

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS
SOBRE ACEROS INOXIDABLES EN SOLUCIONES
MODELOS DEL FORO DE CONCRETO

Por

PABLO GERARDO RAMÍREZ CANO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN INGENIERÍA CERÁMICA

Noviembre de 2002.

TM

Z5521

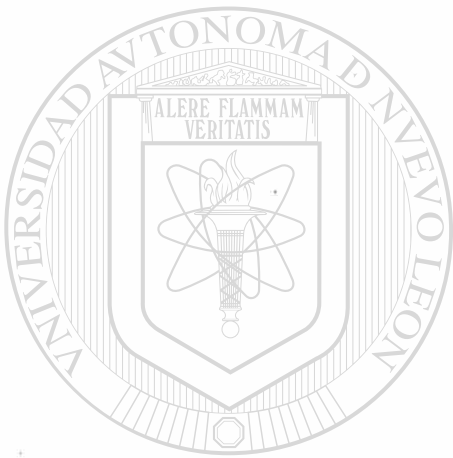
FCQ

2002

.R35



1020148983



UANL

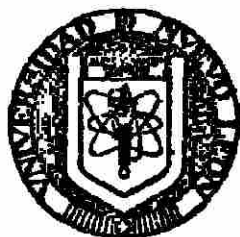
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS
SOBRE ACEROS INOXIDABLES EN SOLUCIONES
MODELOS DEL PORO DE CONCRETO**

Por

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PABLO GERARDO RAMÍREZ CANO

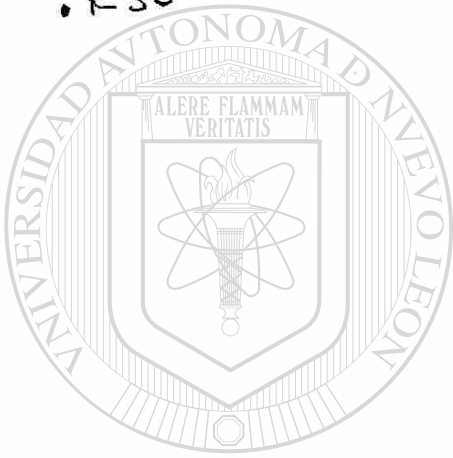
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN INGENIERÍA CERÁMICA**

Noviembre de 2002

972 338

TM
Z5521
F02
2002
.R35



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TES.3

RESUMEN

Pablo Gerardo Ramírez Cano

Fecha de graduación: Noviembre, 2002

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS SOBRE ACEROS INOXIDABLES EN SOLUCIONES MODELOS DEL PORO DE CONCRETO**

Número de páginas: 92

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica

Área de estudio: Ciencia de Materiales

Propósito y método de estudio: Debido a su reciente uso en estructuras de concreto reforzado, se ha estudiado el comportamiento del acero inoxidable en ambientes químicos que simulan el del poro de concreto. En este trabajo se estudian los cambios de la superficie de dos aceros inoxidables (AISI 304 y 316L) expuestos durante diferentes tiempos (hasta 21 días) en dos soluciones modelos del poro de concreto: una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y otra de extracto de cemento, ambas sin y con la presencia de iones de cloruro (10 g/l NaCl). Para caracterizar las películas formadas en la superficie de estos dos aceros se han utilizado las técnicas de difracción de rayos X (XRD: haz rasante y Bragg-Brentano), microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). A través de la microscopía de fuerza atómica (AFM) y de la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) se ha obtenido información adicional.

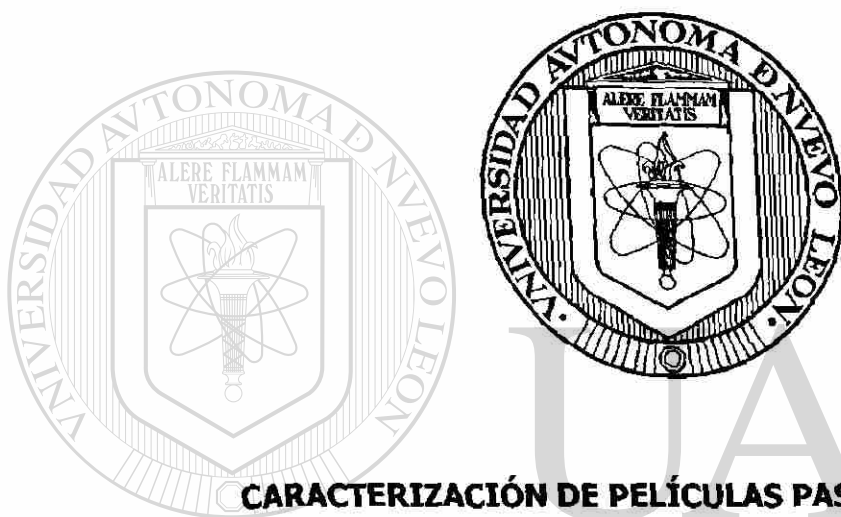
Contribuciones y conclusiones: Los resultados indican que las dos soluciones modelos no simulan de la misma forma al poro de concreto. En las películas pasivas de los aceros se ha formado carbonato de calcio en forma de calcita con menor cristalinidad cuando se emplea la solución de extracto de cemento. Sin embargo, el contenido de calcio en las películas pasivas es mayor al utilizar la solución de extracto de cemento. Asimismo se han encontrado variaciones en el tamaño del cristalito de la fase austenítica de los aceros al ser inmersos en las soluciones modelos, pero no se encontró una influencia por la presencia de cloruros en estas soluciones. Los dos aceros presentaron productos de corrosión cuando fueron inmersos en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruro, pero el acero 316L resultó ser más resistente, ya que la corrosión fue detectada después de 21 días de exposición en esta solución. Al incluir el ion activo de cloruro en las soluciones se produjo corrosión localizada (picaduras) en las películas pasivas de los aceros

FIRMA DE LA DIRECTORA:

DRA. LUCIÉN PÉTROVA VÉLEVA MULÉSHKOVA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS

SOBRE ACEROS INOXIDABLES EN SOLUCIONES

MODELOS DEL PORO DE CONCRETO

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Por

PABLO GERARDO RAMÍREZ CANO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN INGENIERÍA CERÁMICA**

Noviembre de 2002

AGRADECIMIENTOS

Mi principal agradecimiento es para el Ing. Willian Cahuich, auxiliar del Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV-Unidad Mérida y buen amigo, por su gran disposición y ayuda en mi tesis. El Ing. Cahuich me ha ayudado a obtener las imágenes de microscopía SEM y los espectros de XPS y me ha enseñado a utilizar el microscopio SEM para obtener mis propias imágenes.

También del Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV-Unidad Mérida he recibido el generoso apoyo de los auxiliares Ing. Emilio Corona y el M.C. Óscar Ceh para caracterizar mis materiales con el microscopio AFM. La Dra. Patricia Quintana me ha enseñado y orientado en el uso de las técnicas de difracción de rayos X y mi directora, la Dra. Lucién Véleva, me ha facilitado los materiales y el equipo de cómputo. El Dr. Iván Oliva ha permitido el uso del equipo de AFM y el Dr. Pascual Bartolo me ayudó con la medición y el análisis por espectroscopía XPS.

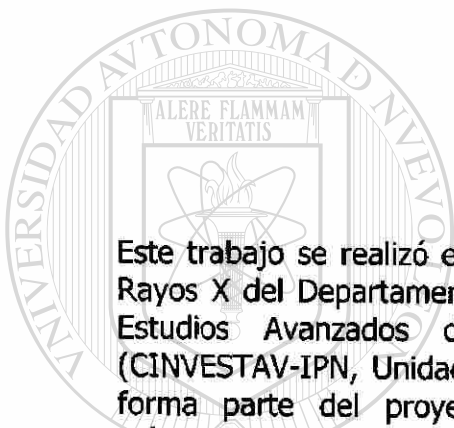
En general, le debo mucho al Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV-Mérida. Sus instalaciones han sido indispensables para realizar mi tesis.

El Dr. Luis Carlos Torres y la Dra. Leticia Torres me han ofrecido siempre su apoyo en CIDEMAC desde antes de ingresar al programa de la maestría. Mil gracias.

Con igual importancia, quiero mostrar mi gratitud por el apoyo, el aprecio, la amistad, el buen deseo y la confianza hacia mí, tanto en lo académico como en lo personal, al Dr. Luis Lauro Cantú Salinas del Departamento de Física del ITESM Campus Monterrey, así como al M.C. José Luis Comparán Elizondo, al Lic. Rodolfo Jaime Mendoza y a la Dra. Nora Elizondo Treviño, de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la UANL.

El agradecimiento obvio e infinito es para mis papás Ana María y Pablo y mis hermanos Ana Carmen y Carlos Eduardo.

Agradezco el apoyo económico que he recibido de parte del CONACYT para realizar mis estudios de maestría y mi tesis.

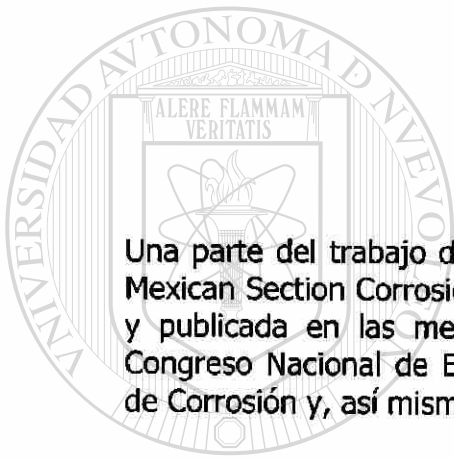


Este trabajo se realizó en los laboratorios de Electroquímica y de Difracción de Rayos X del Departamento de Física Aplicada del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida (CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida), bajo la dirección de la Dra. Lucién Véleva y forma parte del proyecto bilateral No. 29649U (CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida/Universidad Estatal de Mississippi) del CONACyT, registrado como "Introducción del Microscopio Electroquímico de Barrido SECM para el Estudio *In situ* de Corrosión Localizada".

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Una parte del trabajo de esta tesis ha sido presentada en el congreso II NACE Mexican Section Corrosion Congress (Cancún, México, 26-28 de agosto de 2002) y publicada en las memorias. Otra parte de la tesis será presentada en el Congreso Nacional de Electroquímica (Mayo 2003, Chihuahua), dentro del área de Corrosión y, así mismo, estará publicada en las memorias del congreso

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

DEDICATORIA

A mis papás Ana María y Pablo.

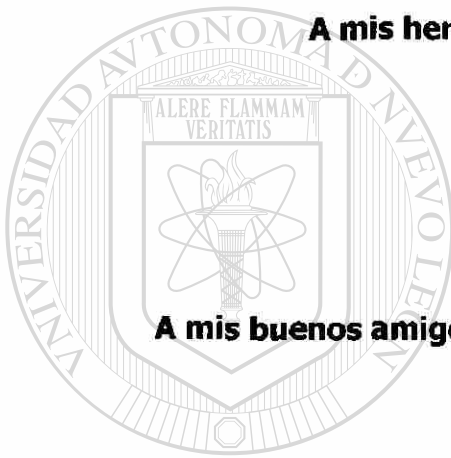
A mis hermanos Ana Carmen y Carlos Eduardo.

A Rosa Idalia.

A mis buenos amigos Alma Elisa, Adriana Micaela y José Francisco.

A mis profesores Rubén y Luis Lauro.

**A mis compañeros y buenos amigos Anabel, Lorena, Bertha, Wendy,
Paco, Carlos, Isaías, Jorge y Hugo.**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Uso del Acero Inoxidable como Refuerzo en Concreto	1
1.2 Antecedentes	4
1.3 Objetivos	6
1.3.1 Objetivo General	6
1.3.2 Objetivos Particulares	6
2. ASPECTOS TEÓRICOS	8
2.1 Fundamentos Teóricos	8
2.1.1 Definición y Clasificación de los Aceros Inoxidables	8
2.1.2 Influencia de los Elementos Aleantes y sus Funciones	12
2.1.3 Tipos de Corrosión que presenta el Acero Inoxidable	14
2.1.4 Teorías de Pasivación y Despasivación (Inicio de Corrosión) de los Aceros Inoxidables	16
2.2 Fundamentos de las Técnicas de Caracterización Superficial	20
2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)	20
2.2.1.1 Difracción de Rayos X con Geometría de Haz Rasante (GID)	22
2.2.2 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)	23
2.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	25
2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	26
2.2.5 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)	27
3. METODOLOGÍA	29
3.1 Preparación de las Soluciones Modelos del Poro de Concreto	29
3.1.1 Solución de Extracto de Cemento (Solución A)	29
3.1.2 Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl) (Solución B)	30
3.1.3 Solución Saturada de Ca(OH) ₂ (Solución C)	30

Capítulo	Página
3.1.4 Solución Saturada de Ca(OH) ₂ con Cloruro (10 g/l NaCl) (Solución D)	31
3.2 Especímenes de Acero Inoxidable	31
3.2.1 Aceros Inoxidables Utilizados y sus Composiciones	31
3.2.2 Preparación de los Especímenes	31
3.3 Técnicas de Caracterización Superficial	32
3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)	32
3.3.2 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	34
3.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	35
3.3.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 Difracción de Rayos X	36
4.1.1 Fases Cristalinas	36
4.1.2 Orientaciones Preferenciales	49
4.1.3 Tamaño de los Cristalitos	51
4.1.3.1 Fase Austenítica de los Aceros Inoxidables	51
4.1.3.2 Calcita	52
4.2 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	54
4.2.1 Aceros Inoxidables AISI 304 y 316L	54
4.2.2 Solución de Extracto de Cemento	56
4.2.3 Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl)	59
4.2.4 Solución Saturada de Ca(OH) ₂	62
4.2.5 Solución Saturada de Ca(OH) ₂ con Cloruro (10 g/l NaCl)	66
4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	69
4.3.1 Aceros AISI 304 y 316L	69
4.3.2 Solución de Extracto de Cemento	70
4.3.3 Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl)	71
4.3.4 Solución Saturada de Ca(OH) ₂ con Cloruro (10 g/l NaCl)	73
4.4 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)	74
4.4.1 Identificación Elemental	74
4.4.2 Determinación de Estados de Oxidación	76
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	79
REFERENCIAS	84

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Composición del Cemento Empleado	30
2. Composición Porcentual en Peso de los Aceros AISI 304 y AISI 316L	31
3. Intensidades Relativas de las Reflexiones de los Aceros Inoxidables, Registradas en dos Direcciones (Técnica de Haz Rasante, 2º), Comparadas con el Estándar	38
4. Coeficientes de Textura de la Calcita Formada en las Películas Pasivas de los Aceros AISI 304 y 316L, después de 21 días de Exposición en las Soluciones Modelos	49
5. Variaciones del Tamaño del Cristalito (nm) de la Fase Austenítica en los Aceros Inoxidables AISI 304 y 316L (Calculado a partir de la reflexión del plano (2 2 0)), Durante su Exposición en las Soluciones Modelos	51
6. Tamaño del Cristalito (nm) de la Calcita Formada en la Capa Pasiva de los Aceros Inoxidables AISI 304 y 316L, Después de 21 días de Exposición en las Soluciones Modelos	53
7. Proporciones en Peso de los Elementos de la Película Pasiva de los Aceros AISI 304 y AISI 316L, Calculadas Respecto al Fe, a Partir del Análisis EDS en un Área de 0.03 mm ² de las Muestras	56
8. Análisis EDS de las Películas Pasivas de los Aceros AISI 304 y 316L, Expuestos en la Solución de Extracto de Cemento Durante 7 y 21 Días	58

Tabla

Página

9.	Análisis EDS de las Películas Pasivas de los Aceros AISI 304 y 316L, Expuestos en la Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl)	61
10.	Análisis EDS de las Películas Pasivas Formadas en los Aceros AISI 304 y 316L, Expuestos Durante 7 y 21 Días en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂	65
11.	Análisis EDS de las Películas Pasivas Formadas en los Aceros 304 y 316L Expuestos en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl), Después de 7 y 21 Días	68



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Modelo del Gel Polimérico en Ausencia de Iones de Cloruro y en Presencia de Iones de Cloruro	18
2. Modelo del Defecto Puntual	20
3. Ley de Bragg	21
4. Geometría de Haz Rasante (GID) de la Difracción de Rayos X (XRD)	22
5. Esquema de un Microscopio SEM	24
6. Esquema del Microscopio AFM	26
7. Comparación entre los Difractogramas Registrados en dos Direcciones del Acero AISI 304 sin Exposición en las Soluciones Modelos y el Patrón Estándar	37
8. Comparación entre los Difractogramas Registrados en dos Direcciones del Acero AISI 316L sin Exposición y el Patrón Estándar	38
9. Difractograma del Acero AISI 304 por Geometría de Bragg-Brentano	40
10. Difractograma del Acero AISI 316L por Geometría de Bragg-Brentano	41
11. Difractograma del Acero AISI 304 (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento a Diferentes Tiempos de Inmersión	42

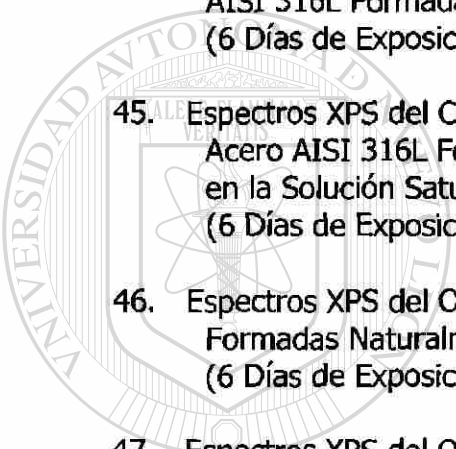
Figura	Página
12. Difractograma del Acero AISI 304 (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl) a Diferentes Tiempos de Inmersión	43
13. Difractograma del Acero AISI 304 (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ a Diferentes Tiempos de Inmersión	43
14. Difractograma del Acero AISI 304 (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ con Cloruro (10 g/l NaCl), a Diferentes Tiempos de Inmersión	44
15. Difractograma del Acero AISI 316L (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento, a Diferentes Tiempos de Inmersión	44
16. Difractograma del Acero AISI 316L (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl), a Diferentes Tiempos de Inmersión	45
17. Difractograma del Acero AISI 316L (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ , a Diferentes Tiempos de Inmersión	45
18. Difractograma del Acero AISI 316L (Técnica de Haz Rasante, 2º) Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ con Cloruro (10 g/l NaCl), a Diferentes Tiempos de Inmersión	46
19. Difractograma del Acero AISI 304 (Técnica de Bragg-Brentano), Expuesto en la Solución de Ca(OH) ₂ con Cloruro (10 g/l NaCl) Durante 21 Días	48
20 Reflexiones de la Calcita en los Aceros AISI 304 y 316L, Después de 21 Días de Exposición en las Soluciones Modelos (Técnica de Haz Rasante, 2º)	52
21. Imágenes SEM (X 2,000) de las Películas Pasivas Formadas Naturalmente en los Aceros AISI 304 y AISI 316L	54
22. Espectros EDS de las Películas Pasivas Formadas Naturalmente en los Aceros AISI 304 y AISI 316L	55

Figura	Página
23. Imágenes SEM (X 2,000) de las Películas Pasivas de los Aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b), Expuestos durante 7 Días en la Solución de Extracto de Cemento	56
24. Espectros EDS de los Puntos Blancos y del Grano de la Película Pasiva del Acero AISI 304, Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento durante 7 Días	57
25. Imágenes de SEM (x 2,000) de las Películas Pasivas de los Aceros AISI 304 y AISI 316L, Expuestos durante 21 días en la Solución de Extracto de Cemento	58
26. Espectros EDS de las Películas Pasivas de los Aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b), Expuestos en la Solución de Extracto de Cemento Durante 21 días	59
27. Imágenes SEM (X 2,000) de las Picaduras Presentes en la Capa Pasiva del Acero AISI 304, después de 7 y 21 Días de Exposición en la Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl)	60
28. Imagen SEM (X 5,000) y Espectro EDS de una Picadura de la Película Pasiva del Acero AISI 316L, Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl) Durante 21 días	60
29. Imágenes SEM (X 2,000) de las Películas Pasivas del Acero AISI 304 Formadas Naturalmente (a) y Después de su Exposición en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ a 7 y 21 Días	63
30. Espectros EDS de las Películas Pasivas del Acero AISI 304, Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ , después de 7 y 21 Días	64
31. Imágenes SEM (X 2,000) de las Películas Pasivas del Acero AISI 316L, Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ durante 7 y 21 Días	64
32. Espectros de las Películas Pasivas del Acero AISI 316L, Expuesto en la Solución Saturada de Ca(OH) ₂ durante 7 y 21 Días	65

Figura**Página**

33. Imagen SEM (X 2,000) y Espectro EDS de una Picadura de la Película Pasiva del Acero AISI 304, Expuesto durante 7 días en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl) 66
34. Imagen SEM (X 2,000) y Espectro EDS de una Picadura Formada en la Película Pasiva del Acero AISI 304, Expuesto durante 21 Días en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl) 67
35. Imagen SEM (X 5,000) y Espectro EDS de una Picadura de la Película Pasiva del Acero AISI 316L, Expuesto Durante 21 Días en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl) 67
36. Imágenes AFM de la Topografía de la Capa Pasiva Natural del Acero AISI 304: (a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y (b) $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 69
37. Imágenes AFM de la Topografía de la Capa Pasiva Natural del Acero AISI 316L ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) 70
38. Imágenes AFM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) de la Topografía de la Capa Pasiva del Acero AISI 304 Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento durante 1 y 21 Días 70
39. Imágenes AFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de la Topografía de la Capa Pasiva del Acero AISI 316L Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento durante 1 y 21 días 71
40. Imágenes AFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de las Películas Pasivas Formadas sobre el Acero AISI 304 al ser Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl) Durante 7 y 21 Días 72
41. Imágenes AFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de las Películas Pasivas Formadas sobre el Acero AISI 316L al ser Expuesto en la Solución de Extracto de Cemento en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl), durante 7 y 21 Días 72

Figura	Página
42. Imágenes AFM (20 X 20 μm^2) de las Películas Pasivas Formadas sobre los Aceros AISI 304 (a) y 316L (b) al ser Expuestos en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Presencia de Cloruro (10 g/l NaCl), durante 21 Días	73
43. Identificación Elemental por XPS de las Capas Pasivas Formadas en el Acero AISI 316L Expuesto en las Soluciones Modelos	75
44. Espectros XPS del Cr de las Películas Pasivas del Acero AISI 316L Formadas Naturalmente y en Extracto de Cemento (6 Días de Exposición)	76
45. Espectros XPS del Cr de las Películas Pasivas del Acero AISI 316L Formadas en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con Cloruro (10 g/l NaCl) (6 Días de Exposición)	77
46. Espectros XPS del O de las Películas Pasivas del Acero AISI 316L Formadas Naturalmente y en Extracto de Cemento (6 Días de Exposición)	77
47. Espectros XPS del O de las Películas Pasivas del Acero AISI 316L Formadas en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en la Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con Cloruro (10 g/l NaCl) (6 Días de Exposición)	78



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



NOMENCLATURA

Å Ángstrom (10^{-10} m)

A Solución de extracto de cemento

AFM Microscopía de fuerza atómica

AISI *American Iron and Steel Institute*

ASTM *American Society for Testing and Materials*

B Solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl)

C Solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

D Solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruro (10 g/l NaCl)

EDS Espectroscopía de energía dispersiva

GID Difracción de rayos x con geometría de haz rasante

KeV Kilo electrón-volts

mm Milímetro (10^{-3} m)

µm Micrómetro (10^{-6} m)

nm Nanómetro (10^{-9} m)

SEM Microscopía de barrido electrónico

XPS Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

XRD Difracción de rayos X

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Uso del Acero Inoxidable como Refuerzo en Concreto

En la industria de la construcción, normalmente se utiliza acero bajo en carbono como refuerzo de estructuras de concreto. El ambiente químico altamente alcalino en los concretos ($\text{pH} > 12$), por la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en su composición, provee al acero protección contra el proceso de corrosión (oxidación), debido a la formación de una capa pasiva de óxidos e hidróxidos de

hierro [1]. La película creada tiene poros finos y actúa como una barrera física entre el medio ambiente y el acero, que lo lleva a un estado pasivo (sin corrosión).

Sin embargo, la corrosión del acero y el deterioro del concreto reforzado no siempre se pueden evitar, sobre todo cuando la estructura está expuesta a una atmósfera marina, donde se presenta una alta concentración de cloruros, iones agresivos capaces de destruir (picar) la capa pasiva del acero. En la presencia de humedad constante, por ejemplo, en un ambiente marino-tropical [2], este proceso es más acelerado y procede en forma continua. En esas condiciones, la corrosión inicia en un período corto y debido a los voluminosos

productos de corrosión del hierro, el concreto puede ser agrietado hasta la pérdida de propiedades mecánicas y finalmente llegar a colapsar.

Otra razón para la salida del estado pasivo del acero, es el fenómeno de carbonatación del concreto, debido a la penetración, a través de sus poros, del gas CO_2 de un ambiente contaminado. En la presencia de humedad y oxígeno en los poros, este gas se transforma en ácido carbónico (H_2CO_3), cuya concentración puede reducir paulatinamente el pH del concreto por debajo del valor necesario para la formación de la capa pasiva sobre el acero. En la ausencia de ésta, la corrosión del acero inicia y la vida útil de la estructura disminuye significativamente.

