

**ESTUDIO DE OXIDACION A 700 °C DE RECUBRIMIENTOS
ELECTROLESS Ni-P, Ni-P-W, Ni-P-W-magnetita**

(Autor)

DORA ELIZABETH CHAPARRO CHAPARRO

Director

JACQUELINE CORREDOR ACUÑA

Doctora en Ingeniería

**PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA, AMBIENTAL Y
CIVIL
FACULTAD DE INGENIERIAS Y ARQUITECTURAS**



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

PAMPLONA, Mayo 09 de 2016

Para mi mejor amigo...

ÍNDICE

PREFACIO.....	10
AGRADECIMIENTOS.....	7
RESUMEN.....	8
1) INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 PROBLEMA.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.3 METODOLOGÍA.....	15
2) MARCO TEORICO.....	18
2.1 ANTECEDENTES.....	19
2.2 ACEROS INOXIDABLES.....	25
2.2.1 PROCESOS DE FABRICACION.....	31
2.2.2 CLASIFICACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES.....	31
2.3 CORROSION.....	33
2.3.1 MEDICION E IDENTIFICACION DE LA CORROSION.....	37
2.3.2 METODOS DE EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.....	38
2.3.3 MEDIDA DE LA VARIACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS.....	39
2.4 TRATAMIENTO DE SUPERFICIES Y REVESTIMIENTOS.....	40
2.4.1 GRANALLADO.....	40
2.4.2 DEPOSICION DE VAPOR.....	42
2.4.3 DEPOSICION QUIMICA DE VAPOR.....	44
2.4.4 DEPOSICION SIN ELECTRICIDAD O AUTOCATALITICA.....	44
2.4.5 ELECTROFORMADO.....	45
2.5 OXIDOS DE HIERRO.....	49
2.5.1 PROCESO DE FABRICACION.....	50
2.5.2 TECNICAS EXPERIMENTALES.....	52
2.5.3 VARIEDADES.....	52
2.5.4 APLICACIONES.....	53
2.6 TERMODINAMICA Y TERMOQUIMICA.....	53
2.6.1 DIAGRAMA DE FASES.....	57
2.7 CINETICA DE LOS OXIDOS.....	58
2.7.1 FACTORES QUE AFECTAN LA CINETICA DE LOS OXIDOS.....	60
2.7.2 TEORÍA DE WAGNER DE LA OXIDACIÓN PARABÓLICA.....	61

3) PREPARACION DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS Ni-P, Ni-P-W, Ni-P-W-magnetita.....	62
3.1 PREPARACION DE LA SUPERFICIE DE ACERO.....	63
3.2 SINTESIS DE PARTICULAS DE MAGNETITA.....	63
3.3 FORMULACION DE BAÑOS DE PLATEADO.....	64
3.4 OXIDACION CICLICA A ALTA TEMPERATURA.....	67
4) ANALISIS Y RESULTADOS.....	68
4.1 CARACTERIZACION DE LAS PARTICULAS DE MAGNETITA.....	69
4.2 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS ANTES DE SER EXPUESTOS AL ESTUDIO DE OXIDACION.....	69
4.3 CINETICA DE CRECIMIENTO DE LOS OXIDOS.....	72
5) CONCLUSIONES.....	75
BIBLIOGRAFIA.....	77

LISTA DE FIGURAS

Fig 1. Ciclo del proceso desarrollado.....	15
Fig 2. Mecanismo de protección del acero AISI-304.....	31
Fig 3. Ilustración técnica de evaporación de vacío.....	43
Fig 4. Ilustración técnica de pulverización catódica.....	43
Fig 5. Ilustración deposición química de vapor.....	44
Fig 6. Ilustración técnica electrolítica.....	47
Fig 7. Estructura del cloruro de sodio.....	57
Fig 8. Diagrama de fases Fe-O.....	58
Fig 9. Activación y decapado de las probetas de acero con HCl al 5%.....	63
Fig 10. Síntesis de magnetita.....	64
Fig 11. Filtración solución de plateado.....	66
Fig 12. Adecuación del baño de plateado.....	66
Fig 13. Probetas recubiertas.....	66
Fig 14. Mufla Vulcan utilizada.....	67
Fig 15. Enfriamiento de las probetas recubiertas después de ser sometidas a 700°C.....	67
Fig 16. Micrografía TEM de magnetita.....	69
Fig 17. Cristales aglomerados de magnetita.....	69
Fig 18-19. Apariencia de los recubrimientos obtenidos.....	70
Fig 20. Micrografía SEM Ni-P.....	70
Fig 21. Micrografía SEM Ni-P-W.....	70
Fig 22. Micrografía SEM Ni-P-W-magnetita.....	70
Fig 23. Mapeo elemental sobre la superficie recubierta Ni-P-W-magnetita.....	71
Fig 24. Curvas de oxidación de las muestras.....	73
Fig 25. Gráfica del cuadrado de la pérdida de masa/área Vs tiempo para el acero recubierto oxidado a 700°C en aire, en la que se observa que el crecimiento de óxidos siguió leyes parabólicas sucesivas.....	73
Fig 26. Gráfica del cambio de peso de los recubrimientos obtenidos Vs tiempo...74	74

AGRADECIMIENTOS

Primero agradezco a Dios por sus promesas en mi vida, por darles cumplimiento y permitirme adquirir la capacidad para alcanzar este sueño. Por ser mi fortaleza y mi motor en los momentos difíciles que se me presentaron para optar hoy a este título.

A mis padres y a mi hermana por ser la razón para levantarme cada día y luchar por lo que para muchos es imposible. Un agradecimiento infinito a mis padres por su ejemplo, su perseverancia, por ser mis aliados en todo momento, por su ayuda incondicional, su apoyo, por haber depositado su confianza en mí y creer desde el principio que yo podía alcanzar esta meta.

Un gran agradecimiento a mi directora de tesis, Jacqueline Corredor por confiar en mí y darme esta inigualable oportunidad, no sólo por compartirme sus conocimientos sino por brindarme su amistad, a mis jurados Bladimir Ramón y Edwin Fuentes por ser profesionales idóneos para evaluar este proyecto en una de las líneas de investigación que más me gusta como es la de los materiales.

Gracias a todos los que influyeron en el desarrollo de esta etapa en mi vida, sin duda alguna esta es una de las mejores decisiones tomadas hasta el día de hoy y aunque no fue fácil me siento satisfecha con mi esfuerzo y todo lo aprendido en estos cinco años de estudio.

RESUMEN

Con el fin de obtener materiales resistentes a la oxidación a altas temperaturas, se han preparado los recubrimientos electroless de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita sobre acero inoxidable AISI 304, material no recomendable para trabajo a temperaturas superiores a 450°C, debido a la afectación por la precipitación del cromo (como carburos de cromo) en los límites de grano y el consecuente daño del material por corrosión intergranular.

La formulación del baño de plateado, las condiciones de temperatura y pH y la activación del sustrato se estudiaron con el fin de lograr velocidades de recubrimiento en promedio de 16 micras/h. Los recubrimientos fueron adherentes, homogéneos y compactos, características necesarias para ser sometidos a las posteriores pruebas de oxidación a 700°C. Cabe resaltar la estabilidad del baño de plateo (se obtuvo una fórmula de bajo costo) y el método de sensibilización a la corrosión intergranular del acero.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) donde se observó la morfología de la superficie y la composición de los recubrimientos.

Los resultados demostraron que sobre las muestras recubiertas (usando el acero sensibilizado como sustrato) creció una escama de óxidos protectora, caracterizada por su adherencia, compactidad y crecimiento lento, en contraste con la escama nada protectora que se formó sobre el acero desnudo, caracterizada por su desprendimiento constante y por tanto, la pérdida significativa de peso de la muestra. Este es un resultado exitoso no reportado en literatura hasta donde se tiene conocimiento, que demuestra el potencial de los recubrimientos autocatalíticos como origen de ambientes protectores a las atmósferas oxidantes en temperaturas elevadas.

PREFACIO

“Dios es grande, grande es su poder, infinita su sabiduría. Alábenle cielos y tierra, sol, luna y estrellas con su propio lenguaje. ¡Mi Señor y mi Creador! La magnificencia de tus obras quisiera yo anunciarla a los hombres en la medida en que mi limitada inteligencia puede comprenderla”.

Johannes Kepler

1.

INTRODUCCIÓN

“La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad.”
Julio Verne

1. INTRODUCCION

Actualmente se conocen diferentes métodos y técnicas asociadas con el tratamiento de superficies, esto para evitar ataques corrosivos sobre las mismas; ya que su buen funcionamiento se ve afectado al exponerlas prolongadamente a escenarios tales como procesos a altas temperaturas entre otros, siendo éste el problema a abordar en este trabajo. Para esto, podemos mencionar algunas de las tecnologías desarrolladas de acuerdo a su naturaleza: metálicas (electro-plateados, atomizados e inmersión), orgánicos (pinturas, polvos y otros), esmaltes vítreos, barreras térmicas, tecnologías mixtas y otros [1]. Cada vez hay más empresas y el requerimiento de equipos y materiales es mayor, así como la necesidad de desarrollar superficies de características especiales a costos competitivos, es por esto que una de las opciones más importantes actualmente, es el proceso denominado “*electroless plating*”.

El proceso “*electroless plating*”, fue adoptado por Brenner y Ridell en 1954[2], se caracteriza por no utilizar corriente eléctrica sino por permitir una reducción selectiva de iones metálicos en la superficie de un sustrato catalítico que se encuentra inmerso en una solución acuosa donde están presentes dichos iones; así, es formado el depósito sobre la superficie del sustrato mediante la acción catalítica del mismo. Debido a que el sustrato cataliza la reacción de reducción, el proceso de plateado se puede describir como un fenómeno autocatalítico. Con este método se pueden obtener aleaciones con propiedades físicas y químicas específicas, así los recubrimientos *electroless* Ni-P con un alto contenido de fósforo ($P > 9\%w/w$) son reconocidos como anticorrosivos [3,4] y los que contienen menos del $5\%w/w$ de P como duros y resistentes al uso y al desgaste.

Los recubrimientos “*electroless*” obtenidos por esta técnica se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión y al desgaste, por su fácil aplicación, dureza y espesor uniforme incluso en superficies complejas [5].

La resistencia a la corrosión ha sido mejorada con la incorporación de partículas como $ZnSnO_3$, $Zn(PO_4)_2$ y $ZnSiO_3$ y CeO_2 [6]. Partículas de magnetita (Fe_3O_4) han sido depositadas sobre recubrimientos *electroless* Ni-P-W, ya que por ser una de las fases finales estables en la oxidación del hierro podría también aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos *electroless* [7],

Este tipo de recubrimientos recientemente ha venido estudiándose a condiciones de alta temperatura debido a su preferencia respecto a prevención de la corrosión y oxidación en caliente [8], en este trabajo se realizó en el campo de la oxidación cíclica, para ello se fijaron 10 ciclos de 10h cada uno, a $700^\circ C$ (temperatura a la que no existen reportes), con el objetivo de verificar y ampliar el campo de uso de estos depósitos.

1.1 PROBLEMA

Entre los materiales más conocidos y utilizados en la industria se encuentran diferentes tipos de acero.

Uno de los aceros inoxidable de la línea 300 de mayor uso es el tipo 304, este se utiliza en diferentes ambientes corrosivos incluyendo procesos asociados con productos del petróleo calientes o con vapores de combustión de gases; es el caso de procesos como secado, pasteurización, generación de vapor, esterilización, esto por mencionar algunos, siendo de suma importancia resaltar que no se recomienda para uso continuo entre 425-860 °C. Este tipo de escenarios en un lapso corto o largo de tiempo conllevan principalmente al deterioro de un metal por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano del material.

Bajo condiciones ordinarias, si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz. Sin embargo, bajo otras condiciones, como las mencionadas anteriormente, las regiones de límite de grano pueden ser muy reactivas, resultando una corrosión intergranular que origina pérdida de la resistencia del material e incluso la desintegración en los bordes de grano.

Uno de los más importantes ejemplos de corrosión intergranular es la que tiene lugar en algunos aceros inoxidable austeníticos (18% Cr 8% Ni) cuando son calentados o enfriados lentamente a través del rango de temperaturas de 500 a 800°C. En este rango de temperaturas, los carburos de cromo (Cr_{23}C_6) pueden precipitar en las interfases del límite de grano.

Todo metal es susceptible en mayor o menor grado de corrosión intergranular, pero los casos más extremos han sido presentados por los aceros inoxidable austeníticos, como el AISI 304. En estos aceros la causa de la corrosión se da por un procedimiento incorrecto en las soldaduras o cuando se produce un maltrato desde el punto térmico. Este ataque inicia en la superficie que está expuesta y luego continua penetrando hasta cubrir toda la extensión de los granos al azar; por esto, este tipo de corrosión puede reaparecer en cualquier parte de la superficie cuando el material es deformado nuevamente.

La Corrosión en general, es la causa de la destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. La producción de acero y las mejoras de sus propiedades mecánicas, han hecho de él un material muy útil, junto con estas mejoras, se está pagando un tributo muy grande a la corrosión, ya que el 25% de la producción mundial anual del acero es destruida por la corrosión.

La corrosión de los metales constituye una de las pérdidas económicas más grande de la civilización moderna. La rotura de los tubos de escape y silenciadores de los automotores; el cambio continuo de los serpentines de los calefones domésticos; roturas de los tanques de almacenamiento y tuberías de conducción de agua; el derrumbe de un puente; la rotura de un oleoducto que transporta crudo (aparte del costo que acarrea el cambio del mismo hay que tener en cuenta el problema de contaminación del petróleo derramado, que muchas veces es irreversible, así como también el paro de la refinería), entre muchas más dificultades.

1.2 OBJETIVOS

Preparar recubrimientos electroless Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-magnetita sobre acero inoxidable 304 y evaluar el efecto de someterlos a la oxidación cíclica a 700°C.

- Sintetizar partículas de magnetita.
- Obtener recubrimientos Ni-P, Ni-P-magnetita, Ni-P-W-magnetita y caracterizarlos por microscopía electrónica de barrido, tanto una vez preparados como después de ser expuestos a pruebas de oxidación.
- Evaluar los recubrimientos descritos por medio de pruebas de oxidación cíclica a 700 °C (8 Ciclos/10h).

1.3 METODOLOGÍA

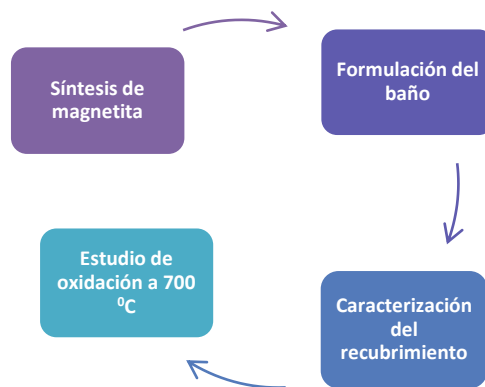


Figura 1 Ciclo del proceso desarrollado.

- **Composición del acero**

El inoxidable austenítico más popular es el Tipo 304, que contiene básicamente 18% de cromo y 8% de níquel, con un contenido de carbono limitado a un máximo de 0,08%.

En este estudio se utilizarán probetas de acero inoxidable como material sustrato (los cuales serán lavados con agua y jabón, desengrasados y decapados con una solución de ácido clorhídrico al 50%v/v a temperatura ambiente).

Composición Química	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N
%	0.07	2	0.75	0.045	0.015	18-19.5	8-10.5	0.10

Tabla 1 Composición química del acero inoxidable AISI-304 utilizado.

- **Reactivos**

Para el lavado de las probetas de acero se utilizará agua y jabón líquido comercial y para el desengrasado de las mismas será necesario el uso de ácido clorhídrico.

- **Síntesis de magnetita**

Por medio de la tecnología autocatalítica “electroless” se prepararán los baños de plateado que serán depositados sobre acero inoxidable, adicionalmente la magnetita particulada del recubrimiento Ni-P-Magnetita será sintetizada mediante la técnica de co-deposición, ésta consiste en añadir a temperatura ambiente (20°C), 20 ml de solución de NaOH 1,5 M sobre 200 ml de una solución compuesta de FeCl₃ 0,2 M y FeSO₄ 0,1 M hasta la obtención de un precipitado negro preservando la temperatura baja por una hora, al cabo de este tiempo se añaden 200 ml de solución de citrato de sodio 0,3 M y se dejan en digestión por una hora a (90°C). Por último, el precipitado se lava con agua desionizada hasta que la conductividad del agua proveniente de los lavados sea igual a la del agua de entrada.

Además de la incorporación de nanopartículas de magnetita, cabe aclarar anteriormente se va a preparar un baño electroless incorporando cloruro de níquel, hipofosfito de sodio, citrato de sodio, ácido láctico, ácido propiónico y agua desionizada, para añadir sobre éste la magnetita sintetizada.

➤ **Formulación del baño**

El presente es un estudio experimental en el que se ha fijado condiciones de operación tales como formulación, temperatura y pH del baño de plateado para cada uno de los recubrimientos (Ni-P, Ni-P-W, Ni-P-Magnetita).

La formulación del baño de plateado a utilizar se ha fijado de la siguiente manera: cloruro de níquel (9.78 g/l), hipofosfito de sodio (9.36 g/l), citrato de sodio (3,99 g/l), ácido láctico (7 ml/l), ácido propiónico (0.05 ml/l), T (°C): 90, pH = 4,5 y tiempo de deposición (1 h).

El procedimiento para la obtención de los recubrimientos comienza con la adecuación de las probetas de acero en la solución de plateado una vez calentado el baño hasta una temperatura de 90°C, en ese instante se adiciona la magnetita gota a gota en el interior del baño (las partículas deben ser dispersadas anteriormente en agua por ultrasonido). El pH debe controlarse con ayuda de una solución de NaOH.

➤ **Caracterización del recubrimiento**

Por medio de un análisis de microscopía electrónica de transmisión se pretende observar el tamaño y morfología de partículas de magnetita depositadas en los recubrimientos Ni-P-W.

Con un análisis de microscopía electrónica de barrido se obtuvo la velocidad de formación de depósito sobre los diferentes recubrimientos Ni-P, Ni-P-W, Ni-P-W-magnetita, además de conocer su morfología.

➤ **Estudio de oxidación a 700 °c**

Una vez recubiertas las probetas de acero inoxidable serán ubicadas en una mufla, expuestas a 8 ciclos de oxidación de 10 horas a 700 °C, después de lo cual se dejarán enfriar por 12h en el interior del horno.

Finalmente serán pesadas por medio de una balanza analítica, donde se observará la pérdida de peso debido a la exposición a alta temperatura.

2.

MARCO TEÓRICO

“El hombre encuentra a Dios detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.”

Albert Einstein

2. MARCO TEORICO

En este capítulo se encuentran las bases teóricas necesarias para entender la importancia en cuanto al uso de los aceros inoxidable, así como su obtención y técnicas para mejorar sus propiedades anticorrosivas; de esta forma será posible abordar con mayor entendimiento la preparación de recubrimientos electroless.

Se describe en brevedad los acontecimientos importantes a lo largo de la historia en cuanto a la aplicación de diferentes técnicas utilizadas para la protección de superficies metálicas, los fundamentos, principios y resultados obtenidos, adicionalmente se citan diferentes mecanismos desarrollados para la síntesis de óxidos de hierro más específicamente de magnetita.

