

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**"ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO H13 BORURADO Y TEMPLADO EN UN  
MEDIO CORROSIVO EMPLEANDO UN ELECTROLITO TIPO LLUVIA ÁCIDA"**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**ROSALIA TRUJILLO SÁNCHEZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. VÍCTOR A. CASTELLANOS ESCAMILLA  
CODIRECTOR: DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS**

**TLALNEPANTLA DE BAZ, ESTADO DE MÉXICO, A 06 DE JUNIO DEL 2019.**

## ***Resumen***

En el presente trabajo de investigación, se estudió la resistencia a la corrosión por medio de estudios electroquímicos de polarización estática lineal por inmersión de las probetas boruradas, boruradas-templadas empleando el tratamiento termoquímico de borurización de empaquetamiento en caja y substrato (AISI H13), empleando un electrolito tipo lluvia ácida con un pH de 3.29, con el fin determinar la resistencia a la polarización, los potenciales de corrosión y la degradación de la superficie. El procedimiento se realizó en un potenciostato Autolab 41165 PGSTAT101, utilizando el software Nova versión 1.1 para la obtención de los datos experimentales. La experimentación se realizó a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl, el contra electrodo fue de platino y el electrodo de trabajo la probeta a estudiar. La técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LRP) por sus siglas en inglés, es una de las más utilizadas para el análisis de la corrosión para diferentes tipos de recubrimientos, de acuerdo a la norma ASTM G54 Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing. Asimismo, se estudió la cinética de crecimiento de las capas Fe<sub>2</sub>B formadas sobre la superficie de un acero borurado AISI H13, a través de un modelo de difusión en el rango de temperatura de 1123-1323 K para cada tiempo de tratamiento de 2, 4, 6 y 8 h. Las capas boruradas con morfología plana fueron obtenidas mediante el tratamiento termoquímico de empaquetamiento en caja. En el modelo de difusión no se considera la dependencia en el tiempo en el perfil de concentración del boruro de hierro  $C_{Fe_2B}(x)$ . Para el modelo de difusión, se estableció una ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento (Fe<sub>2</sub>B/substrato). A partir del primer modelo de difusión, se obtuvo la ley de crecimiento parabólico, lo que permitió estimar el coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) en la capa borurada. Para validar ambos modelos de difusión propuestos, se hizo una comparación y validación de ambos coeficientes de difusión obtenidos, mediante la estimación del espesor de la capa borurada y su verificación experimental para diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento. Finalmente, la caracterización mecánica, se llevó a cabo empleando pruebas de microdureza con un microdurómetro Vickers, para evaluar el gradiente de dureza a lo largo de la capa borurada. Asimismo, la caracterización fisicoquímica se llevó

a cabo mediante ensayos de microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de barrido (MEB), y difracción de rayos X (DRX).

## ***Abstract***

In this work, resistance to corrosion was studied by means of electrochemical studies of linear static polarization by immersion of the borided, borided-tempered specimens using the powder-pack boriding process and substrate (AISI H13), using an acid rain-type electrolyte with a pH of 3.29, in order to determine the resistance to polarization, corrosion potentials and surface degradation. The procedure was carried out in an Autolab 41165 PGSTAT101 potentiostat, using the Nova version 1.1 software to obtain the experimental data. The experiment was carried out at room temperature in a three-electrode cell, the reference electrode was Ag / AgCl, the counter electrode was platinum and the working electrode was the test piece to be studied. The Linear Polarization Resistance (LRP) technique is one of the most used for the analysis of corrosion for different types of coatings, according to ASTM G54 Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing. Likewise, a diffusion model was proposed to estimate the boron diffusion coefficient in Fe<sub>2</sub>B layers during the powder pack boriding of AISI H13 in the temperature range 1123-1323 K for a treatment time of 2-8 h. The boride layers with flat morphology were obtained by the powder-pack boriding method. The model is based on the of steady-state boron concentration profile ( $C_{Fe_2B}(x)$ ). For the model of diffusion, established an equation of mass balance at the growth interface (Fe<sub>2</sub>B/substrate). The diffusion model (steady-state) was obtained, which allowed to estimate the diffusion coefficient ( $D_{Fe_2B}$ ) in the boride layer. The present model was extended to predict the thickness of each boride layers and verified experimentally for the different boriding conditions of AISI H13 steel. Finally, mechanical characterization was evaluated by Vickers microindentation. Likewise, physicochemical characterization was carried out by Optical and Scanning Electronic Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy and X Ray Diffraction.

# **CONTENIDO**

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Planteamiento del Problema</b>	<b>10</b>
<b>1.2 Justificación</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Objetivo General</b>	<b>17</b>
<b>1.4 Objetivos Específicos</b>	<b>17</b>
<b>1.5 Alcance</b>	<b>18</b>
<b>1.6 Limitaciones</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Aceros de la serie H</b>	<b>22</b>
<b>2.1.1 Tratamientos superficiales en el acero AISI H13</b>	<b>23</b>
<b>2.1.2 Estructura típica del acero H13</b>	<b>23</b>
<b>2.2 Concepto de corrosión</b>	<b>27</b>
<b>2.2.1 Pérdidas económicas generadas por la corrosión</b>	<b>29</b>
<b>2.2.2 Clasificación de los principales mecanismos de corrosión</b>	<b>31</b>
<b>2.2.2.1 Corrosión de acuerdo a su forma</b>	<b>32</b>
<b>2.2.2.2 Corrosión de acuerdo a su medio</b>	<b>34</b>
<b>2.2.3 Termodinámica de la corrosión</b>	<b>34</b>
<b>2.2.3.1 Definición de potencial electroquímico y potencial de electrodo</b>	<b>36</b>
<b>2.2.3.2 Ecuación de Nernst</b>	<b>36</b>
<b>2.2.4 Cinética de crecimiento de la corrosión</b>	<b>37</b>
<b>2.2.4.1 Leyes de Faraday</b>	<b>37</b>
<b>2.2.4.2 Ecuación de Tafel</b>	<b>38</b>

2.2.5	<i>Principales técnicas electroquímicas</i>	39
2.2.5.1	<i>Concepto de polarización potenciodinámica</i>	40
2.2.5.2	<i>Curvas de polarización potenciodinámica</i>	40
2.2.5.3	<i>Resistencia a la polarización lineal (LPR)</i>	41
2.2.5.4	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)</i>	42
2.2.6	<i>Métodos de control de la corrosión</i>	43
2.2.7	<i>Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización como método de control de la corrosión</i>	44
 <b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL</b>		 47
3.1	<i>Fundamentos básicos de la corrosión y de la influencia de la lluvia ácida en la corrosión</i>	48
3.1.1	<i>Aspectos Generales de la corrosión</i>	48
3.1.1.1	<i>Principios electroquímicos de la corrosión</i>	50
3.1.1.2	<i>Potenciales de semipila estándares de electrodos</i>	52
3.1.1.2.1	<i>Pilas galvánicas</i>	54
3.1.1.2.2	<i>Pilas galvánicas con electrolitos que no son 1M</i>	56
3.1.1.2.3	<i>Pilas galvánicas sin iones metálicos presentes</i>	60
3.1.1.2.4	<i>Corrosión por celda galvánica microscópica de electrodos sencillos</i>	61
3.1.1.2.5	<i>Pilas galvánicas de concentración</i>	62
3.1.1.2.6	<i>Pilas galvánicas formadas en metales y aleaciones</i>	65
3.1.2	<i>La serie electroquímica</i>	66
3.1.2.1	<i>La serie galvánica</i>	67
3.1.3	<i>La velocidad de corrosión: Cinética del proceso</i>	67
3.1.3.1	<i>Causas de la polarización</i>	71
3.1.3.2	<i>Fenómenos de pasivación del metal</i>	73
3.1.4	<i>Tipos de corrosión</i>	74
3.1.4.1	<i>Corrosión de deterioro uniforme generalizado</i>	75

3.1.4.2	<i>Corrosión galvánica o entre dos metales</i>	75
3.1.4.3	<i>Corrosión por picadura</i>	77
3.1.4.4	<i>Corrosión por grietas</i>	79
3.1.4.5	<i>Corrosión intergranular</i>	81
3.1.4.6	<i>Corrosión bajo tensión</i>	83
3.1.4.7	<i>Corrosión erosiva</i>	84
3.1.4.8	<i>Daño por cavitación</i>	85
3.1.4.9	<i>Corrosión por desgaste</i>	85
3.1.4.10	<i>Corrosión selectiva o desaleante</i>	86
3.1.4.11	<i>Corrosión seca</i>	87
3.1.5	<i>Control de la corrosión</i>	89
3.1.5.1	<i>Modificación del diseño</i>	90
3.1.5.2	<i>Modificación del medio corrosivo</i>	92
3.1.5.3	<i>Selección de materiales</i>	95
3.1.5.4	<i>Protección anódica</i>	96
3.1.5.5	<i>Protección catódica</i>	97
3.1.5.6	<i>Protección mediante recubrimientos</i>	98
3.2	<i>Influencia de la lluvia ácida en la corrosión de metales</i>	101
3.2.1	<i>Fundamentos fisicoquímicos de la corrosión</i>	102
3.2.2	<i>Fundamentos electroquímicos de la corrosión</i>	103
3.2.2.1	<i>Heterogeneidades responsables de las pilas de corrosión</i>	105
3.2.2.2	<i>Heterogeneidades en la fase metálica</i>	105
3.2.2.3	<i>Heterogeneidades en el medio</i>	106
3.2.3	<i>Papel de la humedad en los procesos de corrosión</i>	107
3.2.3.1	<i>Corrosión atmosférica en ausencia de humedad</i>	107
3.2.3.2	<i>Corrosión en presencia de capas de humedad absorbida</i>	108
3.2.3.3	<i>Formación de capas de humedad sobre el metal</i>	108
3.2.4	<i>Factores que afectan a la velocidad de corrosión</i>	111
3.2.4.1	<i>Factores climáticos</i>	113
3.2.4.2	<i>Humedad relativa</i>	113
3.2.4.3	<i>La temperatura</i>	114

3.2.4.4. <i>Radiación solar</i>	114
3.2.4.5 <i>El Viento</i>	114
3.2.5 <i>Productos de corrosión</i>	115
3.2.5.1 <i>Orientación del metal</i>	116
3.2.6 <i>Influencia de los contaminantes sobre la velocidad de corrosión</i>	117
3.2.6.1 <i>Efecto de los óxidos de azufre sobre la corrosión metálica</i>	119
3.2.6.2 <i>Efecto de las partículas</i>	122
3.2.6.3 <i>Efecto combinado de algunos contaminantes</i>	124
3.2.6.3.1 <i>Cloruros y bióxido de azufre</i>	124
3.2.6.3.2 <i>Óxido de nitrógeno y azufre</i>	125
3.2.7 <i>Efecto de la lluvia ácida sobre la corrosión de los metales</i>	126
3.3 <i>Proceso termoquímico de borurización</i>	128
3.3.1 <i>Ventajas y desventajas de la borurización</i>	129
3.3.2 <i>Características de las capas boruradas</i>	132
3.3.3 <i>Selección de aceros</i>	133
3.3.4 <i>Efecto de los elementos de aleación</i>	133
3.3.5 <i>Proceso de borurización</i>	137
3.3.5.1 <i>Borurización en caja</i>	137
3.3.5.2 <i>Tratamiento térmico después del borurado</i>	141
3.3.5.3 <i>Borurización en pasta</i>	141
3.3.5.4 <i>Borurización en plasma</i>	143
3.3.5.5 <i>Borurización multicomponente</i>	144
3.3.5.5.1 <i>Resistencia al desgaste de recubrimientos multicomponentes</i>	146
3.3.5.6 <i>Propiedades de los aceros borurados</i>	148
3.3.5.7 <i>Aplicaciones de la borurización en caja</i>	151
3.4 <i>Estudio de la Cinética de crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B a partir de un modelo de difusión</i>	156
3.4.1 <i>Modelos de difusión</i>	158



<b>CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>166</b>
<b>4.1 Borurización en polvo</b>	<b>168</b>
4.1.1 <i>Tratamientos térmicos</i>	168
4.1.2 <i>Maquinabilidad</i>	169
4.1.3 <i>Resistencia a la corrosión</i>	169
4.1.4 <i>Maquinabilidad y rectificabilidad</i>	169
4.1.5 <i>Comparación de aceros herramienta</i>	169
<b>4.2 Preparación metalográfica</b>	<b>173</b>
4.2.1 <i>Ataque</i>	176
<b>4.3 Difracción de Rayos X</b>	<b>180</b>
<b>4.4 Medición de la capa borurada</b>	<b>185</b>
<b>4.5 Preparación de muestras y tratamiento termoquímico de Borurado-Templado para corrosión</b>	<b>186</b>
<b>4.6 Metodología del proceso electrolítico</b>	<b>187</b>
<b>4.7 Mecanismo de difusión y la formación de la capa borurada</b>	<b>188</b>
<b>4.8 Etapas de crecimiento de los boruros de hierro</b>	<b>189</b>
<b>4.9 Crecimiento de los cristales <math>Fe_2B</math></b>	<b>193</b>
<b>4.10 Establecimiento de una fuerte textura <math>Fe_2B</math> en (0 0 2)</b>	<b>194</b>
<b>4.11 Microfotografías ópticas de las capas boruradas</b>	<b>196</b>
<b>4.12 Microfotografías de las capas boruradas obtenidas por microscopía electrónica de barrido</b>	<b>200</b>
<b>4.13 Observaciones de microscopía electrónica de barrido (MBE) y análisis de EDS</b>	<b>202</b>
<b>4.14 Análisis de la difracción de rayos X</b>	<b>204</b>
<b>4.15 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo</b>	<b>204</b>
<b>4.16 Validación experimental de los modelos cinéticos de difusión</b>	<b>208</b>
<b>4.17 Corrosión</b>	<b>210</b>
4.17.1 <i>Microscopía de barrido electrónico</i>	210
4.17.2 <i>Nanodureza</i>	212

<i>4.17.3 Pruebas de corrosión</i>	<b>213</b>
<i>4.17.4 Análisis microestructural</i>	<b>220</b>
<i>4.17.5 Mapeo elemental</i>	<b>222</b>
<b><i>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</i></b>	<b>227</b>
<b><i>BIBLIOGRAFÍA</i></b>	<b>230</b>

# ***CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN***

## ***1.1 Planteamiento del problema***

En la industria, se requieren componentes mecánicos con mayor durabilidad. El impacto de los tratamientos termoquímicos superficiales y capas duras en nuestro país se refleja en el continuo establecimiento de nuevas industrias, centros tecnológicos y grupos de investigación que tratan de cubrir las necesidades del mercado. En particular la corrosión en aceros al carbono y aceros herramienta es muy importante dado que el acero es el metal más utilizado en la actualidad debido a las buenas propiedades mecánicas que posee. Se utiliza en diversas áreas de la ingeniería como por ejemplo en:

- Construcción: vigas de acero, barras de acero para hormigón armado.
- Industrias químicas: reactores, cañerías, bombas, etc.
- Industria automotriz y marítima: barcos, motores.
- Materiales diversos: envases de conservas, electrodomésticos, equipos electrónicos, etc.

Sin embargo, la corrosión afecta de manera notable al acero de variadas maneras. La corrosión se define según D. Landolt “Reacción interfacial irreversible de un material con su medio ambiente, lo que provoca un consumo del material o disolución del material en el medio ambiente”.

Existen diversos tipos de corrosión y clasificaciones, por ejemplo: corrosión por picado, intergranular, galvánica, bajo tensión, selectiva, a altas temperaturas y por grietas por nombrar algunas, además de la fragilización por hidrógeno (hydrogen embrittlement) e incluso la erosión y la degradación por radiación ultravioleta son envueltas bajo el nombre de corrosión. Estos tipos de corrosión se pueden presentar de manera aislada o acopladas en un mismo material, como por ejemplo la corrosión por picado y la corrosión por grietas. El estudio de

la corrosión, su prevención y tratamiento involucra distintas áreas de la ingeniería y ciencias, principalmente la ciencia de los materiales y la electroquímica, pero también la química, ingeniería química y la biología debido a que existen compuestos anticorrosivos orgánicos y otros producidos por bacterias, así como corrosión acelerada por algunas bacterias.

A su vez, este tipo de problemáticas se ven reflejadas en pérdidas directas e indirectas, debido a que los aceros son los que experimentan un ataque mucho más intenso al ser sometidos a jornadas más extensas de trabajo y al tipo de ambiente al cual se encuentran expuestos. Es por esto que se han intensificado los esfuerzos de investigación con la necesidad de emplear materiales metálicos mucho más resistentes que a su vez puedan prolongar el tiempo de vida útil y resistan este tipo de adversidades. Por lo tanto, a la corrosión se le puede definir como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico con su entorno en el que se encuentra expuesto. Es un fenómeno natural en el cual el material sufre un ataque químico o electroquímico, en degradación de sus propiedades físicas y químicas, hasta mecánicas (Berrocal-Bravo and Altamiranda-Percy, 2013). En otras palabras, es un fenómeno electroquímico natural por medio del cual los sistemas químicos tienden a su estado de equilibrio estable (oxidación) .

Existen diferentes alternativas para combatir el deterioro por corrosión como, es el uso de resinas epóxicas, uso de polímeros avanzados, el uso de nuevas aleaciones más resistentes por mencionar algunos; además del uso de sustancias químicas (orgánicas o inorgánicas) como los inhibidores de corrosión que se usan con mayor frecuencia en la industria y los tratamientos termoquímicos. No confundirlos con los tratamientos térmicos superficiales que tienen por objeto el endurecimiento de la superficie de los metales y, por consiguiente, en muchas ocasiones, el aumento de la resistencia al desgaste, conservando la ductilidad y tenacidad del núcleo. Existen aplicaciones que demandan piezas o materiales que resistan condiciones que son cada vez más severas como largos ciclos de trabajo, temperaturas de operación cada vez más elevadas, o procesamiento de materiales que generen algún tipo de desgaste.