Para resolver este problema se han utilizado varios métodos de protección contra la corrosión [3], como la galvanización del acero (deposición de una capa de zinc sobre su superficie), el uso de recubrimientos epóxicos, introducción de inhibidores en la mezcla de concreto, la protección catódica (aplicación de polarización eléctrica al metal, de una fuente de corriente externa), entre otros. Por otro lado se realizan modificaciones de las proporciones entre agua, cemento y agregados, y así mismo se varía el tiempo de curado del concreto, para obtenerlo menos poroso, de manera que pueda actuar como una barrera física más eficiente contra la entrada de componentes agresivos para el acero provenientes del medio ambiente (humedad, oxígeno, iones agresivos, etc.). Los métodos mencionados anteriormente presentan limitaciones y además tienen precio elevado.

En la práctica mundial reciente se ha propuesto el uso del acero inoxidable como material de refuerzo para el concreto [3-8]. El acero inoxidable es una aleación basada en hierro y metales aleantes como el cromo y el níquel [7-8], cuya propiedad principal es la formación de una película protectora de óxidos de estos metales, la cual asegura mejor pasividad al acero y de esta manera su resistencia a la corrosión es mayor. Esta película o capa pasiva se forma de una manera uniforme y tiene alta densidad y porosidad reducida, la cual le da al acero una mejor protección a la corrosión en variados ambientes, incluidos los ambientes ácidos o contaminados con cloruros en condiciones leves.

El acero inoxidable como refuerzo del concreto ha sido usado en países como Estados Unidos, Canadá, Australia, Alemania e Italia, en construcciones como puentes y estacionamientos [4-5]. En el sureste de México, en Puerto Progreso, Yucatán, existe un muelle construido entre 1937 y 1941, con varillas reforzadoras de acero inoxidable (AISI 304), el cual se encuentra en perfecto estado [3]. Hace tres años, un grupo de Estados Unidos hizo un estudio en el cual no se encontraron señales de corrosión.

1.2 Antecedentes

El proceso de corrosión y la pasivación del acero inoxidable han sido estudiados para diferentes ambientes, según las aplicaciones que se les den. Así, por ejemplo, se ha estudiado su comportamiento en medios ácidos [9-10],

en agua tritiada (reactores nucleares) [11], en soluciones alcalinas (soluciones acuosas de hidróxido de sodio, pastas de cemento), a altas temperaturas, en ambientes con pH variable, con agua carbonatada, en presencia de cloruros [12-13] y sulfatos. Existe una gran cantidad de tipos de aceros inoxidable que presentan variación, tanto en composición como en estructura, lo que también modifica el mecanismo del proceso de corrosión [5, 8, 13].

Respecto al comportamiento del acero al carbono o aceros inoxidable en estructuras de concreto, las pruebas más confiables son las que se llevan en condiciones naturales; sin embargo, éstas son de larga duración y por lo general llevan varios años. Para reducir su tiempo, se han propuesto pruebas aceleradas en soluciones semejantes a la composición del poro del concreto, conocidas como soluciones modelos. Para simular la alta alcalinidad del concreto, se han utilizado soluciones saturadas de hidróxido de calcio [15] y soluciones de hidróxido de sodio.

Sin embargo, debido a que el cemento contiene varios compuestos y produce otros al hidratarse, también se han empleado soluciones más complejas de extracto de cemento [16]. Adicionalmente, estas soluciones pueden incluir cantidades definidas de iones agresivos como el cloruro [17-19], por ejemplo.

Los estudios se hacen a través de diferentes técnicas, como curvas de polarización del acero en soluciones (electrolitos) de interés, medición de su resistencia a la polarización (R_p), voltamperometría, espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*), microscopía electrónica (*SEM* y *EDAX-EDS*),

espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (*XPS*), difracción de rayos X (*XRD*) y espectroscopía Auger (*AES*) [16-17, 20-21]. Con estas técnicas es posible evaluar diversas características de la superficie del metal, como la identificación elemental de la capa pasiva o de los productos de corrosión, el estado de oxidación de los elementos metálicos, la morfología de la película, la resistencia del acero a la corrosión y la forma en que ésta se presenta.

En México son escasos los estudios sobre el proceso de corrosión del acero inoxidable como refuerzo en el concreto. En varias investigaciones previas a esta tesis [16-18] se ha hecho una evaluación electroquímica de aceros inoxidables en soluciones modelo del poro de cemento, con y sin la presencia de cloruros, así mismo en solución saturada de hidróxido de calcio. Los resultados son de gran importancia debido a que en México existen regiones con clima tropical húmedo y atmósferas marinas (costeras), cuya agresividad corrosiva es la más alta.

Esta tesis se realizó con el fin de estudiar los cambios en la composición química y los cambios morfológicos que ocurren en la superficie de dos aceros inoxidables de uso común en México (AISI 304 y AISI 316L), al ser expuestos en soluciones modelos del poro del concreto, con y sin la presencia del ion agresivo del cloruro. Se usaron varias técnicas de caracterización superficial, como difracción de rayos X con geometrías de haz rasante (*GID*) y Bragg-Brentano, microscopía de barrido electrónico (*SEM*) con análisis de

espectroscopía de energía dispersiva (*EDS*), microscopía de fuerza atómica (*AFM*) y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (*XPS*).

Este estudio forma parte del proyecto del CONACyT Clave 29649U.

1.3 Objetivos

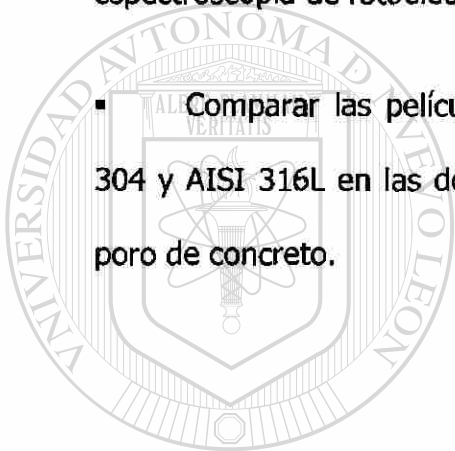
1.3.1 Objetivo General

Estudiar y caracterizar mediante diferentes técnicas de análisis de superficie, los cambios que ocurren en la película pasiva formada sobre aceros inoxidables (AISI 304 y AISI 316L) en dos soluciones modelos que simulan el ambiente de poro de concreto.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Estudiar los cambios de la superficie de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L durante las etapas iniciales del proceso de su pasivación en medios alcalinos ($\text{pH} > 12$), durante su exposición en dos tipos de soluciones modelos: extracto de cemento y solución saturada de hidróxido de calcio, ambas en ausencia y presencia de iones de cloruro.
- Analizar la morfología y la topografía de la superficie de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L durante su pasivación en las soluciones modelos, por microscopía de barrido electrónico (*SEM*) y microscopía de fuerza atómica (*AFM*).

- Identificar los productos que forman parte de las películas pasivas de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L por difracción de rayos X con geometrías de haz rasante y Bragg-Brentano.
- Analizar la composición de la película pasiva en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS).
- Comparar las películas pasivas formadas en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L en las dos soluciones modelos que simulan el ambiente en el poro de concreto.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Definición y Clasificación de los Aceros Inoxidables

El acero inoxidable es una aleación con base en hierro, como principal elemento, así mismo cromo, níquel y otros elementos aleantes, en un intervalo de composición variable. La norma de la *American Society for Testing and Materials (ASTM)* lo define como una aleación de hierro (mayor constituyente en peso), con un contenido mínimo de 10.5% de cromo y un máximo de 1.2% de carbono [6].

La característica de ser inoxidable (resistente a la corrosión) la proporciona principalmente el cromo, debido a la formación de una capa pasiva o película delgada de óxido crómico (Cr_2O_3) [8, 13], químicamente resistente y densa, que protege al acero de agentes oxidantes (oxígeno, iones de hidrógeno, etc.) y del ataque de iones agresivos (por ejemplo, los de cloruro).

Las propiedades químicas y mecánicas del acero inoxidable dependen de los elementos aleantes y del tipo de su estructura cristalina. La clasificación del

acero inoxidable se divide en cinco grupos principales, de acuerdo con las fases cristalinas que presentan: austeníticos, ferríticos, dúplex (ferrítico-austeníticos), martensíticos y endurecidos por precipitación [3, 8, 22-23]. Además, para distinguirlos con mayor precisión (composición y estructura), se utiliza la clasificación del *American Iron and Steel Institute* (AISI).

Aceros inoxidables austeníticos. Estos aceros tienen de 18 a 30% de cromo, más una cantidad de 4 a 22% de níquel, el cual estabiliza la estructura austenítica (cúbica centrada en las caras). Su contenido de carbono es menor que 0.08%. Los aceros más comunes que representan este grupo son el 304, 316, 317, 321 y sus derivados.

Este tipo de aceros inoxidables se caracteriza por tener excelente resistencia a la corrosión (en ambientes agresivos no extremos), excelente soldabilidad, resistencia mecánica y dureza buenas, alta funcionalidad a temperaturas criogénicas y elevadas (hasta 925°C) y endurecimiento en frío [8, 22-23]. Sin embargo, los ácidos reductores en concentraciones altas tienden a corroerlos y los iones de halógenos (como el cloruro), rompen la película pasiva de estos aceros (naturalmente creada en la presencia del oxígeno del aire), ocasionándoles corrosión localizada (corrosión por picaduras).

Sus usos son variados: para fabricar mobiliario de tipo urbano y doméstico, para la industria de alimentos y la industria petroquímica, en tuberías y tanques, intercambiadores de calor, contenedores de gases licuados y otros que los hacen los más populares en el mercado.

Aceros inoxidables ferríticos. El principal elemento aleante de este grupo de aceros es el cromo (hasta 30%); el carbono está limitado (alrededor de 0.2%) para evitar la estructura martensítica y no contienen níquel, de tal forma que se obtiene y estabiliza la estructura ferrítica [8, 22-23]. Su resistencia a la corrosión es moderada y se aumenta con la adición de molibdeno y el incremento de cromo. Todas las variantes son magnéticas. Su resistencia mecánica es buena, pero no son endurecibles. Su soldabilidad es mala, pero puede ser moderada con la adición de titanio. Los aceros inoxidables ferríticos más comunes son los AISI 430, 409 y 434 [8, 22-23].

Entre los usos comunes que tienen, sirven para fabricar mobiliario y utensilios domésticos (estantes, cubiertos, adornos), equipo industrial como lavaderos, vertederos, tanques y extractores.

Aceros inoxidables dúplex. Estos aceros están formados por la mezcla de las fases austenita y ferrita, en proporciones casi iguales. La cantidad de cromo está entre el 14 y el 30% y el contenido de níquel es medio (4.5 a 6.5%), de tal forma, que no se desarrolla completamente la estructura austenítica. Su resistencia a la corrosión es alta y se puede mejorar al adicionar e incrementar el porcentaje de molibdeno. El AISI 329 es un ejemplo de los aceros inoxidables dúplex, aunque generalmente se les encuentra como aleaciones de patente (marcas registradas) [8, 22-23].

Sus aplicaciones son semejantes a las de los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos, pero presentan mayor resistencia a la corrosión en

ambientes con cloruro, por lo que se usan en enfriadores de agua de mar y en plantas desalinizadoras, en la industria de alimentos y en las plataformas petroleras.

Aceros inoxidables martensíticos. Estos aceros tienen un contenido alto de carbono (0.2 a 1.2%), adecuado para favorecer la estructura metaestable de la martensita (solución sólida intersticial de carbono en acero, de estructura tetragonal centrada en el cuerpo). Su contenido máximo de cromo es de 18% y no contienen níquel (favorecedor de la austenita). Los aceros martensíticos presentan resistencia mecánica muy alta y excelente dureza, debido a su estructura lograda con el tratamiento térmico. Su resistencia a la corrosión es moderada y, debido a su alto contenido de carbono, tienen mala soldabilidad. Algunos ejemplos de aceros martensíticos son el AISI 410, 420 y 431.

Los aceros inoxidables martensíticos fueron los primeros en producirse industrialmente y son empleados en herramientas de corte, como tijeras y material quirúrgico, así como en partes de maquinarias, como pernos, engranes, resortes, flejes y abrazaderas [8, 22-23].

Aceros inoxidables endurecidos por precipitación. Se forman mediante la precipitación por tratamiento térmico de una fase (austenita, partículas de cobre, carburo de cromo) en una matriz generalmente martensítica, de tal forma que conservan o mejoran sus propiedades mecánicas y aumentan la resistencia a la corrosión [8, 22-23].

Estos aceros inoxidable se encuentran como patentes. Algunos conocidos de acuerdo con la clasificación AISI son los del 629 al 634.

2.1.2 Influencia de los Elementos Aleantes de los Aceros Inoxidables y sus Funciones

Las propiedades finales de los aceros inoxidables, como su resistencia a la corrosión y su resistencia mecánica, así como su manufactura, están determinadas por las proporciones de los elementos que forman la aleación. Entre estos elementos, los más importantes son el cromo, níquel, molibdeno, carbono, titanio, manganeso, azufre y nitrógeno [1, 8]. En las aleaciones más especiales se encuentran, además, el cobre, vanadio, tungsteno y niobio.

Los efectos que producen los elementos aleantes más comunes, como la formación de una capa de varios tipos de óxidos sobre la superficie del acero (protección contra la corrosión) y su influencia en la estructura de los aceros inoxidables, se describen a continuación.

Cromo. Es el principal elemento de la aleación. Su alta resistencia a la corrosión se debe a la formación de óxido de cromo (III), Cr_2O_3 , en condiciones oxidantes leves. Si el contenido de cromo es bajo, como en las variantes del acero AISI 304, puede formar la estructura espinela FeCr_2O_4 , o bien la solución sólida $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x \approx 2$).

En medios ácidos con ausencia de sulfatos, el cromo reacciona con el agua, formando Cr_2O_3 y en menor grado CrO_3 . Posteriormente se transforma en

$\text{Cr}(\text{OH})_3$, el cual se deshidrata lentamente. Se considera que éste es el inicio del proceso de pasivación del acero inoxidable [24-25]. Al mismo tiempo que se forma el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ también se forma sobre la superficie el $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Níquel. El níquel es un elemento que favorece la formación de austenita e incrementa la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, debido a que disminuye la velocidad de difusión catiónica en la capa de Cr_2O_3 , lo cual retarda que se forme la capa menos resistente a la corrosión de los óxidos $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ [25]. En ambientes alcalinos ($8 < \text{pH} < 14$), forma óxidos de estructura espinela con el Fe y con el Ni: $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ y NiCrO_4 [26]. Sin embargo, en los sitios de picaduras, el Ni reduce la solubilidad de los compuestos salinos formados en las picaduras, de tal manera que detiene el desarrollo de este ataque local.

Molibdeno. El elemento de aleación molibdeno aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables [25]. En las películas pasivas de estos aceros se encuentra en diferentes estados de oxidación, como el 6^+ (trióxido de molibdeno y molibdato ferroso) y 4^+ .

Manganeso. El manganeso, igual que el níquel, es un estabilizador de la estructura austenítica. Los aceros inoxidables que tienen entre 16 y 20% de cromo tienden a retener hasta un 0.22% de nitrógeno al solidificarse, el cual puede formar y precipitar como nitruro de cromo. Para evitarlo, se agrega manganeso al acero (menos de 1%), el cual favorece la solubilidad del nitrógeno en la austenita [8, 22].

Carbono. El carbono también es estabilizador de la austenita e incrementa la resistencia mecánica de los aceros inoxidable. Sin embargo, el contenido de carbono está limitado a 1.2%, ya que en mayores cantidades forma carburo de cromo, el cual propicia la corrosión intergranular. En los aceros inoxidable austeníticos, el carbono es más bajo y no sobrepasa el 0.08% [8, 22].

Azufre. El azufre mejora la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable y aumenta su maquinabilidad, aunque en los aceros austeníticos presenta baja solubilidad, por lo cual se precipita y forma inclusiones, en donde se presenta corrosión localizada [27]. El azufre se combina con el manganeso para formar MnS, lo que da lugar a sitios donde se originan picaduras [28].

2.1.3 Tipos de Corrosión que presenta el Acero Inoxidable

La corrosión de los aceros inoxidable puede presentarse de varias formas [7-8]:

General: Es la que se presenta en toda la superficie del material, de manera homogénea, con una velocidad uniforme. Se puede detectar por inspección visual y en cierta forma se puede predecir el tiempo de vida del acero. Este tipo de corrosión sólo se produce en medios suficientemente ácidos.

Fractura bajo tensión: Es una corrosión localizada en sitios donde hay una tensión mecánica mayor que en el resto de la superficie, generalmente en

un medio agresivo (en presencia de cloruros). Los aceros inoxidable austeníticos son los más susceptibles a este tipo de corrosión.

Intergranular: Puede ocurrir cuando el acero inoxidable se fragiliza al soldarse arriba de 425 °C, lo que lleva a la disminución de cromo alrededor de los granos [23] y por consecuencia a la corrosión en esas regiones.

Hendidura: Es una corrosión localizada, semejante a las picaduras. La corrosión se presenta en hendiduras micro y macroscópicas que se forman en el acero inoxidable en su proceso de manufactura, durante su uso, por diseño inadecuado, por la acción de fuerzas cíclicas o por golpes, factores que pueden generar alta concentración de esfuerzos.

Picadura: Es una forma de corrosión localizada, la cual comienza como una pequeña abertura en la superficie y avanza como un agujero, ocasionando algunas veces una perforación completa del acero. El proceso con el que se produce una picadura, se divide en tres partes [29, 30]:

1) **Nucleación:** Formación de un pequeño punto de corrosión en la superficie del acero, donde la capa pasiva que lo protege ha sido perforada (picada), por lo cual se ha iniciado la corrosión localizada (*pitting corrosion*) del acero en este sitio. El desarrollo de la picadura habitualmente es a través del metal (en profundidad), sin aumento significativo de su diámetro. El inicio de una picadura es un evento probabilístico.

2) **Crecimiento metaestable:** En esta etapa se produce un movimiento (difusión) de iones metálicos a través de una película salina que se forma sobre

la picadura. Para que la picadura siga creciendo y no se repase la región, debe haber cierta microquímica local: se debe mantener un contenido de iones metálicos cercano a la saturación en la picadura, así como una concentración de iones cloruro mínima y la presencia de una barrera difusional que la profundidad y el tamaño de la picadura proporcionen.

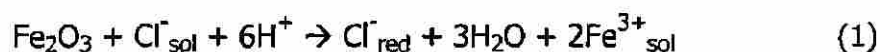
3) Propagación y crecimiento estable: Está asociada con la pérdida de cubiertas salinas y electroquímicamente depende de potenciales más anódicos (más positivos) en la zona transpasaiva.

De las formas de corrosión mencionadas, las picaduras son las que se presentan más comúnmente en el acero inoxidable que se utiliza como refuerzo en estructuras de concreto [4].

2.1.4 Teorías de Pasivación y Despasivación (Inicio de Corrosión) de los Aceros

Inoxidables

Teoría de Pryor: El trabajo de Pryor [20] es de los primeros que explican la corrosión del acero. El autor plantea en un principio la disolución anódica del acero, con la penetración de iones cloruro de una solución en la capa pasiva de óxido férrico, produciendo vacancias (defectos) catiónicas y finalmente, despasivación del acero:



Esta teoría describe de esta forma la corrosión general, aunque también distingue la corrosión por picaduras como la que ocurre por la aglomeración

localizada de iones que producen transporte de masa. Además, la despasivación puede ocurrir debido a que el pH en regiones localizadas puede ser diferente que en el resto de la superficie y de la solución. También, los iones despasivantes producen compuestos solubles [20, 31].

Gel polimérico: En esta teoría, se supone que la capa pasiva de un acero inoxidable está formada por óxidos hidratados de Fe y Cr, los cuales tienen una estructura amorfa semejante a un gel polimérico [8, 20]. Cuando se produce pasividad, los iones metálicos que se generan por disolución anódica en la parte de la capa no desarrollada, forman iones intermediarios denominados cationes hidroxílicos, MOH^+ . Estos iones se unen con las moléculas de agua y forman la estructura parecida a un gel (Fig. 1 a).

Cuando el acero se encuentra en un ambiente con cloruros, éstos reemplazan fácilmente a las moléculas de agua (hidroxilos), ya que son bases de Lewis más fuertes. Este reemplazo ocurre en las regiones donde no se ha desarrollado por completo la capa pasiva, en los puentes $H_2O-M-OH_2$ (Fig. 1 b). En este proceso se producen compuestos de metales que se disuelven (MOH^+), lo que da como resultado el inicio de picaduras. Se ha determinado que la rapidez de corrosión en este proceso es proporcional a la concentración de iones cloruro en la solución [20].

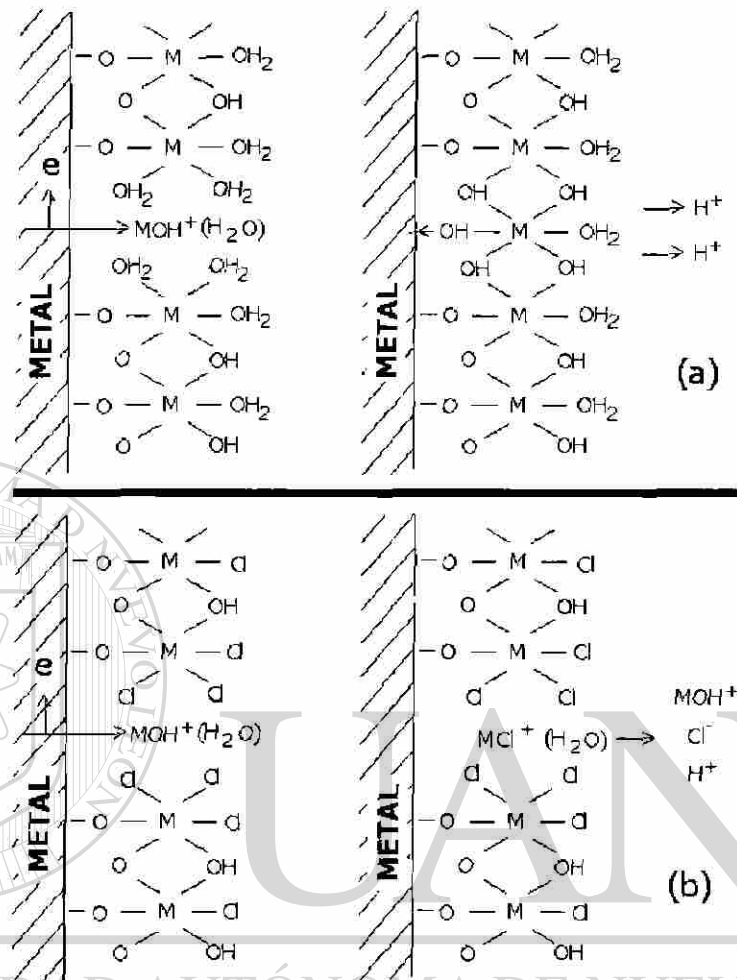


Figura 1. Modelo del gel polimérico: (a) en ausencia de iones de cloruro y (b) en presencia de iones de cloruro.

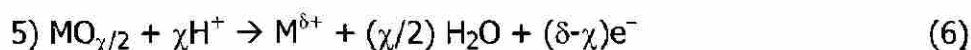
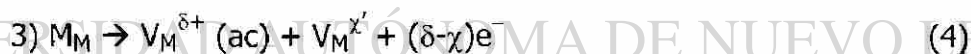
Modelo de la capa dúplex: En este modelo se propone que el crecimiento de la película pasiva ocurre por transporte iónico [13]. Los iones de oxígeno migran hacia la frontera o interfase metal-óxido y reaccionan con los iones metálicos para formar la capa interna del óxido, mientras que los iones metálicos se mueven hacia la interfase metal-electrolito y reaccionan con el oxígeno y otros aniones de la solución.

Modelo del defecto puntual: En este modelo se propone que el crecimiento de la capa pasiva de óxidos se debe al movimiento de vacancias catiónicas ($V_M^{\chi'}$) y aniónicas (V_O) que se encuentran en una capa o barrera desordenada de estequiometría $MO_{\chi/2}$, dividida en dos partes: una barrera altamente desordenada, adyacente al metal, y otra más exterior, formada por una fase precipitada que puede incorporar aniones o cationes de la solución [32]. En la Fig. 2 se muestran las reacciones que ocurren entre las superficies.

En la interfase metal-óxido se producen las siguientes reacciones:



Por otra parte, en la frontera óxido-fase precipitada/solución, se producen otras reacciones:



Las reacciones 1, 3 y 4 producen pasividad en el metal. La reacción 5 muestra implícitamente la ruptura de la pasividad por acción de un ion agresivo como el cloruro.

Más detalles sobre la teoría de disolución anódica, la cual ocurre durante el proceso de corrosión de los aceros, se presentan en la referencia [33].