2.1 ANTECEDENTES

A lo largo de los años se ha venido estudiando el comportamiento de superficies metálicas recubiertas por medio de tratamientos no electrolíticos, teniendo éxito en cuanto a la protección contra la corrosión, encontrando que la adición de tungsteno a una matriz binaria Ni-P permite mayor deposición de los baños de plateado a la superficie; tanto la adición de tungsteno como las concentraciones de hipofosfito de sodio, citrato de sodio, factores como temperatura y pH son parámetros que aseguran una mayor adherencia, resistencia a la corrosión e incluso apariencia.

Preparación y propiedades magnéticas de revestimientos no electrolíticos Ni- P sobre sustrato de silicio. Los resultados mostraron que la capa Ni-P es suave y uniforme, con el valor pH y el tiempo de chapado, el espesor y la saturación de magnetización de recubrimiento incrementaron continuamente, pero la estabilidad del baño se redujo en gran medida con el contenido y el valor de pH. Bajo una temperatura más alta de chapado, el espesor y la saturación de la magnetización de los revestimientos mejoraron drásticamente, pero temperatura demasiado alta en el baño es perjudicial para el recubrimiento. Las condiciones óptimas encontradas para la galvanoplastia Ni-P fueron 10 mg.L^{-1} de La_2O_3 , pH de 5, temperatura de 75°C y tiempo de deposición 45 min [9].

Se desarrolló un proceso de deposición competitiva de Ni y P con la adición de H_2PO_2 , para esto se realizó un proceso que partió de la preparación de soluciones en presencia de dos compuestos tales como citrato de sodio y ácido láctico, esta técnica es denominada de doble complejante y de esta forma se preparan los recubrimientos utilizando diferentes relaciones NaCit / Lac, para determinar la mejor combinación en cuanto a la estabilidad del baño de plateado [10].

Formulación de recubrimientos electroless sobre aleación de Al. Recubrimientos ternarios Ni- W -P se depositaron sin corriente eléctrica sobre un sustrato de aleación de Al. La influencia de los parámetros principales, incluyendo: las concentraciones de hipofosfito de sodio y citrato de sodio; temperatura del baño; pH del baño; y estabilizadores de baño seleccionados en la composición de los recubrimientos se investigó mediante un método experimental ortogonal. Los resultados indicaron que mediante el control de los parámetros de composición del baño y de proceso, el porcentaje de W y P en el recubrimiento podría optimizarse durante el uso de una cantidad constante de tungstato de sodio. Además, la presencia de estabilizadores en el baño tuvo una influencia significativa en el contenido de W y P de los revestimientos [11].

Preparación de recubrimientos electroless Ni-P y ensayo de oxidación a 400 ° C. Se llevó un proceso electroless sobre muestras de aleación de Mg, las cuales fueron sumergidas en un baño compuesto por solución no electrolítica. Se demostró que los recubrimientos de Ni-P depositados por esta novedosa técnica tienen una estructura de Ni-P sólida, cristalizada que muestra granos finos, mayor dureza y mayor resistencia a la corrosión en comparación con los métodos electrolíticos convencionales. Después del tratamiento térmico a 400 ° C durante 1 h, la estructura de tales recubrimientos Ni-P se transformó en una estructura con fases dobles Ni-Ni₃P, y no se pudo observar grietas en estos revestimientos. Por lo tanto, tanto la dureza y la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos Ni-P se puede mejorar aún más por el tratamiento térmico [12].

Síntesis y caracterización de recubrimientos electroless Ni-P-Fe₃O₄ y evaluación de estos sobre oxidación a altas temperaturas. Recubrimientos Ni- P modificados con magnetita sintética se prepararon por la técnica no electrolítica a partir de un baño de chapado de Ni- P compuesto por polvo de magnetita. La morfología de los recubrimientos se estudió por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). La resistencia a la corrosión a temperatura ambiente de las películas de Ni- P modificadas con magnetita se evaluó por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), donde las películas compuestas exhibieron un comportamiento mejor. La resistencia de las películas a la oxidación a alta temperatura se evaluó mediante ensayos cíclicos de oxidación. SEM / EDS y el análisis de difracción de rayos X (XRD) permitieron concluir que el recubrimiento con óxidos de hierro parece ser más protector [13].

Efecto en las propiedades de recubrimientos electroless Ni- P al añadir nano partículas de Al₂O₃. Este trabajo es un estudio experimental sobre la formación, características y propiedades de recubrimientos no electrolíticos (Ni-P) y (Ni-P-Al₂O₃). Los resultados obtenidos indicaron que la tasa de deposición y rugosidad de la superficie de los revestimientos tanto Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ fueron altamente influenciadas por el agente reductor (hipofosfito sódico). Con el aumento de hipofosfito de sodio se formó fase amorfa y como resultado la micro dureza del

recubrimiento se redujo. El tratamiento térmico se realizó a 400 ° C durante 1 h, dio como resultado la formación de una fase intermetálica correspondiente a fosfuro de níquel (Ni₃P) que mejoró la dureza del recubrimiento de Ni-P. La composición química de níquel se redujo desde 85,3 % hasta 77,8 % en peso. Debido a la presencia de alúmina que se resistió a la deposición de Ni se observó la distribución uniforme de partículas de alúmina usando una micrografía electrónica de barrido y se confirmó mediante técnicas de difracción de rayos-X [14].

Morfología de la superficie y estructura de los recubrimientos electroless Ni- P, Ni- P- ZrO₂, Ni- W -P, Ni- W -P- ZrO₂. Se usaron baños con ácido aminoacético como el agente complejante. Los resultados mostraron que el contenido de P en función del tipo de revestimiento estuvo en un intervalo de 4/7% a 6/3% en peso. (pH = 6 y T = 75 °C). El contenido de tungsteno fue de alrededor de 1% a 2% en peso. Exámenes de SEM mostraron que el revestimiento no electrolítico de Ni- P tiene la estructura más fina con respecto al grano formado. Después de que los revestimientos se trataron térmicamente a 400 ° C durante 1 h, el pico se hizo aún más nítido. Los resultados del tratamiento térmico aumentaron casi el doble de tamaño de los cristales [15].

Deformación y resistencia a la fractura de los revestimientos no electrolíticos de Ni – P. En la presente investigación se prepararon recubrimientos no electrolíticos Ni-P. Las caracterizaciones estructurales indicaron que el recubrimiento depositado tenía una estructura amorfa con un contenido de P de 23%. El estudio reveló que el recubrimiento de Ni-P sin corriente eléctrica amorfo ofrece mejor resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni-P después del tratamiento térmico. Una temperatura de recocido de 300 ° C está preferentemente sugerida para el equilibrio entre la propiedad de resistencia al desgaste y la propiedad anti-corrosión del revestimiento Ni-P [16].

Comportamiento de ensayos de oxidación sobre revestimientos no electrolíticos Ni-P, Ni-B y Ni-B-W depositados en superficies de acero. Este ensayo se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 600-800 ° C. Los resultados indicaron que las propiedades de oxidación del acero revestido dependen no sólo de la capa en sí, sino también de los procesos de difusión y de interdifusión, que tienen lugar entre el sustrato y el depósito. Para el acero depositado Ni-P, el hierro comenzó a tomar parte en la estructura de óxido durante el tratamiento a 700 ° C, obteniendo una pérdida en cuanto al carácter protector del óxido. Se observó agotamiento de boro en el recubrimiento y formación de boratos de níquel para los depósitos Boro formados. La difusión de hierro a la superficie también se llevó a cabo a 700 ° C para recubrimientos Ni-B, pero no tan drástico como para Ni-P. El comportamiento de la prueba de oxidación de recubrimientos Ni-W-B fue similar a los recubrimientos Ni-B en general. Sin embargo, la presencia de W disminuyó la difusión de hierro a la superficie y retrasó la formación de óxidos de hierro. A 800 ° C, los tres revestimientos empezaron a degradarse debido a la velocidad de oxidación más alta. Los resultados de este estudio mostraron que es posible aumentar la

resistencia a la oxidación de los recubrimientos de níquel sin uso de corriente mediante la aleación con presencia de W [17].

Optimización de parámetros para recubrimientos electroless Ni-P-W. Se obtuvo recubrimientos sobre sustrato de aleación de aluminio. La influencia de los parámetros principales, incluyendo: las concentraciones de hipofosfito de sodio y citrato de sodio; temperatura del baño; pH del baño; y estabilizadores de baño seleccionados en la composición de los recubrimientos se investigó mediante un método experimental ortogonal. Los resultados indicaron que mediante el control de los parámetros de composición del baño y de proceso, el porcentaje de W y P en el recubrimiento podría optimizarse durante el uso de una cantidad constante de tungstato de sodio. Además, la presencia de estabilizadores en el baño tuvo una influencia significativa en el contenido de W y P de los revestimientos [18].

Comportamiento de recubrimientos electroless Ni-P en una solución de sales y optimización de los parámetros de operación para el mínimo desgaste. El estudio se llevó a cabo utilizando diferentes combinaciones de parámetros de recubrimiento, es decir, la concentración de la fuente de níquel (A), la concentración de agente reductor (B) y la temperatura del baño (C). La morfología de la superficie y la composición de los recubrimientos se estudiaron con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de difracción de rayos X (XRD), encontrando que el recubrimiento de Ni-P es amorfo en estado depositado, pero se convierte poco a poco en cristalino con tratamiento térmico [19].

Comportamiento corrosivo de recubrimientos electroless Ni-P en presencia de tungsteno. Se estudió el comportamiento corrosivo y también el efecto del tratamiento térmico sobre el rendimiento del revestimiento. Las condiciones óptimas bajo las que tales revestimientos proporcionaron una buena protección contra la corrosión al sustrato, se determinaron después de dos semanas de inmersión en solución de NaCl al 3,5%. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó para evaluar el rendimiento del revestimiento antes y después del tratamiento térmico. El análisis por XRD de muestras tratadas con calor no reveló formación de una fase de protección de tungsteno. La resistencia de la superficie se redujo drásticamente después del tratamiento térmico [20].

Preparación y caracterización de recubrimientos compuestos no electrolíticos Ni- P- Fe₃O₄ y la evaluación de su comportamiento de oxidación a alta temperatura. La resistencia de las películas a la oxidación a alta temperatura se evaluó mediante ensayos cíclicos de oxidación, SEM / EDS y el análisis de difracción de rayos X (XRD), donde el recubrimiento con óxidos de hierro parece ser más protector [21].

Influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades tribológicas de no electrolíticos Ni- P y Ni- P- Al₂O₃ revestimientos en aleación de fundición de Al-Si. El sustrato pretratado se preparó usando un baño compuesto por hipofosfito de

níquel, níquel de lactato y ácido láctico. Las muestras revestidas se trataron con calor a 400-550 ° C / 1-8 h. Se encontró que el mejor rendimiento de recubrimiento se obtiene mediante régimen de tratamiento térmico óptimo (400 ° C / 1 h). El recocido a temperaturas más altas (450 ° C y por encima) condujo a la formación de compuestos intermetálicos que redujeron la capa de resistencia al desgaste. La razón es que las fases intermetálicas afectan negativamente a la adherencia del recubrimiento al sustrato. El análisis de las huellas del desgaste demostraron que la abrasión es importante mecanismo de desgaste, sin embargo debido a las subcapas intermetálicas formadas, se puede producir la deslaminación recubrimiento parcial durante la prueba de punta sobre disco en las muestras recocidas a 450 ° C y superiores [22].

La síntesis de nano partículas de hierro, en especial magnetita debido al interés del presente estudio ha venido desarrollándose ampliamente, a continuación se citan diferentes vías de obtención utilizadas hasta el momento.

Producción de magnetita por reducción electrolítica de oxihidróxido férrico. Partículas de magnetita se prepararon por síntesis electrolítica sin el uso de un tensoactivo. Varias técnicas se utilizaron para evaluar el efecto de dos parámetros, la densidad de corriente y la separación entre los electrodos, en el proceso de formación de partículas de magnetita ferrimagnéticas. Los tamaños de cristalito se pueden controlar mediante el ajuste de la densidad de corriente. La formación de partículas se vio favorecida por debajo de una distancia de separación crítica entre los electrodos. Finalmente, se propuso un mecanismo de formación de magnetita sobre la base de la reducción parcial de lepidocrocita [23].

El primer estado de una reacción metal-gas en alta temperatura tiene una considerable influencia sobre el comportamiento subsecuente. La morfología y consecuentemente las propiedades de los óxidos pueden alterarse durante los procesos de nucleación.

I.G. [24] Wright menciona que cuando una aleación contiene varios componentes y es expuesta en aire u oxígeno a elevadas temperaturas, el primer óxido formado probablemente consta de núcleos de todas las posibles fases de óxido en aproximadamente la proporción de aleantes que tiene.

Como la superficie aleada resulta cubierta con óxido, la actividad del oxígeno en la interfase metal óxido decrece a un valor determinado por la presión de disociación de los óxidos presentes, tal que se obtienen las condiciones para la formación selectiva de únicamente los óxidos termodinámicamente más estables. Sin embargo, dado que la oxidación en alta temperatura es un proceso dinámico la secuencia de eventos que ocurren después de los estados de nucleación, están gobernados por la cinética de difusión de los componentes menos nobles desde la mayor parte de la aleación a la interfase metal-óxido.

Kubaschewski y Hopkins [25] señalan que sobre la superficie de un metal policristalino con orientaciones no preferenciales, una monocapa saturada también será orientada al azar pero debido a la variación en la velocidad de crecimiento con la orientación, los granos de la costra pueden diferir el espesor.

Una vez que la formación de óxidos se completa, la costra puede crecer en una variedad de configuraciones las que incluyen: cristales columnares, bigotes de gato (whiskers), hojas, plaquetas, ampollas, astillamientos, etc., la forma y crecimiento de esos cristales dependen de la presión, temperatura, tiempo de exposición, flujo del gas, preparación de la superficie, geometría de la muestra, etc..

Otra característica importante en la estructura de las costras es la formación de huecos, que son frecuentemente resultado de la coalescencia de vacancias necesarias para mantener la difusión, cuando el transporte de cationes por un mecanismo de emigración de vacancias es el mecanismo de crecimiento predominante. Otro factor que puede influir en la formación de huecos, es la deformación plástica de la costra para mantenerla íntegra [26].

Síntesis de nanopartículas de magnetita de mineral de residuos. Nanopartículas de magnetita se sintetizaron a partir de colas de mineral de hierro obtenido de la planta de procesamiento de mineral de hierro. La molienda mecánica seguida por vía química se empleó para obtener las nanopartículas de magnetita de los residuos. Las nanopartículas de magnetita se caracterizaron con difractor de rayos X, microscopio electrónico de barrido, espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y magnetómetro de vibración de muestra. El patrón de difracción de rayos X confirmó la existencia de una fase de magnetita. [27].

Síntesis de magnetita en poli (alcohol vinílico) y su uso en la separación de mezclas de acetona / agua a través de la pervaporación, la permeación de vapor con y sin métodos de diferencias de temperatura [28].

Síntesis y Caracterización de nanopartículas de magnetita recubierto de ácidos húmicos (Fe₃O₄ / HA). Se obtuvo nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) por un método de co-precipitación con hidróxido de amonio. El HA se extrajo de suelo de turba de Sambutan, Kalimantan Oriental, Indonesia y se recubrieron con éxito sobre la superficie de Fe₃O₄. Las mediciones de XRD no afectaron la estructura de los cristales. La microscopía electrónica de barrido reveló el tamaño de partícula magnética, la cual fue casi homogénea (10-18 nm) [29].

Síntesis y caracterización de magnetita y compuestos binarios de carbono activados. La magnetita y sus materiales compuestos con carbono activado se prepararon utilizando un método de co-precipitación con Fe²⁺ / Fe³⁺ a 60 ° C en condiciones anaeróbicas. Hierro oxihidróxido (goetita, α-FeOOH) se sintetizó en una proporción 5/1 OH / Fe³⁺ molar [30].

Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas que se utilizan como agente en contra de la corrosión. El objetivo de esta investigación fue la preparación de nanopartículas de magnetita funcionalizadas. Para este propósito, las nanopartículas de Fe₃O₄ se sintetizaron mediante el método de co-precipitación. Las nanopartículas sintetizadas fueron revestidas con sílice mediante el método Stober y, finalmente, las nanopartículas recubiertas se funcionalizaron. La formación de partículas de magnetita cristalinas se confirmó por análisis de difracción de rayos X (XRD) [31].

Síntesis de nanopartículas de magnetita por co-precipitación en solución acuosa utilizando sales de hierro (III) como precursores. Un método de síntesis cuantitativa innovador para la preparación de nanopartículas de magnetita se logró mediante la co-precipitación en solución acuosa utilizando sólo una única sal de hierro (III) como un precursor. A 2 Fe (III): 1 Fe (II) relación molar se obtuvo primero en solución mediante la reducción de hierro (III) usando una solución de KI, seguido de filtración, con esto se formó el yodo y se hidrolizó el filtrado mediante una solución de hidróxido de amonio al 25 % a pH 9-11. Se alcanzó un alto porcentaje de selectividad, lo que indica que el método es ambientalmente benigno [32].

2.2 ACEROS INOXIDABLES

Para hacer énfasis en los aceros inoxidable es necesario tener claro que hacen parte de la extensa familia de metales. Los metales son elementos químicos caracterizados por ser buenos conductores de calor y electricidad.

Según la ciencia de materiales, un metal es un material en el que existe un solapamiento entre la banda de valencia y la banda de conducción en su estructura electrónica (enlace metálico). Esto le da la capacidad de conducir fácilmente calor y electricidad, y generalmente la capacidad de reflejar la luz, lo que le da su peculiar brillo. El concepto de metal se refiere tanto a elementos puros, así como aleaciones con características metálicas, como el acero y el bronce.

Las aleaciones metálicas están formadas por un agregado cristalino de dos o más metales o de metales con metaloides. Las aleaciones se obtienen fundiendo los diversos metales en un mismo crisol y dejando luego solidificar la solución líquida formando una estructura granular cristalina apreciable a simple vista o con el microscopio óptico.

La estructura queda conformada por diferentes microconstituyentes o fases como son:

-Cristales simples o de componentes puros, cristalizados separadamente donde cada cristal contiene un solo componente. En este caso la aleación llamada eutéctica es una mezcla íntima de cristales formada cada uno de ellos de un solo componente puro. Estas aleaciones son de poca aplicación práctica debido a sus bajas propiedades mecánicas. Por su baja temperatura de fusión, se emplean casi exclusivamente para la soldadura dulce. El ejemplo típico lo constituye la aleación plomo estaño empleada en la soldadura de láminas de cinc, cobre y latón.

-Cristales de elementos compuestos. Estos cristales están formados por compuestos químicos de los componentes donde no es posible distinguir separadamente los componentes originales como en el carburo de hierro que le aporta dureza a los aceros que lo contienen.

-Cristales de solución sólida. Llamada así por semejanza con las soluciones líquidas. Están formados por una solución sólida de los componentes puros o por uno de ellos y un compuesto químico de ambos. Se forman debido a la solubilidad de los componentes en el estado sólido.

Cuando los cristales de solución sólida se forman con enfriamiento muy lento, tienen estructuras muy homogéneas y de buenas propiedades mecánicas para emplearlos en la construcción de partes de máquinas.

Las propiedades de las aleaciones dependen de su composición y del tamaño, forma y distribución de sus fases o microconstituyentes. La adición de un componente aunque sea en muy pequeñas proporciones, incluso menos de 1% pueden modificar intensamente las propiedades de dicha aleación.

En comparación con los metales puros, las aleaciones presentan algunas ventajas:

-Mayor dureza y resistencia a la tracción.

-Menor temperatura de fusión por lo menos de uno de sus componentes.