Por ello, es necesario que dichos materiales sean sometidos a procesos que los provean de las propiedades físicas y mecánicas adecuadas para tales fines, a costos razonables. Aunque ya en la industria metalmeccánica existen procesos como la nitruración, carburización (cementación), carbonitruración, entre otros, el borurado de aceros ha tenido un desarrollo importante en los últimos años en muchos sitios del mundo, debido a que su implementación permite que las piezas puedan ser usadas en aplicaciones más exigentes particularmente en lo referente a su resistencia al desgaste, a la corrosión en medios ácidos y alcalinos, incrementando su vida útil respecto a aquellas a las que se ha aplicado otro tipo de proceso termoquímico. Las actuales exigencias tecnológicas ponen de manifiesto la necesidad de disponer de materiales metálicos con elevadas prestaciones bajo condiciones de servicio críticas, por ejemplo, las matrices metálicas empleadas en los procesos metalúrgicos de trabajo en frío y en caliente de los metales necesitan de una alta tenacidad y elevada dureza superficial, especialmente a alta temperatura. Generalmente los tratamientos térmicos superficiales tienen por objeto el endurecimiento de la superficie de los metales y, por consiguiente, el aumento de la resistencia al desgaste mecánico, por corrosión o combinado, conservando la ductilidad y la tenacidad del núcleo (Davis, J. R., 2002).

El endurecimiento superficial del acero se puede conseguir, fundamentalmente, mediante dos procedimientos: modificando la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico como el carbono, nitrógeno, boro, azufre, etc., en cuyo caso se le conoce como tratamiento termoquímico o modificando sólo la microestructura de la superficie por tratamiento térmico conocido como tratamiento superficial (Davis, J. R., 2002; Sinha, A. K., 1991). Los tratamientos termoquímicos aplicados al acero son aquellos en los cuales la composición de la superficie de la pieza se altera por la adición de carbono, nitrógeno u otros elementos. Los tratamientos más comunes son: carburización, nitruración, carbonitruración y borurización (Davis, J. R., 2002). Estos procesos se aplican comúnmente a piezas de acero de bajo carbono para lograr una capa exterior dura, resistente al desgaste reteniendo un núcleo tenaz y dúctil. El término endurecimiento de capa superficial se usa frecuentemente para este tratamiento.

Una razón principal para endurecer el acero es retardar el desgaste por corrosión o mecánico en superficies de soportes, al frotamiento y al límite de fatiga de la pieza que se trata, pero el acero templado es relativamente frágil y poco resistente a la fatiga y al choque. Por lo tanto, para obtener una alta resistencia junto con durabilidad es necesario endurecer las superficies exteriores seleccionadas de muchas partes de máquinas para soportar el desgaste, dejando sus núcleos suaves, dúctiles y tenaces. El temple superficial se realiza calentando la capa superficial del acero hasta una temperatura superior al punto crítico de autenticación, y con el enfriamiento posterior a una velocidad superior a la crítica para obtención de la martensita. El objetivo fundamental del temple superficial es aumentar la dureza superficial, la resistencia al desgaste y el límite de fatiga de la pieza que se trata. El núcleo de la pieza se conserva dúctil y tenaz y soporta las cargas de impacto. Los aceros de medio y alto carbono pueden endurecerse en la superficie por endurecimiento mediante flama, por inducción y en electro-lito.

En los últimos 10 años se ha fortalecido la investigación básica y aplicada en el endurecimiento superficial de materiales metálicos (aleaciones ferrosas y no ferrosas). El impacto de los tratamientos superficiales y capas duras en México se refleja en el continuo establecimiento de nuevas industrias, centros tecnológicos y grupos de investigación que tratan de cubrir las necesidades del mercado. El estudio de todos estos procesos ha despertado un enorme interés en los últimos años, tanto a nivel académico como industrial, debido sobre todo al continuo crecimiento de las aplicaciones industriales. Entre los sectores industriales más beneficiados están el sector mecánico y del automóvil, aeronáutico, energético, químico y bioquímico, electrónico, biomédico, manufacturero, etc. Aunque ya en la industria metal-mecánica existen procesos como la nitruración, carburización, carbonitruración, entre otros, la borurización de aceros ha tenido un desarrollo importante en los últimos años en muchos sitios del mundo, debido a que su implementación permite que las piezas puedan ser usadas en aplicaciones más exigentes, particularmente en lo referente a su resistencia al desgaste y al incremento de su vida útil respecto a aquellas a las que se ha aplicado otro tipo de proceso termoquímico (Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J., 1989; Sinha, A. K., 1991; Stewart, K., 1997; Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y., 1999; Davis, J. R. 2002).

La borurización consiste en la incorporación de átomos de boro en la superficie del sustrato, formando boruros de elevada dureza, son susceptibles de aplicarles el tratamiento de borurización todos los tipos de acero excepto los de alto contenido en aluminio y silicio. Las piezas tratadas deberán templarse y revenirse después del tratamiento (Sinha, A. K., 1991). La borurización es un tratamiento de endurecimiento superficial que se lleva a cabo en medios sólidos, líquidos y gaseosos. El propósito de este proceso es aplicarlo en la superficie de aleaciones ferrosas y no ferrosas para modificar sus propiedades químicas y mecánicas tales como la resistencia a la abrasión, desgaste, resistencia a la corrosión y límite de fatiga. Además de que es un proceso relativamente fácil de aplicar, es por eso que surge un interés de emplear este proceso en diferentes aplicaciones industriales.

Como consecuencia de la borurización se pueden formar fases del tipo  $(Fe^1, M) B$  y  $(Fe, M)_2 B_1$  donde M son los elementos de aleación presentes en el sustrato y que difunden en las capas de boruro de hierro (Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J., 1989). Este tratamiento también puede dar solución a numerosos problemas en piezas sometidas a estados de corrosión, desgaste y, lo que es más importante corrosión y desgaste al mismo tiempo.

En el componente sometido a tratamiento de borurización, se pueden formar una  $(Fe_2B^2)$  o dos fases boruradas  $(FeB^3/Fe_2B)$ . Por ello, la estimación del espesor de la capa de boruro de hierro formada sobre la superficie del sustrato, permite la optimización y la automatización del proceso de borurización sólida, en donde el conocimiento de los parámetros experimentales como lo es el tiempo, la temperatura de tratamiento y el potencial químico son esenciales. (Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N., 2001; Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D. N., 2002; Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D.

---

<sup>1</sup>El hierro o fierro es un elemento químico de número atómico 26 situado en el grupo 8, periodo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Fe y tiene una masa atómica de 55, 847 u.

<sup>2</sup> $Fe_2B$  es un diboruro de hierro, forman una estructura cristalina tetragonal. Los átomos de boro están separados unos de otros y la distancia B-B más corta es 213 pm. La distancia Fe-B es 218 pm y la distancia Fe-Fe es 240-272 pm. Los boruros de hierro tienen propiedades de la cerámica como la alta dureza y propiedades de los metales, como la conductividad térmica y la conductividad eléctrica.

<sup>3</sup> $FeB$  es un monoboruro de hierro, tiene cadenas zig-zag de átomos de boro que están formadas por siete átomos de hierro. Forman una estructura cristalina ortorrómbica. La distancia de enlace simple B-B es 178 pm, la distancia Fe-B es 215-220 pm y la distancia Fe-Fe es 240-272 pm.

N., 2002; Batsch, K. & Leonhardt, A.,1999; Bourithis, L. & Papadimitriou, G. D., 2003; Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D., 2002; Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J., 1989; Cabeo, E. R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. & Hoppe, S.,1999; Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D. L., Wei, R. & Vajo, J. J., 1998; Gidikova, N., 1999; Keddad, M., Ortiz Domínguez, M., Campos Silva, I. & Martínez Trinidad, J., 2010; Kulka M. Pertek, A., 2003; Lee, S. Y., Kim, G. S. & Kim, B. S., 2004; Lei, T. C., Jiang, B. L. & Liu, W. 1990)

## ***1.2. Justificación***

Históricamente y en la actualidad la importancia económica que tiene el acero a nivel mundial es notable, tanto para la construcción, como para el maquinado de herramientas, maquinaria, la industria automotriz, la industria eléctrica, etc., de acuerdo a la infografía de la industria del acero en México (8), la industria del acero suma el 11.1% del PIB manufacturero, 6.3% del PIB industrial y el 1.9% del PIB nacional, la producción de acero al 2015 fue de 345 mil 494 millones de pesos incrementándose en los últimos 5 años, del período 2006 al 2015 las inversiones destinadas a la rehabilitación, actualización, mantenimiento y ampliación de las plantas fue de 13 mil 952 millones de dólares, no obstante estos números positivos entre 2010 y 2015 se perdieron 24 mil empleos. A nivel mundial México ocupa el décimo tercer lugar como productor de acero con una producción de 18.2 millones de toneladas y el segundo en América Latina. Los productos de mayor representatividad tienen como consumo de acero es la industria automotriz, productos metálicos (herramientas, enseres domésticos, envases, etc.), maquinaria mecánica y el equipo eléctrico.

En México la necesidad de impulsar sectores estratégicos de importancia económica para el desarrollo del país como se ha visto especialmente en la industria del acero, para lo cual se hace necesario e impostergable el desarrollo de elementos mecánicos innovadores con mayor eficiencia y si se piensa en maquinaria con componentes con mayor ciclo de vida, más seguros y ahorradores de recursos, por tal motivo los componentes y los elementos que componen las máquinas actuales deben diseñarse para tener mayor control de la fricción y desgaste ya que son este tipo de fallas de las más reconocidas en las superficies de los materiales.



La corrosión y el desgaste tienen efectos altamente destructivos, el fenómeno de la corrosión genera millonarias pérdidas económicas, un estudio patrocinado por la NACE a partir de 1978 examinó cada industria e informó sobre las causas, costos y resultados de la corrosión, la cual se calculó en \$ 276 billones de dólares solo como costo indirecto. En los 15 años transcurridos desde que se publicó el estudio, la inflación ha provocado costos directos e indirectos debidos a la corrosión por más de \$ 500 billones anuales, sumando más de \$ 1 trillón en 2013 y llegando a \$ 1.1 trillones de dólares en 2016. En general con un monto del 6.2% del PIB, la corrosión es uno de los mayores gastos individuales en la economía de los Estados Unidos (9).

Las aleaciones con un desgaste superior y resistencia a la corrosión se han investigado durante mucho tiempo para reducir la pérdida económica en las partes mecánicas de la maquinaria y el equipo. El desgaste por abrasión a alta temperatura es un proceso bastante complejo que puede verse afectado por muchos factores, como la resistencia al calor, la resistencia al desgaste, la resistencia a altas temperaturas y la resistencia térmica de los materiales. Sin embargo, los materiales metálicos tradicionales a menudo son insuficientes para cumplir con estos requisitos, lo que conduce a la disminución de su vida útil. Por ejemplo, el acero resistente al calor tiene buena resistencia a altas temperaturas y resistencia a la oxidación, que no puede satisfacer los requisitos de resistencia al desgaste a alta temperatura. De esta manera los estudios orientados al desarrollo de tratamientos superficiales que mejoren las propiedades mecánicas y que a la vez se extienda su vida útil son de gran interés económico.

El tratamiento de borurización, es una opción para el endurecimiento superficial de componentes mecánicos expuestos a desgaste, corrosión y abrasión. El acero estudiado en el presente trabajo, es empleado comúnmente en el proceso de fabricación de herramientas para trabajo en frío, o para trabajo en caliente. La pérdida de componentes por bajo rendimiento representa el 40% de la producción total, por lo que la viabilidad en sustitución de componentes, o mejora de superficies, representa una opción para el tratamiento de borurización.

### ***1.3. Objetivo general***

Determinar la resistencia a la corrosión de un acero borurado AISI H13, por medio de estudios electroquímicos de polarización estática lineal por inmersión, empleando un electrolito tipo lluvia ácida con un pH de 3.29, para determinar la resistencia a la polarización, los potenciales de corrosión y la degradación de la superficie endurecida y sin tratamiento. Asimismo, estudiar y la cinética de crecimiento de las capas boruradas ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) formadas en la superficie de un acero AISI H13, a través de la segunda ley de Fick sin la dependencia en el tiempo y la ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato), para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de boruración.

### ***1.4. Objetivos Específicos***

- a) Endurecer superficialmente al acero AISI H13, aplicando el tratamiento termoquímico de boruración de empaquetamiento en caja, para formar una capa superficial de una fase ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ).
- b) Observar y medir las fases de la capa superficial formada en la aleación borurada, mediante microscopia óptica y un software de análisis de imágenes, para verificar la formación de la capa y su espesor.
- c) Deducir la primera ( $J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) = -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x$ ) y segunda ley de Fick ( $\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x^2$ ), empleando las técnicas de cálculo diferencial, para emplearse en los modelos matemáticos de cinética de crecimiento con y sin dependencia en el tiempo.
- d) Implementar una ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato), a través de la primera Ley de Fick, para determinar el parámetro de normalización ( $\epsilon$ ) de la interfase de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato) y los coeficientes

de difusión del boro de la fase  $Fe_2B$ , como función de las temperaturas de tratamiento ( $D_{Fe_2B} = D_0 \exp(-Q/RT)$ ).

- e) Aplicar la técnica de resistencia a la polarización lineal, de acuerdo con la norma ASTM G54 Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing, para el análisis de las probetas endurecidas por el tratamiento termoquímico de borurización y las probetas sin tratamiento.
- f) Emplear un potenciostato Autolab 41165 PGSTAT101, con ayuda del software Nova versión 1.1, para la obtención de datos experimentales en el estudio de la corrosión de las probetas boruradas y no boruradas a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl, el contra electrodo fue de platino y el electrodo de trabajo la probeta a estudiar.
- g) Realizar la caracterización físico-química en los especímenes ensayadas, mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Dispersión de Energía (SEM y EDS, por sus siglas en inglés), para identificar los mecanismos de falla por la corrosión.

### ***1.5. Alcance***

El impacto de esta investigación radica en determinar la resistencia a la corrosión de un acero borurado AISI H13, por medio de estudios electroquímicos de polarización estática lineal por inmersión, empleando un electrolito tipo lluvia ácida con un pH de 3.29, para determinar la resistencia a la polarización, los potenciales de corrosión y la degradación de la superficie endurecida y sin tratamiento. Asimismo, presentar un modelo matemático que contribuya a la optimización y automatización del proceso de endurecimiento superficial de un acero AISI H13, de esta forma se puede hacer una estimación del espesor de capa formada sobre la superficie del substrato, con esto se ahorra tiempo y costos. Como se sabe, los costos de una empresa es el punto álgido ya que dependiendo de estos y otros factores, la empresa podrá

tener ganancias o pérdidas. Con este trabajo de investigación, se busca que las empresas tengan un enfoque estratégico de costos y de la posición de la empresa por encontrar ventajas competitivas a mediano y largo plazo. Los nacientes retos que enfrenta la industria nacional, que busca competir en el mercado internacional, vuelve prioritario el empleo de tecnología de punta para mejorar el desempeño de las máquinas y herramientas que intervienen en los procesos de producción con el fin de obtener productos competitivos, tanto en calidad como en precio, dentro del ámbito nacional e internacional.

### ***1.6. Limitaciones***

- La aplicación del tratamiento termoquímico debe llevarse a cabo bajo una atmósfera controlada, debido a que la presencia de oxígeno disminuye el potencial químico del medio borurante, aumentando el costo de la aplicación y una disminución de la capa formada.
- La difusión de átomos de boro implica que se incremente la magnitud de los esfuerzos residuales en el componente mecánico, elevando drásticamente la probabilidad de que se produzcan grietas.
- Las capas boruradas poseen una gran dureza (1800-2000 HV), sin embargo, debido a esta propiedad mecánica, se presenta gran fragilidad. Esto es compensado por la alta adherencia de las capas con el sustrato, originado por la morfología aserrada de las fases boruradas.
- El crecimiento en el volumen resultante del proceso de borurización es de un 5% a un 25% del espesor de la capa borurada (por ejemplo, para una capa de 25  $\mu\text{m}$ , se tiene un crecimiento de 1.25  $\mu\text{m}$  a 6.25  $\mu\text{m}$ ). Este incremento depende de la composición del material base, pero se considera constante dada la combinación del material y el ciclo del tratamiento. Sin embargo, este incremento puede ser estimado para el acabado de la pieza a borurar. Esto permite ajustar las tolerancias de la pieza, por lo que

sólo se debe de considerar este incremento para el diseño de las piezas previo a la borurización.

- En general, las propiedades de piezas de aceros aleados borurados sometidos a fatiga son muy pobres en comparación con aceros nitrurados o carburizados, con aplicación de cargas elevadas.
- La difusión de los átomos de boro sólo se analiza en una sola dimensión.
- Las dimensiones de los componentes mecánicos limitan la aplicación del tratamiento termoquímico.

## ***CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO***

El acero es una aleación sólida intersticial de carbono (C) en hierro (Fe- $\alpha$ ), que tiene gran aplicación industrial por su excelente resistencia mecánica en estructuras para la construcción y últimamente en herramientas y maquinaria de alto rendimiento. Sin embargo, por la gran variedad de elementos de aleación que se le agrega para desempeñar cualquier actividad dentro de la industria, lo hace muy susceptible a un fenómeno de intercambio de electrones con el entorno en el que se encuentra realizando su servicio de trabajo. Este fenómeno al cual se refiere es conocido como corrosión electroquímica. Algunos de los problemas ocasionados por la corrosión y que están presentes en diversos sectores industriales, tales como la industria petrolera, minera, eléctrica, metal-mecánica, construcción, entre otros; ya que la materia prima más empleada son los aceros y por lo tanto se utilizan en todas las ramas productivas de la sociedad.

Sin embargo, con el paso del tiempo los componentes para maquinaria, herramientas, materiales y productos finales son propensos a deteriorarse debido al entorno de exposición, por desgaste; generando así fallas de energía, el colapso de puentes y edificios, fisuras en tuberías de transporte de líquidos o gases peligrosos, paros repentinos de producción, entre otros, además de la pérdida humana y costos económicos. La corrosión puede causar severos daños al medio ambiente, daños mecánicos, desgaste de herramientas y maquinaria y un alto costo por mantenimiento industrial; debido a que los métodos para su prevención resultan poco eficaces para conseguir un control de la degradación de los materiales por corrosión (Herrera-Hernández et al., 2015).