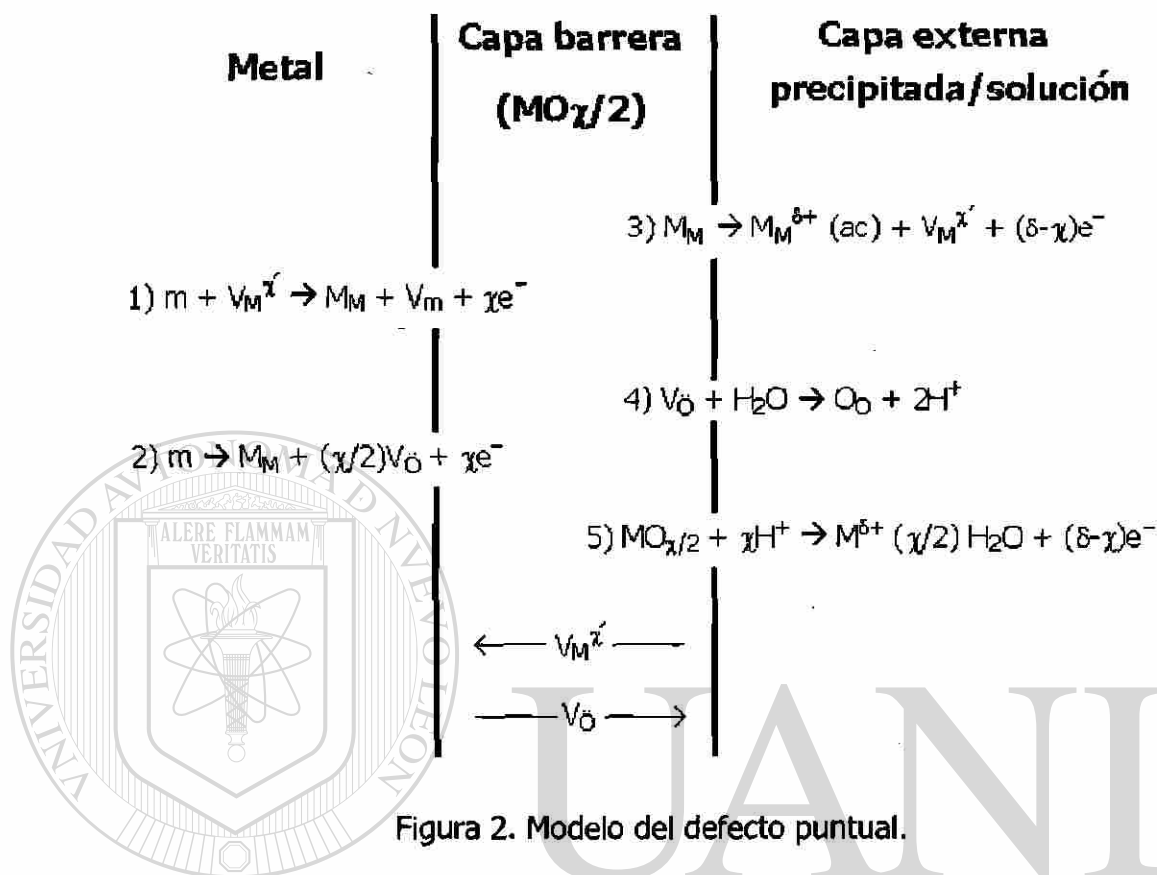


Figura 2. Modelo del defecto puntual.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

2.2 Fundamentos de las Técnicas de Caracterización Superficial

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta es una técnica para determinar las estructuras de sólidos cristalinos e identificar las fases cristalinas de un material. Se basa en la ley de Bragg [34, 35], la cual es una condición necesaria para producir interferencia constructiva de fotones de rayos X de una de longitud de onda del orden de ángstroms (Fig. 3).

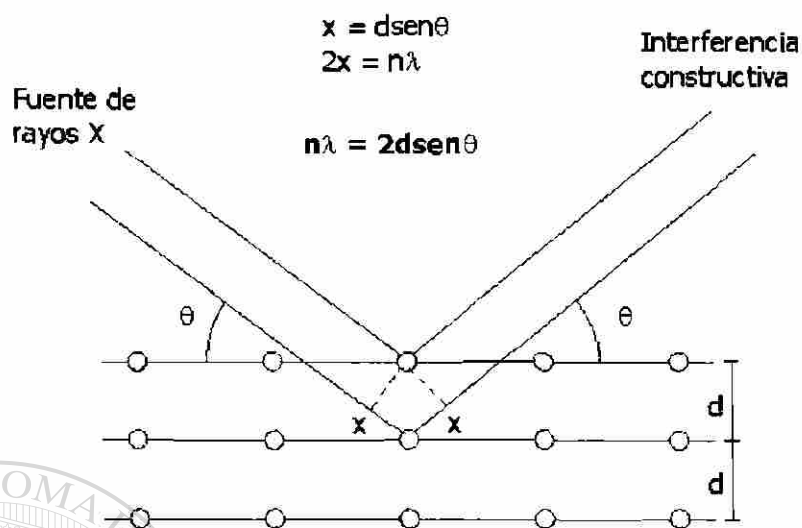


Figura 3. Ley de Bragg.

Para producir interferencia constructiva, dos o más fotones de igual longitud de onda deben estar en fase. Al incidir un haz de rayos X sobre un material cristalino, una parte de los fotones que entran en el material se refleja; los fotones que cumplen con la ley de Bragg (Fig. 3), es decir, aquéllos cuyas trayectorias difieren en un múltiplo entero (n) de la longitud de onda (λ), se refuerzan y producen un máximo de intensidad (difracción) que puede ser detectado por un tubo fotomultiplicador y medido por un sistema electrónico:

$$n\lambda = 2d \text{sen} \theta \quad (7)$$

Conociendo la longitud de onda de los rayos X y los ángulos (θ) para los cuales se produce difracción en un material particular, se pueden conocer las distancias interplanares (d) de la estructura cristalina del material.

Para identificar las fases cristalinas, el registro de las intensidades (cuentas del tubo fotomultiplicador) en función de los ángulos para los que se

presenta la difracción, se compara con difractogramas de materiales conocidos (estándares).

2.2.1.1 Difracción de Rayos X con Geometría de Haz Rasante (*GID*).

Con el fin de estudiar la estructura y las fases próximas a la superficie de un material, se utiliza la técnica *XRD* con geometría de haz rasante (*GID*) (Fig.

4).

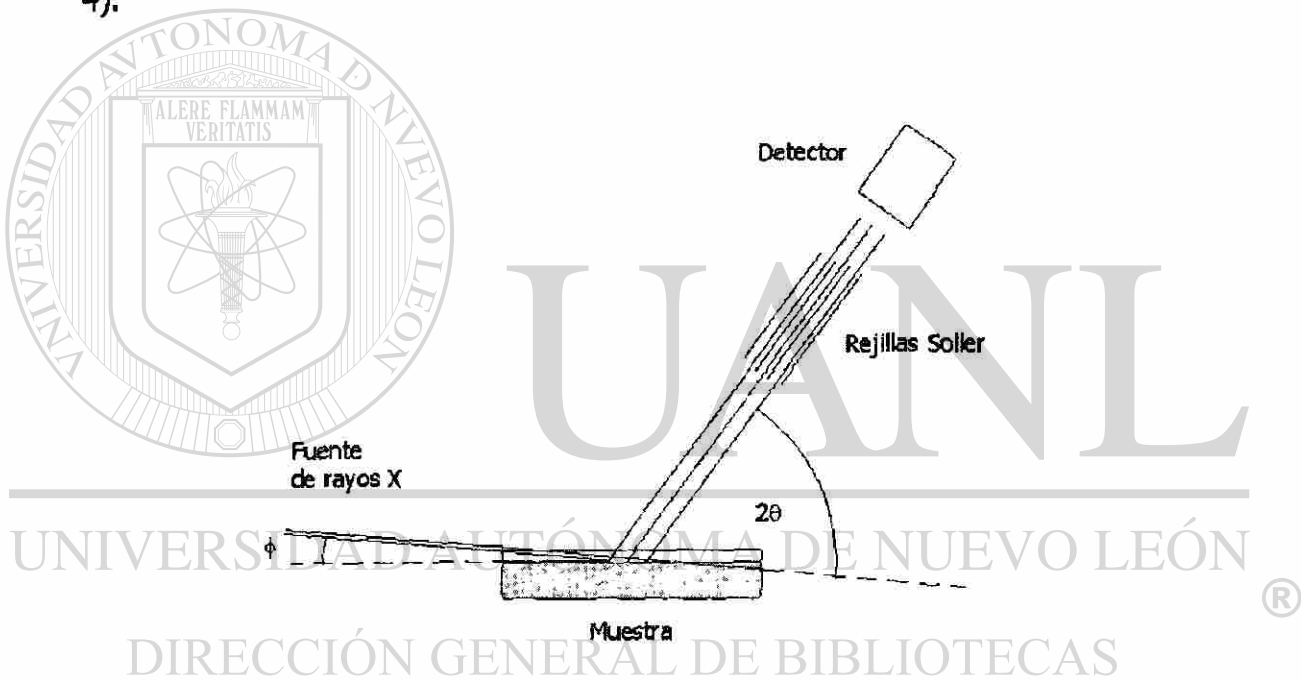


Figura 4. Geometría de haz rasante (*GID*) de la difracción de rayos X (*XRD*).

El haz incidente de rayos X se mantiene a un ángulo de inclinación constante ϕ arbitrariamente pequeño, de tal forma que la mayor parte de la longitud de camino óptico se recorre a profundidades cercanas a la superficie (del orden de micras o menores, dependiendo del material) [36, 37]. El ángulo

de difracción 2θ se mide como se muestra en la Fig. 4. Adicionalmente, el detector del haz difractado debe tener un colimador especial (rejillas Soller) para la geometría de haz rasante.

Entre las aplicaciones de la geometría *GID* se encuentran los estudios de corrosión, propiedades mecánicas superficiales y películas delgadas [38, 39].

2.2.2 Microscopía de Barrido Electrónico (*SEM*)

La microscopía de barrido electrónico (*SEM*) permite analizar la morfología de superficies. Difiere de la microscopía óptica en que utiliza electrones acelerados (típicamente del orden de 1 K a 100 KeV) en lugar de luz visible, debido a que la longitud de onda de estos electrones (0.05 nm) es menor que la correspondiente a luz visible (400-800 nm), lo que permite un alto poder de resolución ($\sim\text{\AA}$).

El esquema de un microscopio *SEM* [40] se ilustra en la Fig. 5. Los electrones provenientes de un filamento (Cu) son acelerados con una diferencia de potencial alta ($\sim\text{KeV}$), a lo largo de una columna de alto vacío que evita la interacción con la atmósfera. Por medio de bobinas de campos magnéticos fuertes, se obtiene un haz de electrones estrecho (2-10 nm) que incide sobre la muestra por analizar. Los electrones incidentes (electrones primarios) interaccionan con la muestra y producen en ésta la emisión de rayos X y de electrones de menor energía, llamados electrones secundarios.

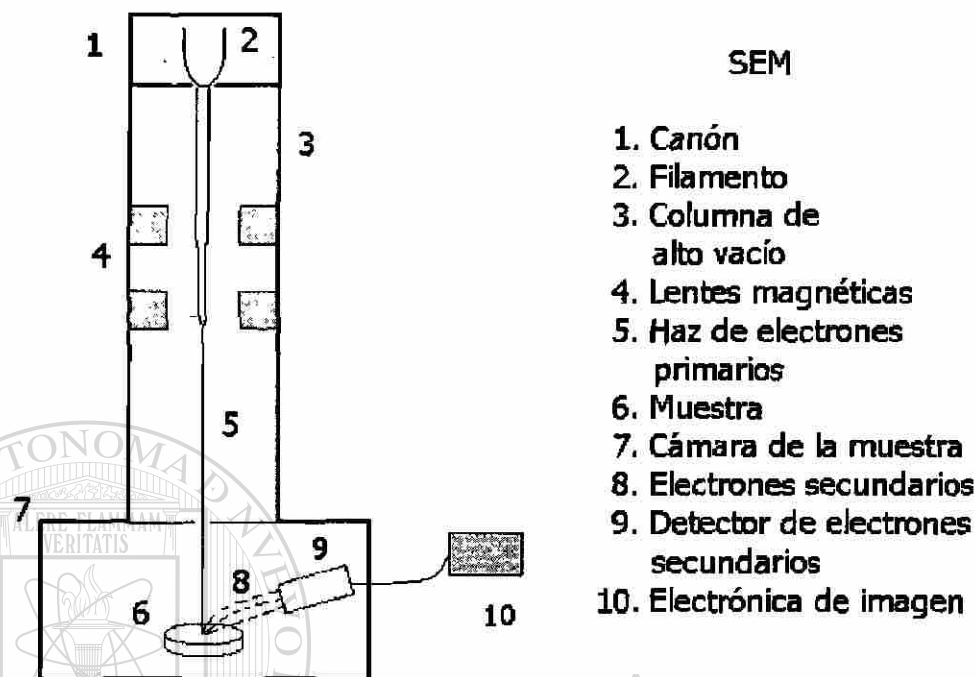


Figura 5. Esquema de un microscopio *SEM*.

Los electrones secundarios se utilizan en el proceso de formación de imágenes. El haz de electrones primarios puede ser controlado, de tal forma que los electrones recorran o barran una superficie. De este barrido se obtienen los electrones secundarios (bajas energías, menores a 1 KeV) que, mediante un proceso electrónico de detección y amplificación, forman la imagen.

La microscopía *SEM* puede ser complementada con otras técnicas, como *EDS* y *AFM* [41].

2.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (*EDS*)

Ésta es una técnica de análisis elemental que se efectúa cerca de la superficie de un material. Normalmente se utiliza en conjunto con un microscopio *SEM*. Sobre la muestra por analizar se hace incidir un haz de electrones monocromáticos (igual longitud de onda), con energía cinética de 10 a 25 KeV, producidos en un filamento, como el de un *SEM*, lo que produce el desprendimiento de electrones de capas internas de los átomos de la muestra. Los electrones de capas externas ocupan las vacancias con la correspondiente emisión de fotones de rayos X.

Por medio de un tubo fotomultiplicador, se mide la cantidad de emisiones de rayos X para un intervalo amplio de energías, de tal forma que se obtiene un espectro energético. A partir de las ubicaciones de los picos de este espectro, se

identifican los diferentes elementos que hay en una muestra. El área de los picos proporciona información de la cantidad de cada elemento con una resolución de hasta 0.1% en peso [37].

La energía de los electrones incidentes es tal, que su poder de penetración dentro de la muestra es del orden de micras, por lo cual la espectroscopía *EDS* no es una técnica de análisis superficial, pero sí de regiones próximas a la superficie [20].

2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía *AFM* (de las siglas en inglés de *Atomic Force Microscopy*) es una técnica de caracterización superficial que permite analizar la topografía de un material [42], con resolución lateral de hasta 5 nm y vertical de 0.01 nm [43]. Se utiliza el barrido de una punta muy fina situada en el extremo de un *cantilever* o viga flexible, a lo largo de una muestra del material (Fig. 6).

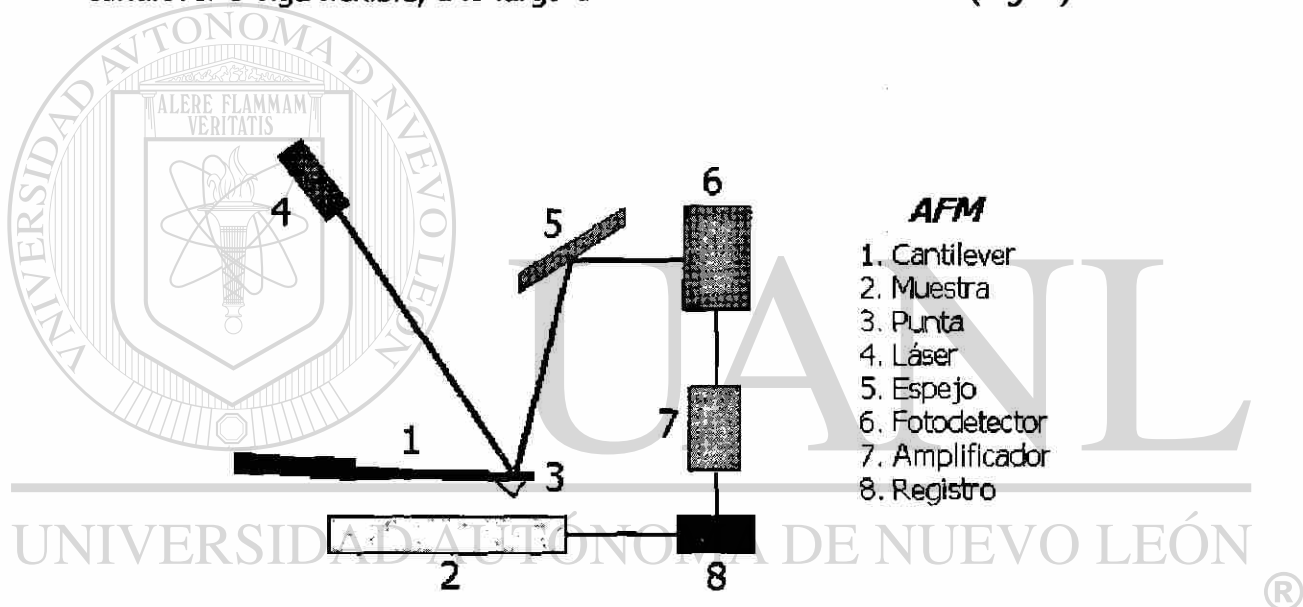


Figura 6. Esquema del microscopio *AFM*.

Los principios del funcionamiento de un microscopio *AFM* son relativamente simples. Una punta muy fina (2-20 nm de radio), colocada debajo de un extremo de un *cantilever*, se barre sobre la superficie del material, de tal forma que se mantiene a una fuerza constante (medición de alturas) o bien a

una distancia constante (medición de fuerzas), por medio de un sistema de control electrónico con sensores piezoeléctricos.

Sobre la parte superior (reflejante) del *cantilever* se proyecta una luz láser y se refleja hacia un sistema fotodetector de dos fotodiodos separados. La diferencia de las intensidades de luz detectadas por los fotodiodos depende de la fuerza de flexión del *cantilever*, con lo cual se puede determinar la altura y el relieve de la superficie analizada.

La medición de las fuerzas se basa en la flexibilidad del *cantilever*, el cual sigue un comportamiento elástico de acuerdo con la ley de Hook, $F = -kz$, donde F es la fuerza, k es la constante de proporcionalidad (resorte) y z es el desplazamiento del *cantilever*. Los valores típicos de la constante del resorte se encuentran en el intervalo de 0.1 a 100 N/m. Para una distancia igual a la resolución vertical de 0.01 nm, las fuerzas medidas son del orden de 10^{-8} a 10^{-12}

N [43].

2.2.5 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)

El análisis superficial de la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS por sus siglas en inglés), al que también se conoce como espectroscopía electrónica para análisis químico (*ESCA*), se lleva a cabo irradiando una muestra con rayos X de baja energía y midiendo la energía de los electrones emitidos. Comúnmente se utilizan los rayos X producidos en las transiciones $K\alpha$ del Mg (1,253.6 eV) y la $K\alpha$ del Al (1,486.6 eV) [37].

Los fotones emitidos tienen un poder de penetración en los sólidos del orden de 1 a 10 μm e interaccionan con los átomos de estas regiones de la superficie por efecto fotoeléctrico, de tal forma que se emiten electrones. Los electrones emitidos tienen energía cinética KE , dada por la ecuación siguiente:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (8)$$

en donde $h\nu$ (constante de Planck multiplicada por la frecuencia de la radiación) es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico, del cual se origina el electrón y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro [44].

La energía de enlace puede ser vista como una energía de ionización del átomo para un orbital en particular. Debido a que para un átomo puede haber diferentes iones, las energías de enlace y por ende la energía de los electrones emitidos, son diferentes. Así, por ejemplo, los iones Fe^{+0} , Fe^{+2} y Fe^{+3} presentan

electrones emitidos de energías cinéticas diferentes.

Los electrones desprendidos por efecto fotoeléctrico en XPS, tienen energías típicas en el rango de 250 a 1250 eV, correspondientes a longitudes de trayectoria media de entre cuatro y ocho monocapas de material. Esto significa que el análisis por XPS se realiza a una profundidad aproximada de 15 a 25 \AA debajo de la superficie, por lo que se considera una técnica de análisis superficial [20, 37, 44].

El análisis de XPS es una herramienta que permite identificar tanto los átomos presentes en la superficie de un material, como sus diferentes estados de oxidación.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Preparación de las Soluciones Modelos del Poro de Concreto

Para simular el electrolito alcalino del poro del concreto, en algunas investigaciones se ha utilizado solución de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , debido a su alcalinidad alta y su presencia en el cemento [6, 14]. Debido a que el cemento hidratado tiene una composición más compleja, también se han preparado soluciones modelo a partir de extracto de cemento portland después de su hidratación [15, 19].

Las soluciones empleadas en este trabajo, se describen a continuación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.1.1 Solución de Extracto de Cemento (Solución A)

Se preparó una mezcla (1:1) de cemento portland tipo I (Cemento Maya, Cemex) y agua destilada y se dejó 24 horas de hidratación (endurecimiento – curado) del concreto. Posteriormente se filtró y separó el exceso de líquido, el cual sirvió como la solución. El pH medido de fue 13.1. La solución se ha preparado como se indica en algunas publicaciones [16, 18-19].

En la Tabla 1 se muestra el análisis químico del cemento utilizado, según la referencia del proveedor.

Tabla 1. Composición del cemento empleado.

Compuesto	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO
Porcentaje(%)	66.84	19.96	4.87	2.89	0.39	0.08	2.42	1.16

El análisis de la solución de extracto de cemento muestra que en su composición se encuentran los iones de Ca²⁺, Al³⁺, Mg²⁺ y Fe³⁺ [17, 19].

3.1.2 Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl) (Solución B)

Se ha reportado que existe un contenido crítico de cloruro (10 g/l NaCl) en las soluciones de electrolitos para iniciar la corrosión por picaduras en algunos aceros inoxidables [45-46]. Para preparar esta solución, a la solución de

extracto de cemento (solución A) se le agregó 1 % en peso de NaCl (10 g/l) (Fermont, 99 %). Su pH no tuvo cambio (12.6), ya que el cloruro de sodio es una sal neutra.

3.1.3 Solución Saturada de Ca(OH)₂ (Solución C)

Esta solución se preparó disolviendo 1.85 g de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) (Fermont, 99 %) en un litro de agua destilada. Su pH fue 12.97.

3.1.4 Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con Cloruro (10 g/l NaCl) (Solución D)

Se preparó disolviendo 1% en peso de NaCl (10 g/l) (Fermont, 99 %) en la solución saturada de hidróxido de calcio (solución C). Su pH fue 12.97.

NOTA: Como se puede observar, las soluciones modelos tienen prácticamente un mismo pH (sin correcciones externas), lo que posibilita su comparación para los efectos que producen en la superficie de los aceros inoxidables en este estudio.

3.2 Especímenes de Acero Inoxidable

3.2.1 Aceros Inoxidables Utilizados y sus Composiciones

Los aceros inoxidables que se han empleado son dos: el AISI 304 y el AISI 316L de la marca Mexinox, ambos en forma de láminas roladas en frío. Las composiciones dadas por el proveedor [22] se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición porcentual en peso de los aceros AISI 304 y AISI 316L (Mexinox).

(%)	Cr	Ni	Mo	C (máx)	Si (máx)	S (máx)	P (máx)
AISI 304	18.0-20.0	8.0-10.5	0	0.08	1	0.3	0.045
AISI 316L	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0-3.0	0.03	1	0.3	0.045

3.2.2 Preparación de los Especímenes

Para los experimentos se cortaron piezas cuadradas de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de cada acero inoxidable. El espesor de las placas del acero AISI 304 fue 0.6 mm y

el del acero 316L fue 0.9 mm. Todas las placas fueron cortadas de tal forma que dos de sus lados estuvieran en la dirección del rolado y los otros dos, perpendiculares.

Las muestras cortadas se lavaron y desengrasaron con acetona, previamente a su inmersión en las soluciones A-D. Fueron sumergidas en 30 ml de cada una de las soluciones, utilizando botes de plástico cerrados, para evitar la carbonatación de las soluciones. Las muestras fueron expuestas durante periodos de tiempo de 1, 7 y 21 días, los cuales son utilizados en normas de análisis del concreto [47].

3.3 Técnicas de Caracterización Superficial

La caracterización de los especímenes ha sido realizada *ex situ* para todas las técnicas, inmediatamente después de ser retirados de los botes de plástico.

3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Técnica de haz rasante (*GID*): En general, todas las muestras se analizaron por *GID*, utilizando un ángulo de inclinación (ϕ) del haz de rayos X de 2° en un difractómetro Siemens, modelo D5000. Los difractogramas se registraron en el rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, con paso de 0.02° y tiempo de paso de 4 s. Se utilizó la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5416 \text{ \AA}$) y se colocó una rejilla colimadora de 0.6 mm de ancho en la salida de la fuente de rayos X. El voltaje del tubo de rayos X fue de 40 kV y la corriente de 30 mA.

