. (1985). Parameters that input to application of damage tolerance concepts to critical engine components. In *AGARD conference proceedings (No. 393, pp. 4-1)*. Agard
 78. Szklarska-Smialowska, Z. (1986). Pitting corrosion of metals. *National Association of Corrosion Engineers*
 79. Pistorius, P. C., & Burstein, G. T. (1992). Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate. *Corrosion science*, 33(12), 1885-1897
 80. Newman, R. C. (1985). The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum. *Corrosion Science*, 25(5), 331-339
 81. Laycock, N. J., Stewart, J., & Newman, R. C. (1997). The initiation of crevice corrosion in stainless steels. *Corrosion science*, 39(10-11), 1791-1809
 82. Slabaugh, W. H., & Grotheer, M. (1954). Mechanism of filiform corrosion. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(5), 1014-1016
 83. Bradford, S.A. (2001). *Corrosion control 2 ed*. Canada: CASTI Publishing Inc
 84. Pancorbo, F. (2010). *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*. Barcelona España: Marcombo.
 85. Visser, P., Terryn, H., & Mol, J. M. (2016). *Aerospace Coatings*. In *Active Protective Coatings (pp. 315-372)*. Springer Netherlands.

-
86. Kendig, M., Jeanjaquet, S., Addison, R., & Waldrop, J. (2001). Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surface and Coatings Technology*, 140(1), 58-66
 87. National Toxicology Program. (2011). NTP 12th Report on Carcinogens. Report on carcinogens: carcinogen profiles, 12, iii
 88. Van Beelen, D. C., Rouw, P., Boomgaard, R., & Zabel, K. (1997). Aviox CF Primer: a new generation primer for aircraft maintenance. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 44(2), 123-128
 89. Achem C., J.Y. (2015). Tesis de Maestría. UANL-FIME. México
 90. Maass, P., Peosker (2011). Handbook of hot-dip galvanization. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH
 91. Sclaris, M. (1981). Corrosion prevention methods developed from direct experience with aerospace structures. *Agarg (Nato)*, 9-1
 92. Narayanan, T. S. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review. *Rev. Adv. mater. sci*, 9(2), 130-177
 93. Makhlof, A. S. H. (Ed.). (2014). Handbook of smart coatings for materials protection (No. 64). Elsevier
 94. Edwards, J. (1997). Coating and surface treatment systems for metals: A comprehensive guide to selection. United States: ASM International, Materials Park, OH (United States)
 95. Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. CRC Press
 96. Genesca, J., Mendoza, J., Duran, R., & Garcia, E. (2002). Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing. Manuscript submitted for publication, Metallurgical Engineering, UNAM City University, Mexico City, Mexico
 97. Yang, L. (Ed.). (2008). Techniques for corrosion monitoring. Elsevier
 98. Roberge, P. R. (2008). Corrosion Engineering (p. 708). New York, NY, USA.: McGraw-Hill
 99. López, M. F.. (2012). Tesis de doctorado. CIMAV. México

100. Stern, M., & Geary, A. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves.-//Journ. of Electrochem. Soc.,-1957, 1, 56
101. Genescá, J. (2002). Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México
102. Lock, A. U., & Tang, I. D. Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. Revista de Química, 2(1), 23-31
103. Ha, H. Y., Kang, J. Y., Yang, J., Yim, C. D., & You, B. S. (2013). Limitations in the use of the potentiodynamic polarisation curves to investigate the effect of Zn on the corrosion behaviour of as-extruded Mg–Zn binary alloy. Corrosion Science, 75, 426-433
104. Treseder, R. S. (1980). NACE corrosion engineer's reference book.
105. Uruchurtu Ch. J. (1993). Control de la corrosión en estructuras de concreto. 1er. Sem. IMICORR. 1A. Ed. México
106. ASTM G3-89. (2010). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing
107. Z. Tafel. Phys.Chem.50.1904.p.641
108. Corte Morquecho, D.E. (2010). Tesis de doctorado. Escuela Superior Politécnica. Ecuador
109. Bautista, A., Vergara, A., Dávila, J. V., Mariaca, L., & González, J. A. (1997). Comparación del ruido electroquímico con las técnicas de impedancia y resistencia de polarización en el sistema acero/hormigón. Revista de Metalurgia, 33(2), 113-119
110. Mansfeld, F. (2005). Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. Corrosion Science, 47(12), 3178-3186
111. ASTM-G59-97. (2014). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
112. ASTM-G102-89. (2010). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates from Electrochemical Measurements. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA

113. ASTM-G5-13E2. (2013). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
114. Legat, A., & Zevnik, C. (1993). The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions. *Corrosion science*, 35(5-8), 1661-1666
115. Pedemonte, F. J. B., Villero, Á. A., & Bárcena, M. M. (2002). Ruido electroquímico: métodos de análisis. Septem Ediciones
116. Tamayo, J. M., & Chavarín, J. U. (2001). La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión. *Técnicas Electroquímicas para el Control y el Estudio de la Corrosión*, ISBN UNAM, 970-32
117. Miramontes, J. A., Nieves-Mendoza, D., Castillo-González, E., & Almeraya-Calderón, F. (2014). Electrochemical noise analysis of nickel based superalloys in acid solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 523-533
118. Kearns, J. R. (Ed.). (1996). Electrochemical noise measurement for corrosion applications (Vol. 1277). ASTM International
119. Sarmiento, E., González-Rodríguez, J. G., Uruchurtu, J., Sarmiento, O., & Menchaca, M. (2009). Fractal analysis of the corrosion inhibition of carbon steel in a bromide solution by lithium chromate. *Int. J. Electrochem. Sci*, 4(1), 144-155
120. Isaac, J. W., & Hebert, K. R. (1999). Electrochemical current noise on aluminum microelectrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(2), 502-509
121. Monticelli, C., Brunoro, G., Frignani, A., & Trabanelli, G. (1992). Evaluation of corrosion inhibitors by electrochemical noise analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(3), 706-711
122. Cottis, R. A., Al-Ansari, M. A., Bagley, G., & Pettiti, A. (1998). Electrochemical noise measurements for corrosion studies. In *Materials science forum* (Vol. 289, pp. 741-754). Trans Tech Publications
123. ASTM G199-09. (2009). Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement. ASTM International, West Conshohocken, PA, EU

124. Smulko, J., Darowicki, K., & Zieliński, A. (2002). Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity. *Electrochemistry communications*, 4(5), 388-391
125. Dawson, J. L. (1996). Electrochemical noise measurement: the definitive in-situ technique for corrosion applications. In *Electrochemical noise measurement for corrosion applications*. ASTM STP 1277. International. EU
126. Kearns, J. R., Eden, D. A., Yaffe, M. R., Fahey, J. V., Reichert, D. L., & Silverman, D. C. (1996). ASTM standardization of electrochemical noise measurement. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM International
127. Gabrielli, C., Huet, F., Keddam, M., & Oltra, R. (1990). A review of the probabilistic aspects of localized corrosion. *Corrosion*, 46(4), 266-278.
128. Williams, D. E., Westcott, C., & Fleischmann, M. (1984). Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 180(1), 549-564
129. Sánchez-Amaya, J. M., Bethencourt, M., Gonzalez-Rovira, L., & Botana, F. J. (2009). Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *Revista de Metalurgia*, 45(2), 142-156
130. Chen, J. F., & Bogaerts, W. F. (1995). The physical meaning of noise resistance. *Corrosion Science*, 37(11), 1839-1842
131. Cole, D. A. et al. (2000). SiO₂ Thickness determination by x-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 18(1), 440-444