### ***2.1. Aceros de la serie H (empleados para trabajo en caliente)***

Los aceros para trabajo en caliente basados en Cromo (tipo H10 a H19) tienen buena resistencia al ablandamiento por calentamiento, debido a su medio contenido de cromo y la adición de elementos formadores de carburos tales como molibdeno, tungsteno y vanadio. El bajo contenido de carbono y el bajo contenido de elementos de aleación promueve la tenacidad en una dureza normal de trabajo de 40 a 55 HRC. Los altos contenidos de molibdeno y tungsteno incrementan la resistencia a altas temperaturas, pero disminuyen la tenacidad. El vanadio es adicionado para incrementar la resistencia al desgaste erosivo a altas temperaturas. Un incremento en el contenido de silicio mejora la resistencia a la oxidación a temperaturas arriba de 800°C.

Este tipo de aceros de la serie H, para trabajo en caliente de diversas clases, se utiliza en la fabricación de dados para fundición a presión de aluminio y magnesio, para dados de moldeo, dados de forja y mandriles. La mayor ventaja de tener bajos contenidos de carbono y aleaciones es que pueden ser enfriados en condiciones de operación sin presentar grietas. Otras de las ventajas presentadas por estos aceros son la facilidad de forjado y trabajado, buena soldabilidad, relativo bajo coeficiente de expansión térmica, aceptable conductividad térmica. La principal diferencia en composición de este acero en comparación con los otros de la misma serie es el alto contenido de vanadio, eso permite una gran dispersión de los carburos de vanadio lo que resulta en una alta resistencia al desgaste. En particular el acero AISI H13 una buena resistencia al revenido, es decir, mantiene alta dureza y resistencia a elevadas temperaturas. También presenta buena resistencia a la fatiga térmica la deformación está asociada con el gradiente de temperatura y con los cambios dimensionales que resultan durante el calentamiento y el enfriamiento, pueden ser enfriados con agua durante los ciclos de operación. Por todas estas propiedades (resistencia a la fatiga térmica, erosión y al desgaste) se prefiere para los dados para fundición a presión de aluminio y magnesio. Además, después del maquinado final de las partes en contacto con el metal fundido, pueden ser endurecidas superficialmente para producir una superficie altamente resistente al desgaste.

El acero AISI H13 es el más popular y quizá el más versátil acero grado herramienta para trabajo en caliente, el cual provee un buen balance de tenacidad, alta resistencia a alta temperatura y resistencia al calor en adición a una moderada resistencia al desgaste y pueden ser usados para herramientas a temperaturas aproximadamente de 538°C y en pequeñas exposiciones por arriba de 594°C. Su composición química es la siguiente, representada en porcentaje en peso:

*Tabla 2.1. Composición química en porcentaje en peso del acero AISI H13.*

<b>Carbono</b>	<b>Cromo</b>	<b>Molibdeno</b>	<b>Vanadio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Silicio</b>	<b>Níquel</b>
0.32-0.45%	4.75-5.50%	1.10-1.75%	0.80-1.20%	0.20-0.50%	0.80-1.20%	0.30%

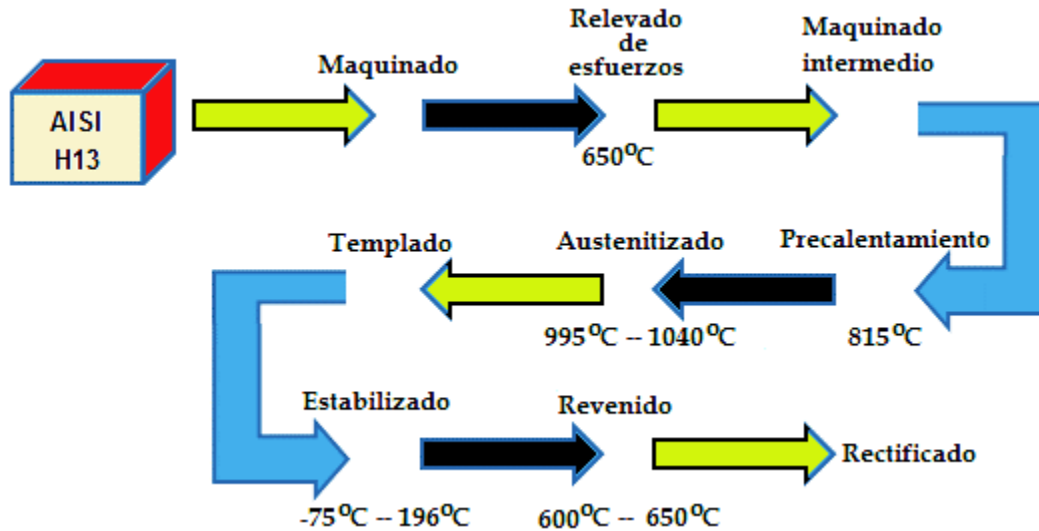
### ***2.1.1. Tratamientos superficiales en el acero AISI H13***

Los tratamientos superficiales son técnicas que tienen por objetivo mejorar las propiedades tribológicas y estructurales de los materiales, para ofrecer un aumento en las propiedades como son: Dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga, resistencia a la fricción, entre otras. Estas técnicas se han aplicado en aceros con resultados muy satisfactorios; No sólo han permitido ampliar el campo de aplicaciones de diversos materiales, sino que ofrecen el ahorro económico por el aumento en vida útil de los componentes tratados. De entre los tratamientos superficiales que se aplican al acero AISI H13, podemos mencionar la borurización, la nitruración, deposición física de vapor, deposición química de vapor.

### ***2.1.2 Estructura Típica del Acero AISI H13***

El acero AISI H13 comercialmente se encuentra en condición de recocido por lo tanto tiene una estructura de ferrita y carburos finos esferoidizados. Las propiedades mecánicas en esta condición dependen de la estructura y son de interés principalmente para los fabricantes de moldes, porque de ello depende la maquinabilidad del acero (ver Figura 2.1).





*Figura 2.1. Tratamiento térmico del acero AISI H13 antes de ser borurado (endurecido).*

La mayor parte de este tipo de aceros se fabrica en hornos eléctricos, por consiguiente, tienen pocas inclusiones no-metálicas, lo cual reduce al mínimo el riesgo de agrietamiento durante el tratamiento térmico de piezas con formas complejas. El primer paso en el tratamiento térmico del acero es austenitizar, como se aprecia en la Figura 1.1, encima de la región crítica, posteriormente, se temple a una temperatura de 1050°C y se aplica un doble revenido a 540°C, obteniéndose una microestructura formada por martensita en forma de agujas y carburos finos esferoidales. La importancia de los carburos, radica principalmente, en el efecto que tienen por evitar el crecimiento del grano austenítico, además de mejorar las propiedades mecánicas (dureza).

Los carburos que ocurren durante el recocido son estructuralmente similares a aquellos encontrados en sistemas binarios y terciarios. Debido a que estos carburos tienen cierta solubilidad virtualmente por todos los elementos aleantes metálicos, son generalmente designados como  $M_3C$ ,  $M_6C$  y  $M_{23}C_6$ , donde la M significa los iones metálicos. Uno o más de los siguientes tipos de carburos pueden ser esperados.

**$M_3C$ :** Es esencialmente un carburo rico en hierro con estructura ortorrómbica de cementita ( $Fe_3C$ ), la M puede ser hierro, manganeso y cromo con muy poco molibdeno o vanadio.

**M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>**: Es un carburo rico en cromo con una estructura hexagonal del Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, encontrado después del revenido es capaz de disolver grandes cantidades de hierro.

**M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>**: Es un carburo rico en cromo con estructura cúbica centrada en las caras Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, tiene gran solubilidad por el hierro y pequeña para el molibdeno.

**M<sub>6</sub>C<sub>3</sub>**: Es un carburo rico en molibdeno teniendo una estructura cúbica centrada en las caras Mo<sub>6</sub>C<sub>3</sub>, este carburo puede también contener cantidades pequeñas de Cr, V y Mo. **M<sub>2</sub>C**: Es un carburo rico en molibdeno con una estructura hexagonal correspondiente a Mo<sub>2</sub>C, este tiene relativamente gran solubilidad para el cromo, pero disolverá relativamente poco hierro.

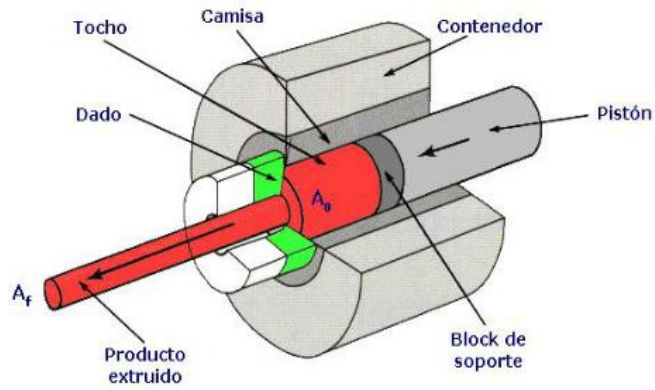
**MC**: Es un carburo rico en vanadio con la estructura cúbica centrada en la cara VC, está fuertemente unido, excesivamente duro, imparte excepcional resistencia a la abrasión.

El acero AISI H13 se emplea en herramientas que exijan altísima tenacidad, combinada con buena resistencia al desgaste y buenas características de corte. Este acero posee óptima resistencia a la fatiga, con excelentes resultados en aplicaciones donde el choque e impacto son los principales requisitos. Este producto se emplea en la fabricación de herramientas para trabajo en frío, o para trabajo en caliente. Para trabajo en frío se recomienda en cinceles, remachadoras y punteras de martillos neumáticos, cuchillas para corte de chapas de acero con más de 10 mm de espesor, cuchillas para cortes de placas y tarugos de cobre, cuchillas para cortar madera y punzones para perforar chapas. Para esta última aplicación, se recomienda cementar las herramientas.

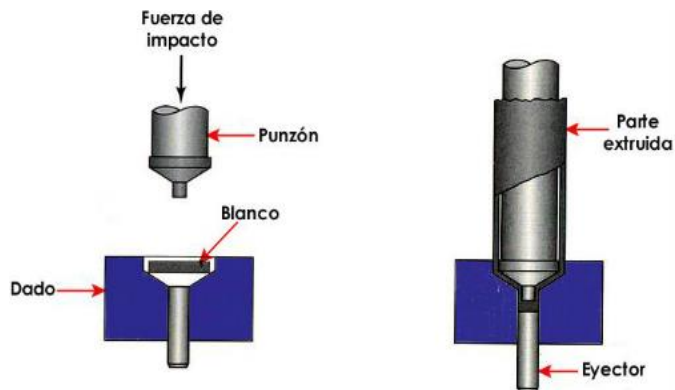
**Para trabajo en caliente:** Se recomienda en Acero herramienta para trabajo en caliente con contenidos de Cromo de 5% diseñado para aplicaciones donde se requiere gran tenacidad combinada con una buena dureza al rojo (alta temperatura). Aleación que dará un margen adicional de seguridad en herramientas sometidas a fuertes golpes en martillos de forja, utilizado también en herramientas que contienen hendiduras profundas o esquinas agudas.

**Algunas aplicaciones típicas son:** Dados de forja, herramientas de compresión y tensión de servicio pesado, dados para la extrusión de aluminio, dados para fundición a presión, matrices perforadoras, punzones formadores, utilizado también en herramientas para trabajo en frío en donde se requiere gran tenacidad con sacrificio de resistencia al desgaste.

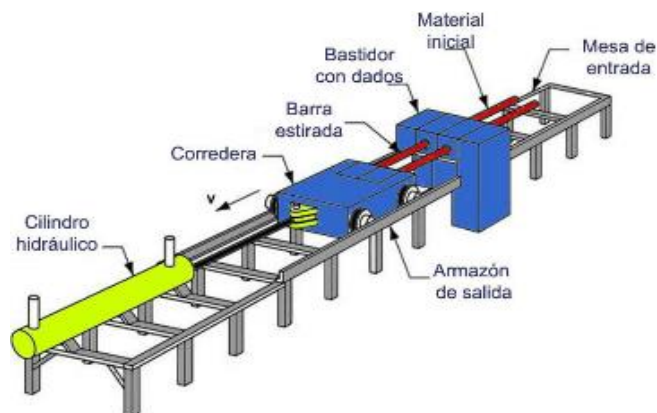
•Dados de extrusión



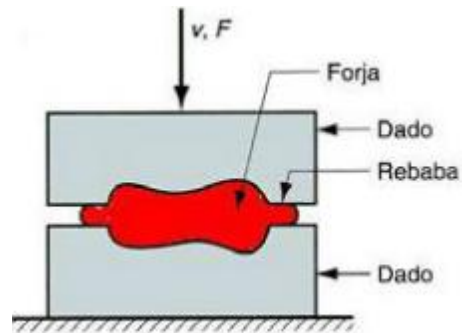
•Punzón



•Herramientas de compresión y tensión de servicio pesado



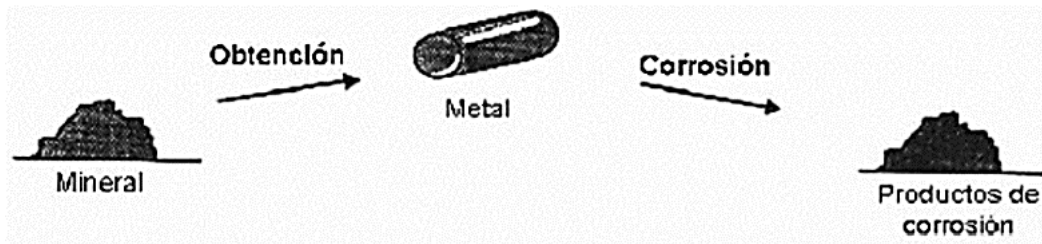
- Datos para forja



## 2.2. Concepto de corrosión

La destrucción de los materiales metálicos por efecto de la corrosión es un problema tecnológico de gran importancia ya que tiene asociado pérdidas económicas y humanas que afectan la economía de cualquier país. Debido a esto son muchos los esfuerzos de investigación para el entendimiento y control de este fenómeno (Trejo-Rosales, 2006). Se le llama corrosión electroquímica tanto a la causa como al efecto de interacción química de un metal con el medio que lo rodea. A excepción del oro, platino, plata, cobre, mercurio, y algunos otros, que pueden encontrarse en estado libre, los metales son especies inestables que se encuentran en la naturaleza formando distintos minerales, es decir, sólidos estructuralmente homogéneos y de composición química definida (óxidos, sulfuros, carbonatos, otras sales complejas, tanto solubles como insolubles), los cuales se originan por procesos naturales (generalmente inorgánicos), la mayoría de los metales utilizados por el hombre se obtienen a partir de sus minerales, mediante procedimientos metalúrgicos que requieren gastos energéticos considerables.

Con base a lo anterior, la corrosión también puede definirse como el proceso inverso a la metalurgia extractiva mediante el cual el metal libre pasa a su forma más estable, similar a las que se encuentran en la naturaleza, tal como se ilustra en la Figura 2.2 (Morales-Marina, et al., 2011).



*Figura 2.2. Metalurgia inversa (Trejo-Rosales, 2006).*

Los materiales metálicos suelen estar sometidos a condiciones severas o grandes esfuerzos mecánicos constantes, además de estar expuestos al ataque por corrosión, y lamentablemente van perdiendo poco a poco su funcionalidad e integridad; por lo que las industrias deben aplicar métodos para evitar este tipo de desgaste por corrosión, dándole mayor tiempo de vida y de servicio, a las aleaciones empleadas, sin perder sus propiedades físicas y mecánicas.

Para combatir la problemática causada por este fenómeno, se emplean diversos métodos de protección tales como, la modificación superficial de los metales, que consiste en crear o provocar la formación de una barrera protectora, como es el caso del anodizado, en este proceso el metal a proteger se oxida electroquímicamente, es decir, se les somete a condiciones tales, que produce una película superficial de óxido del mismo metal que posteriormente lo protegerá del medio agresivo. Otra forma de protección, consiste en aislar físicamente el metal del medio en que se encuentra expuesto, a través de recubrimientos como lo son las pinturas anticorrosivas y el metalizado, entre otros (Berrocal-Bravo y Altamiranda-Percy, 2013).

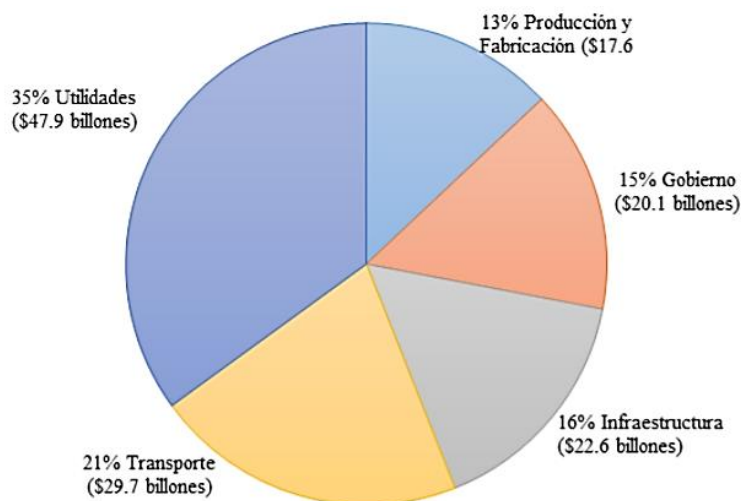
Cabe mencionar que los procesos de corrosión en su gran mayoría son electroquímicos, por lo tanto, se puede alterar la velocidad de corrosión del metal, al modificar las diferencias de potencial eléctrico existentes  $E_{corr}$ . Las técnicas que tratan acerca de este sistema de protección metálica, se les conoce como protección anódica y catódica (Gómez and Alcaraz, 2004). Por otro lado, se pueden utilizar diferentes tipos de aleaciones con el fin de obtener un material metálico con mayor resistencia al desgaste por corrosión. Por lo que concierne con esta tesis, existe otro método alternativo de protección conocido como inhibidores de corrosión.