Pero son menores la ductilidad, la tenacidad y la conductividad térmica y eléctrica. Para la preparación de las aleaciones se emplean diferentes tipos de hornos:

-Hornos de crisol

-Hornos eléctricos de arco o inducción

-Hornos de reverbero

Aceros

Se denomina Acero a aquellos productos ferrosos cuyo porcentaje de Carbono está comprendido entre 0,05 y 1,7 %.

El Acero es uno de los materiales de fabricación y construcción más versátil y adaptable. Ampliamente usado y a un precio relativamente bajo, el Acero combina la resistencia y la trabajabilidad, lo que se presta a fabricaciones diversas. Asimismo sus propiedades pueden ser manejadas de acuerdo a las necesidades específicas mediante tratamientos con calor, trabajo mecánico, o mediante aleaciones.

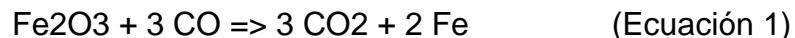
El Acero funde entre 1400 y 1500°C pudiéndose moldear más fácilmente que el Hierro.

Resulta más resistente que el Hierro pero es más propenso a la corrosión. Posee la cualidad de ser maleable, mientras que el hierro es rígido.

Su fabricación comienza con la reducción de hierro (producción de arrabio) el cual se convierte más tarde en acero.

Los materiales básicos utilizados son Mineral de Hierro, Coque y Caliza. El coque se quema como combustible para calentar el horno, y al arder libera monóxido de carbono, que se combina con los óxidos de hierro del mineral y los reduce a hierro.

La ecuación de la reacción química fundamental de un alto horno es:



La caliza de la carga del horno se emplea como fuente adicional de monóxido de carbono y como sustancia fundente. Este material se combina con la sílice presente en el mineral (que no se funde a las temperaturas del horno) para formar silicato de calcio, de menor punto de fusión. Sin la caliza se formaría silicato de hierro, con lo que se perdería hierro metálico. El silicato de calcio y otras impurezas forman una escoria que flota sobre el metal fundido en la parte inferior del horno.

El arrabio producido en los altos hornos tiene la siguiente composición:

- 92% de hierro
- 3 o 4% de carbono
- 0,5 a 3% de silicio
- 0,25% al 2,5% de manganeso
- 0,04 al 2% de fósforo
- Algunas partículas de azufre

El Alto Horno es virtualmente una planta química que reduce continuamente el hierro del mineral. Químicamente desprende el oxígeno del óxido de hierro existente en el mineral para liberar el hierro. Está formado por una cápsula cilíndrica de acero forrada con un material no metálico y resistente al calor, como ladrillos refractarios y placas refrigerantes. La parte inferior del horno está dotada de varias aberturas tubulares llamadas toberas, por donde se fuerza el paso del aire. La parte superior del horno, contiene respiraderos para los gases de escape, y un par de tolvas redondas, por las que se introduce la carga en el horno. Los materiales se llevan hasta las tolvas en pequeñas vagonetas o cucharas que se suben por un elevador inclinado situado en el exterior del horno.

Las materias primas se cargan (o se vacían) en la parte superior del horno. El aire, que ha sido precalentado hasta los 1.030°C aproximadamente, es forzado dentro de la base del horno para quemar el coque. El coque en combustión genera el intenso calor requerido para fundir el mineral y produce los gases necesarios para separar el hierro del mineral.

Los altos hornos funcionan de forma continua.

Esencialmente, el CO gaseoso a altas temperaturas tiene una mayor atracción por el oxígeno presente en el mineral de hierro (Fe_2O_3) que el hierro mismo, de modo que reaccionará con él para liberarlo. Químicamente entonces, el hierro se ha reducido en el mineral. Mientras tanto, a alta temperatura, la piedra caliza fundida se convierte en cal, la cual se combina con el azufre y otras impurezas. Esto forma una escoria que flota encima del hierro derretido.

- Presurización de los hornos:

Estrangulando el flujo de gas de los respiraderos del horno es posible aumentar la presión del interior del horno hasta 1,7 atmósferas o más. Esta técnica, llamada presurización, permite una mejor combustión del coque y una mayor producción de hierro. En muchos altos hornos puede lograrse un aumento de la producción de un 25%.

Cada cinco o seis horas, se cuelan desde la parte interior del horno hacia una olla de colada o a un carro de metal caliente, entre 150 a 375 toneladas de arrabio. A continuación, el contenedor lleno de arrabio se transporta a la fábrica siderúrgica (Acería).

- Refinación del Arrabio:

El arrabio recién producido contiene demasiado carbono y demasiadas impurezas para ser provechoso. Debe ser refinado, porque esencialmente, el acero es hierro altamente refinado que contiene menos de un 2% de carbono.

En el alto horno, el oxígeno fue removido del mineral por la acción del CO (monóxido de carbono) gaseoso, el cual se combinó con los átomos de oxígeno en el mineral para terminar como CO₂ gaseoso (dióxido de carbono). Ahora, el oxígeno se empleará para remover el exceso de carbono del arrabio. A alta temperatura, los átomos de carbono (C) disueltos en el hierro fundido se combinan con el oxígeno para producir monóxido de carbono gaseoso y de este modo remover el carbono mediante el proceso de oxidación. [33]

Clasificación del acero

Para clasificar un acero debe indicarse, además del porcentaje de Carbono, su resistencia, admitiéndose como acero los productos ferrosos que alcanzan una resistencia mínima a la tracción de 40 Kg/mm², llamando Hierro Forjado a los demás.

- Acero al Carbono:

Los aceros al carbono forman más del 90% de todos los aceros. Contienen diversas cantidades de carbono y menos del 1,65% de manganeso, el 0,60% de silicio y el 0,60% de cobre. Entre los productos fabricados con aceros al carbono encontramos la mayor parte de las estructuras de construcción de acero.

- Acero Aleado:

Estos aceros contienen una proporción determinada de vanadio, molibdeno y otros elementos, además de cantidades mayores de manganeso, silicio y cobre que los aceros al carbono normales.

- Acero de Baja Aleación Ultrarresistente:

Los aceros de baja aleación son más baratos que los aceros aleados convencionales ya que contienen cantidades menores de los costosos elementos de aleación. Sin embargo, reciben un tratamiento especial que les da una resistencia mucho mayor que la del acero al carbono. En la actualidad se construyen muchos edificios con estructuras de aceros de baja aleación. Las vigas pueden ser más delgadas sin disminuir su resistencia, logrando un mayor espacio interior en los edificios.

Los aceros inoxidables son una gama de aleaciones que contienen un mínimo de 11% de Cromo. El cromo forma en la superficie del acero una película pasivante, extremadamente delgada, continua y estable. Esta película deja la superficie inerte a las reacciones químicas. Esta es la característica principal de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. [34]

El extenso rango de propiedades y características secundarias, presentes en los aceros inoxidable hacen de ellos un grupo de aceros muy versátiles. La selección de los aceros inoxidable puede realizarse de acuerdo con sus características:

- Resistencia a la corrosión y a la oxidación a temperaturas elevadas
- Propiedades mecánicas del acero
- Características de los procesos de transformación a que será sometido
- Costo total (reposición y mantenimiento)
- Disponibilidad del acero

Se denomina Acero Inoxidable a cualquier tipo de acero aleado cuyo peso contenga como mínimo 10,50 % de Cromo, pero no más de 1,20 % de Carbono, con cualquier otro elemento de aleación o sin él.

El acero inoxidable contiene cromo, níquel y otros elementos de aleación, que lo mantienen brillantes y resistente a la corrosión a pesar de la acción de la humedad o de ácidos y gases. Algunos aceros inoxidable son muy duros; otros son muy resistentes y mantienen esa resistencia durante largos periodos a temperaturas extremas.

Debido a su superficie brillante, en arquitectura se emplea muchas veces con fines decorativos. En cocinas y zonas de preparación de alimentos el revestimiento es a menudo de acero inoxidable, ya que puede limpiarse con facilidad.

Los aceros inoxidable tienen una resistencia natural a la corrosión debida a su contenido de cromo, pues la presencia de éste le transfiere al acero las características para considerarlo inoxidable, a su vez, el contenido de níquel refuerza aún más la resistencia a la corrosión. Estas aleaciones son añadidas al acero en estado de fusión para hacerlo "inoxidable en toda su masa.

Tienen una gran resistencia mecánica, de al menos dos veces la del acero al carbono, son resistentes a temperaturas elevadas y a temperaturas criogénicas. Son fáciles de transformar en gran variedad de productos y tiene una apariencia estética, que puede variarse sometiendo el acero a diferentes tratamientos superficiales para obtener acabado a espejo, satinado, coloreado, texturizado, etc. [35]

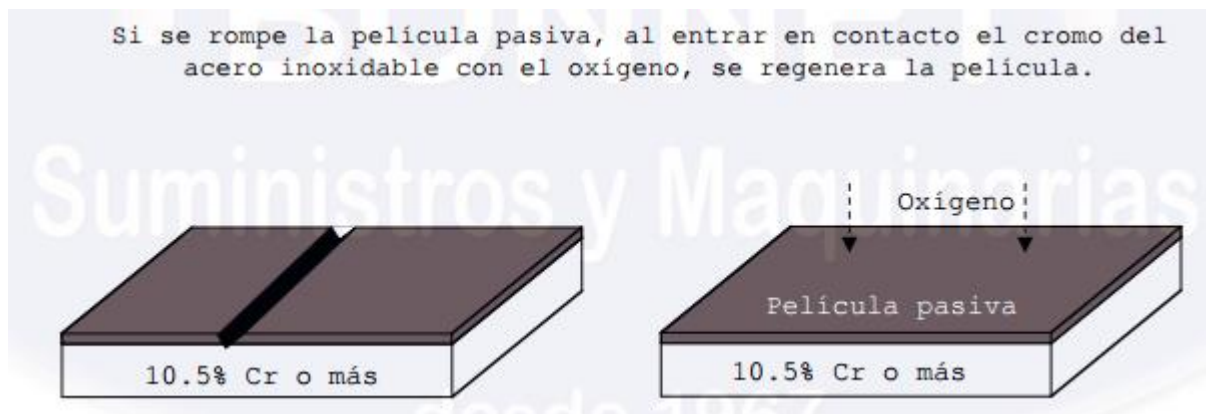


Fig 2. Mecanismo de protección del acero inoxidable

2.2.1 Proceso de fabricación

Inicia con la fusión de hierro, chatarra y ferro-aleaciones de acuerdo al grado de acero inoxidable a preparar; continúa con la refinación del acero para eliminar impurezas y reducir el contenido de carbono; posteriormente el acero líquido se cuela en continuo, se corta en planchones y se forman los rollos rodados en caliente. El proceso termina con el molino de laminación en frío, recocido y limpieza.

2.2.2 Clasificación de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables no son indestructibles, sin embargo, con una selección cuidadosa, sometiéndolos a procesos de transformación adecuados y realizando una limpieza periódica, algún integrante de la familia de los aceros inoxidables resistirá las condiciones corrosivas y de servicio más severas.

Los aceros inoxidables ofrecen resistencia a la corrosión, una adecuada relación resistencia mecánica-peso, propiedades higiénicas, resistencia a temperaturas elevadas y criogénicas y valor a largo plazo. Son totalmente reciclables y amigables con el medio ambiente.

Los aceros inoxidables son ampliamente utilizados en varios sectores, desde la más sofisticada aplicación industrial hasta los utensilios domésticos. Contribuyen, de manera indirecta, a satisfacer las necesidades humanas básicas tales como alimentación, salud, construcción, medio ambiente, transporte y energía. Algunos ejemplos de productos fabricados con aceros inoxidables son los equipos de procesos químicos y petroquímicos, equipos de proceso de alimentos y bebidas, equipos farmacéuticos, cámaras de combustión, sistemas de escape y filtros automotrices, vagones de ferrocarril, aplicaciones arquitectónicas y estructurales, mobiliario urbano, paneles de aislamiento térmico, intercambiadores de calor, tanques y recipientes, barriles de cerveza, instrumentos quirúrgicos, agujas

hipodérmicas, monedas, tarjas, ollas y sartenes, cubiertos, lavadoras, lavavajillas y utensilios de cocina.

-Aceros Inoxidables Martensíticos

Son la primera rama de los aceros inoxidables, llamados simplemente al Cromo y fueron los primeros desarrollados industrialmente (aplicados en cuchillería). Tienen un contenido de carbono relativamente alto de 0.2 a 1.2 % y de cromo de 12 a 18 %.

Los tipos más comunes son el AISI 410, 420 y 431. Las propiedades básicas son: elevada dureza (se puede incrementar por tratamiento térmico) y gran facilidad de maquinarlo, resistencia a la corrosión moderada.

Principales aplicaciones: ejes, flechas, instrumental quirúrgico y cuchillería.

-Aceros Inoxidables Ferríticos

También se consideran simplemente al cromo, su contenido varía de 12 a 18 %, pero el contenido de carbono es bajo <0.2 %. Los tipos más comunes son el AISI 430, 409 y 434.

Las propiedades básicas son: buena resistencia a la corrosión. La dureza no es muy alta y no pueden incrementarla por tratamiento térmico. Principales aplicaciones: equipo, utensilios domésticos, aplicaciones arquitectónicas y decorativas.

-Aceros Inoxidables Austeníticos

Son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, se obtienen agregando Níquel a la aleación, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita y de aquí adquieren el nombre.

El contenido de Cromo varía de 16 a 28 %, el de Níquel de 3.5 a 22 % y el de molibdeno de 0.5 a 6 %. Los tipos más comunes son el AISI 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317. Las propiedades básicas son: excelente resistencia a la corrosión, excelente factor de higiene-limpieza, fáciles de transformar, excelente soldabilidad, no se endurecen por tratamiento térmico, se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a elevadas temperaturas. Principales aplicaciones: utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario y en la industria alimentaria, tanques, tuberías, etc.

Serie 300 AISI

Es la más extensa, mantiene alto contenido de níquel y hasta 2 % de manganeso. También puede contener molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio, elementos que son adicionados para conferir ciertas características. En ciertos tipos se usa azufre o selenio para mejorar su habilidad de ser maquinados.

Serie 200 AISI

Contiene menor cantidad de níquel. El contenido de manganeso es de a 20 %. La adición de nitrógeno incrementa la resistencia mecánica.

Aceros Inoxidables DUPLEX

Son aleaciones cromo-níquel-molibdeno, sus características son: magnetismo, no pueden ser endurecidos por tratamientos térmicos, buena soldabilidad, la estructura dúplex mejora la resistencia a la corrosión de fractura bajo tensión en ambientes con iones de cloruro. Los dúplex tienen un contenido de cromo de entre 18 y 26 %, de níquel de 4.5 a 6.5 %.

Aceros inoxidables endurecibles por precipitación

Esta familia ofrece una alternativa a los aceros inoxidables austeníticos cuando se desea asociar elevadas características mecánicas y de maquinabilidad. Son aleaciones hierro-cromo-níquel que se caracterizan por la resistencia mecánica obtenida a partir del endurecimiento por tratamiento térmico de envejecimiento.

Los aceros endurecibles por precipitación están patentados y frecuentemente se designa con las siglas de la empresa productora. [36]

2.3 CORROSION

Se dice que la corrosión es el deterioro que sufren los metales al ser atacados por los más diversos agentes químicos. También se puede definir como la destrucción o deterioro continuo a través del tiempo de un material debido a una reacción química o electroquímica con el medio ambiente o el micro ambiente donde se encuentra trabajando u operando el material en cuestión. Igualmente, podríamos definir la corrosión como el proceso mediante el cual los materiales tienden a abandonar el estado de transformación a que el hombre los sometió, para regresar a su estado natural primitivo.

Este proceso es acelerado por el oxígeno, el agua, los productos químicos o biológicos, la temperatura y el cambio en la composición físico-química del material; ya que la forma más común en la que se genera la corrosión es por medio de una reacción electroquímica, es importante entender los principales puntos de esta reacción [37].

1.- Reacción de Oxidación

(Reacción Anódica): La reacción de oxidación consiste en producir electrones a partir de un metal que tiene electrones libres. Por ejemplo:



2.- Reacción de Reducción

(Reacción Catódica): La reacción de reducción consiste en el consumo de los electrones generados en la reacción de oxidación. Por ejemplo:



3.-Reacción Global: La reacción de oxidación que es en la cual se generan electrones y la reacción de reducción que es en la cual se consumen, deben de ocurrir al mismo tiempo y al mismo nivel para que se lleve a cabo la reacción electroquímica. Por ejemplo:



Debido a que la corrosión es el resultado de una reacción química, existen diversas condiciones que afectan la cantidad de corrosión que adquiere un elemento, entre estas condiciones se encuentran: la temperatura, el tipo de ambiente, los esfuerzos a los que está sometido el elemento y la erosión. Es por esto que hoy en día la Ingeniería tiene como uno de sus propósitos principales controlar y prevenir la corrosión [38].

Cada material, y específicamente para el caso de los metales, se comportan de forma diferente ante cada ambiente o condiciones de exposición; así, por ejemplo, los aceros al carbono se comportan de forma muy diferente en ambientes marinos respecto al aluminio y sus aleaciones.

La corrosión se puede manifestar como una película delgada, fina y adherida a la superficie base del metal a la que simplemente mancha y le hace perder brillo, lo cual puede considerarse favorable ya que puede proteger o dificultar la continuación de la acción destructiva del proceso de corrosión.

En otras circunstancias los productos de corrosión forman una capa porosa de mayor espesor que no ofrece ninguna protección y adicionalmente genera unas condiciones de mala apariencia en el área atacada; para estos casos el proceso de corrosión es continuo y la destrucción no se detiene. La preocupación de los ingenieros metalurgistas y los ingenieros responsables del mantenimiento y preservación de los equipos en las diferentes locaciones y complejos industriales, ha hecho que se desarrollen y diseñen múltiples procedimientos encaminados a la prevención y control de la corrosión.

Países desarrollados que han dedicado mucho tiempo, dinero y esfuerzo al estudio de la corrosión han cuantificado los costos por pérdidas de corrosión, llegando a determinar cifras astronómicas de tal manera que se dice que con el dinero que se

pierde por corrosión anualmente se podría solucionar en un altísimo porcentaje los problemas de pobreza y hambruna de la humanidad. [39].

En los metales la corrosión muestra formas diferentes que van desde un ataque uniforme y generalizado, hasta el ataque aislado en determinadas áreas de la superficie, e igualmente cada metal o aleación presenta una morfología particular dependiendo de las condiciones de exposición. En ambos casos, puede ir acompañado de otro tipo de fallas como erosión o fatiga, que ocasionan serios problemas. Las formas más conocidas de corrosión son:

- Corrosión uniforme En este caso el metal es afectado uniformemente, quedando la superficie cubierta con los residuos resultantes del proceso de corrosión. Este fenómeno es muy común en los equipos o superficies expuestas a altas temperaturas y realmente se trata de un mecanismo de oxidación por altas temperaturas. También se da en materiales metálicos expuestos a soluciones ácidas.
- Corrosión localizada: El ataque se da como pequeños agujeros tipo pitting, los cuales son de forma irregular que a menudo se conectan entre sí. Para el caso de los aceros al carbono los compuestos resultantes de la corrosión se depositan en estos agujeros y por su carácter poroso permiten la continuación del ataque. Entre las causas de la corrosión por puntos, se pueden citar las siguientes:
 - Imperfecciones estructurales del metal como dislocaciones o cambios en la arquitectura cristalográfica de la masa metálica.
 - Impurezas y heterogeneidad de las aleaciones.
 - Transformaciones metalúrgicas en el metal base por acción de procesos de soldadura o procesos de transformación y conformado.
 - Formación de pequeñas celdas electrolíticas por contacto del metal o de uniones de metales diferentes, con soluciones de concentración variable.
- Corrosión por ataque selectivo: Esta forma es semejante a la anterior pero se distribuye en áreas extensas. Ocurre generalmente en metales o aleaciones no homogéneos, debido a inclusiones, segregación, presencia de fases o defectos de los cristales del metal. También es común en recipientes o vasijas que contienen líquidos contaminados con cloruros como tanques que almacenan petróleo crudo o tuberías de conducción.
- Corrosión por agrietamiento: Puede aparecer como resultado de la corrosión únicamente y se denomina fatiga por corrosión o de la combinación de esfuerzos cíclicos o estáticos, que se conoce como agrietamiento por corrosión y esfuerzos. Este fenómeno es muy común en partes de equipos rotativos como ejes, pernos, tornillería o partes de máquinas con geometría irregular fabricadas en acero al carbono.