Técnica de Bragg-Brentano: Adicionalmente, algunas muestras particulares fueron analizadas por este método. En el mismo difractómetro utilizado para la técnica de haz rasante, se registraron los difractogramas en el rango $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$, con paso de 0.02° y tiempo de paso de 6 s. El voltaje del tubo de rayos X fue de 40kV y la corriente de 30 mA.

Orientaciones preferenciales: Para cuantificar las orientaciones preferenciales de planos cristalográficos (texturización), se utilizó el procedimiento descrito por Berubé y L'Esperance [48], en el que a cada reflexión se le asocia un coeficiente de textura, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$c_i = \frac{a_i / \sum a_j}{A_i / \sum A_j} \quad (9)$$

En esta ecuación, c_i es el coeficiente de textura de la i -ésima reflexión, a_i es el área o la intensidad de la reflexión en el difractograma obtenido, A_i es el área correspondiente al patrón estándar y n es el número de reflexiones analizadas.

El coeficiente de textura es una razón de dos proporciones: la del área de una reflexión en el área de un difractograma y la proporción de la respectiva reflexión en el patrón estándar. Un coeficiente de textura mayor que la unidad en una reflexión, significa una orientación preferencial mayor que la del estándar.

Tamaño del cristalito: Se calculó el tamaño de cristalito de las fases cristalinas por medio de la ecuación de Debye-Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (10)$$

en donde t expresa el tamaño del cristalito, $\lambda=1.5416 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de los rayos X y $\Delta\theta$ es el ancho en la semialtura de la reflexión 2θ .

3.3.2 Microscopía de Barrido Electrónico (*SEM*) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (*EDS*)

El microscopio utilizado es un *SEM* de la marca Phillips, modelo XL ESEM, con una microsonda de energía dispersiva adaptada, marca EDAX. Las mediciones fueron realizadas con alto vacío ($\sim 10^{-5}$ mbar). El voltaje de operación empleado fue 25 kV. Se han utilizado diversas magnificaciones: 500,

1,000, 2,000, 5,000 y 10,000 aumentos.

El análisis *EDS* se realizó con las mismas condiciones de operación del *SEM* (vacío y voltaje) y el tiempo de registro de cada espectro fue de 150 segundos. Generalmente, las regiones analizadas fueron las superficies tratadas en las soluciones A-D, con una magnificación de 500 aumentos y un área de barrido de $30,000 \mu\text{m}^2$ (0.03 mm^2).

También se analizaron regiones y puntos de interés particular, como picaduras y granos, con magnificaciones superiores ($\times 5,000$ y $\times 10,000$).

3.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Con el fin de obtener la topografía de las películas pasivas formadas sobre la superficie de dos aceros inoxidables AISI 304 y 316L en una imagen tridimensional, se utilizó un microscopio AFM AutoProbe CP marca Park Scientific. Las imágenes fueron obtenidas en tres regiones de alta resolución (mayor que la del SEM): $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, en modo *equiforce* de fuerza constante igual a 40 nN.

3.3.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Se ha utilizado un equipo Auger-XPS, marca Phillips, con la radiación $K\alpha$ del Mg ($E=1,253.6$ eV). En la identificación elemental, se hizo un barrido con paso de 0.2 eV, en un rango de 0 a 1000 eV. Para la determinación de los

estados de oxidación, el paso fue reducido a 0.1 eV, en un rango de energía variable (entre 10 y 20 eV, según el elemento) y con un número de barridos también variable, según las intensidades de los picos.

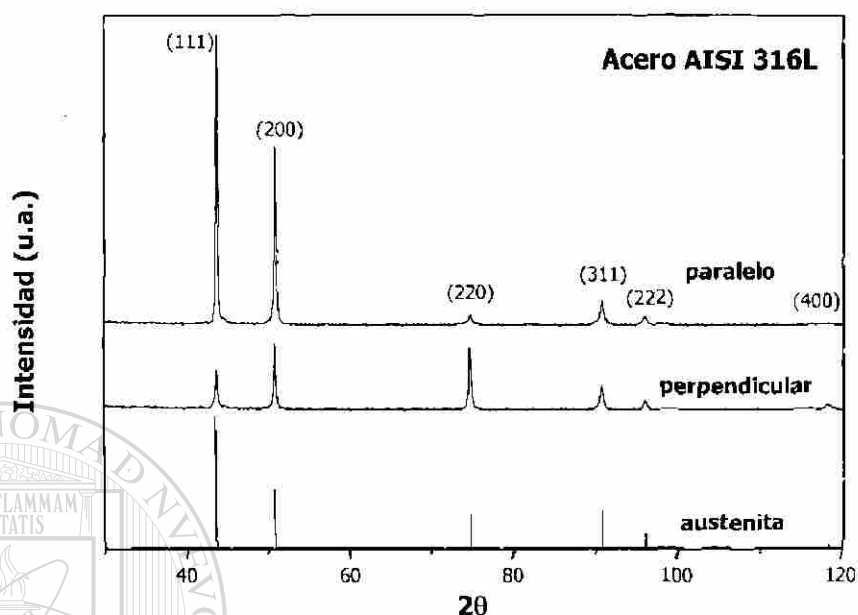


Figura 8. Comparación entre los difractogramas registrados en dos direcciones del acero AISI 316L sin tratamiento y el patrón estándar [49].

Las intensidades relativas de la fase austenítica y las áreas de las reflexiones, se muestran en la Tabla 3 y se comparan con el patrón estándar.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 3. Intensidades relativas de las reflexiones de los aceros inoxidables, registradas en dos direcciones (técnica de haz rasante, 2°), comparadas con el estándar [49]. Las áreas de las reflexiones (u.a.) están entre paréntesis.

Plano (h k l)	Estándar austenita	304 paralelo	304 perpendicular	316 paralelo	316 perpendicular
(1 1 1)	100	100 (117)	73 (22)	100 (158)	54 (22)
(2 0 0)	45	28 (33)	60 (18)	89 (140)	95 (56)
(2 2 0)	28	4 (5)	100 (30)	11 (17)	100 (59)
(3 1 1)	30	9 (11)	60 (18)	26 (41)	56 (33)
(2 2 2)	12	3 (3)	23 (7)	9 (15)	19 (11)
(4 0 0)	3	0 (0)	3 (1)	0 (0)	22 (13)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de Rayos X (*XRD*)

4.1.1 Fases Cristalinas

A través de pruebas preliminares en placas de los aceros sin exposición en las soluciones modelos, en el acero AISI 304 se encontraron once reflexiones, de las cuales seis pertenecen a la estructura austenítica de un acero inoxidable 304, reportada en el archivo del ICDD (*International Centre for*

Diffraction Data) [49] y las otras cinco, corresponden a la estructura ferrítica del hierro [50]. El difractograma del acero 316L sólo presentó las seis reflexiones correspondientes a la estructura austenítica.

Se observó una aparente irregularidad en las intensidades de las reflexiones, debido a que algunos difractogramas mostraron orientaciones preferenciales diferentes al efectuar varios registros en el mismo acero. Se determinó que las diferencias detectadas dependían de la colocación de la muestra en el portamuestras, mostrando que la estructura cristalina presenta orientaciones preferenciales diferentes cuando la placa se gira 90° de la posición

original. Este efecto se debe al proceso de fabricación de las láminas del acero, el rolado en frío, el cual produce líneas o estrías en una dirección del material que orientan su estructura cristalina.

Se procedió a registrar y comparar con mayor detalle los difractogramas de las muestras de ambos aceros con las estrías paralelas y perpendiculares al haz de rayos X. En las Figs. 7 y 8 se muestran estos resultados, junto con el patrón estándar de la austenita [49].

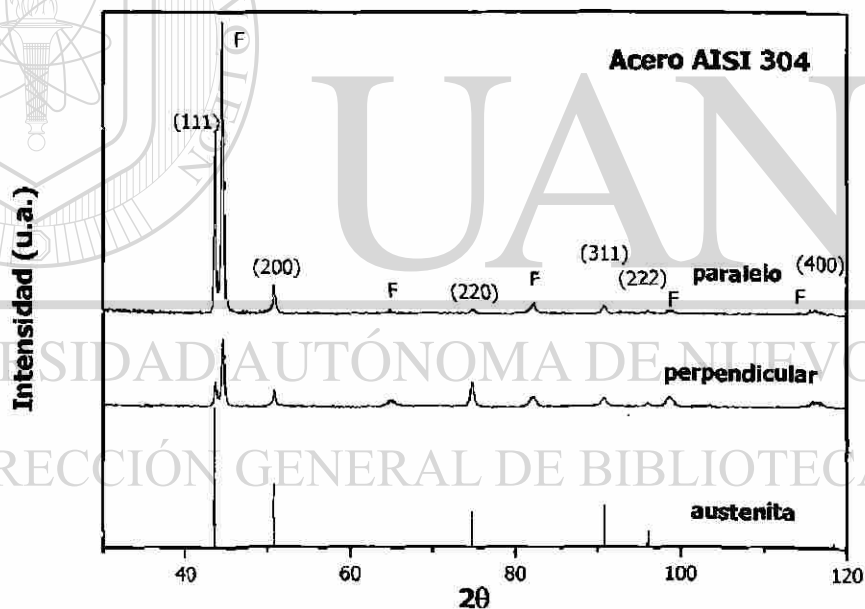


Figura 7. Comparación entre los difractogramas registrados en dos direcciones del acero AISI 304 sin exposición en las soluciones modelos y el patrón estándar [49].

Para el acero AISI 304 (Fig. 7) el registro de la muestra con las estrías paralelas al haz de rayos X es similar al patrón estándar. Sin embargo, presenta una orientación remarcada en el plano (1 1 1), debido a que las demás reflexiones disminuyen con relación al estándar en más de 35%. En el registro de la muestra con las estrías perpendiculares la orientación es diferente, principalmente en los planos (2 2 0), (1 1 1), (2 0 0) y (3 1 1). Además, las intensidades de las cuatro reflexiones a la derecha del difractograma ($2\theta > 70^\circ$), son mayores que las del registro paralelo.

De la misma forma, el acero AISI 316L (Fig. 8) también mostró un registro similar al estándar cuando la muestra se colocó con las estrías paralelas al haz de rayos X. La reflexión más intensa fue la del plano (1 1 1). Además, el plano (2 0 0) presentó una orientación preferencial alta (89%) y el resto de las reflexiones es similar al estándar. En el registro de la muestra perpendicular, las

reflexiones más intensas son las de los planos (2 0 0) y (2 2 0).

De acuerdo con estas pruebas preliminares, se escogió el registro de las muestras con sus estrías perpendiculares al haz de rayos X, debido a que las cuatro reflexiones a partir de un valor de 2θ de 70° , tuvieron una intensidad razonable para poder analizar las películas formadas en los aceros, durante su inmersión en las soluciones modelos.

El análisis anterior sólo se hizo en la estructura austenítica de ambos aceros inoxidables. Aunque el acero AISI 304 también presenta la estructura

ferrítica, las cantidades de esta fase son mínimas, como lo muestra el análisis en el *bulk* (volumen) realizado por la técnica de Bragg-Brentano (Fig. 9).

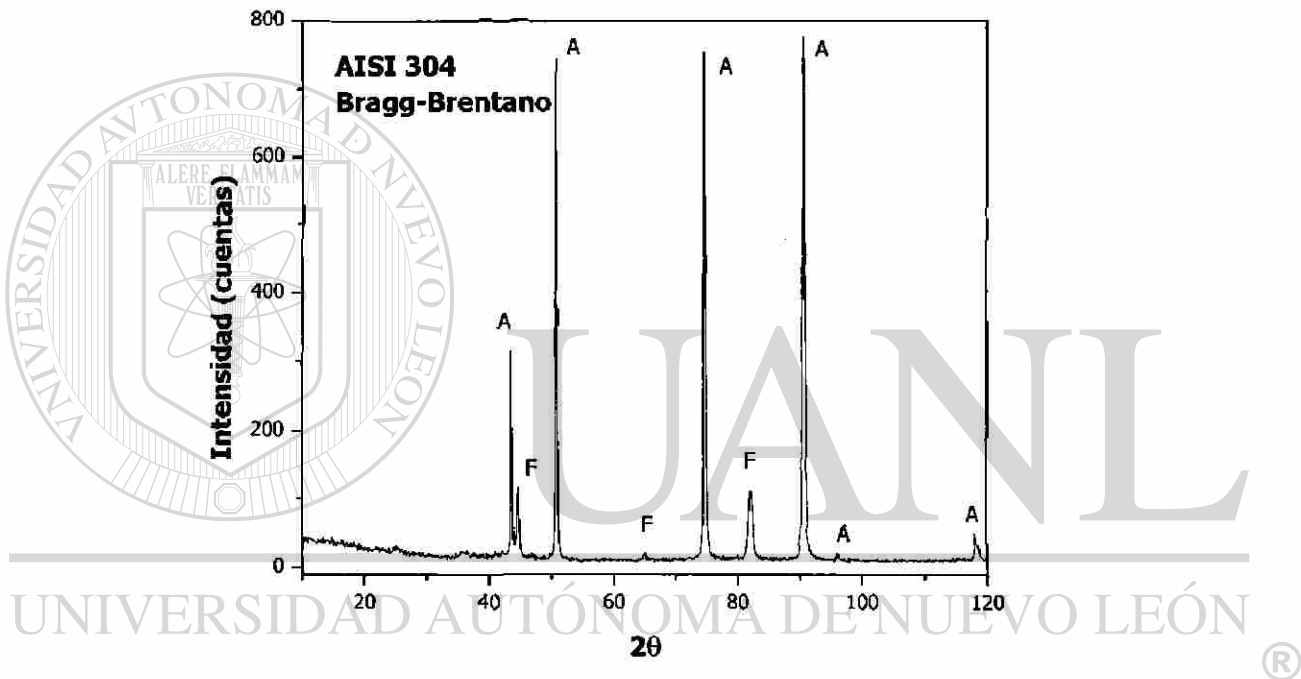


Figura 9. Difractograma del acero AISI 304 por geometría de Bragg-Brentano. La fase austenítica está marcada con A y la ferrítica con F.

Por otra parte, también por medio de la geometría de Bragg-Brentano, en el acero AISI 316L sólo se detectó la fase austenítica (Fig. 10). Estos registros demuestran que la fase austenítica es la estructura predominante en el *bulk* de ambos aceros.

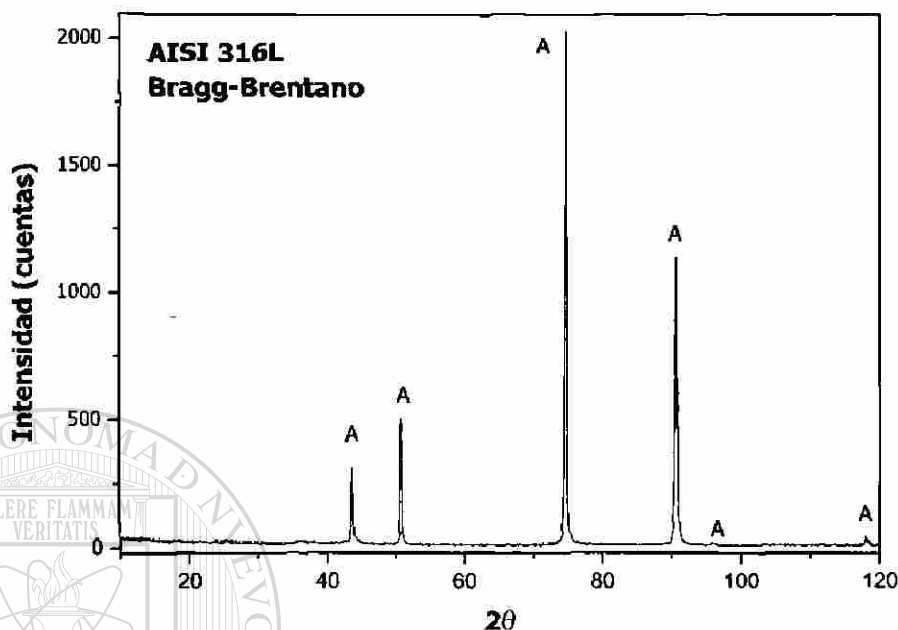


Figura 10. Difractograma del acero AISI 316L por geometría de Bragg-Brentano.

La fase austenítica está marcada con A.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

Después de colocar las placas de acero en las soluciones modelo, se procedió a registrar los difractogramas de las muestras tratadas con diferentes tiempos de inmersión. En la superficie de los dos aceros estudiados, en general, se detectó la presencia de carbonato de calcio en forma de calcita [51] como fase mayoritaria (Figs. 11-18). La calcita se formó desde el primer día de exposición en las soluciones modelos, excepto en el caso del acero 304 cuando se expuso en la solución de extracto de cemento, en el cual se detectó a los 7 días de inmersión.

Además, la cantidad de calcita aumentó con mayores tiempos de exposición en las soluciones modelos, como se aprecia en las Figs. 11-18. En estas figuras sólo se indican las reflexiones correspondientes a la austenita (A) y la ferrita (F); el resto de las reflexiones pertenece a la calcita.

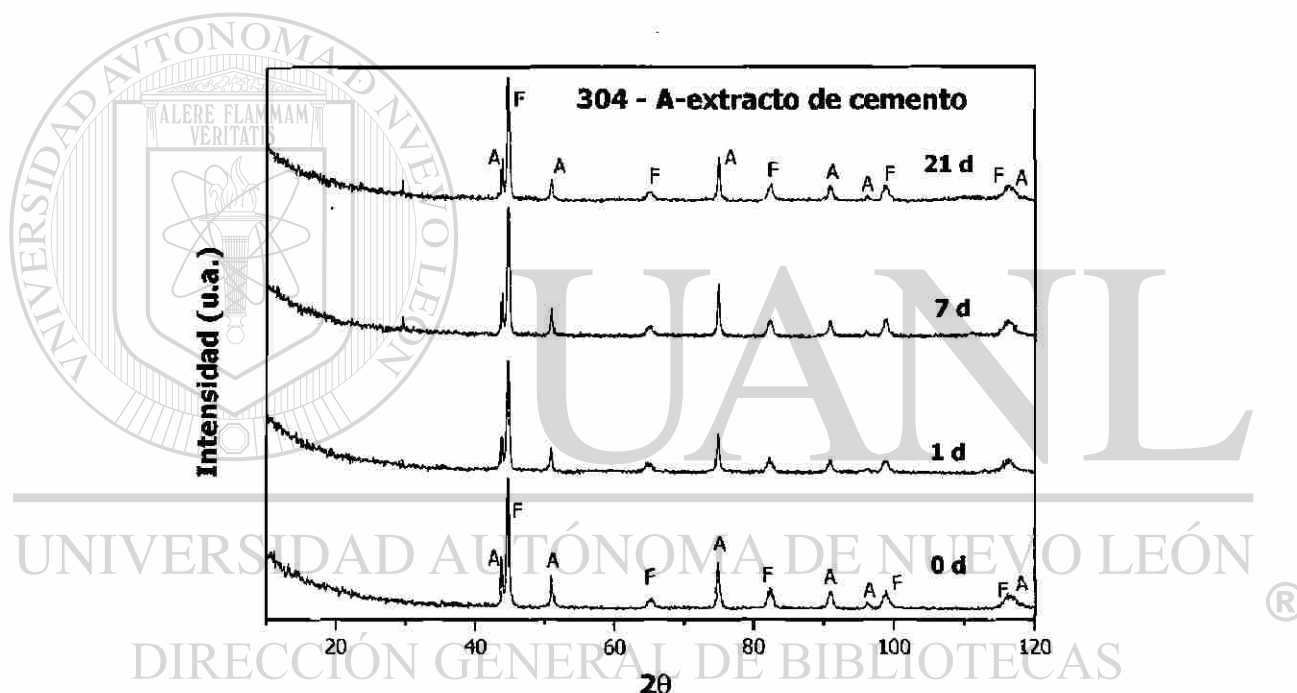


Figura 11. Difractograma del acero AISI 304 (técnica de haz rasante, 2θ) expuesto en la solución de extracto de cemento a diferentes tiempos de inmersión.

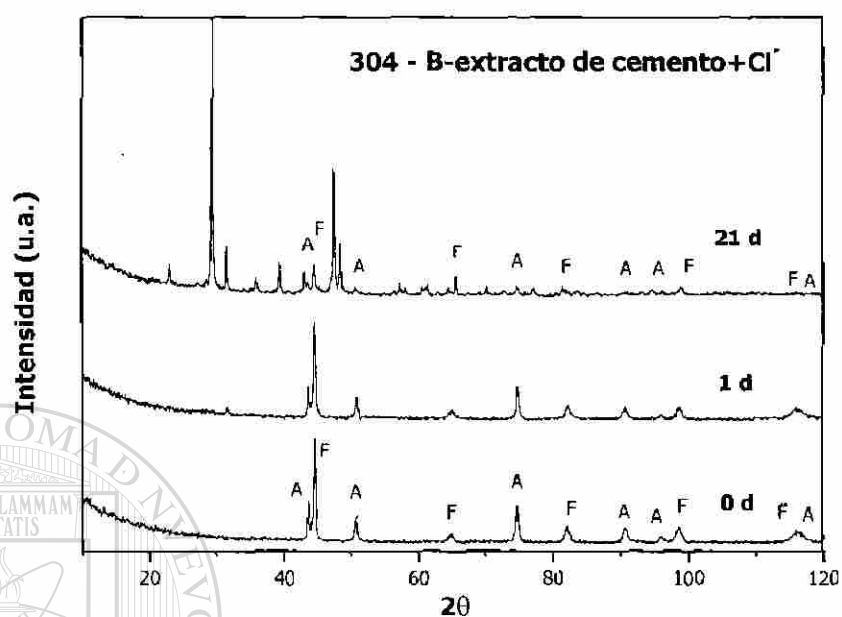


Figura 12. Difractograma del acero AISI 304 (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl) a diferentes tiempos de inmersión.

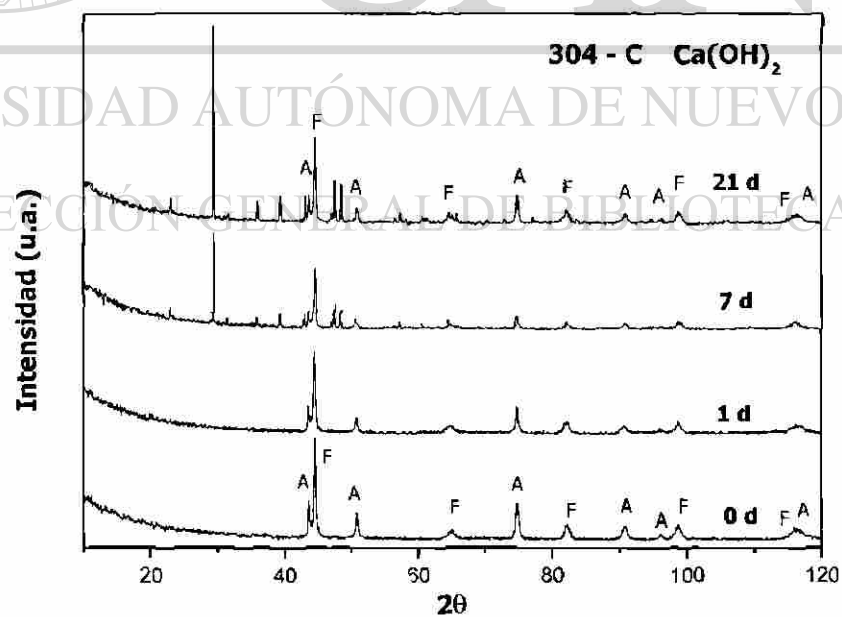


Figura 13. Difractograma del acero AISI 304 (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 a diferentes tiempos de inmersión.

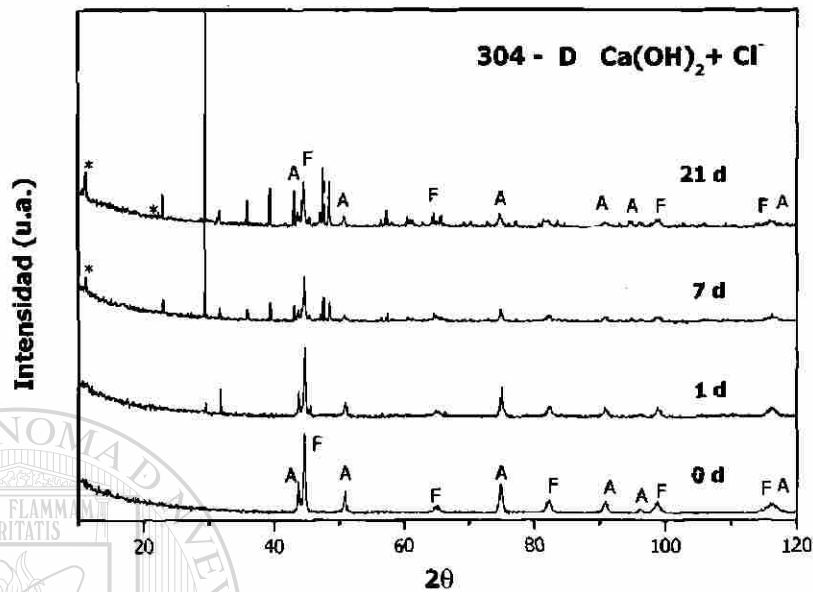


Figura 14. Difractograma del acero AISI 304 (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 con cloruro (10 g/l NaCl), a diferentes tiempos de inmersión. Las reflexiones de los posibles Productos de corrosión se indican con asteriscos.