### ***2.2.1 Pérdidas Económicas generadas por la Corrosión***

A pesar del gran avance a la civilización moderna por el uso de materiales metálicos, uno de los problemas más serios lo construye la corrosión, produciendo daños por miles de millones de dólares al año, convirtiéndolo en un problema complejo, a cerca del cual se conoce mucho, sin embargo, a pesar de la extensa investigación y experimentación, todavía hay mucho que aprender (Flores de los Ríos, 2016). A pesar de las dificultades para evaluar esta problemática se han proporcionado datos espectaculares, pero preocupantes, ya que se considera que entre un 25 y un 30% de la producción mundial de hierro es destruido anualmente por la corrosión, dichas estimaciones avanzan aún más y proporcionan el dato de que los costos producidos por la corrosión oscilan cerca del 4% del P.I.B. de los países industrializados, por lo que muchos de estos gastos pudieron haber sido evitados con un mayor uso de los conocimientos y técnicas que hoy en día se encuentran a nuestro alcance.

Los sectores de transporte, marina, y construcción son los de mayores costos, debido al fuerte impacto de la intemperie y el agua de mar sobre la corrosión en los metales y definitivamente se requiere brindar protección ante el ataque por corrosión y de esta manera generar un ahorro de grandes cantidades de dinero por la prolongación de la vida útil del equipo, elementos o dispositivos y una mejor seguridad operacional y de servicio. Dando como resultado, la planificación de un sistema de protección concreto, en base a excelentes conocimientos de los fenómenos de corrosión (Castillo-Valdés y Tiznado-Urbina, 2015).

Conforme a lo mencionado, tenemos que los costos del deterioro por corrosión en la economía de los países se dividen en cinco categorías. En la Figura 2.3 se ilustran los sectores con mayores pérdidas económicas.



**Figura 2.3. Costos anuales por corrosión y prevención en Estados Unidos de América en el año de 1998 (Monroy-Barreto, 2016).**

Sin embargo, no existen muchos datos de cómo se reparten los costos generados por la corrosión. Los estudios que se disponen hasta la fecha han sido realizados entre 1949 y 1979 y provienen básicamente de 9 países. Los resultados globales están reproducidos, con la indicación del costo total de la corrosión expresado en dólares americanos del valor del año de estudio. Así mismo y en aquellos casos donde ha sido posible, se expresa el porcentaje del Producto Nacional Bruto para el año en el que se realizó el estudio representados en la Tabla 2.2, (Ávila y Genescá, 1996).

**Tabla 2.2. Costos de corrosión por año (Ávila y Genescá, 1996).**

AÑO	País	En millones de dólares EUA	En % del PNB
1949	EUA	5,500	-
1960-1961	India	320	-
1964	Suecia	58 a 77	-
1965	Finlandia	47 a 62	0.58 a 0.77
1968-69	RFA	6,000	3.0
1969	URSS	6,700	2.0
1969	Gran Bretaña	3,200	3.5

<b>1973</b>	Australia	550	1.5 a 3.0
<b>1974</b>	URSS	18,850	4.1
<b>1975</b>	EUA	70,000	4.2
<b>1976 – 1977</b>	Japón	9,200	1.8
<b>2000</b>	Japón	101,724	3.76
<b>2001</b>	EUA	276,000	3.1

Los datos anteriormente reportados reflejan lo delicado y la atención que se le debe dar al fenómeno de la corrosión. Es por esto que el hombre ya se encuentra mucho más interesado y comprometido por encontrar una mejor solución ante este fenómeno.

### 2.2.2. Clasificación de los principales mecanismos de corrosión

Es posible clasificar los mecanismos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. Ya sea por la morfología del ataque, por el medio que lo produce y por las condiciones físicas que lo generan. De forma general y desde el punto de vista científico se clasifican de la siguiente manera de acuerdo a (Otero-Huerta, 2000), ilustrado en la Figura 2.3.

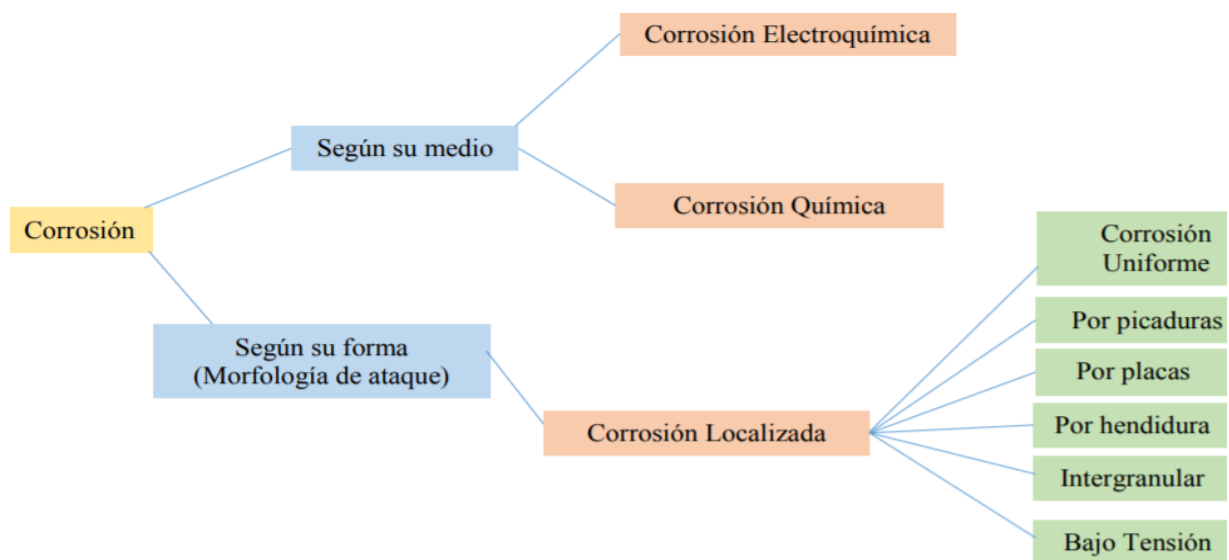


Figura 2.3. Clasificación de los mecanismos de corrosión.

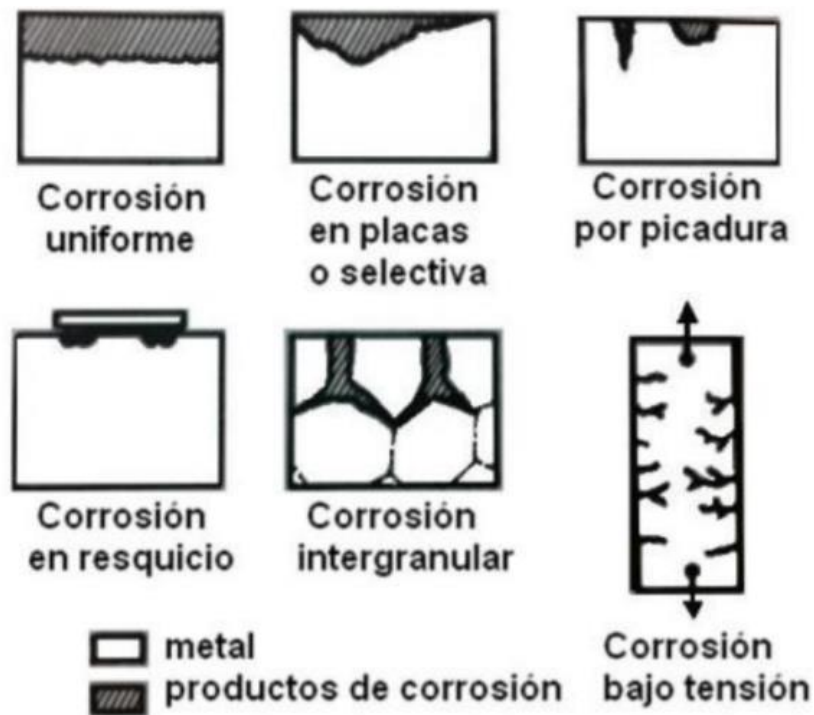


### 2.2.2.1. Corrosión de acuerdo a su forma

- a) **Corrosión uniforme.** Es la más común debido a que el ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica, existiendo una relación directa entre la pérdida de material, reducción de espesor y magnitud o gravedad del fenómeno y, por consiguiente, es relativamente fácil estimar la vida útil en servicio de los materiales metálicos que lo sufren, una vez conocida la evolución del fenómeno en las primeras etapas (Otero-Huerta, 2000).
- b) **Corrosión galvánica o selectiva.** El ataque selectivo no se distribuye de forma homogénea, ya que se localiza en zonas determinadas de la superficie metálica. Uno de los casos en los que se da este tipo de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diferentes metales de que están constituidas (Otero-Huerta, 2000).
- c) **Corrosión por picaduras.** El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de 1 o 2 mm<sup>2</sup> por cada picadura y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. La pérdida del material es pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada, pero los inconvenientes que puede causar a menudo son importantes (Otero-Huerta, 2000).
- d) **Corrosión por hendidura.** Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas y en general en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada por mecanismos de difusión y es, en general, difícil (Otero-Huerta, 2000).
- e) **Corrosión intergranular.** Se habla de corrosión intergranular cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ello se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales (Otero-Huerta, 2000).
- f) **Corrosión bajo esfuerzo (tensión).** Se conoce también como corrosión fisurante y se da cuando la aleación (es muy poco habitual en metales puros), está sometida a tensión mecánica de tracción bien sea aplicada o residual, y se encuentra en contacto con

un medio agresivo que suele ser específico para cada material. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión a velocidades de propagación que pueden alcanzar los 2 o 3 mm/año. El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular) o a lo largo del límite de grano (intergranular), circunstancia que depende fundamentalmente de las características metalúrgicas de la aleación (Otero-Huerta, 2000).

A continuación, se ilustran los distintos tipos de corrosión de acuerdo con la morfología de ataque, Figura 2.4.



*Figura 2.4. Ilustración de los diferentes tipos de corrosión según su forma, modificada por Otero-Huerta, 2000.*

### **2.2.2.2. Corrosión de acuerdo a su medio**

La clasificación según el medio o mecanismo es de las más importantes ya que cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno de los dos mecanismos que se mencionan a continuación:

- a) Corrosión electroquímica.** A temperatura ambiente la forma de corrosión más frecuente y más seria es de índole electroquímico. Se debe a la actuación de pilas electroquímicas (corrosión galvánica), en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas.

Por lo que la corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera ambiental y de los suelos. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas del agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra corrosión electroquímica (Otero-Huerta, 2000).

- b) Corrosión química.** Bajo esta denominación se estudian aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no iónico. Por lo tanto, se da en ausencia de un electrolito.

### **2.2.3. Termodinámica de la corrosión**

Para poder estudiar y entender el proceso de corrosión se debe de tomar en cuenta la Termodinámica de la corrosión, la cual indica si una reacción se puede llevar a cabo o no, por medio de un proceso espontáneo. La termodinámica permite realizar balances de energía, que, en el caso de los metales puros colocados en una situación determinada, es posible predecir su comportamiento, es decir, la termodinámica indica si aparece o no en ellos la tendencia de corrosión (Cruz-Islas, 2002).

La corrosión en soluciones acuosas involucra al electrón y la transferencia de cargas. Un cambio en el potencial electroquímico, en la actividad del electrón o en la disponibilidad de

una superficie de metal tiene un efecto profundo en las proporciones de reacciones de corrosión. Así, se dice que las reacciones de corrosión son electroquímicas. La termodinámica se encarga de explicar los cambios de energía involucrados en las reacciones electroquímicas de corrosión, los cuales proporcionan la fuerza y controlan la dirección espontánea para una reacción química. Por lo tanto, mediante el uso de la termodinámica es posible ajustar las condiciones para ejercer control sobre el proceso de corrosión. Cuando la corrosión ocurre, la termodinámica no puede predecir la velocidad; la corrosión puede ocurrir en una fase lenta o rápida ya que la magnitud real de la corrosión es gobernada por leyes cinéticas (Lugo-Islas, 2010).

Dicho esto, podemos decir que la termodinámica se divide en dos partes: la parte electroquímica y la parte química. Donde en la parte química se toman en cuenta variables como la temperatura absoluta, presión aplicada por otro medio externo y el número de moles en relación con la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Lo cual se puede asociar con el potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$  medido entre el metal y el electrolito (transferencia de electrones), el cual se puede presentar en tres casos:

- El cambio de la energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) es negativa, indica que el metal es activo y puede existir corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común, los aceros al carbono sin protección.
- Puede ocurrir aun cuando ( $\Delta G^\circ$ ) sea mayor que cero, el metal en lugar de presentar corrosión permanece aparentemente sin ser atacado, se dice que el metal está en estado pasivo.
- Si el cambio de la energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) es cero o muy positiva, el metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión.

La termodinámica es capaz de indicar una posibilidad de reacción, pero jamás podrá decir acerca de la velocidad de reacción con que se llevará a cabo, si es que la reacción es posible. Esto se debe por otros factores ajenos a la termodinámica, factores propios de lo que conocemos como cinética de la corrosión (García-Inzunza, 2014).

### 2.2.3.1. Definición de potencial electroquímico y potencial de electrodo

Se denomina potencial electroquímico del metal a la derivada parcial de la energía libre total electroquímica ( $\Delta G^\circ$ ) de una especie, con respecto al número de moles con los que participa, cuando otros factores como Temperatura (T) y Presión (P) son constantes. Este potencial es análogo del potencial químico de una especie, pero en este caso están incluidas las contribuciones químicas y electroquímicas de Gibbs (Monroy-Barreto, 2016).

$$\mu_x = \left( \frac{\partial G}{\partial n_x} \right)_{T,P}. \quad (\text{Ecuación, 2.1})$$

Dónde:

$G$  = Energía libre de Gibbs

$n_x$  = Moles de x

$T$  = Temperatura

$P$  = Presión

Por otra parte, se denomina potencial de electrodo cuando un metal es sumergido a un medio electrolito, una serie de fenómenos electrostáticos provocan que los iones presentes en el electrolito sean rodeados por moléculas de agua u otros iones, esta acción se define como solvatación. Los iones solvatados se ordenan sobre la superficie del metal, luego entonces el electrodo se estimulará debido al campo eléctrico producido por el medio electrolito más cercano a la frontera con una carga de signo opuesto en la superficie del mismo.

### 2.2.3.2. Ecuación de Nernst

Al cambiar la concentración de las especies, se presenta un ordenamiento de cargas por lo que la energía del sistema sufre una variación al igual que el potencial, esta variación del potencial fue ampliamente estudiado por Nernst, quien pudo determinar una relación entre la carga de la interfase y el valor en voltios de esta.

$$E_M = E_M^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha^{(Mz^+)}}{\alpha^{(M^\circ)}}. \quad (\text{Ecuación, 2.2})$$

Donde:

$\alpha^{M^o}$  = Actividad del metal, tiene el valor a 1.

$\alpha^{Mz^+}$  = Actividad del ion metálico.

$E_M^o$  = Potencial eléctrico en la interface en condiciones estándar (Voltios).

$E_M$  = Potencial eléctrico en la interface (Voltios).

$F$  = Constante de Faraday (Aprox. 96.500 Culombios).

$R$  = Constante universal de los gases (8.31 J/mol K).

$T$  = Temperatura (K).

$n$  = Número de electrones transferidos en los procesos de óxido/reducción.

#### ***2.2.4. Cinética de crecimiento de la corrosión***

Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer es necesario incluir factores cinéticos. (Cruz-Islas, 2002). Hay muchos más factores que se pueden considerar, que obstaculizan o facilitan el proceso mismo, haciéndolo más o menos difícil. Así pasa con la cinética de una reacción electroquímica como lo es el caso de la corrosión, en donde siempre habrá una dificultad dada a vencer para que el proceso ocurra, a pesar de que la termodinámica dice que la reacción es espontánea y que ocurrirá desde un punto de vista energético (Castillo-Rendón, 2011). La cinética indica la cantidad de metal por unidad de tiempo que se disuelve en un medio dado, cuando un sistema este desplazado de una situación de equilibrio (Cruz-Islas, 2002).

##### ***2.2.4.1. Leyes de Faraday***

Las leyes de Faraday de la electrolisis, como se conocen hoy en día, fueron formuladas entre los años 1833 y 1834, cuando Michael Faraday publicó los resultados de una amplia serie de investigaciones acerca de las relaciones entre la cantidad de electricidad que se transfiere a una disolución y la cantidad de material que se libera en los electrodos (Lugo-Islas, 2010). Pueden enunciarse de la siguiente manera:

- a) La masa de un elemento depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la disolución del electrolito.
- b) Las masas de los elementos que se depositan en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos.

Establece la relación entre la masa transformada en un proceso electroquímico y la cantidad de carga suministrada.

$$P = q \frac{P_{eq}}{F}. \quad (\text{Ecuación. 2.3})$$

Donde:

$F = 96500$  Cb/eq (Constante de Faraday).

$P$  = Masa transformada.

$P_{eq}$  = Peso equivalente.

En otras palabras, la proporcionalidad entre la corriente y la cantidad de metal corroído está relacionada por la ley de Faraday (Genescá, 2002).

$$m = \frac{ItPA}{nF}. \quad (\text{Ecuación, 2.4})$$

Dividiendo la ecuación anterior entre el tiempo ( $t$ ), y el área ( $A$ ), siendo  $i_{corr} = I / A$ , entonces:

$$V_{corr} = \frac{PAi_{corr}}{nF}. \quad (\text{Ecuación, 2.5})$$

#### **2.2.4.2. Ecuación de Tafel**

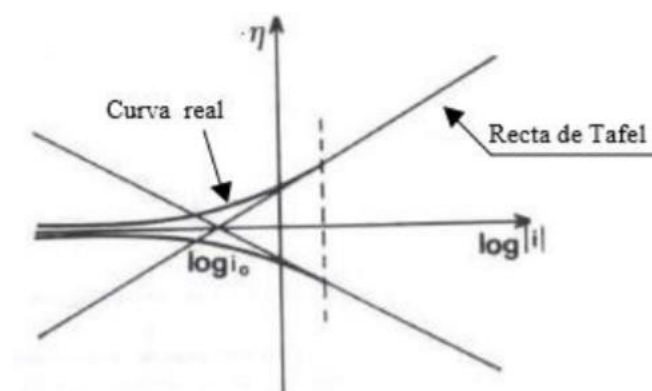
Fue en el año de 1905 donde Tafel dedujo de manera teórica que, para la reacción de reducción del protón, la ecuación (2.6) de polarización de un electrodo es reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible (Meas, 2012).