- Corrosión por erosión: Hay casos en que los metales son expuestos en ambientes agresivos o propicios para un proceso de corrosión y los productos de este se desprenden del metal generándose erosión y con ella la desintegración. Algunos óxidos de aluminio, por ejemplo, forman una capa protectora y cuando ésta es removida por la erosión, el metal queda vulnerable a un nuevo ataque; sin embargo, para este caso se renueva rápidamente la película de óxido debido a la afinidad del aluminio con el oxígeno.
- Corrosión galvánica: Como se ha dicho anteriormente, la corrosión es esencialmente un proceso electrolítico que da lugar a que el metal se transforme total o parcialmente pasando del estado metálico al iónico. Este fenómeno se puede dar entre zonas distintas del mismo material o entre materiales distintos que están en contacto y en presencia de un electrolito determinado generando ataque sobre uno de los dos a cambio de la protección del otro, lo cual es conocido como corrosión galvánica.
- Corrosión por altas temperaturas: El acero es una aleación hierrocarbono que es susceptible a transformaciones en sus fases constitutivas al ser expuesto a altas temperaturas, las cuales tienen comportamientos diferentes a un ataque por corrosión. Igualmente sucede con otras aleaciones no ferrosas que pueden ser atacadas de diferente manera o altas temperaturas. Las formas de corrosión por altas temperaturas se originan en posibles fallas por difusión de fases sólidas del metal, con la cual se modifica la aleación original y se posibilita el ataque selectivo. [40].

Algunas formas de corrosión por altas temperaturas son:

- Oxidación en seco por ataque de oxígeno, carbono o azufre, agravado por la formación de gases que hacen frágil el metal.
- Corrosión por transferencia de masa (solución de ésta en un punto y acumulación en otro).
- Corrosión ocasionada por destrucción de las capas protectoras del metal, por contacto con fundentes como compuestos del plomo, azufre o pentóxido de vanadio. Los cambios de temperatura a los que puede estar expuesto un material susceptible de un proceso de corrosión agravan el fenómeno de destrucción ya que se pueden dar agrietamientos por tensión y en algunos casos es muy común que se facilite la erosión de los residuos de corrosión mejorando la exposición del metal al electrolito o al agente corrosivo. [41].

Principales métodos de control de corrosión utilizados en la industria:

- Protección catódica

Técnica para controlar la corrosión galvánica de una superficie de metal convirtiéndola en el cátodo de una celda electroquímica. Los sistemas de protección catódica son los que se usan más comúnmente para proteger acero, el agua o de

combustible el transporte por tuberías y tanques de almacenamiento, barcos, o una plataforma petrolífera tanto mar adentro como en tierra firme.

- Protección anódica

La protección anódica consiste en la polarización de la pieza metálica hasta un potencial fijo más positivo que el de equilibrio metal/disolución. En estas condiciones, la velocidad de corrosión debería incrementarse notablemente pero, en ciertos casos (es decir, para ciertos materiales), se observa que esta velocidad es prácticamente cero.

- Recubrimientos orgánicos

Son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas en materiales del sustrato. Principalmente son: aglutinantes, tintes, y solventes.

- Recubrimientos inorgánicos

Proporcionan acabados tersos y duraderos, los más usados son el vidrio y los cerámicos. El acero se recubre normalmente con una capa de porcelana formada por una fina capa de vidrio fundido en la superficie del acero de tal modo que se adhiera bien y presente un coeficiente de expansión ajustado al metal base. En algunas industrias químicas se ha impuesto el uso de recipientes de acero vidriados ya que son fáciles de limpiar y tienen gran resistencia a la corrosión.

2.3.1 Medición e identificación de la corrosión

Desde un punto de vista práctico, es interesante conocer a priori la resistencia a la corrosión de un determinado metal o aleación en un medio ambiente específico. Sobre la base de ensayos en el laboratorio, se pueden llegar a establecer las condiciones ambientales más fielmente parecidas a la realidad y, por tanto, estudiar el comportamiento de un metal o varios metales en este medio.

La realización de estos ensayos en el laboratorio puede ser fácil o extraordinariamente difícil, según la naturaleza del medio estudiado.

Dos casos extremos nos podrán servir de ejemplo para ilustrar lo anterior. Si se necesita evaluar el comportamiento o la resistencia a la corrosión de un acero respecto a un ácido mineral, por ejemplo, clorhídrico, bastará con preparar soluciones de diferente concentración de este ácido y sumergir en cada una de ellas, una muestra del acero que se piensa ensayar. La resistencia a la corrosión de tal acero se puede evaluar, por ejemplo, por la pérdida de peso experimentada antes y después del ensayo. Obtendremos para cada solución ensayada un valor de la velocidad de corrosión que nos permitirá prever el comportamiento de este acero

en unas condiciones muy cercanas a las de su utilización. La realización de estos ensayos, en este caso, no representa excesivas dificultades.

Pensemos ahora que estamos interesados en prever la corrosión de un acero que se va a emplear para la construcción del casco de un barco. Aquí, dada la naturaleza del medio es muy difícil, por no decir imposible, poder fijar en el laboratorio las condiciones ambientales en las que se va a encontrar el barco. Pensemos en la misma naturaleza del agua de mar, mezclas de sales, su diferente composición en cuanto a los mares que pueda surcar el barco, diferencia de temperaturas y un muy largo tiempo de navegación, etcétera.

En este caso, los ensayos de laboratorio son tremendamente complicados y difíciles, no siendo casi nunca posible fijar las condiciones experimentales en el laboratorio, siquiera de una manera aproximada a la realidad. Son tan numerosos y complejos los factores de la corrosión que intervienen en los medios naturales que es prácticamente imposible reproducirlos en el laboratorio.

De una manera muy general y en función del objetivo perseguido (selección de materiales, estudios de la resistencia a la corrosión o bien del mecanismo de la corrosión, etc.) los ensayos de corrosión se pueden englobar en dos grandes categorías:

- a) ensayos acelerados realizados en el laboratorio;
- b) ensayos de larga duración efectuados en los medios naturales.

2.3.2 Métodos de evaluación de la velocidad de corrosión

El método utilizado tradicionalmente y que se viene creando hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esa pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy, abreviatura en inglés). Así por ejemplo, si para una determinada aplicación podemos evaluar, mediante una serie de ensayos previos, la pérdida de peso de dos aceros en el mismo medio agresivo, podemos tener una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión, sin tener en cuenta otros muchos requerimientos y propiedades que para nuestro ejemplo, vamos a suponer iguales.

Suponiendo que el resultado de los ensayos efectuados sea el siguiente:

	Acero	Pérdida de peso 4.1 mm/año
1.....	Acero	2.3 mm/año
2.....		

Evidente, la selección en este caso favorecerá al acero con una menor velocidad de corrosión, el acero 2.

Las unidades anteriormente citadas constituyen las de mayor utilización en Ingeniería de la Corrosión.

2.3.3 Medida de la variación de las propiedades mecánicas

Existen diferentes formas de corrosión. La medida de la velocidad de corrosión por el método de la medida de la pérdida de peso supone el caso de la corrosión generalizada o uniforme, que es la que sufre el acero con más frecuencia.

La corrosión localizada supone muy a menudo una pérdida mínima de material, pero en cambio puede alterar drásticamente sus propiedades mecánicas. Por tanto, un control de esas propiedades mecánicas puede poner de manifiesto este tipo de ataque. Por ejemplo, un ensayo de tracción permitirá determinar la resistencia del metal atacado en comparación con una probeta del mismo material que no haya sido sometida a las condiciones del medio agresivo.

Diferentes formas de corrosión, entre ellas la corrosión fisurante que se vio como responsable de la rotura del tambor de las lavadoras automáticas, son posibles de detectar y en su caso de controlar, mediante los ensayos y sus variaciones correspondientes en las propiedades mecánicas.

La aplicación masiva de los aceros inoxidable ha traído consigo la aparición de nuevas formas de corrosión, a las que son especialmente susceptibles éstos. Por ejemplo, los aceros inoxidable austeníticos pueden sufrir la llamada corrosión intergranular, debida a una precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, como consecuencia de un tratamiento térmico inadecuado. La localización de este tipo de corrosión puede realizarse mediante un examen metalográfico con un microscopio clásico de luz reflejada que permite visualizar la estructura superficial del metal, haciendo presente cualquier tipo de ataque, sea intergranular, como en el caso citado, o bien transgranular.

El desarrollo de los microscopios electrónicos de barrido permite actualmente lograr una excelente identificación de las formas de corrosión localizada que ocurren en los diferentes metales y aleaciones. La presencia, en muchos microscopios electrónicos de barrido, de un analizador de rayos X, permite además, un análisis puntual y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por el

proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones y el efecto de diversos tratamientos térmicos, capaces de modificar la estructura del metal o aleación empleado.

La demostrada naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, especialmente de los que tienen lugar a la temperatura ambiente (corrosión atmosférica) o a temperaturas inferiores a los 100°C (frecuente en la mayoría de procesos industriales) ha permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos, al estudio de la corrosión de los metales y en consecuencia, a la medición de la velocidad de corrosión.

2.4 Tratamiento de superficies y revestimientos

Para mejorar mecánicamente las propiedades superficiales de los componentes terminados se usan varias técnicas.

2.4.1 Granallado

La superficie de la pieza se golpea en forma repetitiva con una gran cantidad de granalla (pequeñas bolas) de acero colado, vidrio o cerámica, que producen penetraciones traslapadas en la superficie. Esta acción causa deformación plástica de la superficie a profundidades desde 0,125 hasta 5 mm. Como la deformación plástica no es uniforme en el espesor de la parte, el granallado produce esfuerzos residuales de compresión en la superficie y mejora así la vida de fatiga del componente.

Este proceso se usa mucho en ejes, engranajes, resortes, equipos de perforación petrolera y partes de motores de reacción, como los álabes de turbinas y compresores.

- Impactado con chorro de agua

En este proceso, un chorro de agua a presiones de hasta 400 MPa choca contra la superficie de la pieza e induce esfuerzos residuales de compresión, así como endurecimiento superficial y subsuperficial de la misma magnitud que en el granallado. Este proceso, se ha usado con éxito en aceros y aleaciones de aluminio.

Las variables de control del proceso (presión, velocidad del chorro y el diseño de la boquilla, así como su distancia a la superficie) es importante, para evitar demasiada rugosidad y demasiado daño en la superficie.

- Impacto con láser

La superficie de la pieza se somete a choques de láseres de gran potencia. Este proceso de tratamiento superficial produce capas con esfuerzos residuales a compresión que tienen normalmente 1 mm de profundidad. Las intensidades con láseres son del orden de 100 a 300 J/cm² y su impulso dura unos 30 nanosegundos. En la actualidad, la limitación principal en las aplicaciones industriales y económicas es el costo de los láseres de alta potencia (hasta de 1 KW) que deben trabajar a energías de unos 100 J/ impulso [42].

- **Bruñido con rodillo:** Llamado también laminado superficial, la superficie del componente se trabaja en frío con uno o varios rodillos muy pulidos. Este proceso se usa en superficies planas, cilíndricas o cónicas. El laminado superficial mejora el acabado porque elimina rayaduras, marcas de herramienta y picaduras. En consecuencia, también mejora la resistencia a la corrosión, porque no pueden quedar atrapados los productos y residuos corrosivos. El bruñido se usa para mejorar las propiedades mecánicas de las superficies, así como su acabado superficial. Se puede aplicar solo o en combinación con otros procesos de acabado, como rectificado, asentado y lapeado. Todos los metales, suaves o duros, se pueden bruñir con rodillo. Este método se suele usar en componentes de sistemas hidráulicos, sellos, válvulas, espigas y chaflanes en los ejes.
- **Endurecido con explosivo:** Las superficies se someten a grandes presiones instantáneas poniendo y detonando una capa de explosivo directamente sobre la superficie de la pieza. Las presiones de contacto que se producen pueden llegar hasta a 35 GPa y durar unos 2 a 3 microsegundos. Con este método se pueden obtener grandes incrementos en la dureza superficial con muy poco cambio en la forma del componente (menos de 5%). Con este método se pueden endurecer las superficies de las vías de ferrocarril.
- **Chapeado mecánico (liga de chapa):** En este proceso los metales se ligan con una capa delgada de metal resistente a la corrosión aplicando presión, con rodillos o con otros métodos. Una aplicación característica es el chapeado mecánico de aluminio, en el cual se coloca una capa resistente a la corrosión de aleación de aluminio sobre un cuerpo (núcleo) de otra aleación de aluminio en forma de lámina o de tubo. La capa de chapa es anódica respecto al núcleo, y suele tener espesor menor que el 10% del espesor total.

Entre otras aplicaciones están los aceros chapeados con acero inoxidable o con aleaciones de níquel. El material de chapa también se puede aplicar con dados (como cuando se reviste de cobre el alambre de acero) o con explosivos. También se usa revestimiento con varias capas, en aplicaciones especiales [43].

2.4.2 Deposición de vapor

La deposición de vapor es un proceso en el que el sustrato (superficie de la pieza) se somete a reacciones químicas mediante gases que contienen compuestos químicos del material que se va a depositar. El espesor del recubrimiento suele ser de unos pocos micrómetros, que es mucho menor que los espesores que se obtienen con las técnicas anteriormente mencionadas.

Los materiales depositados suelen ser metales, aleaciones, carburos, nitruros, boruros, cerámicas u óxidos. Es importante controlar la composición, espesor y porosidad del recubrimiento. El sustrato puede ser metal, plástico, vidrio o papel. Las aplicaciones normales de deposición de vapor sin el revestimiento de herramientas de corte, brocas, escariadores, fresas, punzones, dados y superficies de desgaste.

Hay dos procesos principales de deposición de vapor: deposición física y deposición química [44].

- Deposición física de vapor

Estos procesos se efectúan a alto vacío, y a temperaturas entre 200 y 500 °C en la deposición física de vapores, las partículas por depositar se arrastran físicamente a la pieza y no mediante reacciones químicas, como en la deposición química de vapor. Los tres tipos de deposición física son:

- Evaporación al vacío

El metal que se va a depositar es evaporado a una temperatura y vacío elevados, y se deposita sobre el sustrato. Que normalmente está a temperatura ambiente o ligeramente superior. Recubrimientos de espesor uniforme puede incluso ser depositados sobre formas complejas.

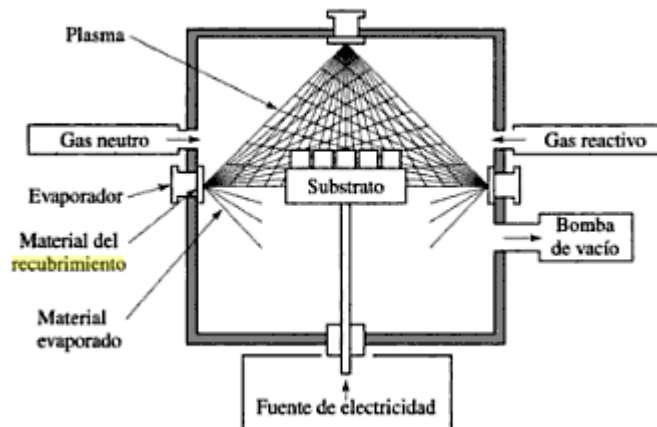


Fig 3. Ilustración técnica de evaporación al vacío

- Pulverización catódica

Un campo eléctrico ioniza un gas inerte (por lo general argón). Los iones positivos bombardean al material de revestimiento (cátodo) y causan la expulsión de sus átomos. Estos átomos se condensan en la pieza, que se calienta para mejorar la adhesión.

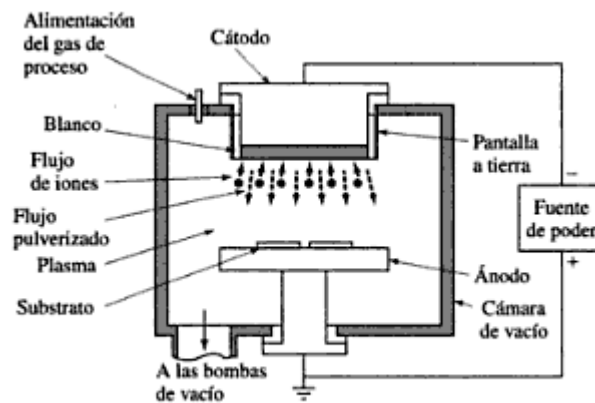


Fig 4. Ilustración técnica de pulverización catódica

- Deposición iónica

Un campo eléctrico causa una descarga luminosa y genera un plasma. Los átomos vaporizados en este proceso sólo están parcialmente ionizados.

- Deposición dual, asistida con haz de iones

Es una técnica de recubrimiento que combina la deposición física de vapor con bombardeo simultáneo con haz de iones. Esta técnica da buena adhesión en los

metales cerámicos y polímeros. Entre los ejemplos de sus aplicaciones están los cojinetes de cerámica y los instrumentos dentales.

2.4.3 Deposición química de vapor

Es un proceso termoquímico. En una aplicación normal, como la de cubrir herramientas de corte con nitruro de titanio, las herramientas se colocan en una bandeja y se calientan entre 950 y 1050 a presión atmosférica, en una atmósfera inerte. A continuación se introducen tetracloruro de titanio, hidrógeno y nitrógeno a la cámara. Las reacciones químicas producen nitruro de titanio en las superficies de la herramienta. Para recubrir con nitruro de titanio se usa metano en vez de los gases anteriores.

Los revestimientos depositados químicamente suelen ser más gruesos que los depositados físicamente. Un ciclo normal de deposición química es larga, y está formado por a) tres horas de calentamiento, b) cuatro horas de recubrimiento y c) de seis a ocho horas para enfriar a temperatura ambiente. El espesor del recubrimiento depende de los flujos de los gases empleados, del tiempo y de la temperatura [45].

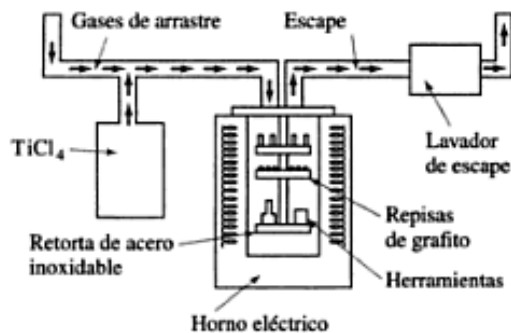


Fig 5. Ilustración deposición química de vapor

2.4.4 Deposición sin electricidad o autocatalítico

Se efectúa por reacción química y sin usar una fuente externa de electricidad. La aplicación más común es con níquel, aunque también se usa cobre. En este proceso se reduce el cloruro de níquel con hipofosfito de sodio y se produce con níquel metálico, que se deposita en la pieza, consiste en el plaqeado de un metal a partir de una solución sobre una superficie adecuada.