132. Buckley, A. N., & Woods, R. (1991). Electrochemical and XPS studies of the surface oxidation of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2). *Journal of applied electrochemistry*, 21(7), 575-582
133. Chen, Y. M., Rudawski, N. G., Lambers, E., & Orazem, M. E. (2017). Application of Impedance Spectroscopy and Surface Analysis to Obtain Oxide Film Thickness. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9), C563-C573
134. Elton N. K. (2003). *Characterization of Materials: Volume 1 and 2*. John Wiley and Sons Publications
135. Crist, B. V., & Crisst, D. B. (2000). *Handbook of monochromatic XPS spectra (Vol. 1, p. 169)*. New York: Wiley
136. Ornelas Acosta, R. E. (2011). *Películas delgadas de " Cu (In, Al) Se₂ (CIAS) por métodos no tóxicos para aplicación en celdas solares (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León)*
137. Cui, Y. T., Tougaard, S., Oji, H., Son, J. Y., Sakamoto, Y., Matsumoto, T. y Hirosawa, I. (2017). Thickness and structure of thin films determined by background analysis in hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 121(22), 225307
138. Tougaard, S. (1987). X-ray photoelectron spectroscopy peak shape analysis for the extraction of in-depth composition information. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 5(4), 1275-1278
139. Geng, S., Zhang, S., & Onishi, H. (2002). XPS applications in thin films research. *Materials Technology*, 17(4), 234-240
140. Hochella, M. F., & Carim, A. H. (1988). A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films. *Surface science*, 197(3), L260-L268
141. Pijolat, M., & Hollinger, G. (1981). New depth-profiling method by angular-dependent x-ray photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 105(1), 114-128

142. Yamamoto, H., Baba, Y., & Sasaki, T. A. (1996). Application of high-energy synchrotron-radiation XPS to determine the thickness of SiO₂ thin films on Si (100). *Surface science*, 349(1), L133-L137
143. Maiwa, H., & Ichinose, N. (2001). Preparation and properties of Al_{1-x}Ti_xN solid solution thin films by multiple cathode sputtering. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10), 1573-1576
144. Bringas, J. E. (2004). *Handbooks of comparative world steel standards*. ASTM international
145. ASTM A967. (1999). "Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts". ASTM International. West Conshohocken, PA. USA
146. González Fernández, J. A. (1989). *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*
147. Cottis, R., & Turgoose, S. (1999). *Electrochemical impedance and noise*.
148. Legat, A., & Dolecek, V. (1995). Corrosion monitoring system based on measurement and analysis of electrochemical noise. *Corrosion*, 51(4), 295-300
149. Eden, D. A., Hladky, K., John, D. G., & Dawson, J. L. (1986). *Corrosion/86 (Paper No. 274)*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX
150. Mansfeld, F., & Xiao, H. (1996). Electrochemical noise and impedance analysis of iron in chloride media. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM International
151. Lee, C. C., & Mansfeld, F. (1998). Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain. *Corrosion Science*, 40(6), 959-962
152. Al Ansari, M.S. y Cottis, R.A. (1996). "Long Term monitoring of Electrochemical Noise". *Proceedings of the 13th International Corrosion Congress*. Vol. 2, pp. 1-6

153. Miramontes, J. A., Nieves-Mendoza, D., Castillo-González, E., & Almeraya-Calderón, F. (2014). Electrochemical noise analysis of nickel based superalloys in acid solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 523-533
154. Gabrielli, C., Huet, F., & Keddam, M. (1986). Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime. *Electrochimica Acta*, 31(8), 1025-1039
155. Mansfeld, F., & Sun, Z. (1999). Localization index obtained from electrochemical noise analysis. *Corrosion*, 55(10), 915-918
156. Sanchez-Amaya, J. M., Cottis, R. A., & Botana, F. J. (2005). Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms. *Corrosion Science*, 47(12), 3280-3299
157. Kelly, R. G., Inman, M. E., & Hudson, J. L. (1996). Analysis of electrochemical noise for type 410 stainless steel in chloride solutions. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM International
158. Bierwagen, G. P., Wang, X., & Tallman, D. E. (2003). In situ study of coatings using embedded electrodes for ENM measurements. *Progress in organic coatings*, 46(3), 163-175
159. Jiang, R., Wang, Y., Wen, X., Chen, C., & Zhao, J. (2017). Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel. *Applied Surface Science*, 412, 214-222
160. Macdonald, D. D., & Urquidi-Macdonald, M. (1990). Theory of Steady-State Passive Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(8), 2395-2402
161. Macdonald, D. D. (2006). On the existence of our metals-based civilization I. Phase-space analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(7), B213-B224
162. Macdonald, D. D., Al Rifaie, M., & Engelhardt, G. R. (2001). New rate laws for the growth and reduction of passive films. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(9), B343-B347