Ecuación de Tafel:

$$n = a + b[\log(it)]. \quad (\text{Ecuación, 2.6})$$

Esta Ecuación de Tafel tiene un papel importante en electroquímica y es en la búsqueda de su justificación teórica que se han podido encontrar las hipótesis correctas para el mecanismo de una reacción electroquímica (Monroy-Barreto, 2016).

En base a lo mencionado, se representan las siguientes rectas de la Figura 2.5:



*Figura 2.5. Rectas o pendientes de Tafel (Meas, 2012)*

### ***2.2.5. Principales técnicas electroquímicas***

El proceso de corrosión se compone de dos reacciones electroquímicas que ocurren al mismo tiempo cuando un metal se expone al ambiente en un electrolito, por esta razón las técnicas electroquímicas constituyen una herramienta muy valiosa para hacer mediciones y estudios del proceso de corrosión e incluso a nivel interfase entre el sustrato metálico y capas de productos de corrosión formados (Ramírez-Reyes, 2007). La mayor parte de los métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, potencial o corriente, y en la medida del valor que adquiere la otra variable como consecuencia de la alteración introducida en el sistema.

Gracias al uso de este tipo de técnicas o métodos es posible estudiar los mecanismos de interacción, velocidades de corrosión, medir el poder oxidante del medio electrolítico además de extraer información adicional de las características del sistema, las cuales no se pueden obtener mediante el uso de otras técnicas (Berrocal-Bravo y Altamiranda-Percy, 2013).



El monitoreo de la corrosión en planta y en campo implica el uso de diferentes técnicas electroquímicas o inserción de probetas (cupones). Estas se clasifican en técnicas de corriente directa como Resistencia a la Polarización Lineal (LRP) y de corriente alterna como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy). La técnica de Resistencia a la Polarización Lineal, fue la aplicada en este trabajo de investigación y se describe más adelante.

#### ***2.2.5.1. Concepto de polarización potenciodinámica***

La técnica de polarización potenciodinámica fueron introducidas por Evans en 1929 para predecir el comportamiento corrosivo, aunque actualmente son fundamentales para evaluar los fenómenos básicos como corrosión localizada y pasividad, y los efectos sobre aleantes y el uso de inhibidores sobre la cinética de las reacciones electroquímicas que determinan el comportamiento electroquímico. En el caso de la corrosión por picaduras las curvas de polarización potenciodinámica deben ser corridas dentro de un rango de potencial para localizar dos parámetros críticos  $E_{prot}$  (potencial de corrosión) y  $E_{pit}$  (potencial de picaduras), (Monroy-Barreto, 2016).

#### ***2.2.5.2. Curvas de polarización potenciodinámica***

Las curvas de polarización potenciodinámicas (Figura 2.6), son aquellos diagramas que representan de manera gráfica las reacciones anódicas y catódicas de un sistema en proceso de corrosión, estableciendo un determinado intervalo en la señal de amplitud, mediante estos diagramas se puede estimar cuando el material es más susceptible a presentar el proceso de corrosión uniforme y en otro caso al proceso de corrosión por ataque localizado (picaduras). En este proceso la desviación del equilibrio provoca una diferencia de potencial eléctrica entre el polarizado y el electrodo (no polarizado) conocida como sobre potencial (Monroy-Barreto, 2016). Por lo tanto, son herramientas útiles para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción del proceso de corrosión.

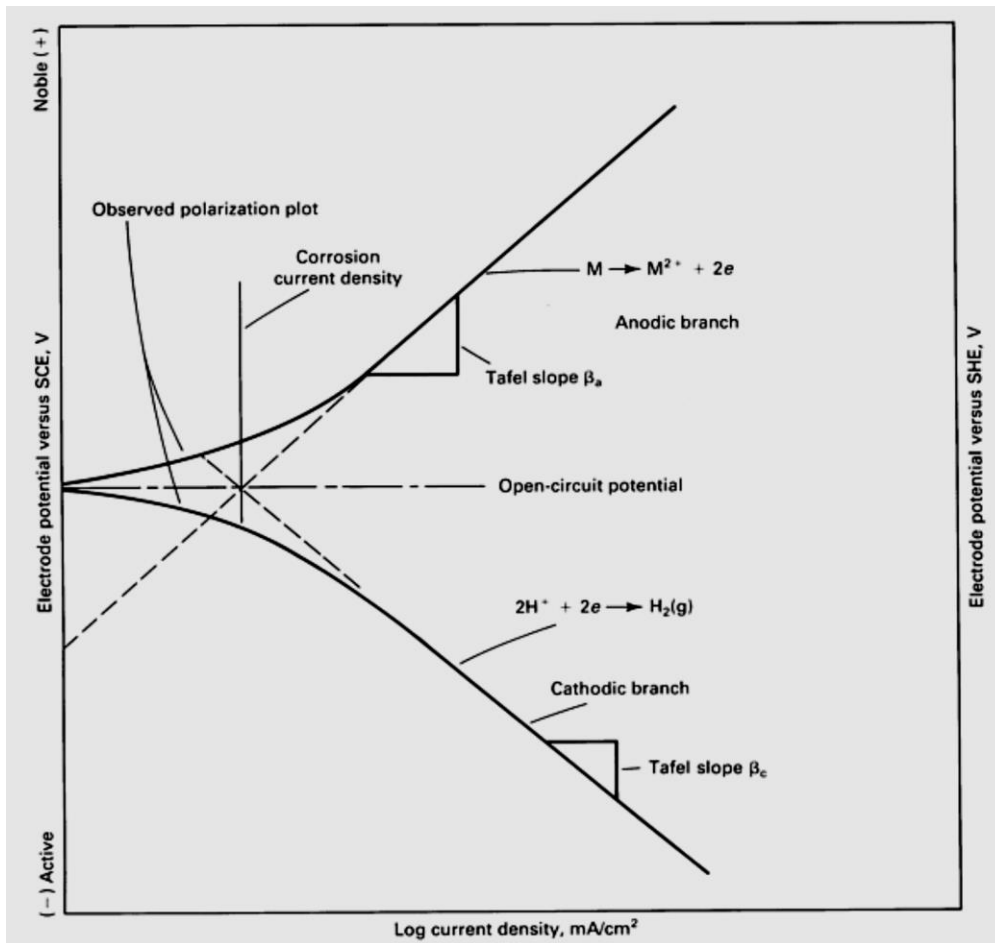


Figura 2.6. Curva de Polarización Potenciodinámica (Monroy-Barreto, 2016).

### 2.2.5.3. Resistencia a la polarización lineal (LPR)

Es una técnica electroquímica para medir la resistencia que opone el metal a ser polarizado la cual fue desarrollada en el año de 1957 por Stern y Geary (Mendoza, Duran & Genescá, 2014). Consiste en desplazar ligeramente el sistema (proceso de corrosión) de su potencial de equilibrio  $E_{corr}$  (Electroquímica y corrosión) a otro valor de potencial en un intervalo que incluye las direcciones anódicas y catódicas de una reacción redox, mediante la aplicación de un barrido potencial registrándose las variaciones de potencial  $\Delta E$  y de corriente  $\Delta I$  en el sistema (Castillo-Rendón, 2011). Esta técnica es empleada para el monitoreo de la corrosión, es decir que a través de esta polarización y de las pendientes de Tafel podemos medir velocidades de corrosión las cuales se expresan en unidades de mm/año o en unidades similares.

La ecuación desarrollada por los investigadores se muestra a continuación:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}, \quad (\text{Ecuación, 2.7})$$

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)], \quad (\text{Ecuación, 2.8})$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

La Ecuación (VII) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización, mientras que la constante  $B$  en la Ecuación (VIII) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. A partir de esto es necesario que exista el comportamiento Tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable (Rodríguez-Gómez, 2002).

#### ***2.2.5.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)***

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un método utilizado para realizar estudios de corrosión y la caracterización de sistemas electroquímicos, que se fundamenta en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo de trabajo (metal en corrosión) y registrando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias (Mendoza-Flores et al, 2003). En otras palabras, la impedancia electroquímica, es la aplicación de una señal sinusoidal de baja amplitud, con características de baja frecuencia, para obtener el resultado de la resistencia o impedancia ( $Z$ ), al paso de la corriente a través de un potencial aplicado, con la obtención de un diagrama característico a la aplicación del potencial  $E$  y corriente  $i$ .

Esta técnica es muy utilizada debido a que proporciona buenos resultados en cuanto a la caracterización superficial de los metales, es decir mediante el uso de esta técnica es posible obtener información acerca de las propiedades del sistema tales como difusión electrónica, mecanismos de corrosión, formación de productos de oxidación, reacción de generación de

hidrógeno y evaluación de recubrimientos pasivos (Castillo-Rendón, 2011). Gracias a esta técnica, es más factible conocer el comportamiento de la corrosión de los materiales metálicos dentro de un medio de inhibición y determinar la efectividad del inhibidor.

En ingeniería de corrosión, un arreglo de un circuito eléctrico sencillo, la resistencia  $R_s$  se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito o solución y para las capas superficiales de los productos de corrosión  $R_{tc}$ , es la resistencia de transferencia de carga, (es decir, resistencia al paso de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión (García-Inzunza, 2014). Mientras que,  $C_{dl}$  es un capacitor y se relaciona a la carga eléctrica sobre la interfase del metal debido a las reacciones electroquímicas que ocurren en el sistema metal/electrolito.

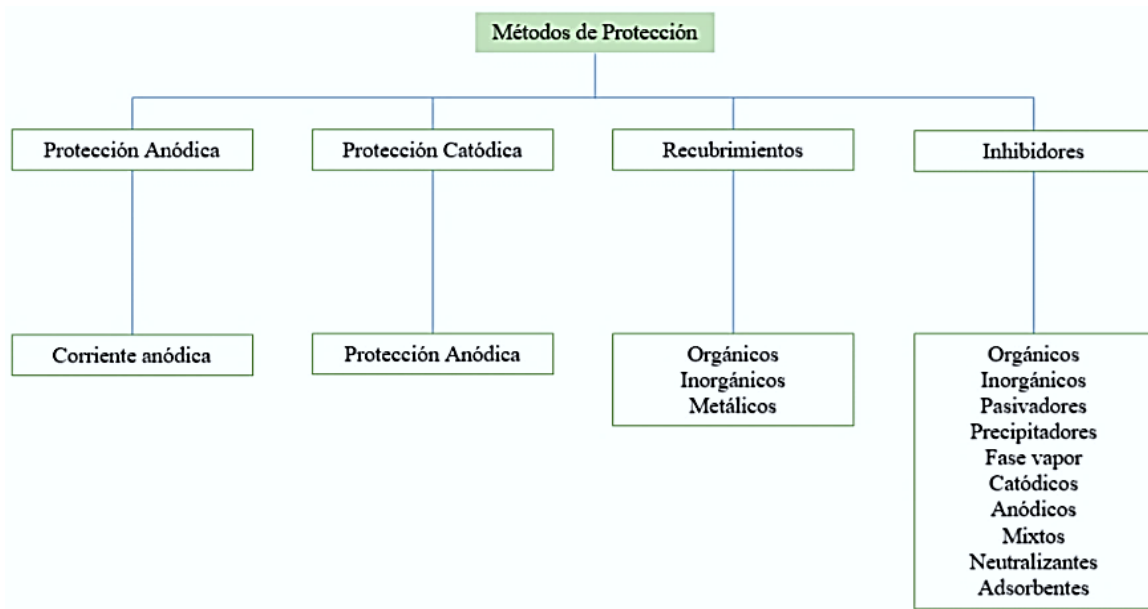
La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA), dada en la siguiente ecuación, (Mendoza et al, 2003).

$$Z = \frac{E(V)}{I(A)}. \quad (\text{Ecuación, 2.9})$$

Por otra parte, cabe mencionar que se utilizan con más frecuencia dos tipos de representaciones de la frecuencia en un sistema lineal, el Diagrama de Nyquist y el Diagrama de Bode.

### ***2.2.6. Métodos de control de la corrosión***

Debido a los daños que son producidos por el fenómeno de la corrosión, existen diferentes alternativas y/o métodos de protección que pueden emplearse para disminuir y prevenir la corrosión metálica. Sin embargo, no todos los métodos son totalmente efectivos, los cuales se ilustran en la Figura 2.8



*Figura 2.8. Clasificación de los métodos de control de corrosión (Franco, 2014).*

### ***2.2.7. Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización como método de control de la corrosión***

En algunos otros trabajos se han evaluado la sinergia entre corrosión y desgaste de la aleación ASTM F1537, mediante ensayos de desgaste recíprocante lineal y corrosión electroquímica. Mathew et al., (2011), aplicaron las técnicas: bola sobre plano y polarización potenciodinámica a la aleación inmersa en una solución salina constituida por fosfatos (PBS) como electrolito; esta solución se asemeja al líquido extracelular de los mamíferos; la contraparte utilizada en el sistema fue una bola de alúmina de 10 mm de diámetro, la distancia total recorrida fue de 18 m con una longitud de carrera de 5 mm, a una velocidad de avance de 10 mm/s. El electrodo de referencia utilizado fue calomel saturado (SCE); las cargas aplicadas en las probetas fueron de 0.05, 0.5 y 1 N, y la masa perdida obtenida durante la prueba fue de 0.08, 5.10 y 7.09  $\mu\text{g}$  respectivamente.

La masa total perdida por el ensayo de tribocorrosión (KWC), fue obtenida mediante la suma de la masa perdida debida al desgaste (KW), y la masa perdida debida a la corrosión (KC), con el uso la ecuación  $KWC = KW + KC$ . Encontraron que, en los tres casos, el efecto de corrosión y desgaste afecta de la misma manera a la aleación ( $0.1 < KC/KW < 1$ ), y que el

movimiento recíproco hace que la película de óxido formada en la superficie de la aleación se destruya y se forme constantemente. Cuando la bola va hacia adelante, retira la película protectora y el metal que está debajo se corroe con mayor facilidad. Se presenta una acumulación de partículas desprendidas alrededor de la huella de desgaste, que remueven la película protectora en el área no desgastada, induciendo corrosión por picadura, aumentando el tamaño del área corroída y la pérdida de masa total por corrosión. También sugieren que las proteínas en el suero lubricante ayudan en la generación de una capa protectora sobre la superficie contra la corrosión durante el deslizamiento.

Yang et al., (2016) formaron una película superficial de 2  $\mu\text{m}$  de nitruro de titanio (TiN) a la aleación ASTM F1537 Aleación 1, y realizaron un ensayo tribocorrosivo a muestras inmersas en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 0.9%, mediante las técnicas: bola sobre plano y polarización potenciodinámica. La contraparte utilizada en el sistema fue una bola de zirconia de 5 mm de diámetro, y la distancia de carrera fue de 15 mm; el electrodo de referencia utilizado fue plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y el electrodo auxiliar alambre de platino; las tasas de pérdida de masa fueron estimadas conforme a las normas ASTM G119 y G102. En el estudio se reporta un aumento de 17 veces la resistencia al desgaste en la aleación con la película de nitruro de titanio en la superficie, con una pérdida de masa de 0.0005 g, con respecto a la aleación base.

De igual manera reportan, que, en la muestra con la película de nitruro de titanio, la curva de polarización anódica no mostró comportamiento de pasivación, pero la densidad de corriente era más baja y estable, lo que indica que la película de nitruro de titanio tenía mayor resistencia a la corrosión que el sustrato. Por lo tanto, la aleación con la película superficial de nitruro de titanio, mejora las propiedades tribocorrosivas superficiales de la aleación base, puesto que redujo la tasa de desgaste, así como la tasa de corrosión. Sin embargo, una vez que la película fue dañada la tasa de corrosión aumentó.

El Grupo Ingeniería de Superficies del IPN, realizó un trabajo donde se estimó la resistencia a la corrosión, de la aleación ASTM F1537 Aleación, endurecieron una aleación ASTM F1537, es un material de grado quirúrgico, que, debido a su gran resistencia al desgaste y a

la corrosión, es comúnmente utilizado en la industria ortopédica para la fabricación de dispositivos de fijación en fracturas, o implantes en articulaciones de cadera, rodilla y hombros. Los implantes se encuentran sometidos a condiciones de desgaste y corrosión, y existe por lo tanto desprendimiento de partículas, que pueden ocasionar una reacción tisular (inflamación, necrosis y respuesta inmunitaria), y provocar dolor y la falla del implante (Simoes et al., 2016)), con una capa superficial de 21.5  $\mu\text{m}$ , siendo inmersa en solución de Hank. La resistencia a la corrosión fue estimada mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), aplicando el método de extrapolación de Tafel. El electrodo de referencia utilizado fue plata/cloruro de plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), y el electrodo auxiliar alambre de AISI 316L. Tras 10 días de prueba, se obtuvo una resistencia a la corrosión de 59341  $\Omega\text{cm}^2$  en la aleación borurada, mientras que en la aleación base, se obtuvo una resistencia a la corrosión de 3683010  $\Omega\text{cm}^2$ . En este trabajo se obtuvo como resultado que, la resistencia a la corrosión en la aleación base es mayor que en la aleación borurada debido a la formación de sulfuro de boro ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) y fosfato crómico ( $\text{CrPO}_4$ ) sobre la superficie del material borurado (Rosas, 2016).

### ***CAPITULO 3. DESARROLLO TEÓRICO***

Desde hace mucho tiempo el hombre se ha encontrado con la necesidad de depender de los materiales metálicos para lograr un mejor estilo de vida para su progreso. Lamentablemente los daños ocasionados por el fenómeno de la corrosión son muy variados y perjudiciales ya que los materiales empleados en las industrias están expuestos constantemente, ya sea por una reacción química o electroquímica de acuerdo al medio al que sean inmersos. En base al ingenio del hombre es necesario emplear tratamientos anticorrosivos adecuados que disminuyan la degradación de los materiales metálicos, como los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas orgánicas e inorgánicas que, al adicionarse al medio corrosivo en pequeñas cantidades (del orden de 20 ppm), actúan sobre la superficie metálica ocasionando que el fenómeno de la corrosión disminuya notablemente (Trejo-Rosales, 2006). Sin embargo, el uso de sustancias para inhibir la corrosión con alto impacto ambiental es un claro ejemplo, del efecto de la corrosión sobre el medio ambiente. A pesar de diversos estudios e investigaciones realizadas, todavía se siguen buscando mejores alternativas mediante el uso de sustancias completamente biodegradables y de bajo impacto ambiental (Castillo-Rendón, 2011).