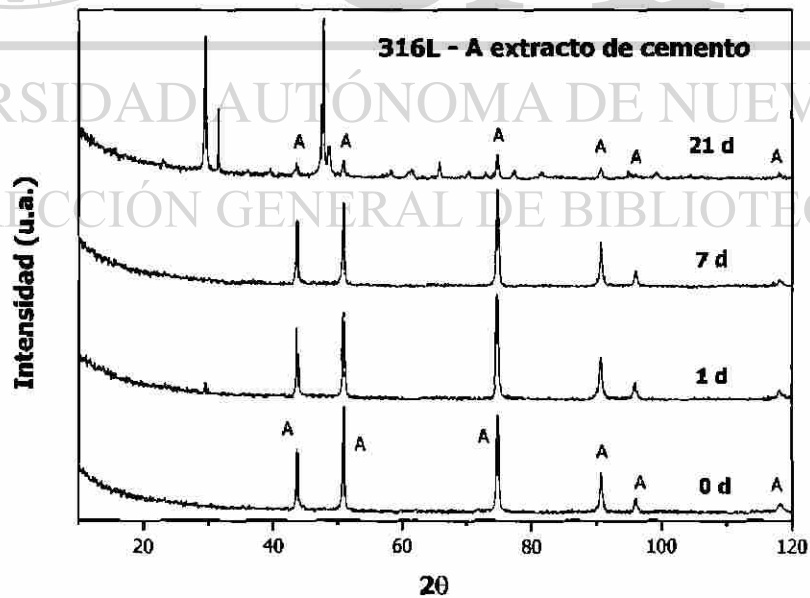


Figura 15. Difractograma del acero AISI 316L (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución de extracto de cemento, a diferentes tiempos de inmersión.

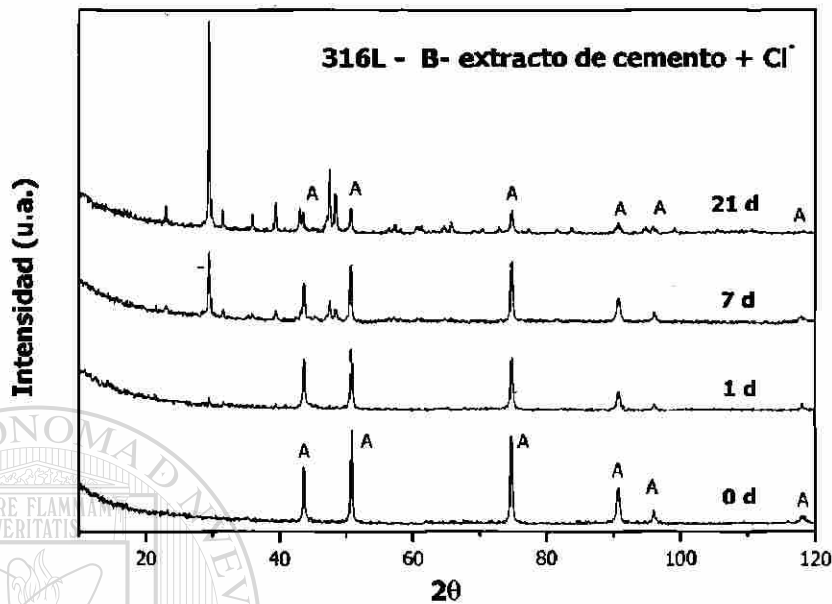


Figura 16. Difractograma del acero AISI 316L (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl), a diferentes tiempos de inmersión.

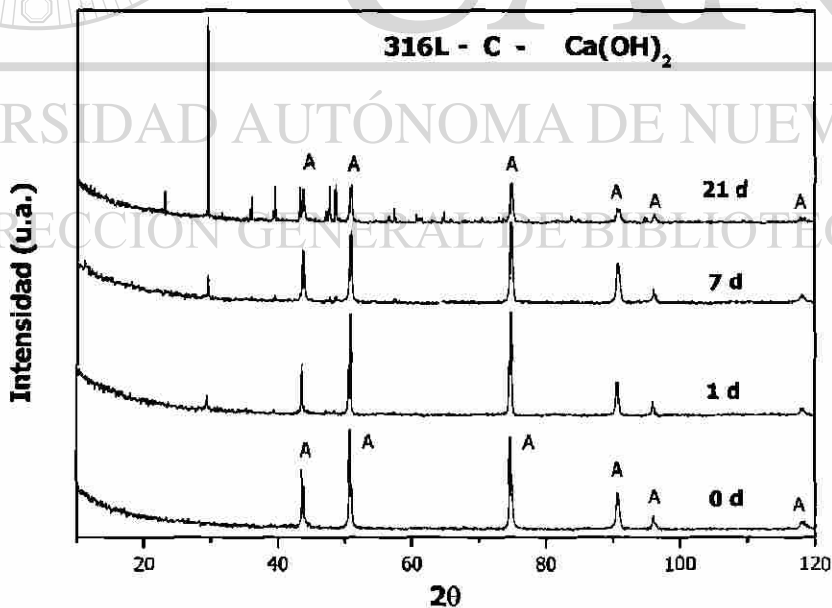


Figura 17. Difractograma del acero AISI 316L (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 , a diferentes tiempos de inmersión.

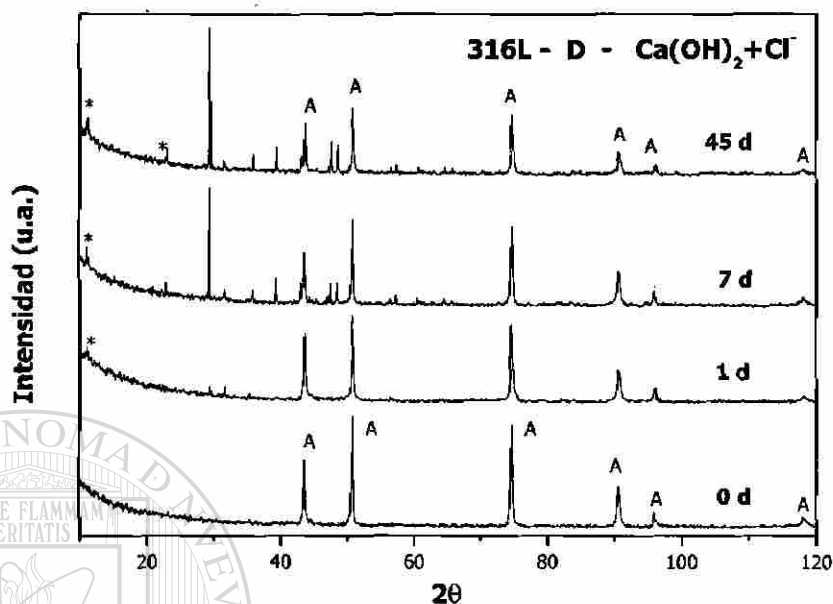


Figura 18. Difractograma del acero AISI 316L (técnica de haz rasante, 2°) expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 con cloruro (10 g/l NaCl), a diferentes tiempos de inmersión. Las reflexiones de los productos de corrosión se indican con asteriscos.

Del análisis de los difractogramas realizados por la técnica de haz rasante, se observó que las intensidades relativas de algunas reflexiones de la calcita presentan variaciones (Figs. 12, 15, 16), comparadas con el estándar, especialmente cuando las placas de acero son tratadas en las soluciones de extracto de cemento, con y sin cloruro, salvo el caso del acero 304 en extracto de cemento.

En los registros de las muestras expuestas durante 21 días 304-B21, 316L-A21 y 316L-B21 (A-solución de extracto de cemento y B-extracto de cemento con cloruro) se presentaron incrementos significativos (hasta casi 5

veces) en las intensidades de las reflexiones para valores de 2θ de 31.42° , 47.12° y 47.49° , mostrando orientaciones preferenciales durante su inmersión en las soluciones modelos. En la siguiente sección, estos resultados se analizarán con mayor detalle.

Por otra parte, los difractogramas de las muestras tratadas con las soluciones modelos con cloruro (soluciones B y D-solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruro), presentaron trazas de halita (NaCl , proveniente del tipo de la solución), cuyas reflexiones más intensas fueron menores que el 5% de la fase mayoritaria (Figs. 12, 14, 16, 18).

Cuando se utilizó la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruro (solución D), ambos aceros AISI 304 y 316L presentaron dos reflexiones adicionales en valores de 2θ de 11.20° y 22.46° . Las fases reportadas por el ICDD que mejor coinciden con estas reflexiones, corresponden a un oxi-hidroxiclорuro de hierro, *green rust I*, $\text{Fe}(\text{OH}, \text{Cl})_{2.55}$ [52]; a un carbonato hidratado de óxido de calcio y hierro, $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [53], y a un cromato de calcio hidratado, $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [54].

Estas reflexiones pueden observarse mejor cuando se utiliza la técnica de Bragg-Brentano en el acero AISI 304 (Fig. 19). Sin embargo, cuando se usa la solución de extracto de cemento con cloruro (solución B) no se detectaron estos compuestos en las películas pasivas de ambos aceros (Figs. 12 y 16).

AISI 304-D 21d $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}^-$
Geometría Bragg-Brentano

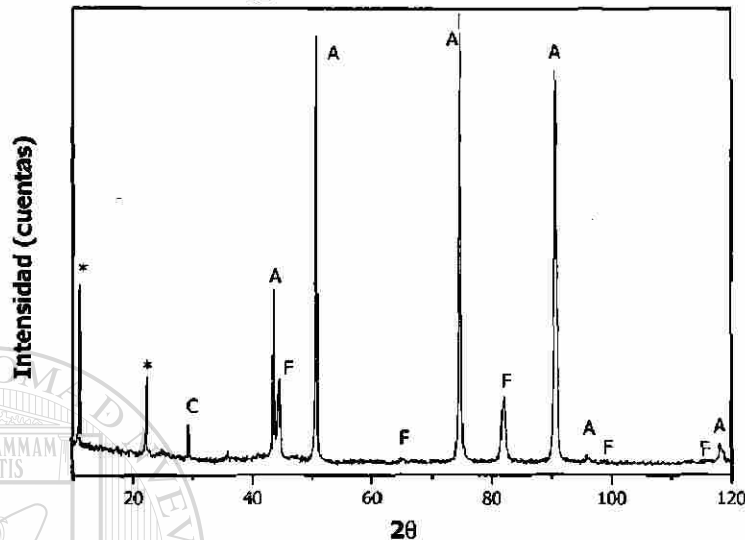


Figura 19. Difractograma del acero AISI 304 (técnica de Bragg-Brentano), expuesto en la solución de Ca(OH)_2 con cloruro (10 g/l NaCl) durante 21 días (con asterisco se indican las reflexiones de posibles productos de corrosión y con C la reflexión principal de la calcita).

Por otra parte, para ver si había un efecto en la estructura de la fase austenítica, se midió el parámetro de red y no mostró cambio durante el proceso de inmersión de las muestras de ambos aceros en las soluciones modelos.

De los resultados reportados, utilizando la técnica de difracción de rayos X, se puede deducir que la película pasiva formada en el acero AISI 316L es la de mayor resistencia a la corrosión en la presencia de iones de cloruro. Debido a esto, no se detectaron los productos de corrosión en el bulto del acero al ser utilizada la técnica de Bragg-Brentano.

4.1.2 Orientaciones Preferenciales

Debido a que las intensidades de algunas reflexiones de la calcita no correspondieron al patrón estándar, se calcularon los coeficientes de textura (orientación) de las nueve reflexiones más claras e intensas (aproximadamente 70% de la suma de las intensidades del estándar) (Tabla 4).

Tabla 4. Coeficientes de textura de la calcita formada en las películas pasivas de los aceros AISI 304 y 316L, después de 21 días de exposición en las soluciones modelos.

2 θ (haz rasante)	23.02	29.40	31.42	35.96	39.40	43.14	47.12	47.49	48.51
Plano (h k l)	(0 1 2)	(1 0 4)	(0 0 6)	(1 1 0)	(1 1 3)	(2 0 2)	(0 2 4)	(0 1 8)	(1 1 6)
Calcita (estándar)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
304-A 21	No detectados								
304-B 21	0.6	0.9	3.7	0.5	0.7	0.4	2.2	2.5	1.1
304-C 21	0.7	1.0	1.4	0.7	0.9	0.7	1.2	1.5	1.3
304-D 21	0.6	1.0	1.3	0.6	0.8	0.8	1.3	1.5	1.2
316L-A 21	0.3	0.6	5.8	0.1	0.3	0.2	3.7	3.7	1.4
316L-B 21	0.7	1.0	2.1	0.5	0.8	0.7	1.4	1.7	1.3
316L-C 21	0.7	1.0	1.4	0.8	1.1	1.0	1.3	1.2	1.2
316L-D 21	0.7	1.0	1.1	0.6	0.9	0.9	1.4	1.3	1.3

En la Tabla 4 se muestran los coeficientes de textura de la calcita formada sobre ambos aceros inoxidables después de 21 días de inmersión de las muestras de ambos aceros (no se calcularon para la muestra 304-B21,

debido a que sólo se distingue una reflexión). Para tiempos de exposición menores que 21 días, no se presentaron orientaciones significativas.

Se observa que la calcita de las muestras tratadas con la solución de extracto de cemento, sin y con cloruro (soluciones A y B, respectivamente), tiene orientaciones significativas en los planos (0 0 6), (0 2 4), (0 1 8) y (1 1 6) en ambos aceros inoxidable. El plano (0 0 6) mostró un coeficiente de textura con valores más elevados, de 3.7, 5.8 y 2.1 en las muestras 304-B21, 316L-A21 y 316L-B21, respectivamente.

Estas orientaciones marcadas pudieran estar influenciadas por los compuestos de la solución de extracto de cemento y, así mismo, por los productos de la hidratación del cemento, diferentes al Ca(OH)_2 .

En cambio, cuando se utilizó la solución saturada de Ca(OH)_2 , sin y con cloruro (C y D), en general, las muestras presentaron orientaciones de la calcita menos significativas (valores próximos a la unidad entre 0.6 y 1.5) que las calculadas para las soluciones de extracto de cemento (A y B). En estos casos, la orientación respecto al estándar es semejante debido a que no hay un proceso de hidratación que la afecte.

Por otra parte, al analizar la orientación superficial de los planos de ambos aceros inoxidable, después de ser tratados en las cuatro soluciones modelos, no se presentaron cambios de orientación en las fases austenítica y ferrítica, al ser comparados con los aceros sin exposición.

4.1.3 Tamaño de los Cristalitos

4.1.3.1 Fase Austenítica de los Aceros Inoxidables.

En los dos aceros inoxidable se seleccionó la reflexión del plano (2 2 0) de la fase austenítica (no se traslapa con las reflexiones de las otras fases) para calcular el tamaño del cristalito. En la Tabla 5 se muestran los valores calculados a partir de la ecuación (10).

Tabla 5. Variaciones del tamaño del cristalito (nm) de la fase austenítica en los aceros inoxidable AISI 304 y 316L (calculado a partir de la reflexión del plano (2 2 0)), durante su exposición en las soluciones modelos: A y B-extracto de cemento (sin y con cloruro), C y D-solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (sin y con cloruro).

Tamaño del cristalito de la austenita			
	tiempo de exposición		
acero-solución	1 d	7 d	21 d
304	20.1	20.1	20.1
304-A	24.8	25.0	24.8
304-B	25.1	-	26.8
304-C	32.3	27.7	27.8
304-D	30.0	30.2	19.7
316L	33.0	33.0	33.0
316L-A	27.2	30.5	34.9
316L-B	30.2	28.0	28.3
316L-C	37.4	25.9	27.0
316L-D	28.0	30.1	29.1

Los datos presentados en la tabla muestran que el tamaño de los cristalitos de la fase austenítica del acero AISI 304 (20.1 nm) es menor que el del acero AISI 316L (33 nm).

En general, durante la exposición de estos dos aceros en las soluciones modelos se observan dos tendencias:

- aumento de la cristalinidad de la austenita en el caso del acero AISI 304;
- disminución de la cristalinidad de la austenita del acero AISI 316L.

En ambos casos no se puede definir una influencia marcada de la presencia de los iones de cloruro.

4.1.3.2 Calcita.

Cuando la solución modelo es el extracto de cemento, la calcita formada sobre la superficie de los dos aceros inoxidables tiene menor grado de cristalinidad (reflexiones más anchas) que la observada en las soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figs. 20 a y b). (Las regiones de los difractogramas que corresponden a la calcita, están en el intervalo de 2θ , entre 46° y 50° , y pertenecen a los planos (0 2 4), (0 1 8) y (1 1 6)).

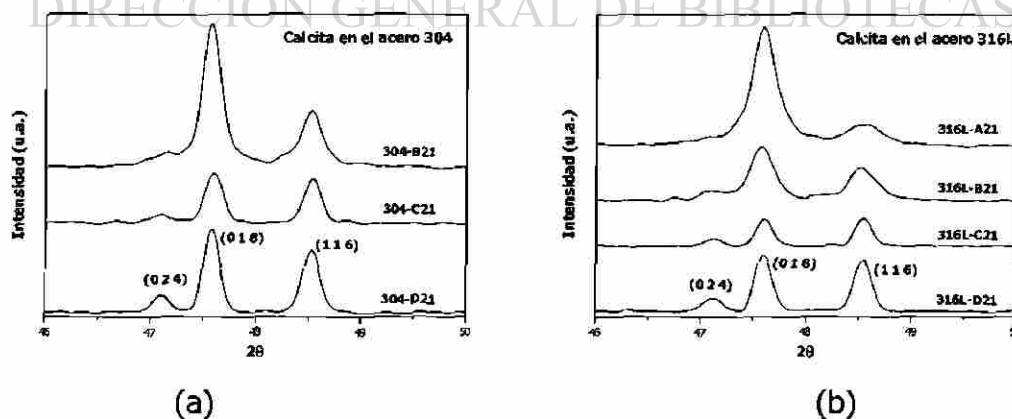


Figura 20. Reflexiones de la calcita en los aceros AISI 304 (a) y 316L (b), después de 21 días de exposición en las soluciones modelos (técnica de haz rasante, 2°).

En la Tabla 6 se muestran los valores calculados del tamaño del cristalito de la calcita formada en la superficie de las muestras de los aceros después de 21 días de inmersión en las soluciones modelos, a partir de los anchos en las semialturas (FWHM) de las reflexiones de los planos mencionados anteriormente y del plano principal (1 0 4).

Tabla 6. Tamaño del cristalito (nm) de la calcita formada en la capa pasiva de los aceros inoxidables AISI 304 y 316L, después de 21 días de exposición en las soluciones modelos (los valores poco confiables están entre paréntesis).

Tamaño del cristalito de la calcita (nm)				
	plano (h k l) / reflexión 2θ (°)			
	(1 0 4)/29.43	(0 2 4)/47.11	(0 1 8)/47.58	(1 1 6)/48.52
acero-sol.-tiempo				
304-A 21d	No detectados			
304-B 21d	43.5	(12.0)	41.5	35.7
304-C 21d	53.7	35.7	44.4	45.9
304-D 21d	(69.7)	45.9	47.0	44.0
316L-A 21d	31.5	(8.8)	31.3	22.9
316L-B 21d	40.1	25.7	33.1	28.1
316L-C 21d	70.9	40.5	47.0	48.3
316L-D 21d	56.7	37.2	45.2	43.7

Como resultado principal, en la Tabla 6 se aprecia que el tamaño del cristalito de la calcita (CaCO_3) siempre es menor cuando se utilizan las soluciones de extracto de cemento, sin y con cloruro (soluciones A y B, respectivamente), para ambos aceros AISI 304 y 316L. Con diferencias en la cristalinidad de la calcita, se destaca más el acero 316L.

Estas variaciones probablemente están relacionadas con la complejidad de la solución de extracto de cemento. Se ha propuesto que el gel de C-S-H

(CaO SiO₂ H₂O) modifica las propiedades superficiales del acero de refuerzo y tal vez retenga iones cloruro [55].

4.2 Microscopía de Barrido Electrónico (*SEM*) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (*EDS*)

4.2.1 Aceros Inoxidables AISI 304 y 316L

En la Fig. 21, se presentan las imágenes (X 2,000) que muestran la morfología de la superficie de los dos aceros inoxidable antes de ser expuestos en las soluciones modelos.

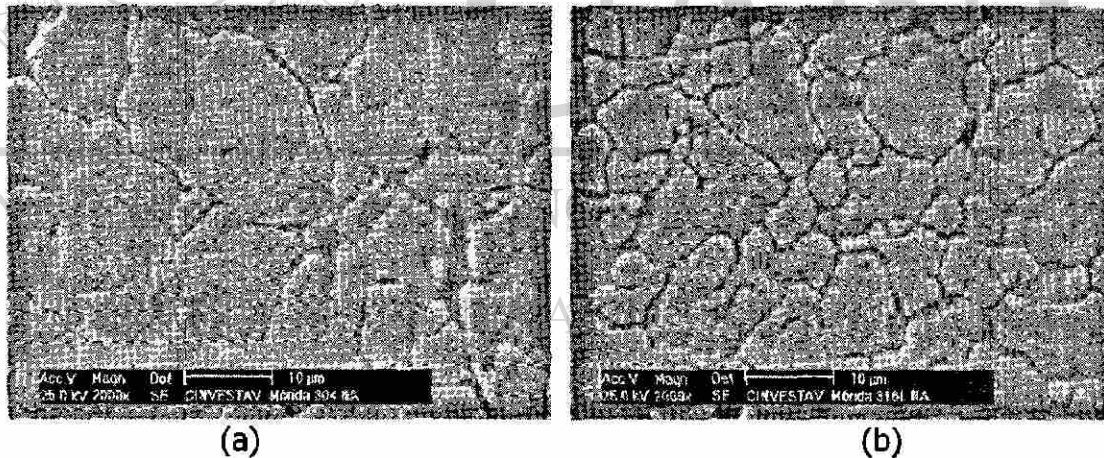


Figura 21. Imágenes *SEM* (X 2,000) de las películas pasivas formadas naturalmente en los aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b).

Se puede observar en los aceros, la película pasiva (formada al producir el acero) que recubre los granos (tamaño heterogéneo, de 2 a 30 μm). Esta

película es muy delgada, lo que permite la conservación del brillo inicial del metal. Sin embargo, en el acero 316L se aprecia que las agrupaciones de granos tienen mejor definición, lo que posiblemente se debe a que su película pasiva es más delgada. También, las imágenes muestran un menor tamaño de granos en el caso del acero 316L.

En la Fig. 22 se muestran los espectros *EDS* que corresponden a las películas pasivas formadas en estos dos tipos de aceros. Las diferencias principales que presentan estos espectros son la presencia de Mo y la mayor cantidad de Cr y Ni en el acero AISI 316L (Tabla 7), lo que está relacionado con su composición.

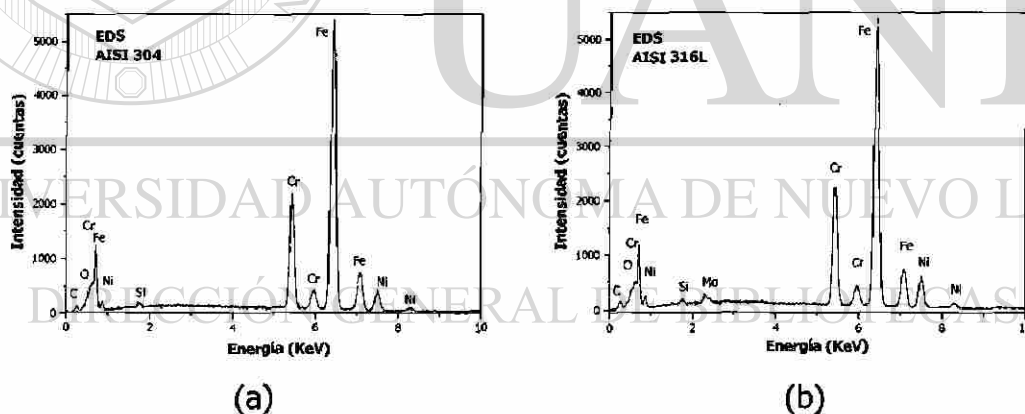


Figura 22. Espectros *EDS* de las películas pasivas formadas naturalmente en los aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b).

En la Tabla 7 se muestran las proporciones en peso de los elementos presentes en la superficie pasiva de ambos aceros inoxidables, de acuerdo con el análisis *EDS*. Los resultados se calcularon respecto al contenido de Fe (100).

Tabla 7. Proporciones en peso de los elementos de la película pasiva de los aceros AISI 304 y AISI 316L, calculadas respecto al Fe, a partir del análisis *EDS* en un área de 0.03 mm^2 de las muestras.