Las soluciones empleadas para este tipo de deposición es una mezcla de diferentes reactivos en la que cada uno de ellos desarrolla una función importante; la solución

está constituida por los siguientes componentes: una fuente de iones níquel (generalmente sulfato de níquel), un agente reductor que suministra electrones para reducir el níquel (por ejemplo, hipofosfito de sodio), una fuente de energía (calor), agentes acomplejantes para controlar el níquel libre disponible para la reacción, agentes amortiguantes para resistir los cambios de pH causados por el hidrógeno liberado durante la deposición, aceleradores (catalizadores) que ayudan a incrementar la velocidad de la reacción, inhibidores (estabilizadores) que inhiben la formación de núcleos metálicos y subproductos de la reacción.

La dureza de la capa de níquel va de 425 a 575 HV, y se puede tratar térmicamente después para llegar a 1000 V. El revestimiento tiene excelente resistencia al desgaste y a la corrosión.

Se pueden revestir bien las cavidades, oquedades y superficies internas de los tubos. Este proceso también se puede usar con materiales no conductores, como plásticos y cerámicos activando previamente la superficie con PdCl_2 . El chapeado sin electricidad es más costoso que la electrodeposición. Sin embargo, a diferencia de la electrodeposición, el espesor en este proceso siempre es uniforme.

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos autocatalíticos de Ni-P depende de varios factores, siendo los más significativos el contenido de fósforo, el grado de cristalinidad, tamaño y orientación de granos, fases, espesor y porosidad. Se ha encontrado que para contenidos de fósforo de 1-3 %, la estructura es cristalina, de 5-8% se tienen pequeños cristales que tienden ser semiamorfos y mayores al 9% la estructura es completamente amorfa. Asimismo, mediante tratamientos térmicos posteriores de los recubrimientos se pueden modificar su estructura y morfología [46].

2.4.5 Electroformado

Una variación de la electrodeposición es el electroformado, que en realidad es un proceso de fabricación en metálico. El metal se electrodeposita en un mandril, de donde se quita después. Así, el revestimiento mismo es el producto con el electroformado se pueden producir formas sencillas y complicadas, con espesores de pared tan delgados como 0.025 mm. Las partes se pueden pesar desde unos gramos hasta 270 kg. La rapidez de producción se puede aumentar usando varios mandriles.

El fin más frecuente e importante de los recubrimientos metálicos es el de proteger a otros metales de la corrosión, otros usos son: lograr un conjunto de propiedades diferentes que no están reunidas en un metal, la mayoría de los metales expuestos a la acción del ambiente sufren transformaciones fisicoquímicas que los degradan,

reducen su utilidad y llegan a destruirlos, uno de los fenómenos que originan estos cambios se agrupan en el concepto de corrosión o con mayor amplitud, en el deterioro de materiales.

La serie de acero 300 puede sufrir alteraciones en su ordenación al variar los electrolitos o condiciones ambientales, o por formarse sobre los metales o aleaciones tenaces películas (pasivación) de óxidos u otros compuestos que interrumpen la corrosión.

En la mayor parte de los casos, la aplicación de un recubrimiento metálico tiene por finalidad proteger de la corrosión a otro metal más barato, en estos casos el metal que forma el recubrimiento se sacrifica en beneficio del hierro y tiene poca importancia que queden sin recubrimientos pequeñas zonas: poros, rayas, bordes.

Es importante que el recubrimiento no presente poros ni otros defectos que dejen el hierro al descubierto, pues al comportarse éste anódicamente con respecto al que forma el recubrimiento, la corrosión en dichas zonas sería más intensa que si no estuviera recubierto.

El niquelado es un recubrimiento metálico de níquel, realizado mediante baño electrolítico, que se da a los metales, para aumentar su resistencia a la oxidación y a la corrosión y mejorar su aspecto en elementos ornamentales.

Hay dos tipos de niquelado: Niquelado mate y Niquelado brillante.

- El niquelado mate se realiza para dar capas gruesas de níquel sobre hierro, cobre, latón y otros metales (el aluminio es un caso aparte) es un baño muy concentrado que permite trabajar con corrientes de 8 - 20 amperios por decímetro cuadrado, con el cual se consiguen gruesas capas de níquel en tiempos razonables. Los componentes que se utilizan en el niquelado son: Sulfato de níquel, cloruro de níquel, ácido bórico y humectante.
- El niquelado brillante se realiza con un baño de composición idéntica al anterior al que se le añade un abrillantador que puede ser sacarina. Para obtener calidad espejo, la placa base tiene que estar pulida con esa calidad. La temperatura óptima de trabajo está entre 40 y 50 °C, pero se puede trabajar bien a la temperatura ambiente.

Mediante la adición de tungstato de sodio acompañado con aditivos adecuados tales como complejantes y estabilizadores en un baño electrolítico, la matriz ternaria de recubrimiento Ni-W-P puede ser depositada con notable dureza mejorada, desgaste, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica. Sin embargo, es difícil el depósito de tungsteno (W) únicamente a partir de la solución Na_2WO_4 debido al electrodo estándar relativamente negativo de $\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$ (- 1.05 V) en comparación

con la de Ni^{2+}/Ni (-0.25 V), pero puede ser codepositado de forma inductiva con Ni.

En común, la codeposición puede lograrse ajustando la concentración de Na_2WO_4 en el baño de plateado, la adición de complejantes apropiados incluyendo citrato de sodio (NaCit), acetato de sodio, pirofosfato de sodio, ácido láctico (Lac), ácido cítrico y ácido aminoacético, etc. o incorporar diversos aditivos como el carbonato de sodio, hidróxido de amonio, sacarina y selenio.

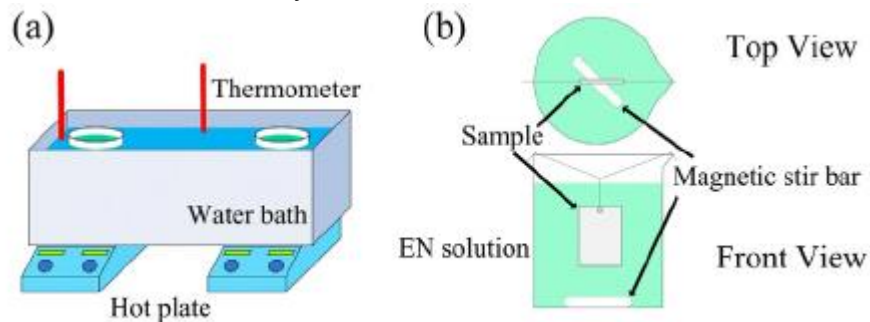


Fig 6. Ilustración técnica electrolítica

Zinc: Al introducirlo en la solución se produce una reacción de sustitución y el zinc se recubre parcialmente de níquel, después esta superficie cataliza la reacción continuando la deposición.

Latón: El efecto es similar al caso del zinc ya que el latón está formado por zinc y cobre.

Hierro: El caso es similar al del zinc, pero hay que tener en cuenta que el hierro no debe estar pasivado, la superficie debe estar muy limpia y ligeramente atacada con ácido clorhídrico para que entre en reacción.

También se pueden recubrir de níquel el acero inoxidable, el aluminio y otros aunque requieren tratamientos previos especiales [47].

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas elevadas la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se refiere como un manchado, oxidación en alta temperatura o costrado.

La velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la temperatura, la película superficial típicamente aumenta como un resultado de la reacción en las interfases óxido/gas u óxido/metal debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido. Para un óxido no poroso el transporte iónico a través de la costra es la velocidad que controla el

proceso. La estabilidad termodinámica, la estructura con defectos iónicos y ciertos rasgos morfológicos de la costra formada son factores claves que determinan la resistencia de una aleación a un medio ambiente específico.

El crecimiento inicial de la película es comúnmente rápido. Si la costra es un sólido no poroso y cubre totalmente la superficie del metal, la velocidad de reacción decrecerá cuando el espesor llegue a unos miles de Angstroms tanto como el transporte de especies reactivas a través de la película sean los que controlen el proceso. La subsecuente velocidad de corrosión dependerá de mecanismos de transporte, los cuales pueden ser debidos a potenciales eléctricos o gradientes de concentración o a emigración a lo largo de trayectorias preferenciales, y de este modo pueden seguir una o varias leyes de velocidad.

Cuando un proceso de difusión es controlante de la velocidad la cinética usualmente sigue una ley de velocidad parabólica, y ésta progresivamente decrece con el tiempo, se forma una capa compacta y continua protectora de Cr_2O_3 para aquellas aleaciones con contenidos suficientes de cromo. Si la costra es porosa (o es formada por especies en fase vapor) o no cubre completamente la superficie se tiene que una velocidad de reacción lineal es la que se cumple.

Esta última circunstancia puede determinarse de la relación de Pilling-Bedworth, la cual es el cociente del volumen del óxido producido al metal consumido por oxidación; valores de 1 o mayores resultan en un óxido que cubre completamente la superficie y usualmente con un comportamiento protector. A altas temperaturas el crecimiento de los óxidos protectores puede ser tan rápido que los esfuerzos compresivos resultantes de una relación Pilling-Bedworth mayores a 1 resulten lo suficientemente grandes tal que la costra (o aleación) se deforme y posiblemente se rompa como un mecanismo de alivio; en algunos casos la protección ofrecida por tales costras puede ser baja.

Las características deseadas para una costra de óxido protector son:

- Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas) de manera que integre perfectamente otro posible producto de reacción.
- Baja presión de vapor de manera que el óxido se forme como un sólido y no evapore dentro la atmósfera.
- Relación Pilling-Bedworth mayor que 1, de modo que el óxido cubra completamente la superficie metálica.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes (cationes metálicos y aniones del corrodente) de manera que la costra tenga una velocidad de crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al metal base; el cual usualmente involucra un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficiente plasticidad en alta temperatura para resistir fractura con los esfuerzos de expansión térmica diferencial.

El costrado en alta temperatura usualmente se piensa como óxidos pero también pueden ser sulfuros, carburos o mezclas de esas especies. Óxidos y sulfuros son componentes no estequiométricos y semiconductores, estos semiconductores pueden ser: tipo-p (o portador positivo), el cual puede tener vacancias en su red metálica, o un exceso de aniones en posiciones intersticiales. Tipo-n (o portador negativo), el cual puede tener un exceso de iones metálicos contenidos intersticialmente, o vacancias aniónicas en sitios de red.

Para costrado controlado por difusión, la velocidad de crecimiento de la costra puede alterarse por la modificación de la concentración de defectos involucrados. Por ejemplo óxidos tipo-p muestran un incremento en la velocidad de transporte catiónico (incremento en la velocidad de oxidación) a un incremento de las presiones de oxidación, mientras que el transporte de óxidos tipo-n es esencialmente independiente de la presión de oxígeno.

Ambos tipos de óxido pueden ser dopados por la adición de iones específicos para la red del óxido. Por ejemplo, la adición de 5 cationes de mayor valencia que los cationes nativos resulta en un incremento en el número de vacancias catiónicas y por consiguiente un incremento en la velocidad de oxidación, por lo que la adición de cationes de baja valencia tiene el efecto contrario.

Los sulfuros típicamente muestran una mayor velocidad intrínseca de transporte de aniones y cationes que los óxidos del mismo metal y es por eso que son menos protectores que los óxidos. [48]

2.5 Óxidos de hierro

Es un compuesto químico formado por hierro y oxígeno. Es un producto que se formó hace millones de años cuando a causa de los distintos movimientos sufridos por la tierra.

El hierro pobre incandescente procedente del interior de la tierra, sale hacia fuera quedando aprisionado entre varias capas de piedra, entre las cuales se iría enfriando adquiriendo así la tonalidad que variaría, según ese enfriamiento, desde tonalidades amarillentas u ocres hasta tonalidades negruzcas o negras, pasando entre tanto por diferentes tonalidades rojas, marrones y anaranjadas según fuese la naturaleza del mineral, la temperatura adquirida en el interior de la tierra y la velocidad de enfriamiento en las capas más altas de la misma.

Las partículas de óxidos de hierro han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula (efecto de tamaño cuántico), morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidales, etc) y forma ingenieril (película, nanocristales autoensamblados, ferrofluidos, etc) [49]. Síntesis

de nanopartículas de óxidos se ha reportado por diferentes métodos: Sonoquímicos, solvotermico, microemulsión, sol-gel, hidrotermal y otros. [50]

Los óxidos presentan especial importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, mecanismos magnéticos, como agentes anticorrosivos, catalizadores y en procesos de tratamiento de aguas residuales [51]; asimismo, son ampliamente estudiados debido a su bajo costo, color (se usan como colorantes en pigmentos y en pinturas), se emplean como materiales de pulido y no son tóxicos. [52]

Adicionalmente, cuando estos óxidos se dopan con aluminio y cerio poseen bajas velocidades de difusión catiónica y aniónica en condiciones de temperaturas elevadas, fenómeno que es determinante en la velocidad de corrosión de aleaciones a altas temperaturas y en el estado de esfuerzos en las películas de óxidos formadas. [53]

Específicamente, los elementos de tierras raras, pueden tener buenos efectos como son el mejoramiento de la adhesión interfacial, disminución de la tasa de corrosión y aceleramiento del proceso de sinterización a través de su segregación a altas temperaturas. [54]

2.5.1 Proceso de fabricación

El óxido de hierro natural se extrae de minas que, o bien se explotan a cielo abierto como si fuese una cantera, o bien desde el interior abriendo cavidades sobre el filón. Mediante un proceso de selección y clasificado pasa a la fase de molturación y envasado. A partir de ahí ya se encuentra listo para su comercialización en los distintos mercados industriales donde son utilizados.

El óxido de hierro sintético se crea por la reacción química que se produce al añadir determinados ácidos a la chatarra, sometida a ciertas temperaturas y presión. Así se crea una pasta que obtendrá una u otra tonalidad dependiendo del ácido y la temperatura empleada. Esta pasta ha de secarse y morturarse, para su posterior envasado y comercialización. La diferencia del óxido de hierro natural con sintético radica esencialmente en el proceso de fabricación.

El óxido de hierro sintético tiene más poder de pigmentación que el óxido de hierro natural, pero no por ello se puede decir que éste tiene menos calidad, ya que posee un alto poder antioxidante, por lo que ha sido usado desde hace muchos años en la fabricación de pinturas antioxidantes y anticorrosivas, como por ejemplo pinturas para barcos, imprimaciones, y otros muchos tipos de pinturas industriales de gran calidad.

Los óxidos de hierro sintéticos son más difíciles de producir, ya que es difícil controlar bien la reacción química a la cual hay que someter el hierro y los ácidos, pues de no ser así nos puede llevar a producir una pintura oxidante en vez de una pintura antioxidante, que es lo que buscamos. Sólo con unos exigentes controles de calidad, se pueden obtener los óptimos resultados en estas reacciones químicas.

Debido principalmente a las aplicaciones nanotecnológicas, en lo referente al almacenamiento de datos y a su posible capacidad catalítica a nivel nanoestructurado, entre otras aplicaciones, el hierro ha recibido mucha atención en los últimos 15 años en el área de nanomateriales.

Esto se traduce en una gran variedad de métodos de síntesis de nanopartículas de este metal, entre las cuales cabe mencionar los siguientes: a) Reducción de FeCl_3 con $\text{N}(\text{octyl})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$, bajo condiciones suaves de reacción, obteniendo partículas de 3 nm [55]; b) Sonoquímicamente a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5-6 nm) y a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ (10nm). [56]. c) Termo descomposición del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en presencia de hexadecilamina como estabilizante y a temperatura de ebullición del anisol, reportando nanopartículas bimetálicas de NiFe entre 2,7 y 3,3nm [57]. d) La obtención de redes de nanocubos de Fe (0) mediante la reducción del complejo $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ con H_2 [58]. e) Mediante la hidrólisis de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en dodecilsulfato de sodio (20nm) [59].

También se han obtenido coloides de óxido de hierro a partir de:

a) Coloides de Fe (0) estabilizados con $\text{N}(\text{octyl})_4\text{Br}$, los cuales son oxidados lentamente mediante exposición al aire de las soluciones en THF, aquí se reportan partículas de 3 nm [60]. Más recientemente se han reportado la síntesis de nanomateriales de Fe (0) soportado sobre PV3A obteniéndose nanopartículas dispersas en el soporte entre 7,9 y 15 nm [61].

b) Por hidrólisis de una mezcla acuosa de FeCl_2 y FeCl_3 , en NaOH concentrado, estabilizados con PVA con tamaños entre 2,7-10nm y por hidrólisis de FeCl_2 en una mezcla de CH_3OH , H_2O y NaOH, estabilizadas por ácido algénico, con tamaños entre 4 y 15 nm (Kroll et al. 1996) [62].

c) Por reducción de FeCl_3 con polvo de magnesio obteniéndose nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 9 a 54 nm [63].

Estos nanomateriales tienen aplicaciones potenciales en catálisis, en registros y almacenamiento de datos en memorias magnéticas y más recientemente se ha determinado su potencial en aplicaciones médicas tales como en sistemas de descarga de drogas, (DDS); sensores magnéticos en imagenología de resonancia magnética y en terapia contra el cáncer [64].

2.5.2 Técnicas experimentales

El polímero polivinilpirrolidona (PVP), utilizado como agente estabilizante, tiene un peso molecular promedio de 55.000 y fue producido por Aldrich. Previo a su uso, la PVP fue pretratada a 70°C bajo vacío, durante dos horas. La sílice (Gomasil G-200) contiene 98,8 % de SiO₂, 0,69 % de Na₂SO₄ y presenta un tamaño de grano promedio de 0,5µm. La sílice, donada por Rhodia Sílices de Venezuela C.A, fue activada a 300 °C bajo vacío durante 72 horas previas a su uso. Después de la activación, la SiO₂ presentó un área específica BET de 169 m²/g. [65]

Síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro estabilizadas en sílice y PVP Como ejemplo se describe la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro estabilizadas en sílice. Se disuelven 5g (18,5mmoles) de FeCl₃.6H₂O en 50mL de agua y se vierte sobre una suspensión de sílice en 400mL de agua, tal que el porcentaje de metal sea un 10% p/p en relación con la sílice.

Esta suspensión se deja bajo agitación durante 24 horas, luego se gotea un exceso de solución de NH₄OH diluido y se agita durante 24 horas más. Cuando el soporte es sílice se precipita y se decanta el sobrenadante y el sólido obtenido es lavado con agua fría a fin de eliminar todo el exceso de NH₄OH y hierro no adsorbido; finalmente se seca al vacío con calentamiento suave.

Para el sistema soportado sobre PVP, ésta no decanta, por lo cual se seca bajo vacío a 60°C; una vez obtenido el sólido seco, éste se lava varias veces con agua fría a fin de eliminar el exceso de hierro no adsorbido. En este procedimiento, debido a la alta solubilidad del PVP en agua, parte de ésta se pierde en los lavados, lo que trae como consecuencia que se obtenga un altísimo porcentaje de hierro en el sistema soportado en PVP.

A partir de estas síntesis se obtiene un sólido color pardo opaco [Fe_xO_y/SiO₂], cuyo análisis elemental arrojó un porcentaje de hierro de 6.5±0.2 % p: p. y un sólido negrozco brillante, [Fe_xO_y/PVP] con 26,0± 0,2 % p: p de metal. [66]

2.5.3 Variedades

- Se conocen 16 óxidos de hierro: Estos compuestos son óxidos o hidróxidos y oxihidróxidos.
- Dentro de los óxidos se encuentran: (hematita Fe₂O₃, magnetita Fe₃O₄, maghemita Fe_{2.67} O₃, Wüstita FeO.
- Dentro de los hidróxidos se encuentran: (goetita α-FeO (OH), lepidocrocita Fe³⁺O (OH), akaganeíta (Fe³⁺, Ni²⁺)₈(OH, O)₁₆Cl_{1.25} ·nH₂O, feroxihiita δ-

FeOOH, FeO (OH) de alta presión, ferrihidrita (Fe^{3+}) $4\text{-}5(\text{OH}, \text{O})_{12}$, bernalita $\text{Fe}(\text{OH})_2$. [67]

2.5.4 Aplicaciones

Algunos de estos óxidos son utilizados en cerámica, particularmente en vidriados. Los óxidos de hierro, como los óxidos de otros metales, proveen el color de algunos vidrios después de ser calentados a altas temperaturas. También son usados como pigmento.