En los últimos años han surgido nuevas propuestas de protección a los materiales metálicos como lo son los tratamientos termoquímicos, investigando la manera de reducir el efecto de corrosión por medio de soluciones naturales en diferentes tipos de materiales como el acero inoxidable, acero al carbono, entre otros. Más adelante se cita un apartado referente a los extractos naturales que han sido evaluados como inhibidores de corrosión.



### ***3.1 Fundamentos básicos de la corrosión y de la influencia de la lluvia ácida en la corrosión de metales***

En esta sección se hace un análisis detallado del fenómeno de la corrosión, sus causas, las de la polarización como fenómenos de amortiguamiento y se ha derivado en todos los medios que se disponen para la prevención de los procesos de corrosión tales como las protecciones catódicas, y anódicas, inhibiciones de electrolitos, selección de materiales adecuados y protecciones superficiales activas o de barrera. Dado que la mayor parte de la corrosión de materiales involucra el ataque químico de los metales por celdas electroquímicas, se ha un análisis de las condiciones de equilibrio y cómo es posible relacionar las tendencias de un metal a corroerse en un medio acuoso standard con la definición de sus potenciales electroquímicos. Sin embargo, puesto que los sistemas en corrosión no están en equilibrio se ha estudiado la cinética de estas reacciones, así como los factores cinéticos que la afectan como polarización y formación de películas pasivas. Se hace una descripción de los tipos de corrosión más importantes, así como su importancia en determinados diseños de ingeniería. A altas temperaturas se debe tener aún más cuidado pues la oxidación puede llegar a ser catastrófica. La prevención de los procesos de corrosión, o su limitación, puede conseguirse por medios muy diferentes. De todos ellos destacamos la selección de los materiales y su calidad, el empleo de diferentes recubrimientos, y en determinados casos protecciones anódicas o catódicas (Trejo-Rosales, 2006; Morales-Marina, Esparza-Ferrera, Fernández-Suárez and Varela-Molina, 2011).

#### ***3.1.1. Aspectos generales de la corrosión***

Una definición bastante aceptable de la corrosión es el deterioro que sufre un material a consecuencia de un ataque químico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura y de la concentración de los reactivos y de los productos. Otros factores, como el esfuerzo mecánico y la erosión también, pueden contribuir al deterioro. La mayor parte de la corrosión de los materiales concierne al ataque químico de los metales, el cual ocurre princi-

palmente por ataque electroquímico, ya que los metales tienen electrones libres que son capaces de establecer pilas electroquímicas dentro de los mismos. Las reacciones electroquímicas exigen un electrolito conductor, cuyo soporte es habitualmente el agua. De aquí que en ocasiones se le denomine "corrosión acuosa". Muchos metales sufren corrosión en mayor o menor grado por el agua y la atmósfera (Berrocal-Bravo y Altamiranda-Percy, 2013).

Los metales también pueden ser corroídos por ataque químico directo procedente de soluciones químicas. Otro tipo de degradación de los metales que sucede por reacción química con el medio, es lo que se conoce como "corrosión seca", que constituye en ocasiones una degradación importante de los metales especialmente cuando va acompañado de altas temperaturas. Materiales no metálicos como las cerámicas y los polímeros no sufren ataque electroquímico, pero pueden ser deteriorados por ataques químicos directos. Por ejemplo, los materiales cerámicos refractarios pueden ser atacados químicamente a altas temperaturas por las sales fundidas. Los polímeros orgánicos pueden ser deteriorados por el ataque químico de disolventes orgánicos.

El agua es absorbida por algunos polímeros orgánicos, provocando en ellos cambios dimensionales o en sus propiedades. La acción combinada de oxígeno y radiación ultravioleta es susceptible de destruir algunos polímeros, incluso a temperatura ambiente. Un principio natural en todos los campos de las ingenierías es la degradación de las máquinas y piezas en servicio. Es obvio demostrar que la corrosión constituye una de las fuentes importantes de degradación de los ingenios diseñados por el técnico.

Combatir la corrosión significa: prolongar el tiempo de servicio de un ingenio, disminuir su mantenimiento, diseñar con menor costo para un tiempo definido de servicio, o, cuando no, impedir accidentes que pueden provenir de fracturas súbitas, consecuencias del proceso corrosivo. En este capítulo se estudian los diversos procedimientos o materiales que se disponen para combatir la corrosión, lo que constituye objetivo fundamental del ingeniero de materiales. Por su parte la ciencia de los materiales debe suministrar el conocimiento de los procesos de corrosión que permita desarrollar con probabilidad alta de éxito los métodos de protección contra la corrosión (Gómez and Alcaraz, 2004).

### 3.1.1.1 Principios electroquímicos de la corrosión

Citemos el experimento de laboratorio que reúne los sucesos básicos que aparecen en un proceso corrosivo. Un recipiente conteniendo una solución acuosa, Figura 3.1, denominada electrolito, que baña dos electrodos de metales diferentes, por ejemplo: Mg y Cu, que se encuentran unidos por un conductor eléctrico en el que se intercala un voltímetro. Un flujo de electrones circula por el conductor desde el Mg al Cu, lo que significa una corriente eléctrica desde el Cu al Mg según la convención de signos de éstas.

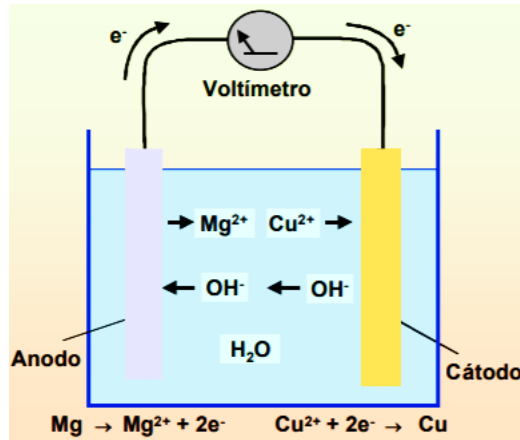
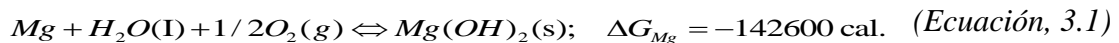
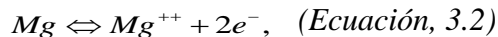


Figura 3.1. Montaje industrial de una pila electroquímica.

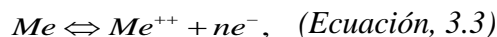
El voltímetro indicará este paso de corriente. Este es el principio de la pila galvánica, de Luigi Galvani, que convierte la energía química en eléctrica. El Mg se corroe pasando a hidróxido magnésico según la reacción:



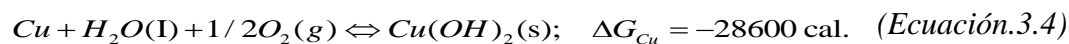
La tendencia a la reacción,



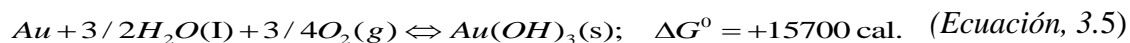
Se define por el valor negativo de la variación de energía libre en la reacción,  $\Delta G_{Mg}$ . El magnesio, en este caso, constituye el ánodo; pues es donde se ubica la degradación del metal.



La Ecuación 3.3 constituye lo que se conoce como semipila de oxidación. El cobre constituye el cátodo; pues la energía libre de formación del hidróxido es menor. En efecto,



La ecuación  $Cu^{+2} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$  constituye la semipila de reducción. Se observa que  $\Delta G_{Mg}^o < \Delta G_{Cu}^o$ , y un principio general es que las transformaciones espontáneas lo hacen en sentido de disminuir la energía libre. En este sentido se definen los metales nobles como aquellos en que la energía libre en la reacción de formación de sus óxidos es positiva, como el caso del oro (Trejo-Rosales, 2006; Morales-Marina, Esparza-Ferrera, Fernández-Suárez and Varela-Molina, 2011; Flores de los Ríos, 2016).



Interesa recordar algunos aspectos importantes sobre las reacciones de oxidación-reducción en las semipilas:

1. Reacción de oxidación. La reacción de oxidación por la cual los metales forman iones que pasan a solución acuosa recibe el nombre de reacción anódica, y las regiones locales en la superficie de los metales donde la reacción de oxidación tiene lugar reciben el nombre de ánodos locales. En la reacción anódica, se producen electrones, los cuales permanecen en el metal, y los átomos del metal forman cationes (*Ecuación, 3.3*).

2. Reacción de reducción. La reacción de reducción en la cual un metal o un no metal ven reducida su carga de valencia recibe el nombre de reacción catódica. Las regiones locales en la superficie del metal donde los iones metálicos o no metálicos ven reducida su carga de valencia reciben el nombre de cátodos locales. En la reacción catódica hay un consumo de electrones.

3. Las reacciones de corrosión electroquímica involucran reacciones de oxidación que producen electrones y reacciones de reducción que los consumen. Ambas reacciones de oxidación y reducción deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad global para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal.

### 3.1.1.2. Potenciales de semipila estándares de electrodos

Cada metal tiene una tendencia diferente a la corrosión en un medio determinado. Por ejemplo, el cinc es químicamente atacado y corroído por ácido clorhídrico diluido mientras que el oro, en estas condiciones, no lo es. Un método para comparar la tendencia a formar iones en disolución acuosa, es comparar sus potenciales de semipila de reducción o de oxidación respecto a un potencial estándar de semipila ión hidrógeno-hidrógeno, empleando un dispositivo experimental como el de la Figura 3.2. Para determinar el potencial de semipila estándar de un electrodo determinado se utilizan dos vasos de precipitados que contienen disoluciones acuosas separadas por un puente salino para evitar la mezcla de las disoluciones. En uno de los vasos de precipitados se sumerge un electrodo del metal cuyo potencial estándar queremos determinar en una disolución 1 M de sus iones a 25°C. En otro vaso de precipitados un electrodo de platino se sumerge en una disolución 1 M de iones  $H^+$ , donde se barbotea gas hidrógeno. Un cable en serie con voltímetro y un interruptor conecta los dos electrodos. Cuando el interruptor se cierra, se mide el voltaje entre las dos semipilas (Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002).

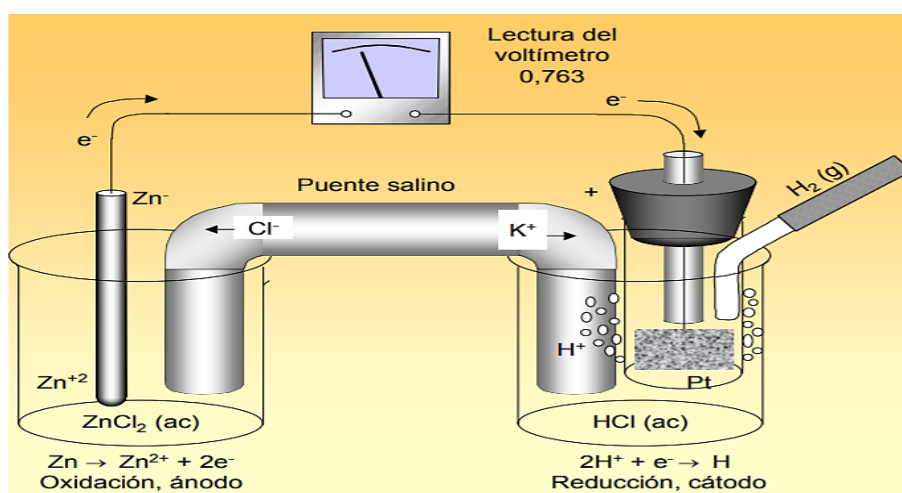


Figura 3. 2. Montaje de pila con electrodo  $H_2 - 2H^+$ .

El potencial correspondiente a la reacción de la semipila  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  recibe arbitrariamente la asignación de voltaje 0. Por tanto, el voltaje de la reacción de semipila metálica  $Mn \rightarrow Mn^{+n} + ne^-$  se mide directamente frente al electrodo estándar de hidrógeno (Genescá, 2002).

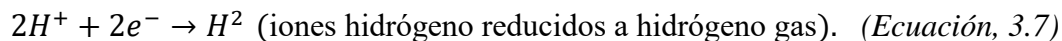
La Tabla 3.2 muestra los potenciales de semipila de determinados metales. A los metales que son más reactivos que el hidrógeno se les asigna un potencial negativo y se dice que son anódicos con respecto al hidrógeno.

*Tabla 3.1. Potenciales de electrodo estándar a 25°C.*

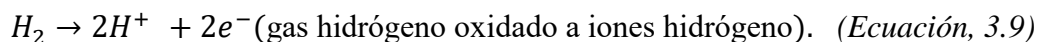
	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial de electrodo, E <sup>0</sup> (voltios frente a electrodo estándar de hidrógeno)
Más catódico (menor tendencia a la corrosión)	Au → Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,498
	2H <sub>2</sub> O → O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	+1,229
	Pt → Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1,200
	Ag → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,799
	2Hg → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,788
	Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,771
	4(OH) <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup>	+0,401
	Cu → Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,337
	Sn <sup>2+</sup> → Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,150
	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,000
Más anódico (mayor tendencia a la corrosión)	Pb → Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,126
	Sn → Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,136
	Ni → Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,250
	Co → Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,277
	Cd → Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,403
	Fe → Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,440
	Cr → Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,744
	Zn → Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,763
	Al → Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,662
	Mg → Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,363
	Na → Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,714

\* Las reacciones se escriben como semiceldas anódicas. La reacción de semicelda más negativa, la más anódica, presenta la mayor tendencia a que aparezca la corrosión u oxidación.

Las reacciones de proceso son:



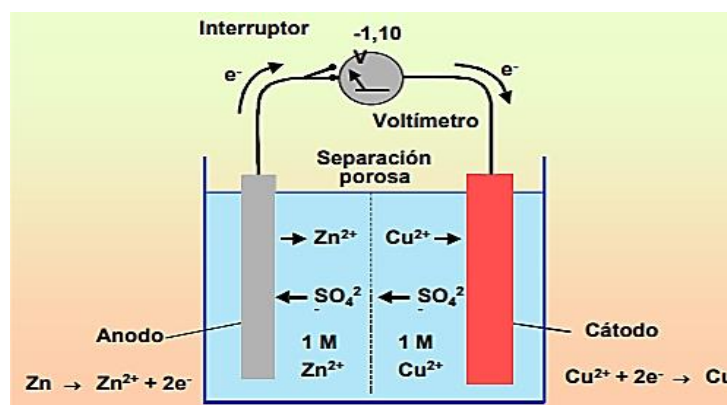
A los metales que son menos reactivos que el hidrógeno se les asignan potenciales positivos y se dice que son catódicos con respecto al hidrógeno. Los iones del metal cuyo potencial está siendo determinado, son reducidos al estado metal (y pueden depositarse sobre el electrodo), y el hidrógeno gas es oxidado a iones hidrógeno. Las ecuaciones para las reacciones del proceso son:



### 3.1.1.2.1. Pilas galvánicas

Puesto que la mayoría de los fenómenos de corrosión metálica involucran reacciones electroquímicas, es importante entender los principios de la operación de un par (pila) galvánico electroquímico. Una pila galvánica macroscópica puede construirse con electrodos metálicos

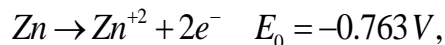
distintos, cada uno inmerso en una disolución que contenga sus propios iones. La Figura 3.3, muestra una pila galvánica de este tipo, que tiene un electrodo de cinc inmerso en una disolución 1 M de  $Zn^{+2}$  (iones) y otro de cobre inmerso en una disolución 1 M de iones  $Cu^{+2}$ , ambas disoluciones a 25°C.



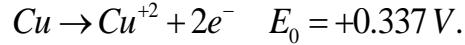
*Figura 3.3. Pila macroscópica galvánica con electrodos de Zn y Cu.*

Las dos disoluciones están separadas por una pared porosa para impedir que se mezclen y los electrodos están conectados exteriormente por un cable al que hemos aplicado un interruptor y un voltímetro. Tan pronto como cerremos el interruptor, los electrones fluyen desde el electrodo de cinc hasta el de cobre a través del cable externo y el voltímetro señala un voltaje de -1.10 V. En las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la pila galvánica para dos metales, cada uno inmerso en una disolución 1 M de sus propios iones, el electrodo que tiene el potencial de oxidación más negativo será el electrodo en el que se produce la oxidación.

La reacción de reducción tendrá lugar en el electrodo de potencial más positivo y de esta manera para la pila galvánica Zn-Cu de la Figura 3.3, el electrodo de cinc será oxidado a iones  $Zn^{+2}$  y los iones  $Cu^{+2}$  serán reducidos a Cu en el electrodo de cobre. Para calcular el potencial electroquímico de la pila galvánica Zn-Cu se escriben las semirreacciones de oxidación para el zinc y el cobre, y se busca su valor de potencial en la Tabla 3.1:







La semirreacción del Zn exhibe un potencial más negativo (-0.763 V contra + 0.337 V para el Cu), el electrodo de Zn se oxidará a iones  $\text{Zn}^{+2}$  y los iones  $\text{Cu}^{+2}$  se reducirán a Cu en el electrodo de cobre. El potencial electroquímico total se obtiene sumando el potencial de la semirreacción del cinc al potencial de semirreacción del cobre. Debe hacerse observar que el signo del potencial de oxidación de la semirreacción ha de ser cambiado a la polaridad opuesta cuando la semirreacción se escribe como una reacción de reducción. En una pila galvánica, llamamos ánodo al electrodo que se oxida y cátodo al lugar donde tiene lugar la reducción. En el ánodo se producen iones metálicos y como los electrones permanecen en el electrodo metálico, al ánodo se le asigna polaridad negativa. En el cátodo se consumen electrones por lo que se le asigna polaridad positiva (Meas, 2012; Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002).

#### ***3.1.1.2.2. Pilas galvánicas con electrolitos que no son 1 M***

La mayoría de los electrolitos de las pilas galvánicas de corrosión reales no son 1 M, sino que normalmente se trata de soluciones diluidas con concentraciones menores de 1 M. Si la concentración de los iones de un electrolito que rodea el ánodo es menor de 1 M, la fuerza conductora de la reacción para disolver u oxidar al ánodo es mayor ya que hay menor concentración de iones para provocar la reacción inversa. El efecto de la concentración del ion metálico  $C_{\text{ion}}$  sobre el potencial estándar  $E_0$  a 25°C viene dado por la ecuación de Nernst (Rodríguez-Gómez, 2002).