	Fe	Cr	Ni	Mo	O
AISI 304	100.0	23.7	10.4	-	4.8
AISI 316L	100.0	26.0	16.4	3.0	5.6

4.2.2 Solución de Extracto de Cemento

En ambos aceros inoxidable, después de 7 días de exposición en la solución modelo, se formaron puntos blancos sobre la superficie, como puede verse en la Fig. 23. Estos puntos se presentan en mayor cantidad y tamaño en el acero AISI 304; su espectro *EDS* (Fig. 24a) muestra un mayor contenido de Ca y O, comparado con el análisis *EDS* de los granos (Fig. 24b). Estos resultados indican que la composición química de la película pasiva cambia de distinta manera, dependiendo de la solución modelo que se ha utilizado.

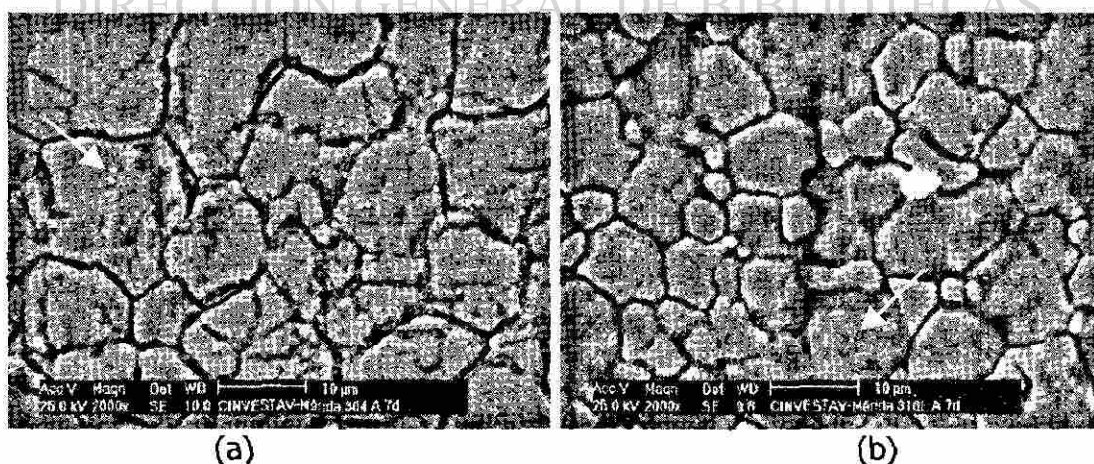


Figura 23. Imágenes *SEM* (X 2,000) de las películas pasivas de los aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b), expuestos durante 7 días en la solución de extracto de cemento.

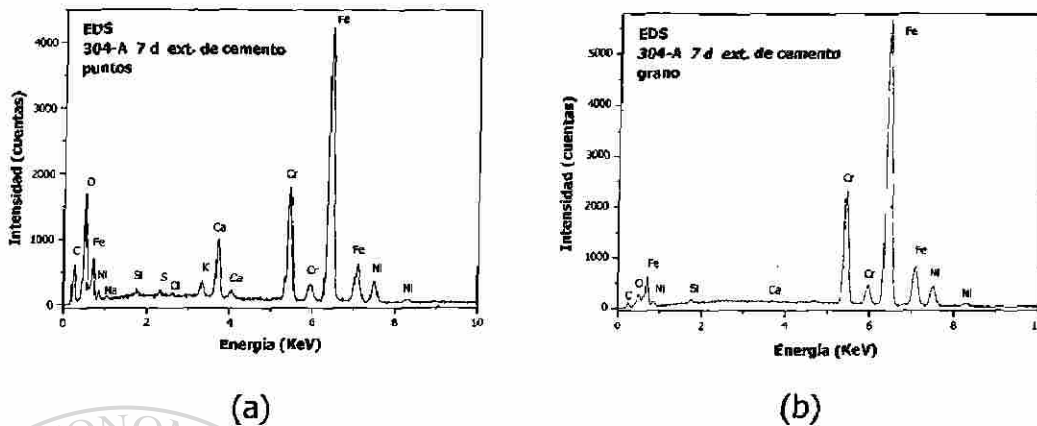


Figura 24. Espectros *EDS* de los puntos blancos (a) y del grano (b) de la película pasiva del acero AISI 304, expuesto en la solución de extracto de cemento durante 7 días.

Después de 21 días de exposición de las muestras en la solución de extracto de cemento, en la superficie del acero 316L se formaron regiones

(manchas) de tamaño mayor, lo que indica que un mayor porcentaje de la superficie está recubierta por la película formada en el extracto de cemento

(Fig. 25b).

Sin embargo, en la superficie del acero AISI 304, con el mismo tiempo de exposición en la solución, la superficie pasiva resultante es más uniforme (Fig. 25a). En la Tabla 8, se muestran los análisis de *EDS* de los aceros expuestos en la solución de extracto de cemento durante 7 y 21 días, y, así mismo, de algunos puntos de interés (granos y puntos blancos).

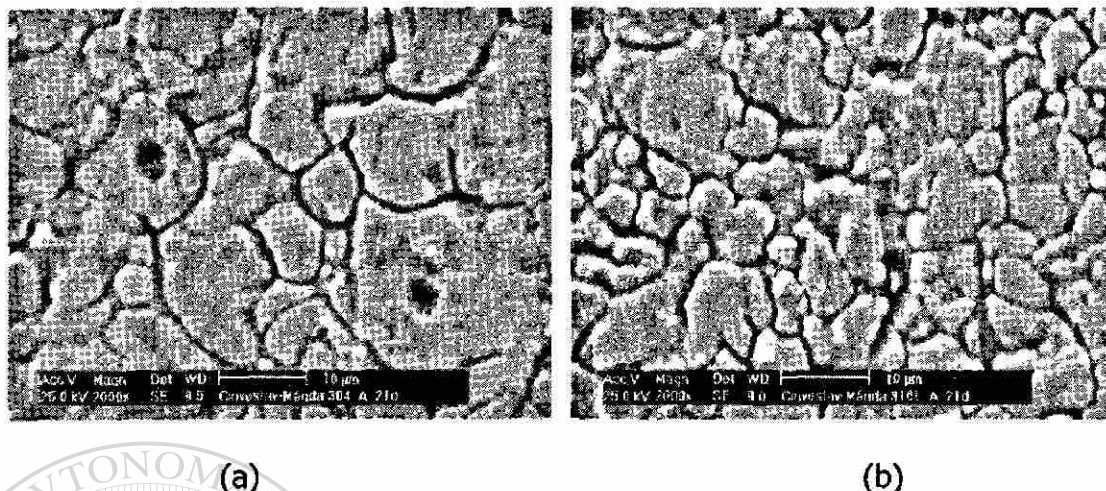


Figura 25. Imágenes *SEM* (X 2,000) de las películas pasivas de los aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b), expuestos durante 21 días en la solución de extracto de cemento.

Tabla 8. Análisis *EDS* de las películas pasivas de los aceros AISI 304 y 316L, expuestos en la solución de extracto de cemento durante 7 y 21 días.

Proporciones en peso calculadas respecto al contenido de Fe						
	Fe	Cr	Ni	Mo	O	Ca
AISI 304	100.0	23.7	10.4	-	4.8	-
304-A7	100.0	23.9	10.4	-	5.4	0.8
304-A7-grano	100.0	24.5	10.9	-	3.0	0.3
304-A7-puntos	100.0	24.5	10.8	-	7.0	1.2
304-A21	100.0	24.3	9.9	-	8.2	0.8
304-A21-grano	100.0	24.4	10.6	-	4.9	0.4
AISI 316L	100.0	26.0	16.4	3.0	5.6	-
316L-A7	100.0	26.0	16.0	3.4	5.6	0.6
316L-A7-puntos	100.0	26.1	16.1	3.5	7.9	1.3
316L-A21	100.0	26.0	16.3	3.9	7.7	1.1
316L-A21-grano	100.0	26.4	16.2	3.5	6.9	0.3

El análisis elemental *EDS* mostrado en la Tabla 8, no muestra diferencias significativas en las cantidades de los elementos de la aleación a diferentes días de exposición. Sin embargo, se presentan incrementos en los contenidos de Ca

y O, como consecuencia del crecimiento de las películas pasivas, y otros elementos minoritarios provenientes de la solución de extracto de cemento (Al, K, S y Si), también detectados por *EDS* (Fig. 26).

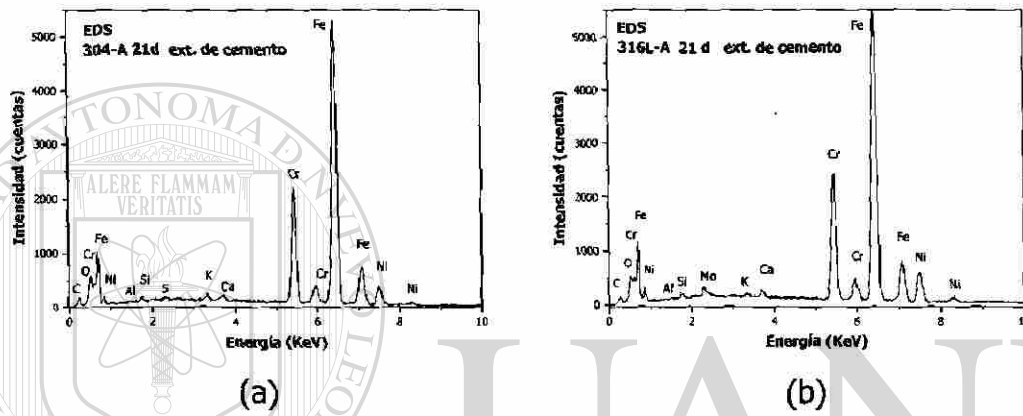


Figura 26. Espectros *EDS* de las películas pasivas de los aceros AISI 304 (a) y AISI 316L (b), expuestos en la solución de extracto de cemento durante 21 días.

4.2.3 Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl)

La presencia de cloruro en la solución de extracto de cemento (solución B) conduce al desarrollo del proceso de corrosión localizada, que se manifiesta en forma de picaduras.

En la Fig. 27, se muestran picaduras de distinto tamaño, de 0.5 a 3 μm , formadas en la película pasiva del acero AISI 304, después de 7 (Fig. 27a) y 21 días (Fig. 27b) de exposición. En la Fig. 28, se presentan la imagen *SEM* (Fig. 28a) y el espectro *EDS* (Fig. 28b) de una picadura de 7 μm , formada a 21 días

de exposición del acero AISI 316L en la solución de extracto de cemento con cloruro.

El análisis *EDS* (Tabla 9) muestra que en estas picaduras, el contenido de Cl es mayor que en los granos y en la superficie general de 0.03 mm².

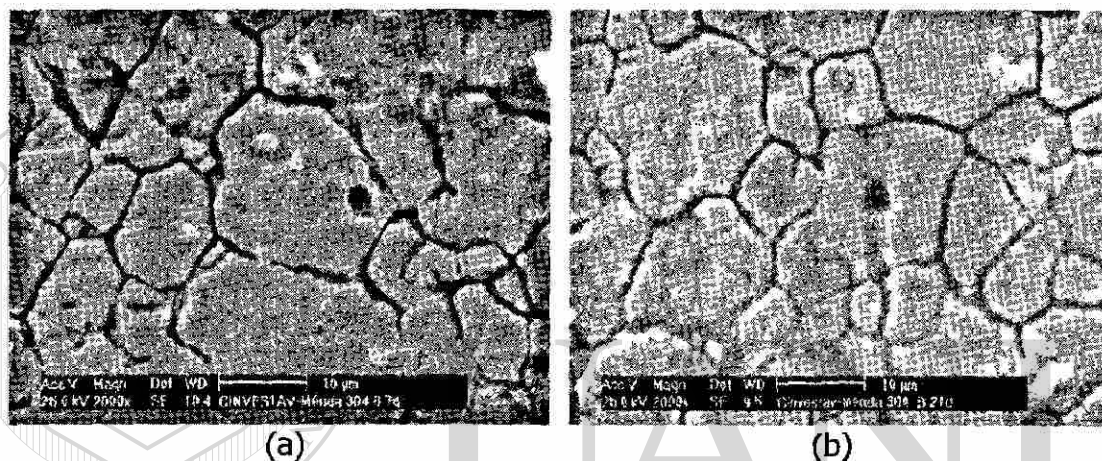


Figura 27. Imágenes *SEM* (X 2,000) de las picaduras presentes en la capa pasiva del acero AISI 304, después de 7 (a) y 21 días (b) de exposición en la solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl).

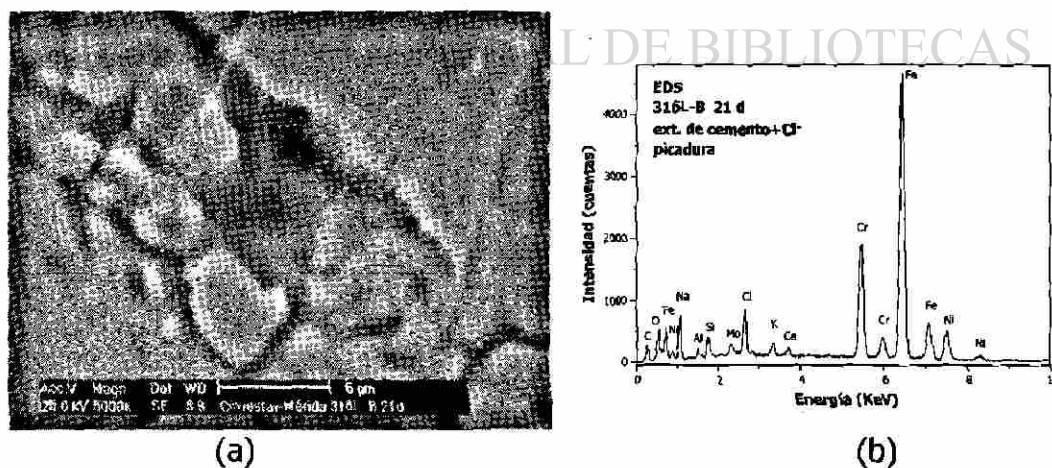


Figura 28. Imagen *SEM* (X 5,000) (a) y espectro *EDS* (b) de una picadura de la película pasiva del acero AISI 316L, expuesto en la solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl) durante 21 días.

Tabla 9. Análisis *EDS* de las películas pasivas de los aceros AISI 304 y 316L, expuestos en la solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl).

Proporciones en peso calculadas respecto al contenido de Fe							
	Fe	Cr	Ni	Mo	O	Ca	Cl
AISI 304	100.0	23.7	10.4	-	4.8	-	-
304-B07	100.0	24.9	10.1	-	6.2	1.2	3.2
304-B07-grano	100.0	24.8	10.7	-	3	0.3	0.3
304-B07-pic	100.0	26.6	9.4	-	10.1	2.8	4.5
304-B21	100.0	24.1	9.9	-	6.1	0.5	2
304-B21-grano	100.0	24.5	10.2	-	5	0.5	0.6
304-B21-pic	100.0	26.2	9.2	-	6.7	0.6	5.7
304-B60	100.0	24.2	10.4	-	4	1.4	0.5
304-B60-grano	100.0	23.6	10.3	-	3	0.5	0.3
304-B60-pic	100.0	25.3	9.6	-	6.1	2.7	2.1
AISI 316L	100.0	26.0	16.4	3.0	5.6	-	-
316L-B07	100.0	25.8	16.1	3	4.9	0.7	1.3
316L-B07-grano	100.0	25.8	16.2	2.9	4.8	0.7	1.4
316L-B07-pic	100.0	26.6	15.4	2.3	8.9	0.7	2.8
316L-B21	100.0	27.5	16.2	3.7	59.4	48.1	4.1
316L-B21-grano	100.0	27.4	16.0	3.6	13.3	2	4.2
316L-B21-pic	100.0	27.3	15.4	3.7	11.1	1.2	6.3
316L-B60-grano	100.0	26.3	16.2	4.3	3.3	0.4	0.3
316L-B60-pic	100.0	27.5	15.1	1.8	11.2	3.6	0.5

Las proporciones en peso del análisis elemental por *EDS* (calculadas respecto al Fe) se presentan en la Tabla 9. Al comparar el análisis elemental de la película pasiva (sin exposición) con la película formada en la solución de extracto de cemento en la presencia de cloruro, se observa que el contenido de Cr detectado en la picadura aumenta durante la exposición del acero 304. Por ejemplo, el contenido de Cr (23.7) en la película pasiva sin exposición, aumenta a 26.6 en la picadura que se ha formado en la película después de 7 días, debido a la presencia de iones de cloruro en la solución modelo. Probablemente,

esto significa que hay difusión de Cr en estos sitios o bien, una pérdida de Fe por disolución.

En el área del análisis general (0.03 mm^2) y específicamente en el grano, el contenido de Cr no aumenta significativamente.

Por otro lado, el contenido de Ni en el acero 304 disminuye ligeramente en los lugares de las picaduras formadas en la película pasiva (de 10.4 a 9.4).

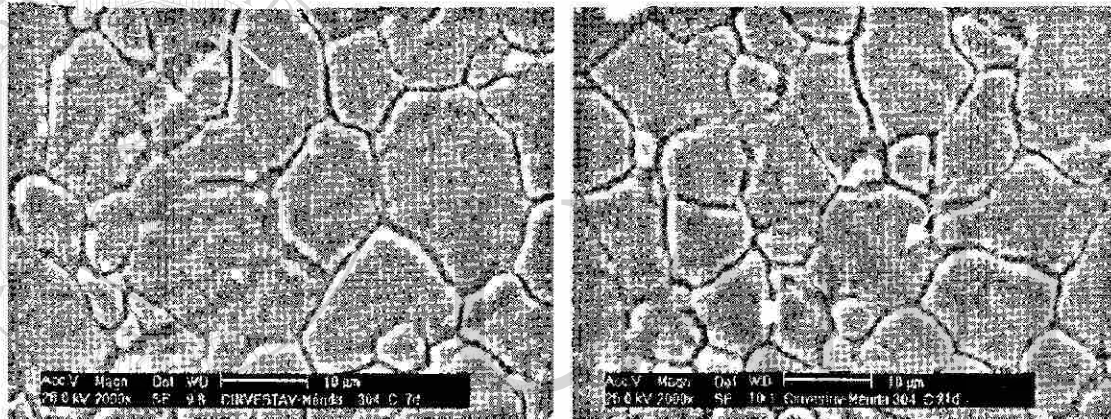
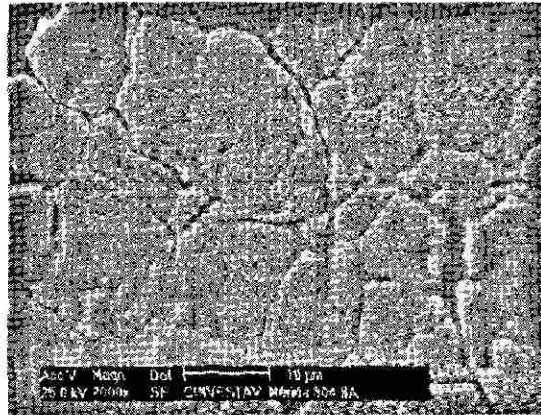
En el acero AISI 304, también se detectó un probable incremento de Ca en los sitios de las picaduras. Sin embargo, el hecho más notable es el alto contenido de Cl en estos lugares. Por ejemplo, a 21 días, el contenido de Cl de la picadura analizada es de 5.7 y es significativamente mayor al 0.6 del grano. Este hecho indica que, probablemente, las picaduras formadas en este acero son de mayor profundidad que las detectadas en el acero 316L.

De una forma muy similar ocurren los cambios de los contenidos de Cr, Ni, Ca y Cl en las picaduras formadas en las películas pasivas del acero AISI 316L expuesto en la solución de extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl).

4.2.4 Solución Saturada de Ca(OH)_2

En la Fig. 29 se presentan imágenes *SEM* de la morfología de la película pasiva del acero 304. Al ser expuesta a la solución saturada de Ca(OH)_2 durante 7 y 21 días (Fig. 29 b, c), la película pasiva presenta pequeñas manchas blancas (de 0.5 a $1 \mu\text{m}$).

(a)



(b)

(c)

Figura 29. Imágenes *SEM* (X 2,000) de las películas pasivas del acero AISI 304 formadas naturalmente (a) y después de su exposición en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 7 días (b) y 21 días (c).

En la Fig. 30 se muestran los espectros *EDS* respectivos a las dos películas pasivas (Figs. 29 b, c), donde se observa que el Ca se encuentra en proporciones bajas, comparado con el caso de la exposición del acero 304 en la solución de extracto de cemento durante los mismos tiempos (Fig. 26 a).

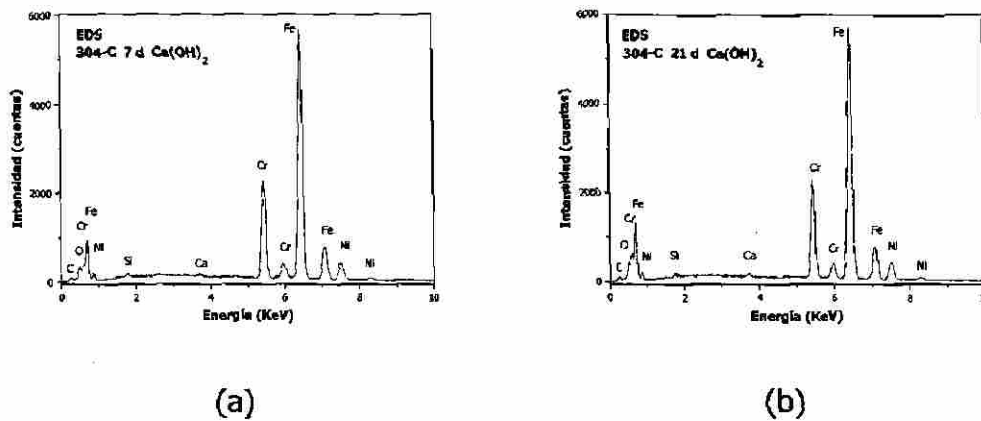


Figura 30. Espectros *EDS* de las películas pasivas del acero AISI 304, expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 , después de 7 (a) y 21 días (b).

En el acero 316L, al ser expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 (Fig. 31), la morfología de la capa pasiva es semejante a la del acero 304, cuando se expone a la misma solución modelo (Figs. 29 b-c); sin embargo, en el acero 316L, la cantidad de manchas blancas es menor a 7 días de inmersión

(Fig. 31 a) que a 21 días, cuando casi no se aprecian (Fig. 31 b).

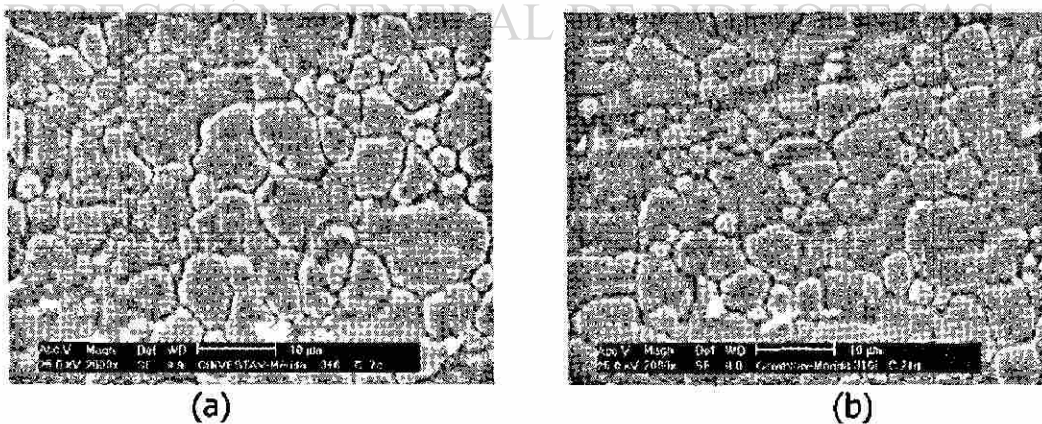


Figura 31. Imágenes *SEM* (X 2,000) de las películas pasivas del acero AISI 316L, expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 durante 7 (a) y 21 días (b).

De la misma forma que en la exposición del acero 304, los espectros *EDS* de las películas pasivas formadas sobre la superficie del acero 316L en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Fig. 32), muestran contenidos bajos de Ca.

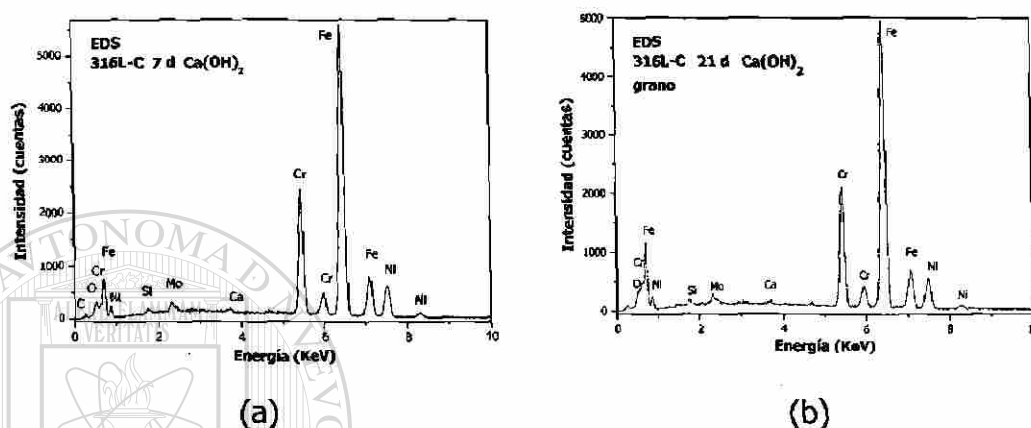


Figura 32. Espectros de las películas pasivas del acero AISI 316L, expuesto en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante 7 (a) y 21 días (b).