Los óxidos de hierro naturales son pigmentos que han sido utilizados desde que el hombre comenzó sus andaduras en el planeta, lo han usado entre otras cosas para pintar sus cuerpos y para decorar sus cuevas y viviendas. Hoy día es usado como pigmento en muy distintas aplicaciones industriales.

- Industria del cemento: Se usa para pigmentar cualquier tipo de cemento, mortero, lechada, pavimentos, terrazos, tejas, bloques, estucos, etc.
- Pinturas: Imprimaciones, impermeabilizantes, esmaltes, pintura de decoración, recubrimientos, etc.
- Plásticos: Masterbatch, PVC, etc.
- Industria del papel: Cartoncillo, boquilla para cigarros, etc.
- Industria del vidrio, industria de la fundición, industria de la cerámica, abrasivos, comida para animales, cosmética, fertilización, pieles de caucho, asfalto, etc.
- Óxido de hierro (II) u óxido ferroso (FeO). El polvo de óxido ferroso puede causar explosiones ya que literalmente entra en combustión.
- Óxido de hierro (III) u óxido férrico (Fe_2O_3). En su estado natural es conocido como hematita. También es purificado para su uso como soporte de almacenamiento magnético en audio e informática. Esta es la forma de óxido comúnmente vista en hierros y estructuras de acero oxidadas que ataca desde puentes hasta carrocerías de automóviles y la cual es tremendamente destructiva.
- Óxido de hierro (II, III) u óxido ferroso férrico (Fe_3O_4). En su estado natural es conocido como magnetita, un mineral de color negro que constituye una de las fuentes principales de obtención de hierro. Esta forma de óxido tiende a ocurrir cuando el hierro se oxida bajo el agua y por eso es frecuente encontrarlo dentro de tanques o bajo la línea de flotación de los barcos. [68]

2.6 Termodinámica y Termoquímica

Termodinámica de la oxidación.- Cuando un metal se oxida se produce un cambio en la energía libre, G , del sistema que es igual al trabajo realizado o absorbido durante el proceso, este es máximo cuando el proceso se verifica reversiblemente, el cambio en la energía libre del sistema es la fuerza motora de la reacción y

representa la fracción máxima de energía que puede convertirse en trabajo, acompañado por una disminución en la energía libre del sistema (ΔG) ya que de lo contrario, la reacción no podría tener lugar. El cambio de la energía libre, ΔG , está representado por:

$$\Delta G = G (\text{productos}) - G (\text{reactantes}) \quad (5)$$

El cambio en energía libre estándar para la formación de casi todos los óxidos metálicos es negativo, esto es, los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígeno, mientras que los metales no lo son, por consiguiente, tenderá a producirse la oxidación para la reacción:



De acuerdo a la ley de acción de masas, la constante de equilibrio k , es:

$$k = \frac{a_{MexO_2}}{a_{Me}^x \cdot P_{O_2}} \quad (7)$$

Donde a_{MexO_2} y a_{Me} representan las actividades del óxido y del metal sólido respectivamente.

Estas actividades son iguales a la unidad para fases condensadas puras y representa la presión parcial de oxígeno en condiciones de equilibrio. Si el oxígeno está presente en la atmósfera, la constante de equilibrio se convierte en:

$$k_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (8)$$

La constante de equilibrio de una reacción guarda relación con el cambio de energía libre de la siguiente forma:

$$\Delta G = -RT \ln k_p + RT \sum n \ln P_{O_2} \quad (9)$$

Donde el término $RT \sum n \ln P_{O_2}$ define el estado inicial y final del sistema y en el que n y p representan, respectivamente, el número de moles y la presión de las sustancias participantes en la reacción. A diferencia de la constante de equilibrio, estos términos son variables.

Sí la presión de oxígeno es la atmosférica, $RT \sum n \ln P_{O_2}$ se hace igual a cero para dar una simple reacción de oxidación, entonces:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_p \quad (10)$$

Donde ΔG° define el cambio de energía libre estándar de la reacción.

En el transcurso de una reacción química, las masas de los reactantes y el producto de la reacción disminuyen y se incrementan respectivamente.

Puesto que la energía interna de las sustancias disminuirá y la de los productos de la reacción aumentará, el término potencial químico μ , se utiliza para indicar el cambio de energía libre al cambiar el número de moles n de una sustancia en una reacción en la que se mantienen constantes la temperatura, la presión y el número de moles de las demás sustancias. Así:

$$\mu_1 = \mu^\circ_1 + RT \ln a_1 \quad (11)$$

Donde a_1 es la actividad del material y μ°_1 el potencial químico de un mol para la actividad unitaria.

El cambio de la energía libre la reacción de oxidación $Me + O_2 \rightarrow MeO_2$, es igual a:

$$\Delta G = -RT \ln k_p - RT \ln P_{O_2} \quad (12) \quad o$$

$$\Delta G = RT \ln p'_{O_2} - RT \ln p''_{O_2} \quad (13)$$

Donde p'_{O_2} es la presión de oxígeno en equilibrio, y p''_{O_2} la presión inicial de oxígeno en el instante en que da comienzo la reacción.

$\Delta G = 0$ ocurre cuando la presión inicial de oxígeno coincide con la presión parcial de oxígeno representada en la constante de equilibrio, bajo estas condiciones no existe fuerza motora para la reacción, el óxido y el metal son igualmente estables; si la presión desciende por debajo de aquel valor, el óxido se disocia, a dicho valor crítico de la presión que es función de la temperatura se le llama presión de disociación del óxido.

En caso de formarse varios óxidos sobre un metal, cada uno tendrá presiones de disociación diferentes y es normal que el óxido más rico en oxígeno se disocie para dar lugar a un óxido de menor contenido en oxígeno y no al metal desnudo directamente.

A partir de la ecuación (9), se deduce que una elevación de la presión inicial de oxígeno lo bastante por encima de la atmosférica se traducirá en valores cada vez

menos positivos del cambio de energía libre que podrá llegar a hacerse negativo, en cuyo caso el óxido será estable.

Uno de los problemas más importantes de los materiales metálicos y no metálicos es su reactividad química en alta temperatura, en vacío, en oxígeno y en mezclas de gases oxidantes y reductores. Si la reactividad química puede predecirse sobre bases teóricas, la preparación y limitaciones sobre el uso de materiales pueden definirse. Se encuentra que el análisis termoquímico es la disciplina más utilizada para hacer tales predicciones. La actividad del metal y el gas, así como también el medio ambiente y propiedades termoquímicas de los materiales pueden considerarse en el análisis.

Los análisis termoquímicos utilizan datos de energía libre ΔG° , y datos de la constante de equilibrio, $\log K_p$, para evaluar:

- Los potenciales de oxidación de mezcla de gases reactivos.
- La estabilidad termoquímica de las fases condensadas metal y óxido.
- Las presiones de equilibrio de las especies volátiles sobre las fases condensadas como función de la temperatura y de los potenciales de oxígeno en la mezcla de gases.

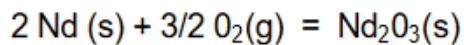
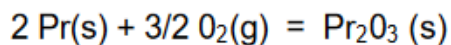
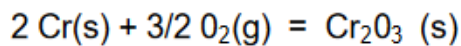
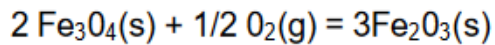
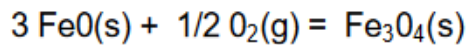
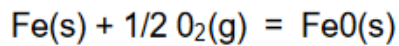
Las ecuaciones básicas para derivar y usar datos termoquímicos son las siguientes:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln K & (14) \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S & (15) \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_p \text{ ó } \Delta G^\circ = -4.575T \log K_p & (16) \\ \Delta G_R^\circ &= \sum \Delta G^\circ (\text{produc.}) - \sum \Delta G^\circ (\text{react.}) & (17) \\ \log K_R &= \sum \log K_p (\text{produc.}) - \sum \log K_p (\text{react.}) & (18)\end{aligned}$$

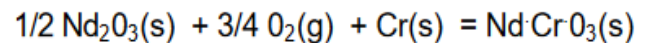
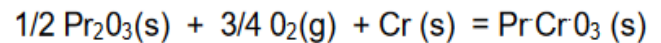
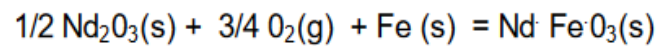
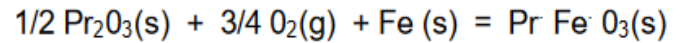
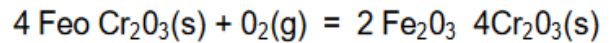
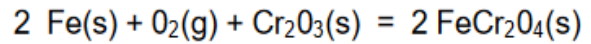
La ecuación (14) es la expresión general para la energía libre de Gibbs, ΔG , en términos de la constante K de la ley de acción de masas y la energía libre estándar ΔG° ; la ecuación (15) es la expresión para la energía libre de Gibbs, ΔG , en términos de la entalpía, ΔH , y entropía ΔS ; la ecuación (16) es la expresión para la energía libre estándar ΔG° , en términos de la constante de equilibrio K_p ; las ecuaciones (17) y (18) son expresiones para energías libres estándar ΔG°_R y $\log K_R$ para una reacción química en términos de los valores de ΔG°_p y $\log K_p$ de los productos y reactantes.

La tabla 2 muestra los principales tipos de reacciones que pueden ocurrir en la oxidación de aleaciones Fe-Cr-tierras raras, y éstas determinan en parte la construcción de la costra de óxido formada en alta temperatura.

A. Oxidación Directa.



B. Formación de Espinelas.



(s) = sólido (g) = gas

Tabla 2. Principales reacciones que ocurren en aleaciones Fe-Cr-tierras raras

2.6.1 Diagramas de fases

En principio, uno puede calcular el diagrama de fases si existen datos termodinámicos apropiados; estos diagramas son usados como punto de partida para un estudio de la cinética de oxidación y mecanismos de reacción.

La Wüstita y magnetita son ambas cúbicas centrada en las caras basadas sobre una red de oxígeno; la wüstita tiene la estructura del NaCl figura 2 (en la estructura NaCl los aniones son cúbicos de empaquetamiento compacto y los pequeños cationes ocupan los intersticios octaédricos, cada catión está rodeado por seis iones oxígeno).

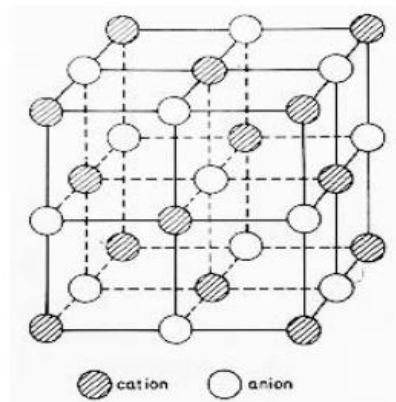


Fig 7. Estructura del Cloruro de sodio

La magnetita tiene la estructura de espinela (en la estructura de espinela los átomos de oxígeno forman una red cúbica de empaquetamiento compacto y los iones

metálicos ocupan ambos sitios tetraédricos y octaédricos, y la celda unitaria consiste de 32 sitios octaédricos y 64 tetraédricos).

La hematita tiene la estructura de corundum (para recordar esta estructura se considera que los iones oxígeno forman una red hexagonal de empaquetamiento compacto con los átomos trivalentes M ocupando 2/3 de los sitios octaédricos). En la figura 3 se muestra un diagrama de fases del sistema binario Fe-O.

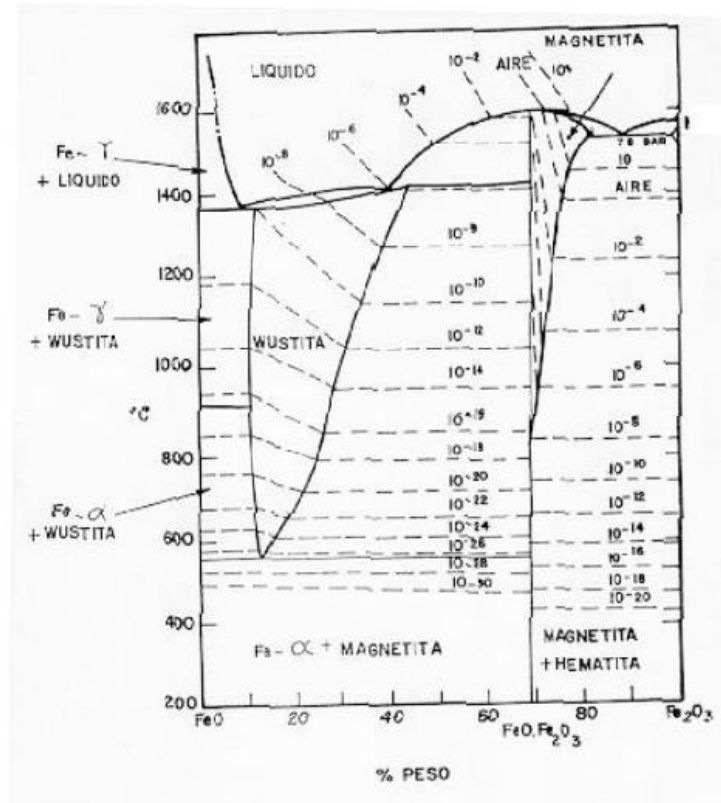


Fig 8. Diagrama de fases Fe-O

2.7 Cinética de los óxidos

Los datos cinéticos son una prueba directa de la medida de la velocidad de oxidación como función de la temperatura y composición de la aleación. Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o aleación se oxida a elevadas temperaturas pueden interpretarse como una serie de pasos sucesivos, como sigue:

1. Adsorción de un componente gaseoso.
2. Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones.
3. Nucleación y crecimiento de cristales.
4. Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra.

En un proceso cinético el paso más lento es el que controla la velocidad de reacción. La experiencia muestra que esencialmente tres tipos de ecuaciones son observadas en oxidación en alta temperatura:

1. Ecuación de velocidad de reacción logarítmica:

$$x = K_{ln} \ln(t + t_0) + A \quad (19)$$

$$x = K_{ln} \ln(Bt + 1) \quad (20)$$

Donde A y B son constantes, K_{ln} es la constante de reacción, t es el tiempo y x puede representar el espesor del óxido consumido por unidad de superficie ó la ganancia de peso por unidad de área.

2. Ecuación de velocidad de reacción parabólica:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x} \quad (21)$$

$$x^2 = K_{pt} + C_p \quad (22)$$

Donde K_p es la constante de reacción y C_p una constante de integración.

3. Ecuación de velocidad de reacción lineal:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \dots \quad (23)$$

$$(24)$$

$$x = K_1 t + C_1.$$

Donde K_1 es la constante de reacción y C_1 es una constante de integración.

La ecuación de velocidad logarítmica usualmente representa los estados iniciales de oxidación a bajas temperaturas; la ecuación de reacción parabólicas principalmente se ajusta a los procesos controlados por difusión de especies; la ecuación de reacción lineal (costra no protectora) representa una velocidad constante del crecimiento del óxido aplicable a muy altas temperaturas ó cuando esfuerzos continuos rompen la costra, exponiendo una área superficial relativamente constante al medio ambiente, resultando en un crecimiento acelerado de la costra.

2.7.1 Factores que afectan la cinética de oxidación

Un proceso de oxidación depende de muchos factores. Entre los más importantes podemos citar los siguientes:

1. Temperatura.- Siendo la oxidación un proceso cinético es de esperarse que se cumpla una ecuación del tipo de Arrhenius:

$$K = K_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (25)$$

Donde K es la constante de reacción, K_0 es una constante. Q la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

2. Presión.- Si el factor que determina la velocidad de reacción es la adsorción, entonces la reacción mostrará una gran dependencia con la presión de oxígeno; cuando la presión de oxígeno es muy baja la velocidad de reacción es proporcional al número de moléculas de O_2 que llegan a la superficie, cuando la presión de O_2 es muy elevada la velocidad de reacción es proporcional a PO_2 .

Si la presión es controlada por un proceso de difusión en el estado sólido, el suministro de O_2 a la superficie no es un factor limitante ya que la reacción en la interfase es más rápida que la difusión de las especies.

3. Gas.- Existen diferencias en la velocidad de reacción si se trata con diferente gas (aire, CO_2 , H_2O , SO_2 , etc.).

4. Pureza del gas.- Los contaminantes alteran la velocidad de reacción (el vapor de agua y sales influyen considerablemente.)

5. Velocidad del flujo del gas.- Su importancia aumenta cuando la adsorción es limitante.

6. Pureza del metal.- Porosidad, tamaño de grano, impurezas.

7. Acabado de la superficie.- Una superficie completamente lisa tiene una energía disponible menor que una rugosa.

8. Tamaño y geometría de la muestra-relación área-volumen.- Romanski [69] investigó la influencia de la geometría en las muestras y concluyó que los factores geométricos más importantes son:

- a) efecto de la razón área de la muestra a su masa (área específica) sobre la inestabilidad térmica de la reacción y así sobre la velocidad de reacción, especialmente sobre los estados iniciales.
- b) efecto de la forma geométrica y tamaño del espécimen sobre los procesos de oxidación. [70]
- c) efecto de la forma de determinar la ganancia de masa por unidad de área del espécimen oxidado.

2.7.2 Teoría de Wagner de la oxidación parabólica. [71]

Cuando la oxidación de metales da como resultado la formación de una costra de óxido compacta y el suficiente oxígeno está disponible en la superficie, la velocidad de reacción está gobernada por difusión en el estado sólido a través de la costra de óxido, el incremento del espesor del óxido incrementa la distancia de difusión, la velocidad de reacción decrece con el tiempo.

Cuando la difusión es homogénea, es decir, cuando las fronteras de grano y difusión de corto alcance pueden despreciarse, la velocidad de crecimiento del espesor del óxido, x , es inversamente proporcional al espesor de óxido:

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{1}{x} \rightarrow \frac{dx}{dt} = K_p \frac{1}{x}. \quad (26)$$

3.

PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS NI-P, NI- P-W, NI-P-W-MAGNETITA

*"La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas
y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para
todos."*

Albert Einstein

En este capítulo se describirá el proceso de síntesis de magnetita y la formulación para cada recubrimiento, además de la prueba de oxidación cíclica. Este módulo es la esencia del proyecto ya que es el encargado de detallar la obtención de las probetas revestidas para su posterior estudio de oxidación.

Para cumplir con este propósito se hizo una revisión bibliográfica que consistió en poner sobre la mesa las diferentes formulaciones Ni-P y Ni-P-W desarrolladas hasta el momento y en base en ello proponer las nuestras; para el caso de la matriz cuaternaria Ni-P-W –magnetita cabe resaltar que no se ha encontrado literatura, siendo el aporte innovador de este proyecto.

3.1 Preparación de la superficie de acero

Una vez adquirido el acero, fue lavado cuidadosamente con agua y jabón, desengrasado con acetona y finalmente decapado y activado por alrededor de 15 minutos con solución al 5 % W/W de HCl.