Lo que es lo mismo, el proceso de corrosión por diferenciación de composición está promovido por la diferencia de energía libre en la formación  $\Delta G$  de las especies degradadas. Un indicador de ésta es la diferencia de potencial, E, medido, de forma estática, sin circular corriente. En efecto, se cumple en general:

$$\Delta G = -EnF, \quad (\text{Ecuación, 3.10})$$

siendo n el número de electrones liberados por átomo, F constante de Faraday = 96500 coulombios/equivalente gramo. La medición de E se hace por métodos empíricos. El modelo de

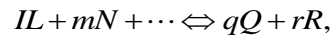
Nerst reproduce la correlación entre E y las actividades, a, de los productos y los reactantes.

La actividad de una sustancia disuelta  $a_i$ , viene definida por:

$$a_i = m_i \zeta_i, \quad (\text{Ecuación, 3.11})$$

siendo m = molalidad (moles/1000 gramos de agua), y,  $\zeta_i$  = coeficiente de actividad.

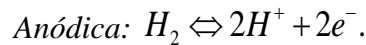
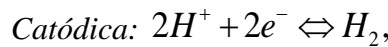
Para la reacción general,



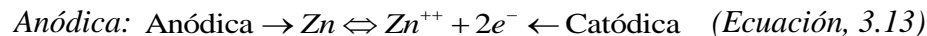
la ecuación de Nerst es:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_Q^q a_R^r}{a_L^l a_M^m} \right) \quad (\text{Ecuación, 3.12})$$

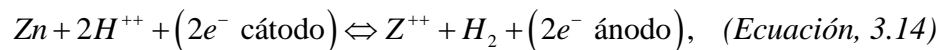
Esto nos permite calcular el  $\Delta G$  para cada fase metálica (Me) en comparación con un elemento tomado como referencia. Este elemento de referencia es el hidrógeno en su reacción, bien catódica o anódica, de medio ácido (Meas, 2012; Genescá, 2002).



Si realizamos el montaje de la Figura 3.3 con el electrodo de hidrógeno, que puede realizar las reacciones citadas para electrolito ácido, y en el otro electrodo el metal o fase cuyo potencial de corrosión deseamos investigar. Supuesto el zinc tendríamos:



Supongamos reacción anódica en el metal y catódica en el  $H_2$ . Tendremos la reacción total:



lo que significa que los dos electrones, por átomos, liberados en el ánodo han sido conducidos por el conductor y consumidos en el cátodo. La ecuación de Nerst es:

$$E = E_{Zn}^0 - E_{H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln(Zn^{++}) / (H^+)^2 \quad (\text{Ecuación, 3.15})$$

siendo ( $Zn^{++}$ ) y ( $H^+$ ) las actividades de los aniones  $Zn^{++}$  a  $H^+$ , puesto que las actividades del Zn y  $H_2$  son la unidad. Si hacemos la medición con una solución con  $(Zn^{++}) = (H^+) = 1$  y convenimos que en el electrodo de referencia  $E_{H_2}^0 = 0$  tendremos  $E = E_{Zn}^0$ , lo que indica la tendencia a la corrosión del zinc frente al electrodo de hidrógeno en condiciones normales de actividades iónicas. En efecto, en nuestro caso  $E_{Zn}^0 = 0.763$  V, lo que determina:

$$\Delta G = (-0.763)(2F)$$

el cual por ser negativo define al zinc como anódico frente al hidrógeno. La ecuación de Nernst simplificada en la semirreacción anódica en la que solo se produce una clase de iones es:

$$E = E^0 + 0.592/n \log C_{ion} \quad (\text{Ecuación, 3.16})$$

Donde

$E$  = Nueva fem de la semipila

$E_0$  = fem estándar de la semipila

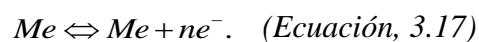
$n$  = Número de electrones transferidos

$C_{ion}$  = Concentración molar de iones

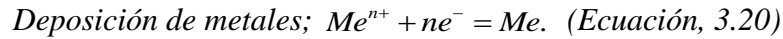
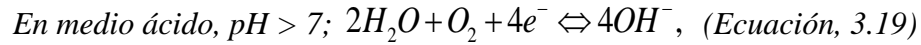
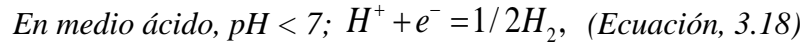
Cambiamos el signo de la f.e.m final si se trata de la reacción catódica. En definitiva, los requisitos básicos para que suceda un proceso de corrosión es la existencia de:

a) Dos metales con diferente energía libre en la formación de sus estados catiónicos.

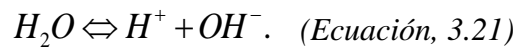
1. El metal de mayor variación de energía libre constituye el ánodo, se degradará produciéndose la reacción anódica de cesión de electrones, Ecuación 3.3.



2. El metal de menor variación de energía libre constituirá el cátodo y no se degradará, pero debe albergar la reacción catódica, absorción de los electrones cedidos por el ánodo. Citamos algunas de las que pueden acontecer en el cátodo.

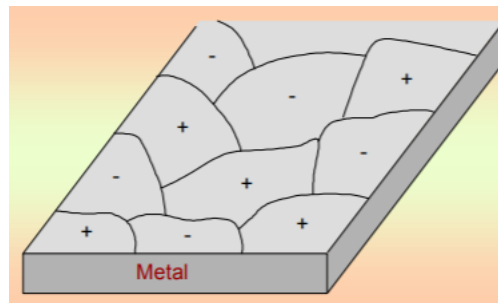


b) Un electrolito, conductor eléctrico líquido, que contiene los elementos identificadores del medio corrosivo. El agua por sí misma ya se constituye en electrolito, merced a su disociación.



Sin embargo, por lo general, está potenciada por las sustancias disueltas que constituyen el medio corrosivo.

c) Una conexión exterior, conductora eléctricamente entre ánodo y cátodo. Si se elimina cualquier parte descrita a, b o c, desaparece el problema de la corrosión. Sin embargo, no es difícil encontrarse con montajes similares al descrito en cualquier instalación industrial. El ejemplo de la Figura 3.4 es el caso de una tubería que en servicio cumple con estas condiciones expuestas.



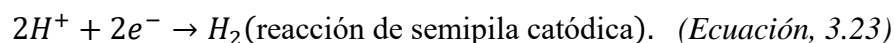
**Figura 3.4. Ejemplo de micropila en la microestructura.**

### 3.1.1.2.3. Pilas galvánicas sin iones metálicos presentes

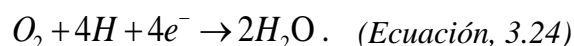
Consideremos una pila galvánica en la que los electrodos de hierro y cobre están inmersos en una disolución acuosa de electrolito ácido en la que inicialmente no existen iones metálicos. El potencial estándar de oxidación del electrodo de hierro es  $-0.440\text{ V}$  y del cobre es  $+0.337\text{ V}$ . Por tanto, en este par el hierro será el ánodo y el oxidante pues tiene el potencial de oxidación más negativo (Rodríguez-Gómez, 2002; Meas, 2012; Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002). La semirreacción en el ánodo de hierro será



Ya que en el electrolito no hay iones cobre que puedan ser reducidos a átomos de cobre en la reacción catódica, los iones hidrogeno en la disolución ácida serán reducidos a átomos de hidrógeno y consecuentemente se combinarán para formar moléculas diatómicas de hidrogeno gas ( $H_2$ ). La reacción total en el cátodo, se define:



Además, si el electrolito también contiene un agente oxidante, la reacción catódica se convertirá en:



Si el electrolito es neutro o básico y se encuentra presente el oxígeno, las moléculas de oxígeno y agua reaccionarán para formar iones hidroxilo y la reacción en el cátodo será:



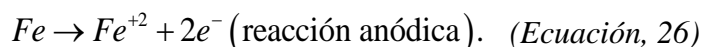
La Tabla 3.3 muestra las cuatro reacciones más comunes que tienen lugar en las pilas galvánicas con disoluciones acuosas.

**Tabla 3.3. Reacciones típicas de pilas galvánicas en disoluciones acuosas.**

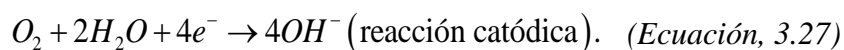
Reacción del cátodo	Ejemplo
1. Deposición metálica: $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución acuosa con iones $Cu^{2+}$ ; $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$
2. Desprendimiento de hidrógeno: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución ácida sin la presencia de iones cobre.
3. Reducción de oxígeno: (soluciones ácidas) $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución ácida oxidante sin la presencia de iones cobre.
4. Reducción de oxígeno: (soluciones neutras o básicas) $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución alcalina o neutra sin la presencia de iones cobre.

#### 3.1.1.2.4. Corrosión por celda galvánica microscópica de electrodos sencillos

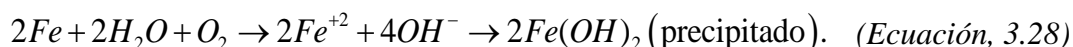
Una reacción de electrodo sencillo lo constituye la herrumbre del hierro. Si sumergimos una pieza de hierro en agua con oxígeno disuelto se formará en su superficie óxido de hierro (III),  $Fe(OH)_3$ . La reacción de oxidación que ocurrirá en los ánodos locales microscópicos es:



Como el hierro está sumergido en agua neutra que está oxigenada, la reacción de reducción que se produce en los cátodos locales es:



La reacción global se obtiene sumando las dos reacciones para dar:



El hidróxido ferroso,  $Fe(OH)_2$ , precipita de la solución ya que este compuesto es insoluble en soluciones acuosas oxigenadas. Más tarde es oxidado a hidróxido férrico,  $Fe(OH)_3$ , que tiene el color marrón rojizo de la herrumbre (Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002). La reacción de oxidación de hidróxido ferroso a férrico es:



### 3.1.1.2.5 Pilas galvánicas de concentración

#### a) Celdas de concentración iónica.

Consideremos una celda de concentración iónica formada por dos electrodos de hierro, uno inmerso en un electrolito de  $Fe^{+2}$  diluido y el otro en un electrolito concentrado del mismo ion. En esta celda galvánica el electrodo en el electrolito diluido será el ánodo, de acuerdo con la ecuación de Nernst, Ecuación (3.16), este electrodo tendrá un potencial más negativo con respecto al otro. Comparemos el potencial de la semipila para un electrodo de hierro sumergido en un electrolito diluido de  $Fe^{+2}$ , 0.001 M con el potencial de semipila para otro electrodo de hierro inmerso también en un electrolito diluido de  $Fe^{+2}$  pero más concentrado, 0,01 M. La ecuación general de Nernst para una semirreacción de oxidación para  $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ , como  $n = 2$ , es:

$$E_{Fe}^{+2} = E^0 + 0.0296 \log C_{ion} \quad (\text{Ecuación, 3.30})$$

Para una solución 0.001 M:

$$E_{Fe}^{+2} = -0.440 V + 0.0296 \log 0.001 = -0.529 V \quad (\text{Ecuación, 3.31})$$

Para una solución 0.01 M:

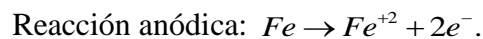
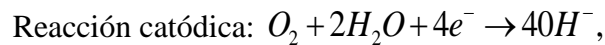
$$E_{Fe}^{+2} = -0.440 V + 0.0296 \log 0.01 = -0.499 V \quad (\text{Ecuación, 3.32})$$

Como -0,529 V es un valor más negativo que -0,499 V, el electrodo de hierro en la solución más diluida será el ánodo, se oxida y se corroe. Dicho de otro modo, la celda de concentración iónica produce corrosión en la región del electrolito más diluido.

#### b) Celdas de concentración de oxígeno.

Se puede desarrollar celdas de concentración de oxígeno cuando existe una diferencia en la concentración de oxígeno en la superficie húmeda de un metal que puede ser oxidado. Las

celdas de concentración de oxígeno son particularmente importantes en la corrosión de metales fácilmente oxidados tales como hierro porque no forman películas de óxido protectoras. Consideremos una celda de concentración de oxígeno formada por dos electrodos de hierro, uno en un electrolito acuoso con una baja concentración de oxígeno y otro en un electrolito con una alta concentración de oxígeno. Las reacciones anódica y catódica para esta celda son:



¿Qué electrodo es el ánodo en esta celda? Como la reacción catódica requiere oxígeno y electrones, la concentración más alta de oxígeno estará en el cátodo. También, puesto que los electrones son requeridos por el cátodo, deberán ser producidos por el ánodo que tendrá la concentración de oxígeno más baja. Por tanto, y con carácter general para celdas de concentración de oxígeno, las zonas que son pobres en oxígeno anodizarán a las regiones catódicas ricas en oxígeno. En consecuencia, la corrosión se acelerará en las zonas de la superficie del metal donde el contenido de oxígeno es relativamente bajo, tal como roturas y resquicios y bajo acumulaciones de depósitos en la superficie (Rodríguez-Gómez, 2002; Meas, 2012).

#### ***3.1.1.2.6. Pilas galvánicas formadas en metales y aleaciones***

Con mayor generalización nos encontramos con estos requisitos básicos a nivel microestructural, dando lugar a la existencia de micropilas de acción local. En efecto, es habitual encontrarse con superficies metálicas macroscópicamente homogéneas bañadas por un medio acuoso corrosivo, sobre el que podría suceder un ataque químico uniforme. Sin embargo, el ataque se concentra en determinados puntos haciendo el deterioro mucho más peligroso. Estamos ante un caso de corrosión localizada en las zonas que se constituyen en ánodos. Esto sucede por la heterogeneidad de composición o estructuras que existen a nivel microestructural.

La Figura 3.4 se muestra un esquema de esta microestructura donde pueden encontrarse diversidad de heterogeneidades de composición superficiales. Entre ellas citamos:



- Segregación dendrítica.
- Bordos de grano.
- Inclusiones intermetálicas.
- Eutectoides o eutécticos.
- Precipitados en dislocaciones o bordes, etc.

Cada heterogeneidad tiene diferentes variaciones de energía libre en su degradación a hidróxidos. Así la micropila queda definida entre las dos fases diferenciadas de la microestructura, con la existencia del ánodo (borde de grano), cátodo (grano), electrolito (medio corrosivo), y conducción eléctrica (interior del metal). En base a lo expuesto anteriormente podemos establecer distintas celdas galvánicas:

***a) Pilas galvánicas creadas por diferencias de composición, estructura y tensión.***

Está constatada la existencia de células galvánicas microscópicas en metales o aleaciones debido a diferencias en su composición, estructura y concentración de tensiones. Los citados factores metalúrgicos pueden afectar seriamente la resistencia a la corrosión de un metal o aleación toda vez que crean zonas anódicas y catódicas de dimensiones variables susceptibles de originar celdas galvánicas de corrosión.

***b) Pilas electroquímicas por fronteras intergranulares.***

En muchos metales y aleaciones las fronteras intergranulares son más activas químicamente (anódicas) que la propia matriz granular. Por consiguiente, las fronteras intergranulares son corroídas o químicamente atacadas, como ilustra la Figura 3.5 La razón para el comportamiento anódico de las fronteras intergranulares es que tienen más altas energías debido a la desorganización atómica en esa área y también a causa de la segregación del soluto y la migración de impurezas hacia las fronteras intergranulares. Para algunas aleaciones la situación se invierte y la segregación química da lugar a que las fronteras intergranulares se hagan más nobles o catódicas que las regiones adyacentes a las fronteras intergranulares. Esta situación provoca que las regiones adyacentes a los límites de grano se corroan preferentemente.

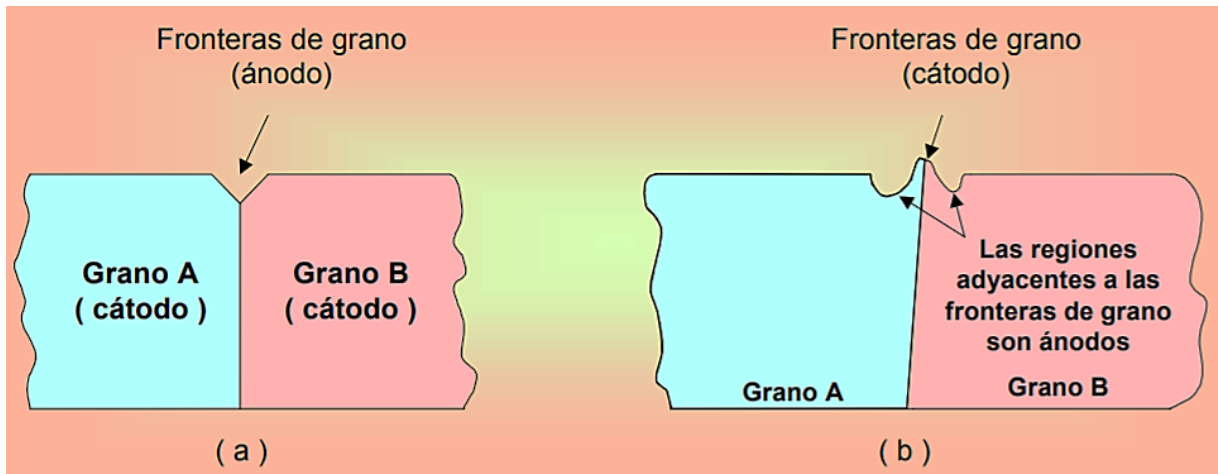


Figura 3.5. a) Corrosión en o b) cerca de las fronteras de grano.

### c) Pilas electroquímicas multifase.

En muchos casos la aleación monofásica tiene mayor resistencia a la corrosión que una aleación de fase múltiple puesto que en la aleación multifásica se crean celdas electroquímicas debido a que una fase convierte en anódica a la otra que actúa como cátodo. De ahí que las velocidades de corrosión sean mayores para la aleación multifase. Un ejemplo clásico de corrosión galvánica multifase es el que puede darse en hierro fundido gris ferrítico. La microestructura de la fundición gris perlítica consta de hojuelas de grafito en una matriz perlítica. Como quiera que el grafito es mucho más catódico (más noble) que la matriz perlítica circundante, se crean celdas galvánicas altamente activas entre las hojuelas de grafito y la matriz perlítica anódica. En un caso extremo de corrosión galvánica de una fundición gris perlítica la matriz puede corroerse en una extensión tal que la fundición termina quedando como una red de hojuelas de grafito interconectadas.