163. Freire, L., Carmezim, M. J., Ferreira, M. A., & Montemor, M. F. (2010). The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6174-6181.
164. Nickchi, T., & Alfantazi, A. (2011). Kinetics of passive film growth on Alloy 800 in the presence of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, 58, 743-749.
165. Krishnamurthy, B., White, R. E., & Ploehn, H. J. (2002). Electric field strength effects on time-dependent passivation of metal surfaces. *Electrochimica acta*, 47(15), 2505-2513.
166. Man, C., Dong, C., Cui, Z., Xiao, K., Yu, Q., & Li, X. (2018). A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH. *Applied Surface Science*, 427, 763-773.
167. Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Mäkelä, K., Pohjanne, P., & Saario, T. (2002). The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure. *Corrosion Science*, 44(12), 2675-2697
168. Ye, W., Li, Y., & Wang, F. (2009). The improvement of the corrosion resistance of 309 stainless steel in the transpassive region by nanocrystallization. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1339-1349
169. Atrens, A., Baroux, B., & Mantel, M. (1997). The Secondary Passive Film for Type 304 Stainless Steel in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 3697-3704
170. Cui, Z., Wang, L., Ni, H., Hao, W., Man, C., Chen, S., ... & Li, X. (2017). Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. *Corrosion Science*, 118, 31-48.
171. Zhang, Y., Urquidi-Macdonald, M., Engelhardt, G. R., & Macdonald, D. D. (2012). Development of localized corrosion damage on low pressure turbine disks and blades: I. Passivity. *Electrochimica Acta*, 69, 1-11.

172. Li, T., Liu, L., Zhang, B., Li, Y., & Wang, F. (2016). An investigation on the continuous and uniform thin membrane passive film formed on sputtered nanocrystalline stainless steel. *Corrosion Science*, 104, 71-83.
173. Cui, Z., Wang, L., Ni, H., Hao, W., Man, C., Chen, S., ... & Li, X. (2017). Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. *Corrosion Science*, 118, 31-48.
174. Xu, H., Wang, L., Sun, D., & Yu, H. (2015). The passive oxide films growth on 316L stainless steel in borate buffer solution measured by real-time spectroscopic ellipsometry. *Applied Surface Science*, 351, 367-373.
175. Macdonald, D. D. (2011). The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1761-1772.
176. Jinlong, L., Tongxiang, L., Chen, W., & Limin, D. (2015). Comparison of corrosion properties of passive films formed on coarse grained and ultrafine grained AISI 2205 duplex stainless steels. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757, 263-269.
177. Feng, Z., Cheng, X., Dong, C., Xu, L., & Li, X. (2010). Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corrosion Science*, 52(11), 3646-3653.
178. Massoud, T., Maurice, V., Klein, L. H., & Marcus, P. (2013). Nanoscale morphology and atomic structure of passive films on stainless steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6), C232-C238.
179. Pan, C., Liu, L., Li, Y., Wang, S., & Wang, F. (2011). Passive film growth mechanism of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by magnetron sputtering and deep rolling techniques. *Electrochimica Acta*, 56(22), 7740-7748.
180. Guo, Q., Liu, J., Yu, M., & Li, S. (2015). Effect of passive film on mechanical properties of martensitic stainless steel 15-5PH in a neutral NaCl solution. *Applied Surface Science*, 327, 313-320.