Fig 9. Activación y decapado de las probetas de acero con HCl al 5%

3.2 Síntesis de partículas de magnetita

La magnetita particulada se sintetizó mediante la técnica de co-deposición, ésta consistió en añadir temperatura ambiente (20°C), 20 ml de solución de NaOH 1,5 M sobre 200 ml de una solución compuesta de FeCl₃ 0,2 M y FeSO₄ 0,1 M hasta la obtención de un precipitado negro preservando la temperatura baja por una hora, al cabo de este tiempo se añadieron 200 ml de solución de citrato de sodio 0,3 M y se dejaron en digestión (90°C) los óxidos por una hora. Por último, el precipitado se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad del agua proveniente de los lavados fuera igual a la del agua de entrada.

La digestión en presencia de citrato de sodio previene el crecimiento del cristal [72], dando lugar a Fe_3O_4 puro nanométrico. Finalmente, se precipitaron los óxidos con acetona, se lavaron sucesivamente con agua desionizada y se liofilizaron.



Fig 10. Síntesis de magnetita

3.3 Formulación de baños de plateado

Para la preparación de los baños de plateado Ni-P se utilizó cloruro de níquel, hipofosfito de sodio, citrato de sodio, ácido láctico y ácido propiónico, adicionalmente para el recubrimiento Ni-P-W y Ni-P-W-magnetita fue necesario tungstato de sodio y magnetita como corresponde. Estos baños fueron operados por una hora bajo las condiciones de pH y temperatura establecidas.

A continuación se muestra la cantidad de reactivos utilizados (por litro de solución electroless) y las condiciones para cada recubrimiento.

Recubrimiento	Ni-P	Ni-P-W	Ni-P-W-magnetita
cloruro de níquel (g)	9.78	2.45	2.45
hipofosfito de sodio (g)	9.36	2.165	2.165
citrato de sodio (g)	3.99	3.99	3.99

ácido láctico (mL)	7	7	7
ácido propiónico (mL)	0.5	0.5	0.5
tungstato de sodio (g)	0	3.975	3.975
Magnetita (g)	0	0	0.4

Tabla 3. Composición química de los recubrimientos preparados

Recubrimiento	Ni-P	Ni-P-W, Ni-P-W-magnetita
Temperatura (°C)	85-90	80-90
pH	5-6	5.5-6.5
Volumen de operación (mL)	250	250

Tabla 4. Condiciones de operación de los recubrimientos preparados

Una vez establecida la composición del baño de plateado, se preparó y se filtró con ayuda de papel filtro y se hizo el montaje de calentamiento; para esto, se sumergió las probetas de acero y el termómetro dentro del baño de plateado con ayuda de soportes, por último, se llevó un control manual de temperatura y pH con adición de NaOH.



Fig 11. Filtración de la solución de plateado



Fig 12. Adecuación del baño de plateado

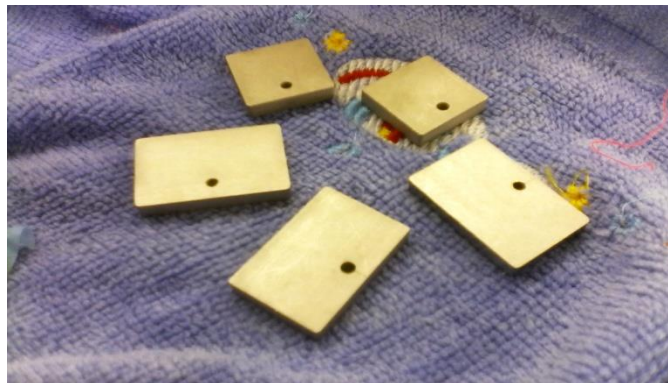


Fig 13. Probetas recubiertas

Alcanzado el tiempo de operación, se lavaron las probetas y se dejaron secar por alrededor de quince minutos para su posterior pesaje.

Este procedimiento se realizó para los tres recubrimientos teniendo en cuenta la adición de magnetita para el Ni-P-W-magnetita, dicha adición se realizó lentamente sobre la solución una vez hecho el montaje del baño.

3.4 Oxidación cíclica a alta temperatura

Los ensayos de oxidación cíclica se llevaron a cabo en una mufla Vulcan durante 10 ciclos de 10 h a 700°C. El equipo se programó para mantener la temperatura de ensayo las 10h, una vez alcanzado el tiempo de operación, el horno se apagó y las probetas fueron retiradas 12h después.



Fig 14. Mufla Vulcan utilizada

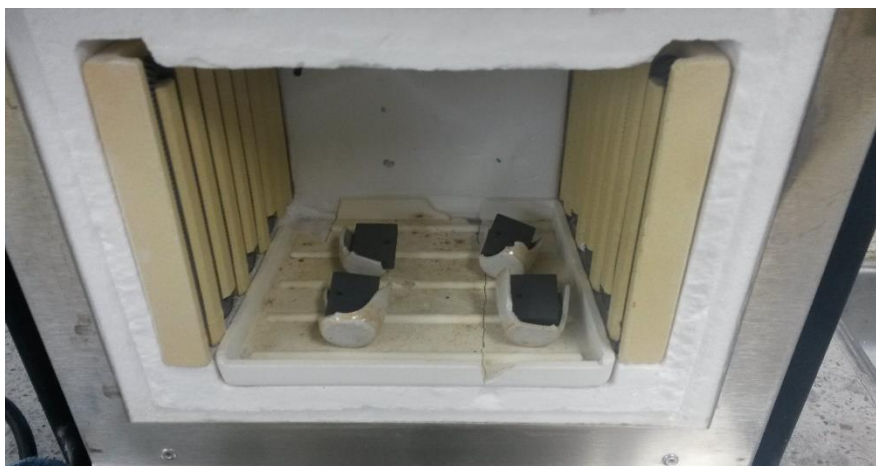


Fig 15. Enfriamiento de las probetas recubiertas después de ser sometidas a 700 °C

4.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

*"Las matemáticas poseen no sólo la verdad, sino cierta belleza suprema. Una
belleza fría y austera, como la de una escultura".*

Bertrand Russell

4.1 Caracterización de las partículas de magnetita

En las micrografías TEM de las magnetitas se observaron partículas aglomeradas. La magnetita tiene un tamaño de partícula de 10- 20nm. La morfología de las nanopartículas puede ser descrita como semi-redondeada y el tamaño no fue uniforme.

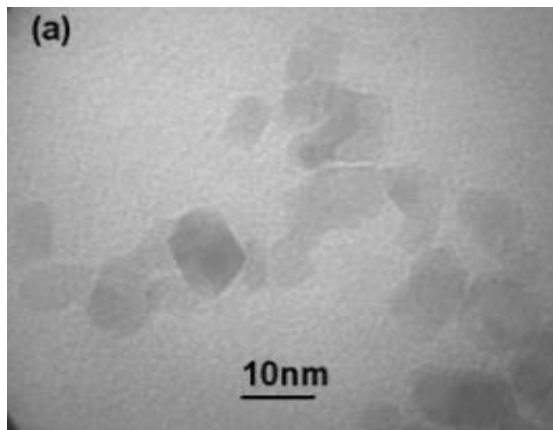


Fig 16. Micrografía TEM de magnetita

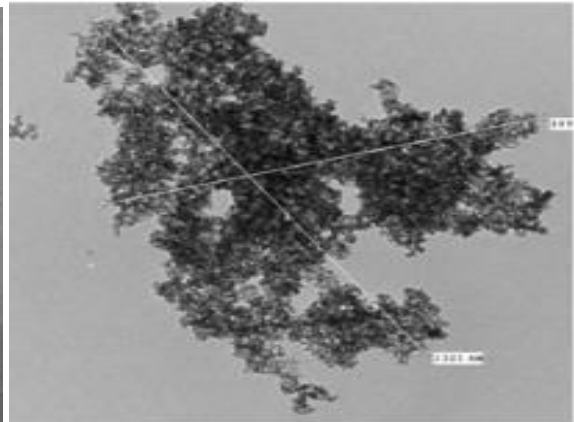


Fig 17. Cristales aglomerados de magnetita

4.2 Caracterización de los recubrimientos antes de ser expuestos al estudio de oxidación

Con respecto a la superficie de los recubrimientos, mediante análisis SEM se pudo observar que ésta estaba libre de defectos tales como huecos o poros, se confirmó morfología amorfa en forma denominada "coliflor" y, se comprobó la incorporación exitosa de las nanopartículas: La distribución de hierro es alta y uniforme. Del estudio de la sección transversal del acero recubierto, se determinó que las velocidades de deposición de los recubrimientos fueron en promedio de 19 $\mu\text{m}/\text{h}$. (ver figuras 20-22).

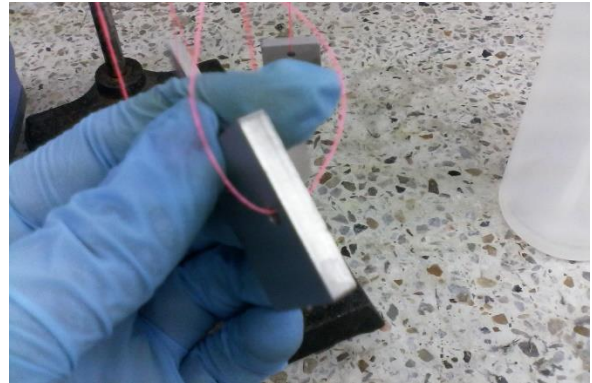


Fig 18-19. Apariencia de los recubrimientos obtenidos

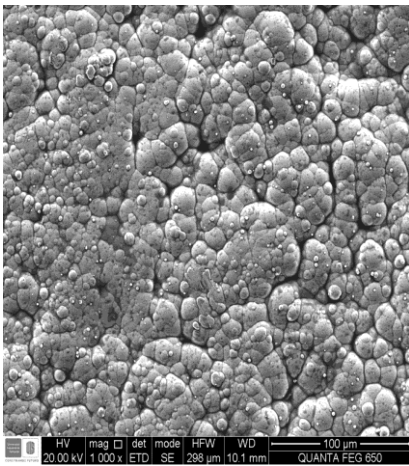


Fig 20. Micrografía SEM Ni-P

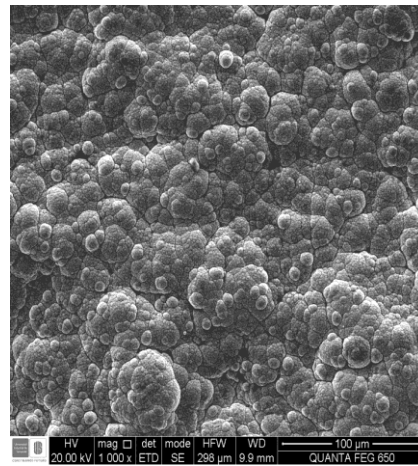


Fig 21. Micrografía SEM Ni-P-W

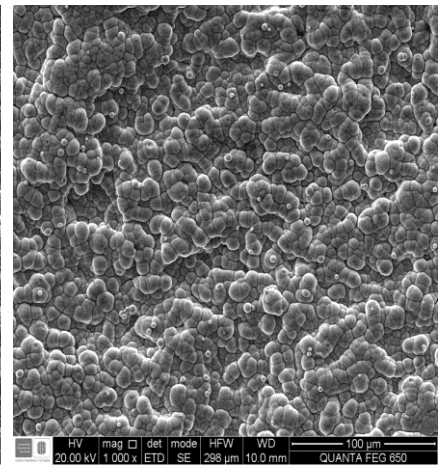


Fig 22. Micrografía SEM Ni-P-W-Magnetita

Concentración (%W/W)	Ni	P	W	Fe	O
Ni-P	90.8	9.2	0	0	0
Ni-P-W	82.8	14	3.2	0	0
Ni-P-W-Magnetita	78.4	10.4	5.4	2.61	3.45

Tabla 5. Análisis EDS de los recubrimientos

Una concentración de fósforo mayor del 9%(%w/%w) es un buen indicio en cuanto a resistencia a la corrosión y a pesar de que en los recubrimientos compuestos obtenidos las concentraciones de níquel disminuyeron con la presencia de magnetita, la concentración elevada de fósforo confirma dicha propiedad.

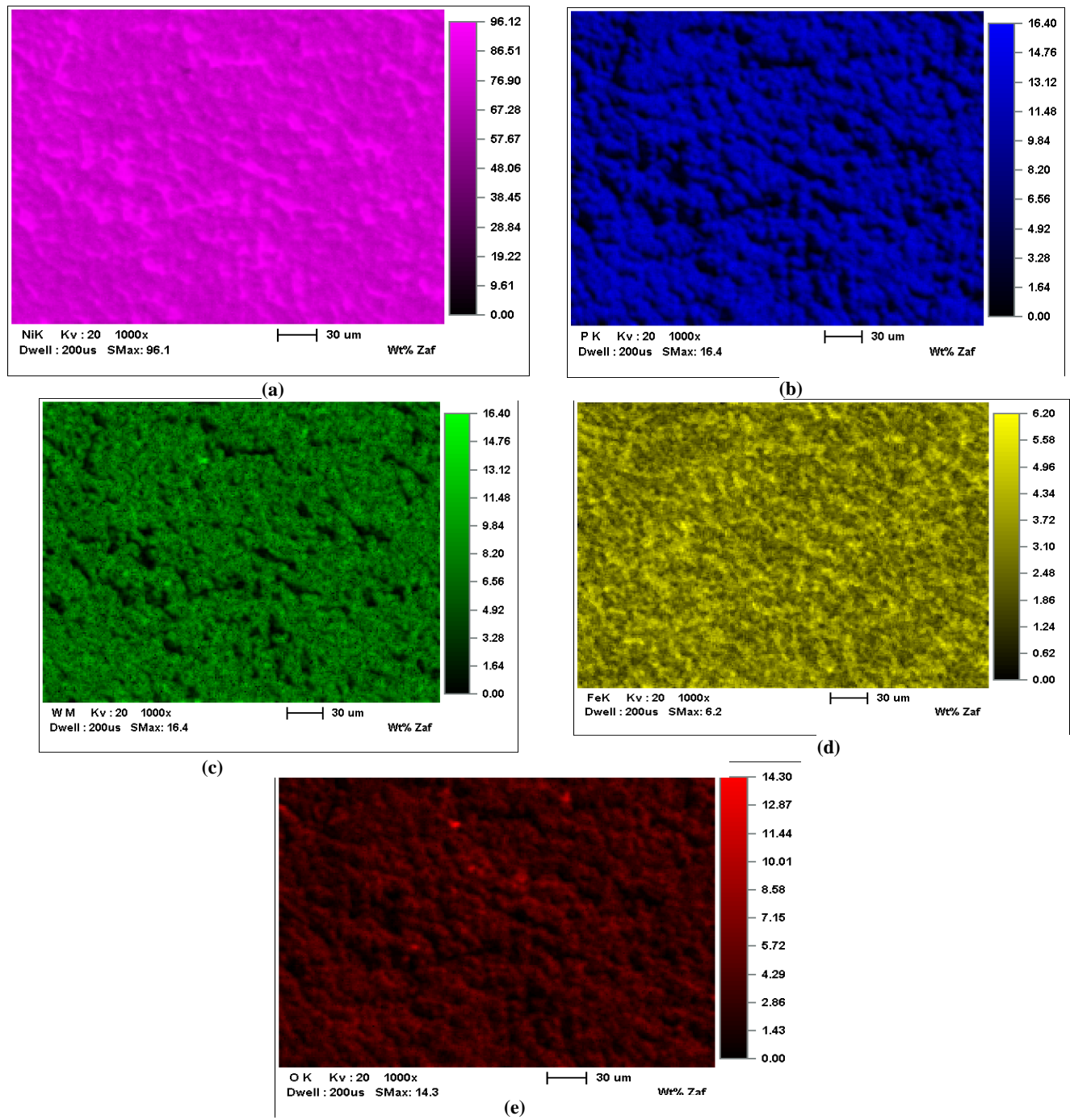


Fig 23. (a-b-c-d-e). Mapeo elemental sobre la superficie recubierta Ni-P-W-Magnetita

4.3 Cinética de crecimiento de los óxidos sobre acero sin sensibilizar a la corrosión intergranular

La figura 24 muestra las curvas de velocidad de crecimiento de las capas de óxido. Aquellas revelan que las muestras de acero recubierto ganaron masa debido a la formación de óxidos y perdieron masa debido al desprendimiento y calcinación de los mismos. Así, la variación neta de la masa es producto de los efectos combinados de estos procesos.

En las tres aleaciones Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-magnetita, incluso en el acero desnudo, la capa de óxido creció rápidamente hasta la hora 20 aproximadamente; a partir de las 30h se evidencia que sobre el acero recubierto con Ni-P-W el crecimiento de la escama de óxido se redujo, efecto deseable indicativo de mínima difusión al interior de la muestra de oxígeno y por tanto, de la capacidad protectora de la escama de óxido, por otra parte, las aleaciones restantes y el acero desnudo presentaron pérdida de peso, indicativo que sobre las muestras crecieron fases poco “protectoras” comparadas.

Con el fin de verificar la ley que describe el crecimiento de los óxidos, en la figura 25 se presentan los perfiles de las curvas $(\text{masa} / \text{área})^2$ Vs tiempo, se pueden observar dos porciones lineales (entre 10 y 20h dependiendo del recubrimiento, se observa el cambio en las pendientes) que demuestran una velocidad de crecimiento de los óxidos de acuerdo a la ley parabólica en estos lapsos de tiempo, es decir, predominaron los efectos difusivos en el crecimiento de los óxidos [74], posteriormente a esta cinética, se observó que, sobre el acero recubierto con Ni-P-W creció muy lentamente la capa de óxido, efecto deseable porque demuestra la disminución de especies oxidantes, mientras en las demás muestras estos efectos son evidentes y particularmente significativos en el acero recubierto con Ni-P y Ni-P-W-magnetita.

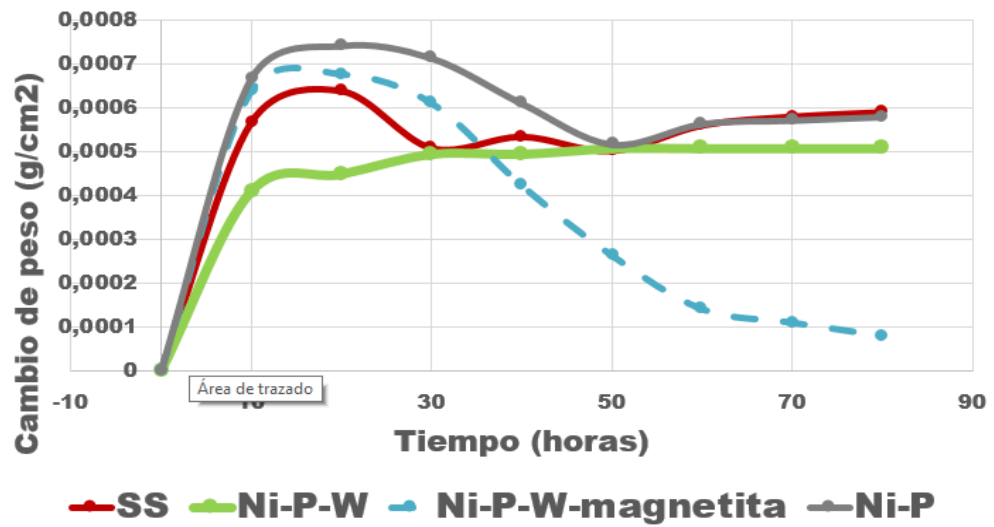


Fig 24. Curvas de oxidación de las muestras

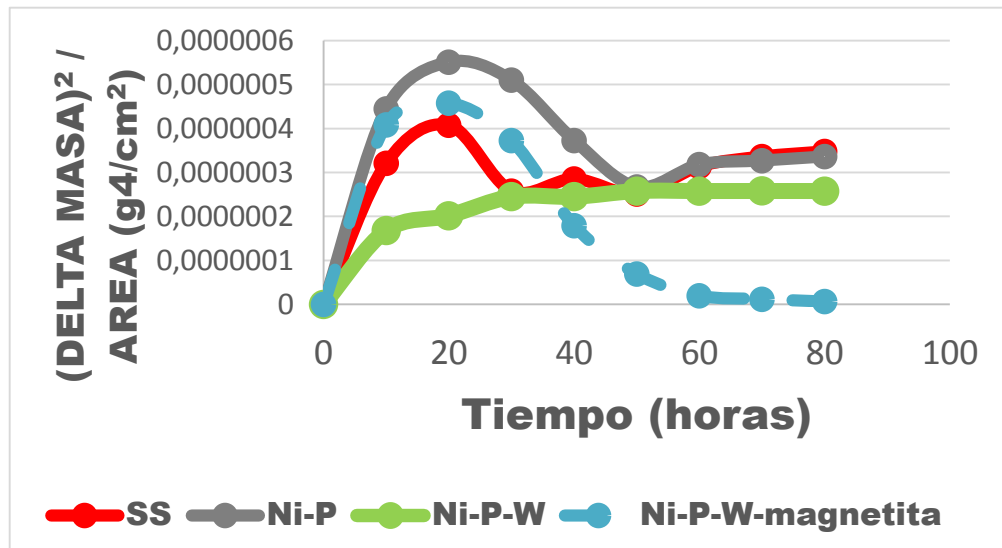


Fig 25. Gráfica del cuadrado de la pérdida de masa/área Vs tiempo para el acero recubierto oxidado a 700°C en aire, en la que se observa que el crecimiento de óxidos siguió ley de crecimiento parabólico hasta las 20h.