En la Tabla 10 se muestran las proporciones de los elementos de las

películas pasivas de los aceros AISI 304 y 316L inmersos en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante 7 y 21 días.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 10. Análisis *EDS* de las películas pasivas formadas en los aceros AISI 304 y 316L, expuestos durante 7 y 21 días en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Proporciones en peso calculadas respecto al Fe						
	Fe	Cr	Ni	Mo	O	Ca
AISI 304	100.0	23.7	10.4	-	4.8	-
304-C07	100.0	24.3	10.5	-	4.2	0.3
304-C21	100.0	23.8	10.4	-	5.4	0.5
AISI 316L	100.0	26.0	16.4	3.0	5.6	-
316L-C07	100.0	26.4	16.3	2.9	4.2	0.6
316L-C21-grano	100.0	26.3	15.4	2.9	5.8	0.7

Los datos muestran que los contenidos de los elementos de las aleaciones (Cr, Ni, Mo) no presentan diferencias significativas durante el período de exposición en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, el Ca presente tendería a aumentar (de 0.3 a 0.5) y en el caso del O, su contenido es variable probablemente por la diferente proporción de los compuestos de la capa pasiva.

4.2.5 Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con Cloruro (10 g/l NaCl)

En la Fig. 33 a se muestra la película pasiva formada sobre el acero AISI 304 en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de iones de cloruro, en donde se puede apreciar una picadura (5 μm) desarrollada después de 7 días de exposición del acero en la solución. El espectro *EDS* respectivo a esta picadura muestra un alto contenido de Cl (Fig. 33 b). Después de 21 días de exposición en la solución, la capa pasiva presenta picaduras semejantes (Fig. 34 b).

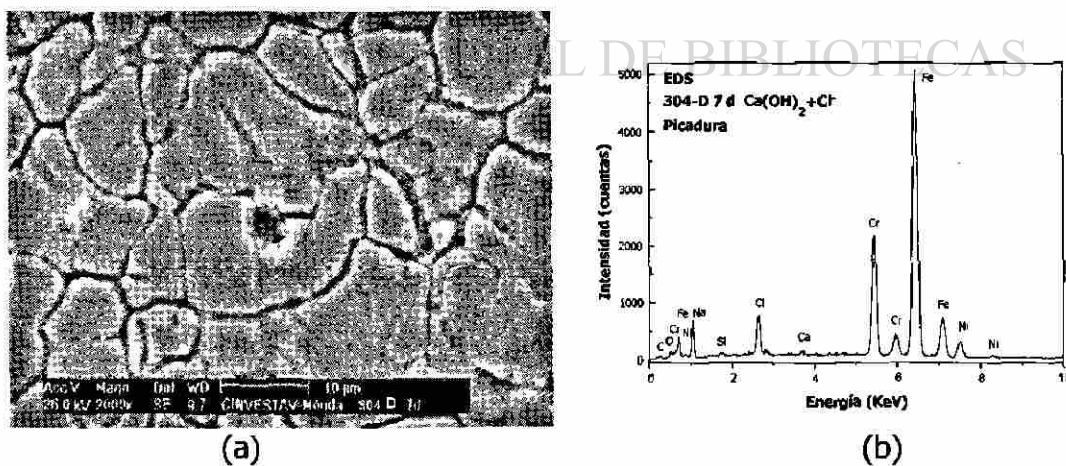
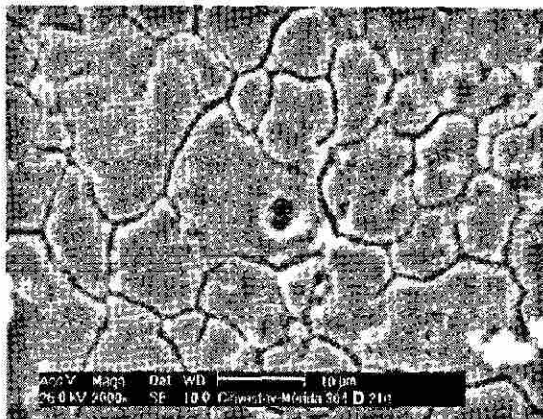
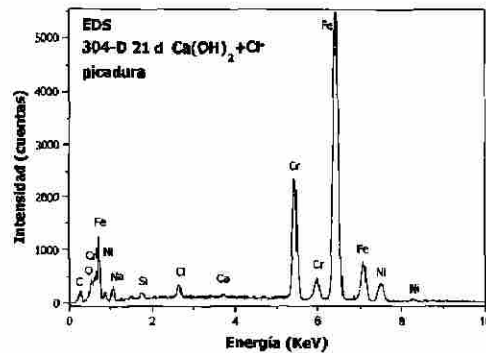


Figura 33. Imagen *SEM* (X 2,000) (a) y espectro *EDS* (b) de una picadura de la película pasiva del acero AISI 304, expuesto durante 7 días en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de cloruro (10 g/l NaCl).



(a)

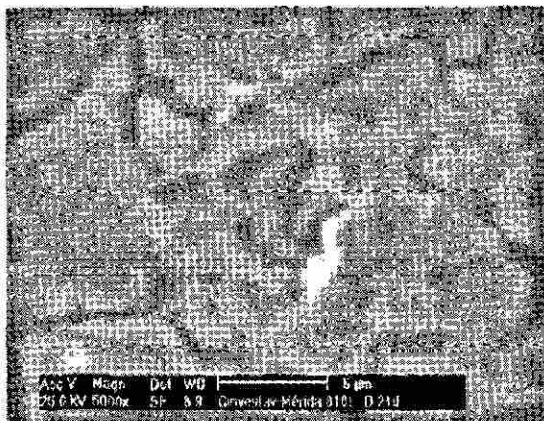


(b)

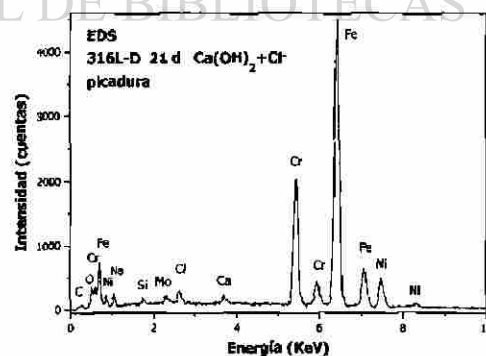
Figura 34. Imagen *SEM* (X 2,000) (a) y espectro *EDS* (b) de una picadura formada en la película pasiva del acero AISI 304, expuesto durante 21 días en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de cloruro (10 g/l NaCl).

Comparado con el acero 304, el acero 316L presenta menos picaduras, las cuales tardan más tiempo en formarse: se observaron a 21 días de exposición en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con presencia de cloruro (Fig. 35 a). Estos resultados indican que el acero AISI 316L tiene mejor resistencia a la

corrosión (formación de picaduras) que el acero AISI 304 en estas condiciones.



(a)



(b)

Figura 35. Imagen *SEM* (X 5,000) (a) y espectro *EDS* (b) de una picadura de la película pasiva del acero AISI 316L, expuesto durante 21 días en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de cloruro (10 g/l NaCl).

En la Tabla 11 se muestra una comparación entre los análisis elementales (realizados por *EDS*) de las muestras de los aceros AISI 304 y 316L inmersas en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de cloruro (10 g/l NaCl) (solución D).

Tabla 11. Análisis *EDS* de las películas pasivas formadas en los aceros 304 y 316L expuestos en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de cloruro (10 g/l NaCl), después de 7 y 21 días.

Proporciones en peso calculadas respecto al Fe							
	Fe	Cr	Ni	Mo	O	Ca	Cl
AISI 304	100.0	23.7	10.4	-	4.8	-	-
304-D07	100.0	24.5	10.4	-	4.2	0.7	1.9
304-D07-grano	100.0	24.4	10.5	-	3.6	0.5	0.5
304-D07-pic	100.0	26.2	8.8	-	2	0.6	5.8
304-D21	100.0	24.2	10.3	-	5.7	0.9	1.1
304-D21-grano	100.0	24.1	10.3	-	5.8	1	1
304-D21-pic	100.0	25.4	9.8	-	6	0.3	1.7
AISI 316L	100.0	26.0	16.4	3.0	5.6	-	-
316L-D07-	100.0	26.5	16.1	3.2	4.8	0.7	1.4
316L-D21	100.0	25.8	16.1	2.9	6.4	1.3	2
316L-D21-grano	100.0	26.5	16.1	3.2	5.1	0.4	0.5
316L-D21-pic	100.0	27.5	14.1	2.8	5.3	1.1	2

De manera similar que en el caso de la solución de extracto de cemento con cloruro (9), el contenido de Cr en la película pasiva tiende a aumentar con el tiempo de exposición del acero, especialmente en los lugares de las picaduras. Una tendencia contraria se observa para el elemento Ni, y también es más marcada en las picaduras.

4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*)

Con el objetivo de obtener información adicional al respecto de la topografía de las películas pasivas formadas en la superficie de los aceros AISI 304 y 316L, se ha utilizado la técnica de *AFM*. A continuación se presentan algunas imágenes que dan detalles de interés para las superficies estudiadas.

4.3.1 Aceros AISI 304 y 316L

En la Fig. 36 se muestran las imágenes *AFM* de la topografía de la película pasiva que contiene el acero 304 antes de ser expuesto en las soluciones modelo. En regiones de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ se puede apreciar claramente la separación entre los granos, así como su rugosidad.

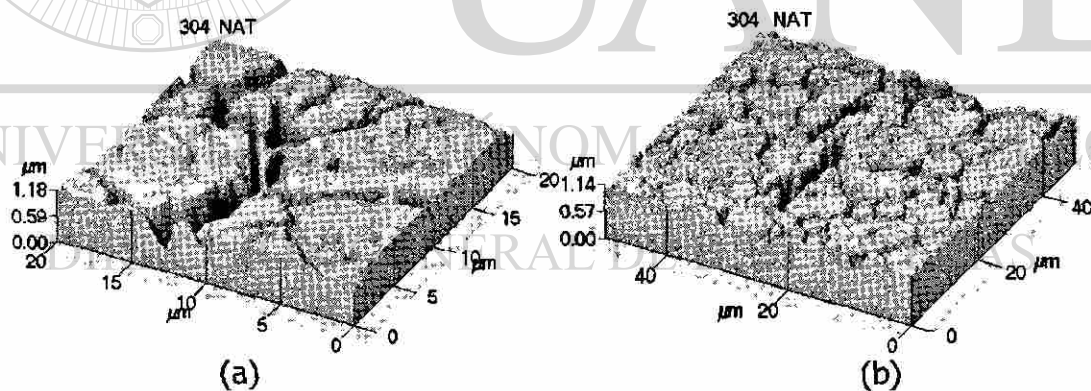


Figura 36. Imágenes *AFM* de la topografía de la capa pasiva natural del acero AISI 304: (a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y (b) $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

De la misma forma, en la Fig. 37 se muestran las regiones de igual área de la película pasiva creada naturalmente en el acero AISI 316L. Una de las principales diferencias entre las topografías de las películas pasivas naturales de ambos aceros es el tamaño de grano, el cual es menor en el acero 316L, lo cual

coincide con lo observado mediante microscopía *SEM*. Así mismo, se observa que algunas separaciones intergranulares son más anchas en el acero 304.

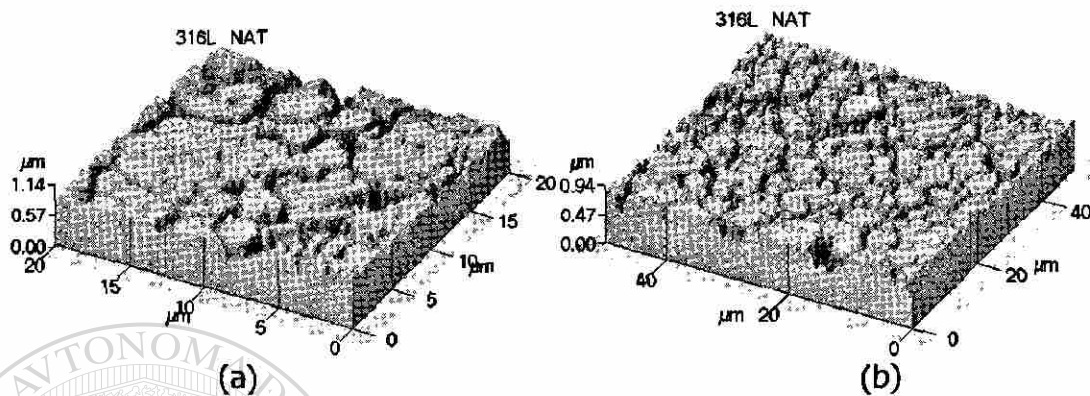


Figura 37. Imágenes *AFM* de la topografía de la capa pasiva natural del acero AISI 316L: (a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y (b) $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

4.3.2 Solución de Extracto de Cemento

Al ser expuesto en la solución de extracto de cemento, la película pasiva del acero 304 tiende a cubrir sus fronteras de grano, como puede apreciarse en las imágenes *AFM* de la Fig. 38, donde además puede observarse que la película se hace más gruesa (Figs. 36 b y 38 b).

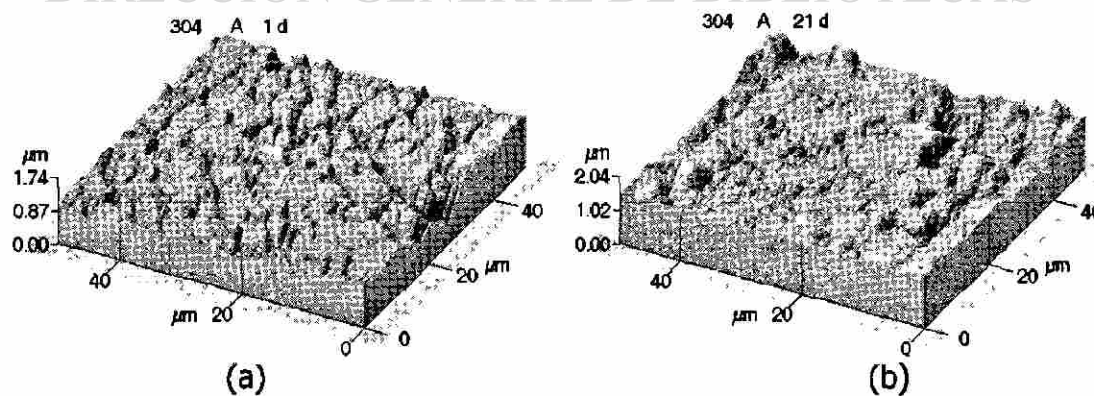


Figura 38. Imágenes *AFM* ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) de la topografía de la capa pasiva del acero AISI 304 expuesto en la solución de extracto de cemento durante 1 día (a) y 21 días (b).

En el acero 316L, inmerso en la solución de extracto de cemento, también puede observarse en la imagen *AFM* (Fig. 39 a) que la superficie de los granos se alisa (1 día de exposición), aunque las fronteras no están recubiertas por completo. A 21 días de exposición se observan pequeñas formaciones (semejantes a los puntos vistos por *SEM*).

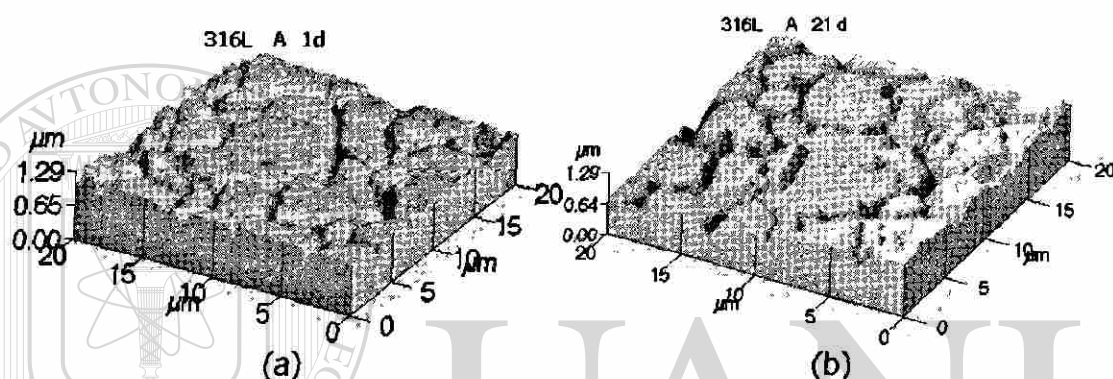


Figura 39. Imágenes *AFM* ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de la topografía de la capa pasiva del acero AISI 316L expuesto en la solución de extracto de cemento durante 1 día (a) y 21 días (b).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



4.3.3 Solución de Extracto de Cemento con Cloruro (10 g/l NaCl)

En las Figs. 40 y 41 se presentan las imágenes *AFM* de la topografía de las películas pasivas de los aceros inoxidable después de ser expuestos en la solución modelo de extracto de cemento en presencia de iones de cloruro (10 g/l NaCl).

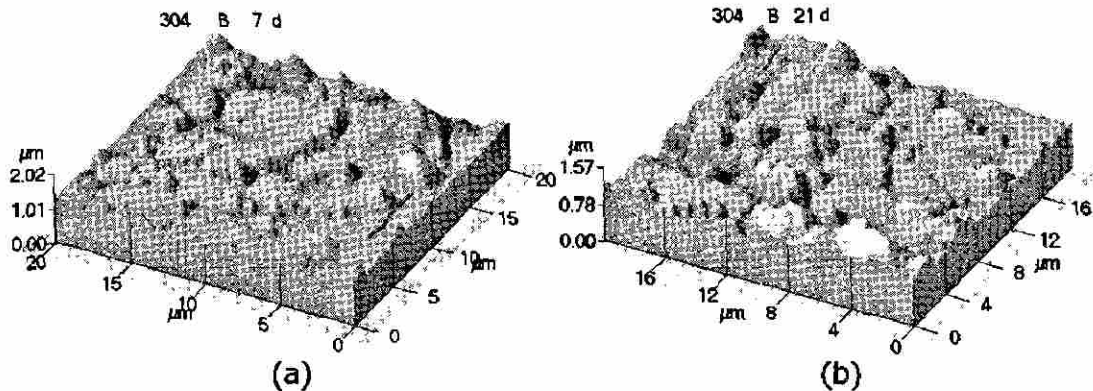


Figura 40. Imágenes *AFM* ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de las películas pasivas formadas sobre el acero AISI 304 al ser expuesto en la solución de extracto de cemento en presencia de cloruro (10 g/l NaCl), durante 7 días (a) y 21 días (b).

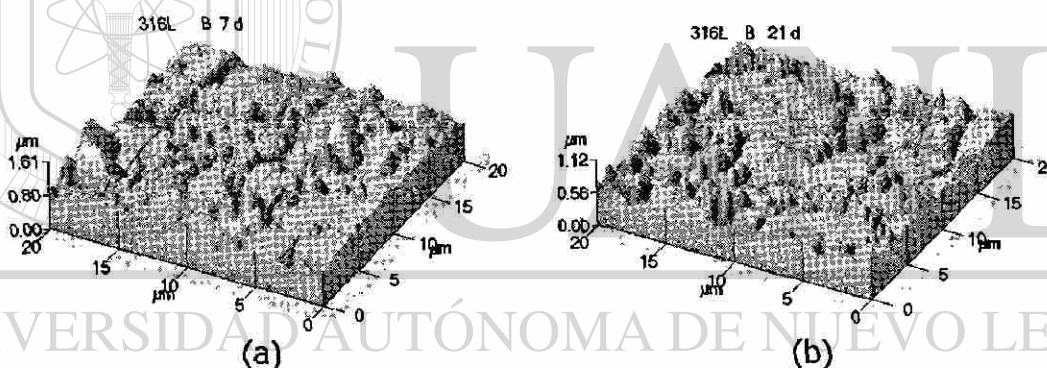


Figura 41. Imágenes *AFM* ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de las películas pasivas formadas sobre el acero AISI 316L al ser expuesto en la solución de extracto de cemento en presencia de cloruro (10 g/l NaCl), durante 7 días (a) y 21 días (b).

Se observa que la película pasiva (Figs. 40-41) tiende a cubrir las fronteras de los granos de una manera similar que en el caso de la ausencia de iones de cloruro en la solución de extracto de cemento (Figs. 38-39). Sin embargo, la capa formada es más rugosa, posiblemente debido a la intervención de los iones de cloruro.

4.3.4 Solución Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con Cloruro (10 g/l NaCl)

En la Fig. 42 se muestran las imágenes *AFM* de las topografías de las películas pasivas de los aceros inoxidable después de 21 días de ser expuestas en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruro.

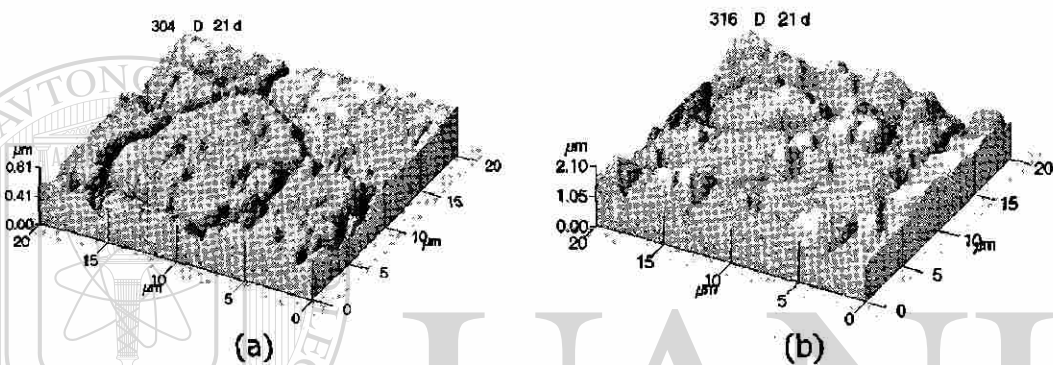


Figura 42. Imágenes *AFM* ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) de las películas pasivas formadas sobre los aceros AISI 304 (a) y 316L (b) al ser expuestos en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de cloruro (10 g/l NaCl), durante 21 días.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Se observa que en la película pasiva formada en el acero 304 las fronteras de los granos no se recubren totalmente (Fig. 42 a). En cambio, el acero 316L (Fig. 42 b) presenta una capa pasiva con las fronteras de grano más recubiertas y algunas formaciones grandes ($\sim 3 \mu\text{m}$) que probablemente están influenciadas por la intervención de los iones de cloruro. Estos hechos demuestran que el acero AISI 316L forma una película más uniforme, lo que posibilitaría una mejor resistencia a la corrosión en la presencia de iones de cloruro.

4.4 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (*XPS*)

De los datos anteriormente presentados en esta tesis, se puede concluir que la película formada en la superficie del AISI 316L tiene características específicas, que posibilitan a este acero tener una mejor resistencia a la corrosión. Por este motivo se ha decidido obtener una información adicional estudiando la película pasiva, utilizando la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (*XPS*).

Con el objetivo de determinar más detalladamente los elementos y los posibles compuestos presentes en las películas pasivas formadas en el acero inoxidable AISI 316L, se hicieron análisis de *XPS* sobre muestras expuestas en las soluciones modelos durante seis días.

4.4.1 Identificación Elemental

En la Fig. 43 se muestran los espectros *XPS* de los análisis generales hechos sobre las muestras, los cuales se encuentran normalizados respecto al pico principal del Fe. Puede observarse la diferencia en el contenido de Ca y O en las capas formadas después de la inmersión en las cuatro soluciones modelo, comparadas con la que contiene el acero naturalmente. La muestra que presenta mayor cantidad de estos dos elementos es la expuesta en la solución extracto de cemento (A). Esto indica que probablemente, la película pasiva así formada es más densa o tiene mayor espesor que la formada en las otras soluciones. En la presencia de los iones de cloruro existe la tendencia hacia la

disminución del contenido de Ca y O, como elementos presentes en la capa pasiva.