181. Fattah-Alhosseini, A., Saatchi, A., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2009). The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel. *Electrochimica Acta*, 54(13), 3645-3650
182. Fauvet, P. (2012). Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants. In *Nuclear Corrosion Science and Engineering* (pp. 679-728).
183. Bellezze, T., Giuliani, G., Roventi, G., Fratesi, R., Andreatta, F., & Fedrizzi, L. (2016). Corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in an industrial strongly acidic solution. *Materials and Corrosion*, 67(8), 831-838.
184. Göllner, J., & Burkert, A. (2004). Electrochemical noise in corrosion. *Mater. Corr* 55,727-734
185. Heyn, A., Goellner, J., Bierwirth, M., & Klapper, H. (2007). Recent applications of electrochemical noise for corrosion testing-Benefits and restrictions. *Corrosion NACE Expo2007*, Nashville: Paper, (07459).
186. Klapper, H., Heyn, A., & Goellner, J. (2008, January). Influence Of The Cathodic Process On The Electrochemical Noise From Pitting Of Stainless Steel. In *CORROSION 2008*. NACE International
187. Okuyama, M., & Haruyama, S. (1990). The cathodic reduction of oxygen on stainless steels in a neutral solution. *Corrosion science*, 31, 521-526.
188. Babić, R., & Metikoš-Huković, M. (1993). Oxygen reduction on stainless steel. *Journal of applied electrochemistry*, 23(4), 352-357.
189. Le Bozec, N., Compere, C., L'her, M., Laouenan, A., Costa, D., & Marcus, P. (2001). Influence of stainless steel surface treatment on the oxygen reduction reaction in seawater. *Corrosion science*, 43(4), 765-786.
190. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (2000). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*; Physical Electronics: Eden Prairie, MN, 1995. Google Scholar, 261.
191. Bhargava, G., Gouzman, I., Chun, C. M., Ramanarayanan, T. A., & Bernasek, S. L. (2007). Characterization of the "native" surface thin film

- on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study. *Applied Surface Science*, 253(9), 4322-4329.
192. NIST, X. (2015). ray Photoelectron Spectroscopy Database: <http://srdata.nist.gov/xps.Default.aspx>.
193. Lorang, G., Belo, M. D. C., Simoes, A. M. P., & Ferreira, M. G. S. (1994). Chemical composition of passive films on AISI 304 stainless steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(12), 3347-3356.
194. Cheng, X., Feng, Z., Li, C., Dong, C., & Li, X. (2011). Investigation of oxide film formation on 316L stainless steel in high-temperature aqueous environments. *Electrochimica Acta*, 56(17), 5860-5865.
195. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730.
196. Lu, B. T., Luo, J. L., & Lu, Y. C. (2007). A mechanistic study on lead-induced passivity-degradation of nickel-based alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(8), C379-C389.
197. Terachi, T., Fujii, K., & Arioka, K. (2005). Microstructural characterization of SCC crack tip and oxide film for SUS 316 stainless steel in simulated PWR primary water at 320 C. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 42(2), 225-232
198. Bosch, R. W., Féron, D., & Celis, J. P. (2007). *Electrochemistry in light water reactors: Reference electrodes, measurement, corrosion and tribocorrosion issues* (Vol. 49). Elsevier.
199. Montemor, M. F., Ferreira, M. G. S., Walls, M., Rondot, B., & Belo, M. C. (2003). Influence of pH on properties of oxide films formed on type 316L stainless steel, Alloy 600, and Alloy 690 in high-temperature aqueous environments. *Corrosion*, 59(1), 11-21.
200. Huang, J., Wu, X., & Han, E. H. (2010). Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments. *Corrosion Science*, 52(10), 3444-3452

201. Niu, W., Lillard, R. S., Li, Z., & Ernst, F. (2015). Properties of The Passive Film Formed on Interstitially Hardened AISI 316L Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, 176, 410-419.
202. Laurent, B., Gruet, N., Gwinner, B., Miserque, F., Rousseau, K., & Ogle, K. (2017). The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid: The impact of Si. *Electrochimica Acta*, 258, 653-661.
203. Man, C., Dong, C., Cui, Z., Xiao, K., Yu, Q., & Li, X. (2018). A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH. *Applied Surface Science*, 427, 763-773.
204. Olsson, C. O., & Landolt, D. (2003). Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochimica acta*, 48(9), 1093-1104.
205. Jiang, R., Wang, Y., Wen, X., Chen, C., & Zhao, J. (2017). Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel. *Applied Surface Science*, 412, 214-222.
206. Man, C., Dong, C., Cui, Z., Xiao, K., Yu, Q., & Li, X. (2018). A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH. *Applied Surface Science*, 427, 763-773.
207. Roberts, M. W., & Wood, P. R. (1977). The mechanism of the oxidation and passivation of iron by water vapour—an electron spectroscopic study. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 11(4), 431-437.
208. Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., & McIntyre, N. S. (2004). Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™. *Surface Science*, 572(2-3), 217-227.
209. Xu, W., Daub, K., Zhang, X., Noel, J. J., Shoesmith, D. W., & Wren, J. C. (2009). Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5727-5738.