Muestra	Cont
	Kp_1 (g ² / cm ⁴ .s)
Ni-P-W	1,34739E-08 t<20h
Ni-P-W-magnetita	3,18701E-08 t<20h
Ni-P	3,6046E-08 t<20h
Acero desnudo	2,62517E-08 t<20h

Tabla 6. Constantes de oxidación parabólica ($W_2 = k_p \times t$) de la oxidación cíclica en aire a 700°C de las muestras

4.4 Cinética de crecimiento de los óxidos sobre acero sensibilizado a la corrosión intergranular.

La figura 26 muestra las curvas de velocidad de crecimiento de las escamas de óxido. Como se puede ver, las muestras de acero recubiertas ganaron masa debido a la formación de óxidos y perdieron masa debido al desprendimiento y calcinación de los mismos. Así, la variación neta de la masa es producto de los efectos combinados de estos procesos.

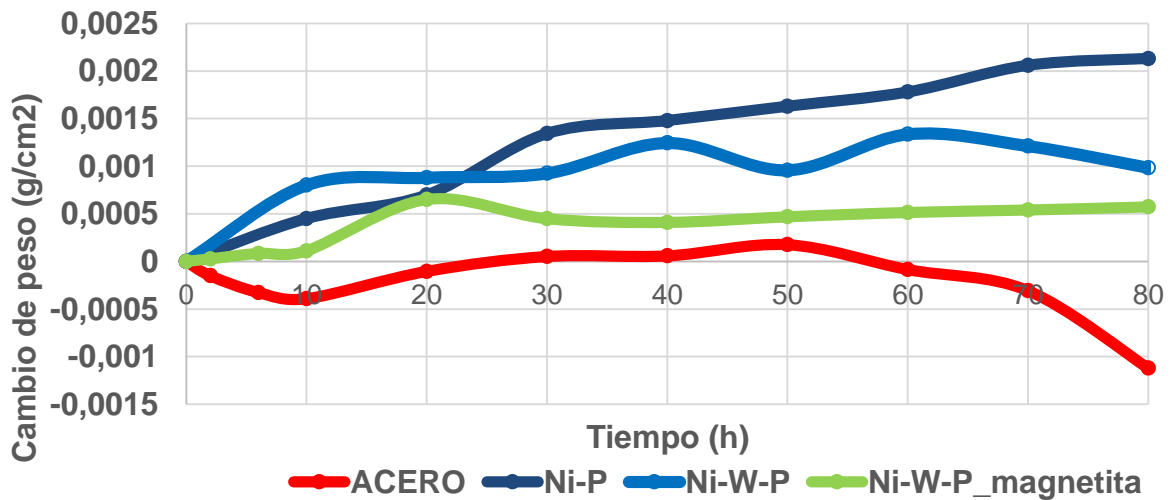


Fig 26. Curvas de oxidación de las muestras

En la muestra recubierta con Ni-P-W-magnetita, la capa de óxido creció lentamente en las 10h iniciales y luego de un pequeño aumento de peso entre las 10 y 20h siguió tendencia de peso constante hasta finalizar el ensayo, lo que indica la característica protectora de la escama formada. En las muestras recubiertas con Ni-P-W se observó un crecimiento lento de la escama las 10h iniciales, peso constante entre las 10-30h y a partir de este punto se observa ganancia y pérdida de peso en cantidad poco significativa, pero revela que la escama no es completamente adherente. Con respecto al acero recubierto con Ni-P el crecimiento de la escama de óxido es continúa todo el tiempo de ensayo, efecto no deseable porque revela la oxidación continua de la muestra y por tanto, la difusión de oxígeno dentro de la escama de óxido. Finalmente, del acero desnudo se puede afirmar que presentó continua y significativa pérdida de peso después de las 50h de ensayo, indicativo que sobre la muestra crecieron fases poco “protectoras” y es evidente que el proceso de sensibilización afecta la naturaleza del AISI 304, reduciendo su capacidad protectora y también, demuestra el potencial del recubrimiento de Ni-P-W-magnetita como aleación precursora de fases protectoras, conducentes a preservar la integridad del acero usado como sustrato y a extender el uso de éste a campos industriales hasta ahora vedados.

Con respecto a la cinética de crecimiento de las escamas, se observó que no siguen un modelo particular y por tanto, no se determinaron las constantes cinéticas.

5.

CONCLUSIONES

"La ciencia no sirve sino para darnos una idea de cuan vasta es nuestra ignorancia".

Félicité de Lamennais

Con respecto a las muestras de acero sensibilizado recubiertas se concluyó que:

Se demostró el potencial del recubrimiento de Ni-P-W-magnetita como precursor de fases protectoras, conducentes a preservar la integridad del acero AISI 304 y a extender el uso de éste a campos industriales donde imperen las temperaturas mayores a 450°C.

El acero desnudo perdió peso significativamente, demostrando que la sensibilización afectó al acero AISI 304, reduciendo su capacidad protectora.

Sobre el recubrimiento de Ni-P creció la escama de óxido todo el tiempo de ensayo, indicativo de la difusión de oxígeno dentro de la escama, fenómeno indeseable en este tipo de estudios.

De las evaluaciones realizadas en muestras de acero sin sensibilizar recubiertas:

Se puede afirmar que el recubrimiento de Ni-P-W ofrece el mejor comportamiento a oxidación cíclica a 700°C, porque la escama fue muy adherente, fue el que presentó la menor constante de crecimiento parabólico ($t < 20h$) y exhibió una cinética de crecimiento constante comparada con las demás aleaciones y el acero desnudo.

Sobre el recubrimiento Ni-P-W-magnetita no se formaron óxidos protectores debido a la difusión del oxígeno en el sustrato, lo que produjo la oxidación interna del mismo y condujo a que se presentara pérdida de la escama de óxidos después de las 20h de ensayo.

En general, se puede afirmar que:

El proceso electroless es un proceso complejo y requiere control debido a su dependencia de pH y temperatura, esto se explica por las diferentes reacciones que ocurren simultáneamente (Reacción 2 y 3), pero controlando la composición y las variables de operación apropiadamente se logran recubrimientos de características determinadas.

Mediante el proceso electroless se recubrieron exitosamente probetas de acero inoxidable con aleaciones Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-magnetita y se evaluaron en ensayos de oxidación cíclica a 700°C.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Duncan R. N., Performance of electroless nickel coated steel in oil field environments, Edición 21, Febrero de 1983, páginas 28-34.
- [2]. Mimani T., Mayanna S. M. The Effect of Microstructure on the Corrosion Behaviour of Electroless Ni-P Alloys in Acidic Media, Surface and Coatings Technology, Edición 79 03 de Julio de 1996, páginas 246-251,
- [3]. Colaruotolo J., Tramontana D. Electroless Plating: Fundamentals and Applications, in: GO Mallory, JB Hajdu, Edición 19, Septiembre de 1990, páginas 207-213.
- [4]. Standard Guide for Autocatalytic (Electroless) Nickel- Phosphorus Deposition on Metals for Engineering Use, Designation: ANSI/ASTM B, Edición 54, páginas 656-91.
- [5]. Wang XC, et al. Effects of ligands on electroless Ni-P alloy plating from alkaline citrate-ammonia solution, Surface & Coatings Technology, Edición 168, Agosto de 2003, páginas 300-306.
- [6]. Ashassi-Sorkhabi H, Rafizadeh S. H. Effect of Coating time and heat Treatment on structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P Alloy Deposits, Surface and coatings Technology, volume 176, 14 de Octubre de 2004, páginas 318-326.
- [7]. Longfei Z., Shoufu L. and Pengxing L. A study on the Anodic Polarization Behaviors of Electroless Nickel Coatings in Acidic, alkaline and Neutral Solutions Surface and Coating Technology, Edición 42, 30 de Septiembre de 1988, páginas 455-462.
- [8] Aceros inoxidables y propiedades, 2012, Obtenido de http://www.utp.edu.co/~publio17/ac_inox.htm
- [9] Clasificación de los aceros, 2011, <http://www.bonnet.es/clasificacionacerinox.pdf>
- [10] La física y la química de la corrosión, obtenido de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_8.html.
- [11] Prueba de corrosión. Obtenido de http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/villela_e_ij/capitulo5.pdf

- [12] Munger, Charles. Corrosion Prevention Protective Coatings, volumen 178, 03 de Septiembre de 2001, páginas 122-130.
- [13] Sidney, Avner. Introducción a la metalurgia física, volumen 851, 20 de Marzo de 2012. Páginas 95-102.
- [14] Keyser, Doyler. Materiales y procesos de manufactura para ingenieros, 13 de Abril de 2012. Edición 6, páginas 250-258.
- [15] Olaya Flórez, J. J., Torres, M., & Del Lujan Ascolani, H. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, volumen 356, 12 de Agosto de 2003, páginas 102-121.
- [16] Pereira Falcón, J. C., Candel Bou, J. J., Amado Paz, J. M., & Amigó Borrás, V. Análisis geométrico y microestructural de recubrimientos electroless Ni-P sobre láminas de acero inoxidable AISI 316. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, volumen 247, 14 de Marzo de 2013, páginas 228-240.
- [17] Wood, G. W. Metals Handbook (Surface cleaning, finishing and coating), Edición 9, American Society for Metals (ASM), volumen 5, Agosto de 1982, páginas 219-243.
- [18] Spenger.L.P. Met Finish, volumen 79, Enero de 1974, páginas 35-45.
- [19] Brenner, A. Symposium on Electroless Nickel Plating. ASTM 265. American Society for Testing Materials, volumen 265, 07 de Junio de 1959, páginas 1-2.
- [20] Agencia para sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2014, Obtenido de http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs186.html.
- [21] Bönnemann et al. 1994; Bönnemann et al. Society for Testing Materials, volumen 285, 1996
- [22] Dantsin et al. 2000; Kesavan et al. Society for Testing Materials, volumen 270, 2002.
- [23] Dumestre et al. Society for Testing Materials, volumen 152, 2004.
- [24] Ocaña et al. Society for Testing Materials, volumen 278, 2006.
- [25] Bönnemann et al. Bönnemann et al. 1996, Society for Testing Materials, volumen 233, 1994.
- [26] Sun et al. Society for Testing Materials, volumen 189, 2007.

- [27] Tronc et al. Society for Testing Materials, volumen 205, 1995.
- [28] Saurav et al. Society for Testing Materials, volumen 290, 2001.
- [29] Neuberger et al. 2005; Portet et al. 2001; Ito et al. 2005; Iida et al. 2007
- [30] Óxidos de hierro, 27 de Octubre de 2011. Obtenido de http://www.ecured.cu/%C3%93xido_de_hierro.
- [31] El óxido de hierro y sus aplicaciones, 02 de Noviembre de 2011. Obtenido de <http://www.quiminet.com/articulos/el-oxido-de-hierro-y-sus-aplicaciones-2634878.htm>
- [32] Yun Gao, Jihui Wang, Jing Yuan, Haiqin Li. Applied Surface Science, Volumen 364, 28 de Febrero de 2016, Páginas 740-746.
- [33] Junming Li, Dandan Wang, Hui Cai, Aijuan Wang, Jumei Zhang. Surface and Coatings Technology, Volumen 279, 15 de Octubre de 2015, Páginas 9-15.
- [34] Xin Shu, Yuxin Wang, Xin Lu, Chuming Liu, Wei Gao. Parameter optimization for electroless Ni–W–P coating, Surface and Coatings Technology, Volumen 276, 25 de Agosto de 2015, Páginas 195-201.
- [35] Zhaoxia PING, Juntao YUAN, Yedong HE, Xiaogang LI. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Volumen 22, Issue 3 de Junio de 2009, Páginas 225-232.
- [36] A.A. Zuleta, O.A. Galvis, J.G. Castaño, F. Echeverría, F.J. Bolívar, M.P. Hierro, F.J. Pérez-Trujillo. Surface and Coatings Technology, Volumen 203, Issue 23, 25 de Agosto de 2009, Páginas 3569-3578.
- [37] S. Karthikeyan, B. Ramamoorthy. Applied Surface Science, Volumen 307, 15 de Julio de 2014, Páginas 654-660.
- [38] B. Szczygieł, A. Turkiewicz, J. Serafińczuk. Surface and Coatings Technology, Volumen 202, Issue 9, 1 de Febrero de 2008, Páginas 1904-1910.
- [39] Y.F. Shen, W.Y. Xue, Z.Y. Liu, L. Zuo. Surface and Coatings Technology, Volumen 205, Issue 2, 15 Octubre de 2010, Páginas 632-640.
- [40] Sinem Eraslan, Mustafa Ürgen. Surface and Coatings Technology, Volumen 265, 15 de Marzo de 2015, Páginas 46-52.
- [41] Xin Shu, Yuxin Wang, Xin Lu, Chuming Liu, Wei Gao. Surface and Coatings Technology, Volumen 276, 25 de Agosto de 2015, Páginas 195-201.

- [42] Bikash Panja, Prasanta Sahoo. *Procedia Technology*, Volumen 301, 14 de Enero de 2014, Páginas 173-180.
- [43] Hong LIU, Rong-xin GUO, Yun ZONG, Bing-qing HE, Zhu LIU. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volumen 20, 6 de Junio de 2010, Pages 1024-1031.
- [44] A.A. Zuleta, O.A. Galvis, J.G. Castaño, F. Echeverría, F.J. Bolívar, M.P. Hierro, F.J. Pérez-Trujillo. *Surface and Coatings Technology*, Volumen 203, 25 de Agosto de 2009, Páginas 3569-3578.
- [45] M. Novák, D. Vojtěch, T. Vítů. *Applied Surface Science*, Volumen 256, 15 de Febrero de 2009, Páginas 2956-2960.
- [46] J. Manrique-Julio, F. Machuca-Martinez, N. Marriaga-Cabrales, M. Pinzon-Cardenas. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volumen 401, 1 Marzo de 2016, Páginas 81-85.
- [47] Rohit Kumar, R. Sakthivel, Reshma Behura, B.K. Mishra, D. Das. *Journal of Alloys and Compounds*, Volumen 645, 5 de Octubre de 2015, Páginas 398-404.
- [48] Merve Olukman, Oya Şanlı, Ebru Kondolot Solak. *Vacuum*, Volumen 120, Parte A, Octubre de 2015, Páginas 107-115.
- [49] Soerja Koesnarpadi, Sri Juari Santosa, Dwi Siswanta, Bambang Rusdiarso. *Procedia Environmental Sciences*, Volumen 30, 2015, Páginas 103-108.
- [50] Jae H. Kwon, Lee D. Wilson, R. Sammynaiken. *Synthetic Metals*, Volumen 197, Noviembre de 2014, Páginas 8-17.
- [51] Farshad Yazdani, Bahare Fattahi, Najmodin Azizi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volumen 406, 15 de Mayo de 2016, Páginas 207-211.
- [52] Mutasim I. Khalil. *Arabian Journal of Chemistry*, Volumen 8, Issue 2, Marzo de 2015, Páginas 279-284.
- [53] Tao P, Mei-Hua M, Fei-Bo X, Xin-Quan X. *App. Surf. Sci.* Febrero de 2001; Volumen 181(3-4), Páginas 191-195.
- [54] Jin H, Jiang S, Zhang L. *J. Rare Earth*. Agosto de 2009; Volumen 27, Páginas 109-113
- [55] Pedraza F, Román E, Cristóbal MJ, Hierro MP, Pérez FJ. *Thin Sol. Films*. Junio de 2002, volumen 414, Páginas 231-238

- [56] Balaraju JN, Millath S, Rajam K. Sur. Coat. Tech. Febrero de 2006, volumen 201, Páginas 507-512.
- [57] Das D, Balasubramaniam R, Mungole, MN. Mat. Sci. Eng. Abril de 2002, volumen 338, Páginas 24-32.
- [58] Pint B, Di Stefano J, Wright I. Mat. Sci. Eng. Abril de 2006, volumen 415, Páginas 255-263.
- [59] Sampath P, Kesavan P. J. Mat. Proc. Enero de 1996, volumen 56, Páginas 511-520.
- [60] Pfeiffer H, Tancret F, Brousse T. Mat. Chem. Phys. 2005, volumen 92, Páginas 534-539.
- [61] Haugrud R, Norby T, Kofstad P. Corr. Septiembre de 2001, volumen 43, Páginas 283-299.
- [62] Ziemniak SE, Hanson M. Corr. Sci. 2006, volumen 48, Páginas 498-521.
- [63] Soares Sabioni AC, Huntz AN, da Luz EC, Mantel M, Haut C. Mat. Julio de 2003, volumen 6, Páginas 179-185.
- [64] Bedolla E, Aguilar EA, León CA. Rev. Marzo de 2007, Páginas 161-172.
- [65] Kubaschewski and B.E. Hopkins "Oxidation of Metals and Alloys" 2nd. ed. Butterworths. Marzo de 1967.
- [66] Martínez Villafañe "Contenido Optimo de Aluminio en la Resistencia a la Oxidación en Alta Temperatura de Aleaciones Hierro-Cromo" Tesis Profesional, Mayo de 1978.
- [67] Moreau and J. Benard, J. Chem. Phys., volumen 53, Diciembre de 1956.
- [68] Whittle, Shida, G.C. Wood, F.H. Stott and B.D. Bastow., Phil. Mag. Páginas 914-931, Febrero de 1982.
- [69] Meijering, Advances in Materials Research, Ed. H. Herman, volumen 5, Wiley-Interscience, New York (1971).
- [70] Rhines, Johnson Anderson, Trans. AIME 147, volumen 205, (1942).
- [71] Meijering, Druyvesteyn, Philips Res. Páginas 2-81, (1947).
- [72] Stott, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Y. Shida and A. Martinez-Villafañe, SolidState Ionics, volumen 12, Páginas 345-365, (1984).

[73] Benard, Lóxydation of Metaux, Gauthier Villars, Paris, (1962).

[74] Whittle, J. Stringer, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Páginas 295-309, (1980).