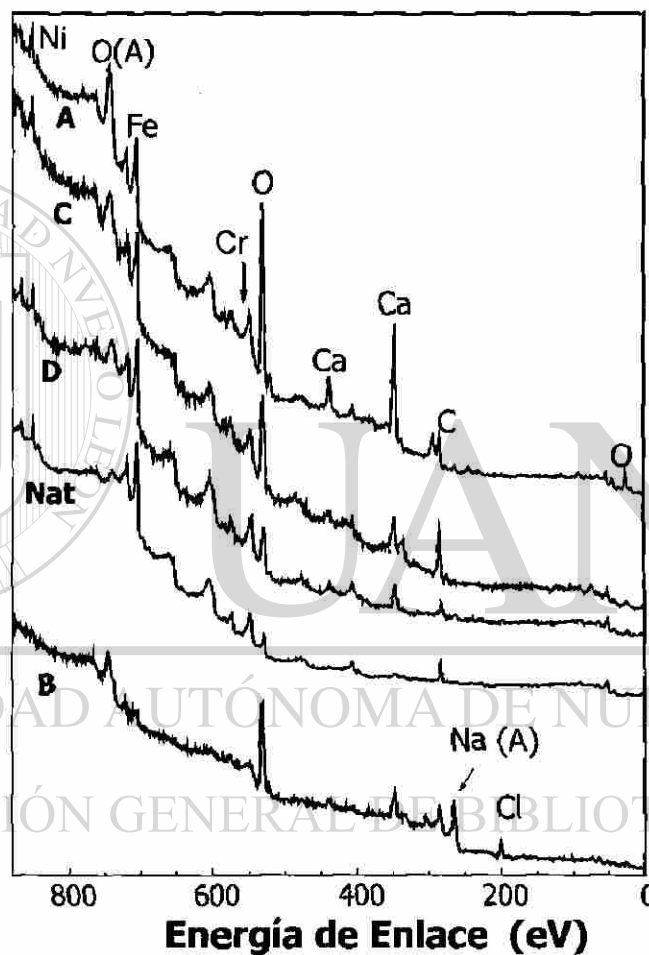


Figura 43. Identificación elemental por XPS de las capas pasivas formadas en el acero AISI 316L expuesto en las soluciones modelos: Nat-formada naturalmente, A-extracto de cemento, B-extracto de cemento con cloruro (10 g/l NaCl), C-solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y D-solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruro (10 g/l NaCl).

4.4.2 Determinación de Estados de Oxidación

Para determinar los estados de oxidación de los elementos presentes en los dos aceros inoxidable, se analizaron con el equipo *XPS* regiones más pequeñas de los espectros en donde se encuentran los picos de cada elemento.

Sólo el cromo se encuentra en dos estados de oxidación, Cr^0 (metálico) y Cr^{3+} , como parte de la película pasiva formada en el acero AISI 316L (Figs. 44-45). En estas figuras se muestran las regiones de rangos reducidos de energía de enlace (*binding energy*, entre 579-588 eV) de los electrones, para los picos del Cr. De los espectros obtenidos para el oxígeno (Figs. 46-47) se ha deducido que el pico del enlace Cr-O está en los rangos de energía del compuesto Cr_2O_3 .

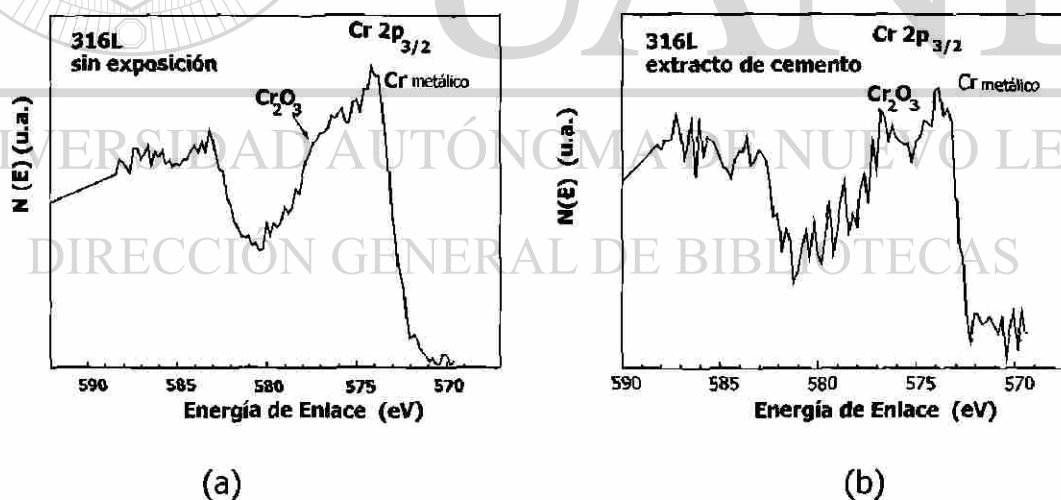


Figura 44. Espectros *XPS* del Cr de las películas pasivas del acero AISI 316L formadas (a) naturalmente y (b) en extracto de cemento (6 días de exposición).

El óxido Cr_2O_3 se encuentra en mayor proporción en la película pasiva formada en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, posiblemente debido a que la

película no es uniforme (no cubre completamente la superficie del metal), así mismo es de menor espesor. En la presencia de iones de cloruro existe la tendencia a disminuir el contenido del óxido de cromo (III).

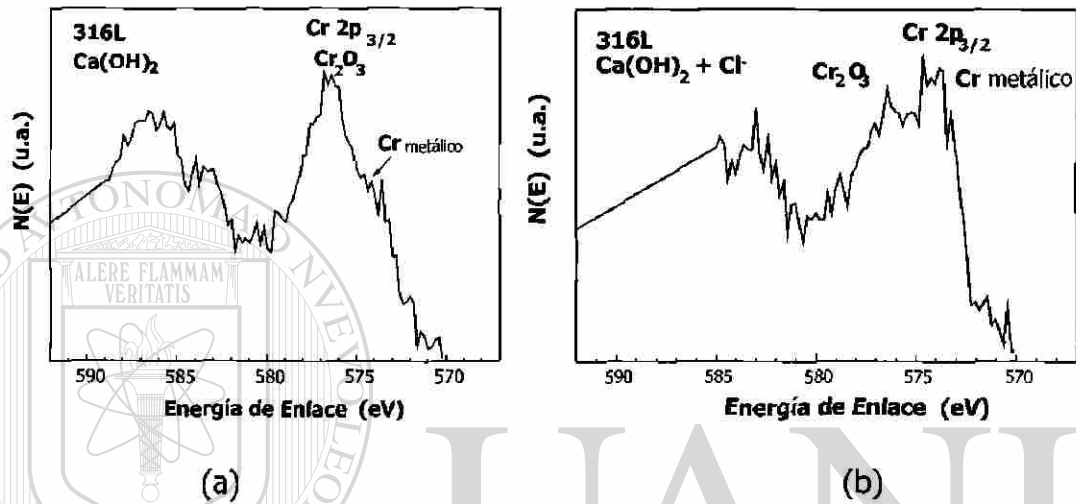


Figura 45. Espectros *XPS* del Cr de las películas pasivas del acero AISI 316L formadas (a) en la solución saturada de Ca(OH)_2 y (b) en la solución saturada de Ca(OH)_2 con cloruro (10 g/l NaCl) (6 días de exposición).

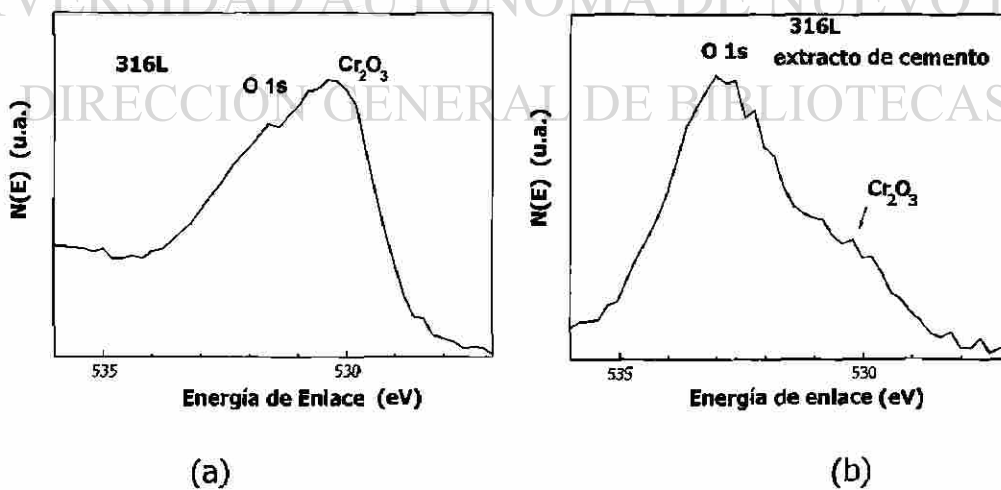


Figura 46. Espectros *XPS* del O de las películas pasivas del acero AISI 316L formadas (a) naturalmente y (b) en extracto de cemento (6 días de exposición).

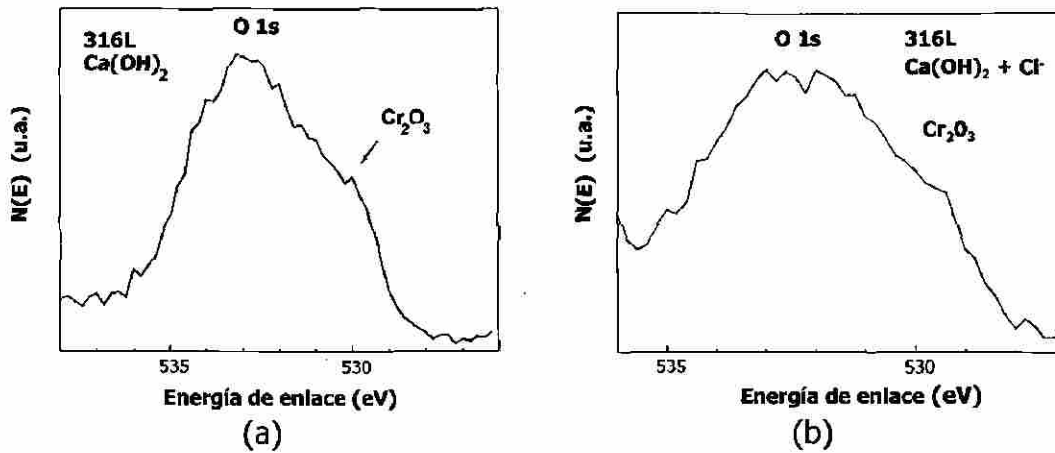


Figura 47. Espectros *XPS* del O de las películas pasivas del acero AISI 316L formadas (a) en la solución saturada de Ca(OH)_2 y (b) en la solución saturada de Ca(OH)_2 con cloruro (10 g/l NaCl) (6 días de exposición).

De los espectros mostrados para el Cr y el O se puede decir que hay formación de Cr_2O_3 , aunque probablemente se encuentra amorfo o bien en proporciones muy pequeñas, ya que no ha sido detectado por la técnica de difracción de rayos X.

Por otra parte, los elementos metálicos Ni y Fe no muestran otros estados de oxidación diferentes al estado metálico (0).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- Mediante difracción de rayos X con geometría de haz rasante, se ha encontrado que el tamaño del cristalito (cristalinidad) del acero AISI 304 aumenta al ser expuesto en ambas soluciones modelos y, al contrario, en el acero AISI 316L presenta una disminución. No se mostró la influencia de los iones de cloruro en el tamaño del cristalito.
- En presencia de iones de cloruro (10 g/l NaCl), en ambos aceros inoxidables en la solución saturada de Ca(OH)_2 inicia corrosión localizada (picaduras) en las películas pasivas. Como indicadores de los etapas iniciales de la corrosión hay algunos compuestos, detectados con la técnica de difracción de rayos (probablemente un oxi-hidroxiclорuro de hierro, un cromato de calcio hidratado o un carbonato hidratado de óxido de calcio).
- En contraste, las películas pasivas desarrolladas en los aceros inoxidables en la solución de extracto de cemento en presencia de iones de cloruro (al

mismo tiempo de exposición) no muestran productos de corrosión, lo que sugiere una mayor resistencia a la corrosión en esta solución.

- El análisis de difracción de rayos X por geometría de Bragg-Brentano mostró que de los dos aceros inoxidable, el AISI 304 es menos resistente a la corrosión al ser expuesto en la solución saturada de Ca(OH)_2 en presencia de iones de cloruro, debido a que el producto de corrosión formado (fase cristalina) se detecta en el *bulk* del material.
- En las películas pasivas formadas sobre ambos aceros inoxidable, se detectó la presencia de carbonato de calcio en forma de calcita. La orientación de esta fase cambia significativamente, dependiendo de la solución modelo utilizada. En extracto de cemento (sin y con cloruro), se presentan orientaciones altas en los planos (0 0 6), (0 2 4), (0 1 8) y (1 1 6), principalmente. La orientación de estos planos no es significativa para el caso de la solución saturada de Ca(OH)_2 .
- La cristalinidad de la calcita formada en las películas pasivas formadas en la solución de extracto de cemento es menor que la de las formadas en la solución de hidróxido de calcio.

- El análisis con *EDS* muestra contenidos altos de cloro (cloruro) en las picaduras, comparados con los contenidos de la superficie y el grano. En el acero 304, los contenidos de cloro (cloruro) son mayores que en las picaduras del acero 316L.
- El análisis EDS muestra que el contenido de calcio en las películas pasivas formadas en los aceros, es mayor cuando se exponen a la solución de extracto de cemento.
- Por microscopía SEM se observa que la película pasiva formada en el acero AISI 316L, expuesto en la solución de extracto de cemento, cubre un área mayor que en el acero AISI 304. Sin embargo, en el acero 304 la película es más homogénea.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

- Por microscopía de fuerza atómica (AFM), se observa que las películas pasivas formadas naturalmente en los dos aceros inoxidables son diferentes.

El tamaño de grano es mayor en el acero inoxidable AISI 304 y sus fronteras de grano son más anchas, comparados con el acero AISI 316L.

- Las películas pasivas formadas en los aceros expuestos en la solución de extracto de cemento tienden a cubrir las fronteras de grano. En el caso de la

solución de extracto de cemento en presencia de iones de cloruro, el comportamiento es similar, pero las capas pasivas son más rugosas.

- En la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de iones de cloruro, la capa pasiva desarrollada sobre la superficie del acero AISI 316L tiende a cubrir las fronteras de grano en proporción mayor que la capa del acero AISI 304.

- Por XPS se ha encontrado que las películas pasivas del acero 316L, formadas en las soluciones modelos estudiadas, presentan Cr_2O_3 en su composición. Su presencia es mayor cuando se utiliza la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- **Las dos soluciones utilizadas no simulan de la misma forma el ambiente alcalino que presenta el poro de concreto. Se recomienda**

el uso de la solución de extracto de cemento, ya que representa más adecuadamente el ambiente del concreto durante su hidratación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Shreir, L.L., Jarman, R.A.A. y Burstein, G.T., Corrosion, Vol. 1, editorial Butterworth Heineman (1994)
2. Alexander, A., Southwell, C., y Forgeson, B., Corrosion of Metals in Tropical Environments, Corrosion, Vol. 17, pp. 97-104 (1961).
3. Stainless Steel Rebar International Bulletin, Internet: <http://www.stainless-rebar.org>, Tullmin Consulting, Ontario, Canadá.
4. Stainless Steel in Concrete -State of the Art Report-, European Federation of Corrosion Publications, capítulos 2 y 3 (1996).
5. Smith, F.N., y Tullmin, N., Using Stainless Steels as Long Lasting Rebar Material, Mat. Performance (NACE), pp. 72-76 (1999).
6. Davison, Ralph M., ASTM Update for Stainless Steels, Mat. Performance (NACE), Feb. (1999).

7. Johnson, M., Corrosion Tests and Standards (Application and Interpretation), Stainless Steels, ASTM, E.U., p. 481 (1995).

8. Sedriks, A., Corrosion of Stainless Steels, pp. 1-13, editorial Wiley-Interscience, E.U. (1996).

9. Ryan, M.P., Laycock, N.J., Newman, R.C., e Isaacs, H.S., The Pitting Behavior of Iron-Chromium Thin Films Alloys in Hydrochloric Acid, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 5, pp. 1566-1571 (1998).

10. Hermas, A.A., Ogura, K., Takagi, S., y Adachi, T., Effects of Alloying Additions on the Corrosion and Passivation Behaviors of type 304 Stainless Steel, Corrosion, Vol 51, No. 1, pp. 3-10 (1995).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

11. Bellanger, G., y Rameau, J., Effects of Tritiated Hydrogen Peroxide in Tritiated Water Containing Cl^- and CO_3^{2-} on the Behavior of Welded Type S32550 Duplex Stainless Steel, Corr. Sci. Vol. 40, No. 12, p. 1985 (1998).

12. Ferreira, M.G.S. y Dawson, J.L., Electrochemical Studies of the Passive Film on 316 Stainless Steel in Chloride Media, J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 4 (1985).

13. Sato, N., An Overview of the Passivity of Metals, Corros. Sci., Vol. 31, p. 1 (1990).

14. Gu, P., Elliott, S., Beaudoin, J.J., Arsenault, B., Corrosion Resistance of Stainless Steel in Chloride Contaminated Concrete, Cem. Concr. Res., Vol. 26, No. 8, pp. 1151-1156 (1996).

15. Berman, H.A., The Effect of Sodium Chloride on the Corrosion of Concrete Reinforcing Steel and the pH of Calcium Hydroxide Solution, FHWA-RD-74-1, Federal Highway Administration, Washington, D.C., E.U (1974).

16. Montemor, M.F., Simões, A.M.P., Ferreira, M.G.S., Analytical Characterization of the Passive Film Formed on Steel in Solutions Simulating the Concrete Interstitial Electrolyte, Corrosion, Vol. 54, No. 5, pp. 347-353 (1998).

17. Cebada, M.C., Evaluación Electroquímica y Topográfica del Proceso de Corrosión en Aceros Inoxidables en Soluciones Modelo, Tesis de Maestría en Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán (2000).

18. Veleza L. y Cebada M., "Comportamiento Electroquímico de Aceros Inoxidables en Soluciones Modelo Simulando Concreto", XIV Congreso de la

Sociedad Mexicana de Electroquímica, Memorias (ISBN 970-92358-O-X), Vol. 83, pp. 1-12 (1999).

19. Veleva, L., y Cebada, M., Model Solutions of Concrete Environment and Effect of Chloride Ions on the Electrochemical Corrosion Behavior of Reinforcing Mild Steel, en Marine Corrosion in Tropical Environments, ASTM STP 1399, pp. 170-189, Dean, S. W., Hernández-Duque, G., y Bushman, J. B., editores, ASTM, E.U. (2000).

20. Bockris, J.O., Khan, S.U.M., Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach, editorial Plenum Press, pp. 33-35, 48, 795, 797 (1993).

21. Maurice, V., Yang, W.P., y Marcus, P., X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (199) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces, J. Electrochem. Soc., Vol. 154, No. 3, pp. 909-920 (1998).

22. Introducción a los Aceros Inoxidables y Resistentes a Altas Temperaturas, Mexinox (1984).

23. Selección de los Aceros Inoxidables, manual de Prominox, editado por la ADAI (1994).

24. Brooks, A.R., Clayton, C.R., Doss, K., y Lu, Y.C., On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 133, No. 12, pp. 2459-2464 (1986).

25. Clayton, C.R., y Olefjord, Passivity of Austenitic Stainless Steel, en *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, editado por Marcus, P., y Oudar, J. Editorial Marcel Dekker, Inc., E.U. pp. 175-199 (1995).

26. Beverskog, B., Puigdomenech, I., Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel, *Corrosion*, Vol. 55, no. 11, págs. 1077-1087 (1999).

27. Brossia, C.S., y Kelly, R.G., Influence of Alloy Sulfur Content and Bulk Electrolyte Composition on Crevice Corrosion Initiation of Austenitic Stainless Steel, *Corrosion*, Vol. 54, No. 2, 145-154 (1998).

28. Marcus, P., Moscatelli, M., The Role of Alloyed Molybdenum in the Dissolution and the Passivation of Nickel-Molybdenum Alloys in the Presence of Adsorbed Sulfur, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, no. 6 (1989).

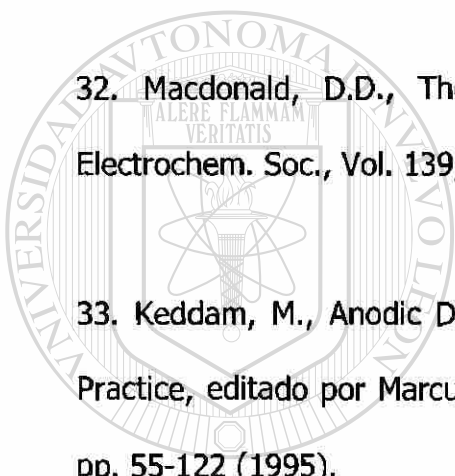
29. Hong, T., Nagumo, M., The Effect of Chloride Concentration on Early Stages of Pitting for Type 304 Stainless Steel Revealed by the AC Impedance Method, *Corros. Sci.*, Vol. 39, no. 2 (1997).

30. Baroux, B., Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels, en *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, editado por Marcus, P., y Oudar, J. Editorial Marcel Dekker, Inc., E.U. pp. 265-309 (1995).

31. Krüeger, J., Surfaces, Inhibition and Passivation, *Proceedings Vol. 86, No. 7, J. Electrochem. Soc., U.S.* p. 210 (1985).

32. Macdonald, D.D., The Point Defect Model for the Passive State, *J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12*, pp. 3434-3449 (1992).

33. Keddam, M., Anodic Dissolution, en *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, editado por Marcus, P., y Oudar, J. Editorial Marcel Dekker, Inc., E.U. pp. 55-122 (1995).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

34. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, pp. 86-88 (1978).

35. Jenkins, R., Snyder, R.L., *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley-Interscience, p. 90 (1996).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



36. Marra, W.C., Einsenberger, P., y Cho, A.Y., Total External-Reflection-Bragg Diffraction: a Structural Study of the GaAs-Al Interface, *Appl. Phys. Lett* Vol. 50, p. 6927 (1979).

37. *Surface and Thin Film Analysis*, editado por Bubert, H., y Jenett, H., editorial Wiley-VCH, p. 212 (2002).

38. Neerinck, D.G., Vink, T.J., Depth Profiling of Thin ITO Films by Grazing Incidence X-Ray Diffraction, *Thin Solid Films*, No. 278, pp. 12-17 (1996).

39. Claudius, J., Gerber, Th., Weigelt, J., y Kinzler, M., Investigation of Ultra Thin Ca/Cd-Arachidate Films by Grazing Incidence Diffraction (GID) with a Conventional X-Ray Tube and a Synchrotron Radiation Source, *Thin Solid Films*,

No. 287, pp. 225-231 (1996).

40. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, editorial Plenum, pp. 21-68, 341-364 (1992).

41. Russell, P.E., SEM and AFM: Complementary Technics for Surface Investigations, revista *Microscopy and Analysis*, The America's Edition, 49, julio, 2001.

42. Talea, M., Boubeker, F., et al., Atomic Force Microscopy of Debonding in 304L Stainless Steel Thin Films, *Materials Letters*, Vol. 41, pp. 181-185 (1999).

43. Hues, S.M., Colton, R.J., Meyer, E., Güntherodt, H.J., Scanning Probe Microscopy of Thin Films, *MRS Bulletin*, pp. 41-49 (enero de 1993).

44. Bartolo-Pérez, P., Peña, J.L., Fariás, M.H., El Análisis de las Superficies de los Sólidos Mediante las Espectroscopías de Auger y de Fotoelectrones de Rayos X, *Rev. Mex. Fis.*, Vol. 44, No. 1, pp. 9-23 (1998).

45. Hong, T., Nagumo, M., The Effect of Chloride Concentration on Early Stages of Pitting for Type 304 Stainless Steel Revealed by the AC Impedance Method, *Corros. Sci.*, Vol. 39, no. 2 (1997).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

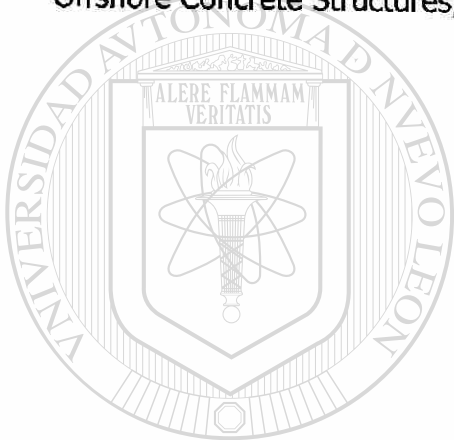
46. Pardo, A. et al., Influence of pH and Chloride Concentration on the Pitting and Crevice Corrosion Behavior of High-Alloy Stainless Steels, *Corrosion*, Vol. 56, no. 4 (2000).

47. *La Química de los Cementos*, editado por Taylor, H.F.W, Vol. 1, capítulo 2 (1971).

48. Berubé, P.H., y L'Esperance, Quantitative Method of Determining the Degree of Texture of Zinc Electrodeposits, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, no. 8 (1989).

49-54. ICDD.

55. Al-Khalaf, M.N., y Page, C.L.. Evaluation and Control of Steel Corrosion in Offshore Concrete Structures, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 9, p. 197, 1979.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Pablo Gerardo Ramírez Cano

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica

Tesis: CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS SOBRE
ACEROS INOXIDABLES EN SOLUCIONES MODELOS DEL PORO DE
CONCRETO

Campo de Estudio: Ciencia de Materiales

Biografía: Originario de Torreón, Coahuila. Nacido el 4 de julio de 1971. Hijo de Ana María Cano Morales y Pablo Ramírez Robles.

Educación: Licenciado en Física, egresado de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Experiencia Profesional: Ha sido asistente de investigación y docencia en el ITESM y profesor en la Universidad del Norte en Monterrey. Actualmente es profesor de la Universidad Tecnológica de Escobedo.