Otro ejemplo del efecto de segundas fases en reducir la resistencia a la corrosión de una aleación es el efecto del revenido sobre la resistencia a la corrosión de un acero de 0.95 por 100 de carbono. Cuando este acero está en la condición martensítica después del templeado desde la fase austenítica, su índice de corrosión es relativamente bajo, debido a que la martensita es una solución sólida supersaturada monofásica de carbono en posiciones intersticiales de una red de hierro tetragonal centrada en el cuerpo. Después de revenido en el rango de

200 a 500°C se forma un precipitado fino de carburo épsilon y cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Esta estructura bifásica se establece en las celdas galvánicas y acelera la velocidad de corrosión del acero.

*d) Pilas electroquímicas por impurezas.*

Las impurezas en un metal o aleación pueden conducir a la precipitación de fases intermetálicas que poseen diferentes potenciales de oxidación que la matriz del metal. Así se crean regiones anódicas o catódicas muy pequeñas que pueden conducir a corrosión galvánica cuando se acoplan con la matriz metálica. Con metales más puros se obtiene una resistencia más alta a la corrosión. Sin embargo, la mayor parte de metales y aleaciones empleadas en Ingeniería contienen un cierto nivel de elementos como impurezas, ya que cuesta demasiado eliminarlos.

**3.1.2. La serie electroquímica**

La definición de  $E_0$  para cada uno de los metales y fases permite establecer una primera aproximación de la tendencia a constituirse en ánodo, corrosión, o en cátodo, reducción, de los dos metales que están constituyendo una micro o macropila de corrosión. La Tabla 3.2 refiere estas  $E^0$  potenciales normales de oxidación que constituyen la serie electroquímica con el electrodo normal de hidrógeno como origen  $E^0 = 0$ . Con esto se puede predecir en primera aproximación cuál de los dos metales constituyente de la micro o macropila será el ánodo, se corroerá. Corresponderá esta función a aquel que tenga mayor potencial normal de oxidación  $E^0$ . En ocasiones se refiere la serie electroquímica al potencial normal de reducción igual, pero de signo contrario a los de oxidación. En este supuesto la función de ánodo será la de menor potencial de reducción  $E^0$  (Rodríguez-Gómez, 2002; Meas, 2012; Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002).

### ***3.1.2.1. La serie galvánica***

La tendencia a la corrosión de un metal mostrada por la serie electroquímica puede alterarse por causa de no cumplirse las condiciones que se impusieron para su definición. Entre ellas citamos:

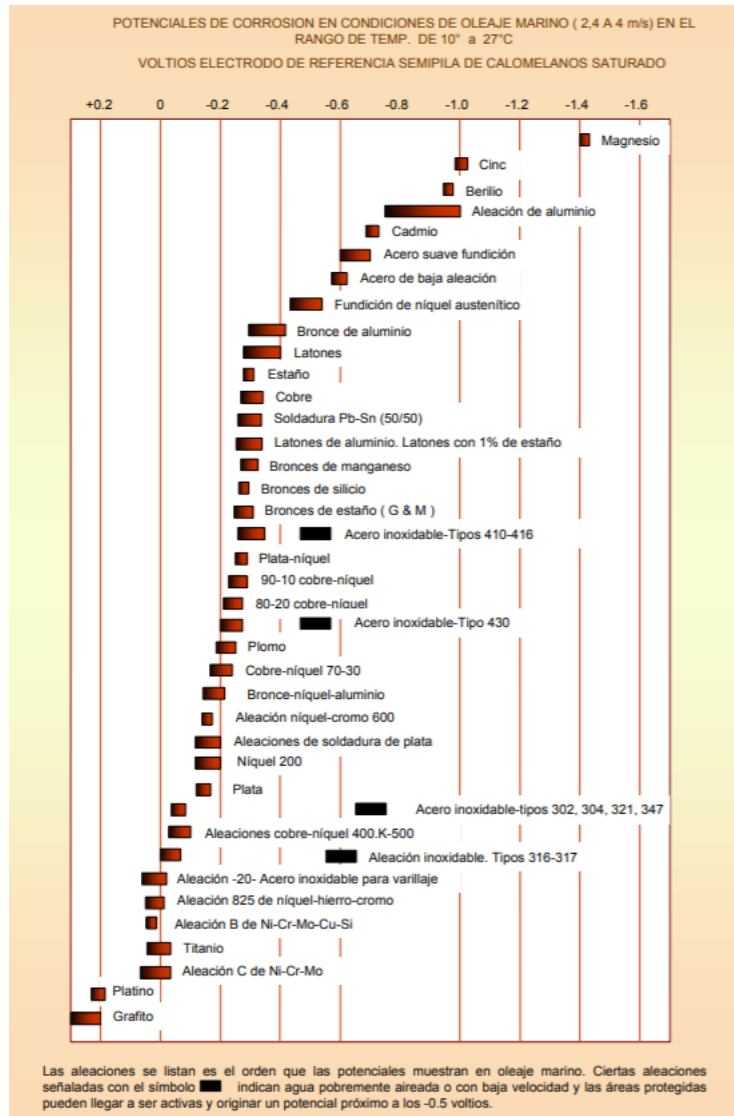
- 1.- Actividades normales de los iones metálicos.
- 2.- Naturaleza diferenciada del electrolito.
- 3.- Temperatura constante en el electrolito.
- 4.- Oxigenación constante en el electrolito. Si se experimentan en un medio corrosivo dado y con las actividades iónicas características llegamos a la medición de unos potenciales  $E$  de oxidación, diferentes a los  $E^0$  electroquímicos, que constituyen lo que se denominan series galvánicas en un medio dado (Genescá, 2002).

La Tabla 3.6 refiere la serie galvánica en agua de mar en sentido correlativo desde los metales más activos a los más nobles, en el sentido de la oxidación.

### ***3.1.3 Velocidad de corrosión: Cinética del proceso corrosivo***

Hasta ahora nuestro estudio de la corrosión de metales ha estado centrado sobre las condiciones de equilibrio y tendencia de los metales a corroerse, habiéndose relacionado con los potenciales de electrodo estándar de los metales. Sin embargo, los sistemas en corrosión no están en equilibrio y, por consiguiente, los potenciales termodinámicos no nos informan sobre las velocidades de las reacciones de corrosión. Las cinéticas de los sistemas en corrosión son muy complejas y no están comprendidas totalmente. Sin embargo, examinaremos algunos de los aspectos básicos de la cinética de la corrosión. La cantidad de metal uniformemente corroído de un ánodo o electrodepositado sobre un cátodo, en una disolución acuosa

**Tabla 3.6 Serie galvánica en agua de mar.**



durante un periodo de tiempo, se puede determinar usando la ecuación de Faraday, que establece:

$$w = ItM / nF, \quad (\text{Ecuación, 3.33})$$

donde  $w$  = peso del metal (g), corroído o electrodepositado en una solución acuosa en un tiempo  $t$  (segundos),  $I$  = flujo de corriente (A),  $M$  = masa atómica del metal (g/mol),  $n$  = número de electrones/átomo producido o consumido en el proceso y  $F$  es la constante de

Faraday, 96500 C/mol o 96500 A·s/mol. A veces la corrosión acuosa uniforme de un metal se expresa en términos de una densidad de corriente,  $i$ , o intensidad de corriente de corrosión, que se suele dar en unidades  $A/cm^2$ . Sustituyendo  $I$  por  $i \cdot A$ , la ecuación se convierte en:

$$w = iAtM / nF, \quad (\text{Ecuación, 3.34})$$

donde  $i$  = densidad de corriente,  $A/cm^2$ , y  $A$  = área en  $cm^2$ , si el cm se usa de longitud. Existen diversos procedimientos electroquímicos para medir el valor de la intensidad de corriente. Si representamos las correlaciones del potencial  $E$  frente al logaritmo de la densidad de corriente, Figura 3.16, para las reacciones que suceden en el ánodo y en el cátodo de forma aislada, tenemos una representación de la cinética de ambas semirreacciones, hasta que ambas se encuentran en un punto de voltaje  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ . Los puntos A y B de dicha figura representan el potencial de equilibrio  $E^0$  y el correspondiente cambio de densidad de corriente  $i_0$  para cada semirreacción. El cambio de densidad de corriente  $i_0$  es la velocidad de reacción de oxidación y reducción en un electrodo en equilibrio expresado en términos de densidad de corriente.

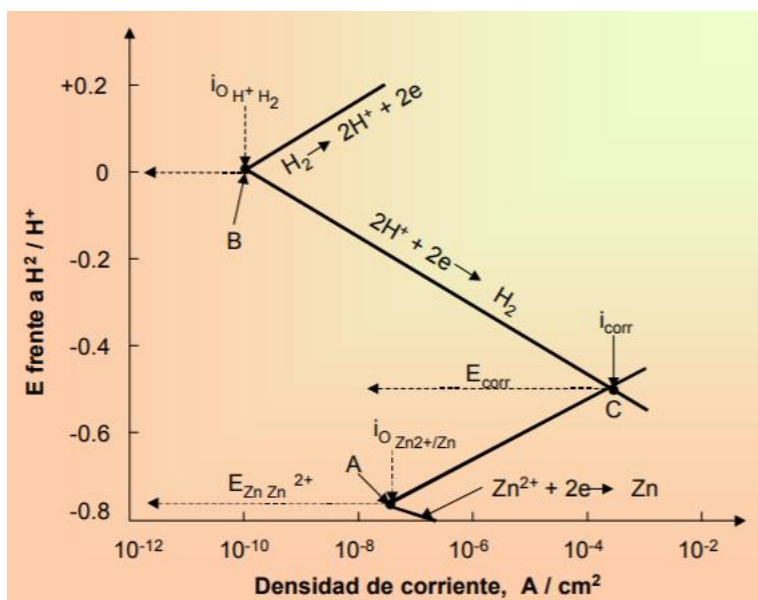


Figura 3.6. Correlación  $E - I$  para las reacciones anódicas y catódicas.

El cambio en las densidades de corriente debe determinarse experimentalmente cuando no hay corriente neta. Cada electrodo con su electrodo específico tendrá un propio valor de  $i_0$ . Cuando el metal empieza a reaccionar, a corroerse, puesto que es un buen conductor eléctrico, debe estar a un potencial constante. Este potencial es  $E_{\text{corr}}$  (punto C). Así, cuando un metal comienza a corroerse, el potencial de las áreas catódicas se hace cada vez más negativo hasta alcanzar valores alrededor del  $E_{\text{corr}}$  y el de las áreas anódicas más positivo hasta alcanzar el mismo  $E_{\text{corr}}$ . En el punto C de la Figura 3.6 la velocidad de disolución del metal, Zn, es igual a la velocidad de desprendimiento de hidrógeno. La densidad de corriente correspondiente a esta velocidad de reacción se llama  $i_{\text{corr}}$  y, por consiguiente, es igual a la velocidad de disolución del cinc o corrosión. Así cuando un metal se corroe por el cortocircuito debido a la acción de celdas galvánicas microscópicas, las reacciones netas de oxidación y reducción se producen sobre la superficie del metal. Los potenciales de las regiones anódica y catódica locales no son mayores en el equilibrio; lo que hacen es cambiar los potenciales para alcanzar un valor intermedio constante de  $E_{\text{corr}}$ . (Ramírez-Reyes, 2007; Lugo-Islas, 2010; González-Fernández, 1989)

El desplazamiento de los potenciales de electrodo desde sus valores de equilibrio a un potencial constante de algún valor intermedio y la creación de un flujo de corriente neta llamada polarización. El montaje de la Figura 3.7 permite analizar las caídas de potencial, polarización del cátodo y ánodo de una forma separada. La necesidad del análisis de las causas de la polarización es obvia. Cuanto mayor es la polarización menor será  $I_{\text{cor}}$  y, por tanto, la masa que se corroe. Podemos modelizar para la polarización catódica y anódica de la forma:

$$E = E_c^0 - \beta \log I_{\text{cor}} \text{ (Cátodo)}, \quad (\text{Ecuación, 3.35})$$

$$E = E_a^0 - \gamma \log I_{\text{cor}} \text{ (Ánodo)}, \quad (\text{Ecuación, 3.36})$$

encontrando el  $\log I_{\text{cor}}$  del sistema anterior, tenemos:

$$\log I_{\text{cor}} = (E_c^0 - E_a^0) / (\beta + \gamma). \quad (\text{Ecuación, 3.37})$$

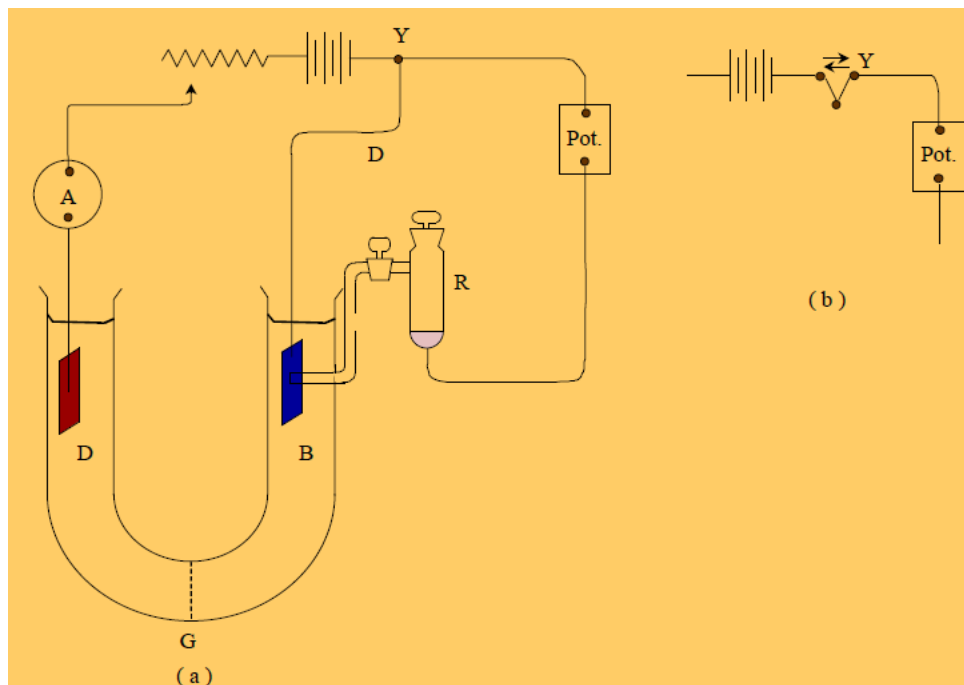


Figura 3.7. Medida de la polarización anódica y catódica.

### 3.1.3.1. Causas de la polarización

Las causas de la polarización pueden ser muy diferentes según los metales que sufren corrosión y los electrolitos. En cualquier caso, se corresponden con las cinéticas características de las reacciones anódicas o catódicas. Citamos algunas de ellas:

#### 1. Polarización por concentración.

La polarización por concentración se asocia con las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de iones en el electrolito. Este tipo de polarización se ilustra considerando la difusión de los iones hidrógeno hasta la superficie del metal para formar hidrógeno gas en la reacción catódica  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ . En la polarización por concentración cualquier cambio en el sistema que haga aumentar la velocidad de difusión de los iones en el electrolito hará disminuir los efectos de la polarización por concentración y hará que aumente la velocidad de corrosión. De este modo la movilidad del electrolito hará disminuir el gradiente de concentración de los iones positivos y determinará un aumento de la velocidad de reacción. Aumentando la temperatura podremos aumentar la velocidad de difusión de los iones y por



consiguiente aumentaremos la velocidad de reacción. Por ejemplo, si se coloca cobre como cátodo en una solución diluida de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  con actividad del ión cúprico,  $\text{Cu}^{+2}$ , tenemos un potencial de oxidación E:

$$E_1 - 0.337 - 0.0592 / 2 \log(\text{Cu}^{+2}). \quad (\text{Ecuación, 3.38})$$

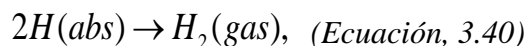
cuando fluye la corriente se deposita Cu, y disminuye la concentración hasta una actividad  $(\text{Cu}^{++})_s$  menor. En este caso el potencial E es menos noble, correspondiéndole una polarización  $E_2 - E_1$  representada por el modelo:

$$E_2 - E_1 = (RT / nF) \ln[i_L / (i_L - i)]. \quad (\text{Ecuación 3.39})$$

siendo  $i_L$  un valor límite de densidad de corriente. Cuando la polarización se produce en su mayor parte en el ánodo, la velocidad de corrosión se dice que está controlada anódicamente y cuando ocurre mayoritariamente en el cátodo se dice que está controlada catódicamente (Raichev, Veleva y Valdez, 2009; Andrade y González, 2014).

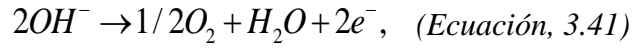
## ***2. Polarización por activación***

La polarización por activación se refiere a reacciones electroquímicas que están controladas por una etapa lenta dentro de la secuencia de etapas de reacción en la interfase electrolito-metal. Es decir, existe una energía de activación crítica necesaria para remontar la barrera de energía asociada con la etapa más lenta. Este tipo de energía de activación queda ejemplificada considerando la reducción del hidrógeno catódico en la superficie de un metal  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , lo que se conoce como polarización por sobretensión de hidrógeno. La reacción citada puede ser rápida, pero hasta la formación de la molécula de  $\text{H}_2$  a partir de H atómico debe suceder la absorción por el electrodo y posteriormente originarse la formación de la molécula.



y siendo esta adsorción del H atómico muy lenta, incidirá en una polarización importante. Las etapas para la formación de hidrogeno gas en el cátodo son: (1) migración de iones hidrógeno a la superficie del cinc; (2) flujo de electrones a los iones hidrogeno; (3) formación

de hidrogeno atómico; (4) formación de moléculas de hidrógeno diatómicas; (5) formación de burbujas de hidrogeno gas que se liberan de la superficie del cinc. La etapa más lenta de estas etapas será la que controle la velocidad del proceso de activación por polarización. Otro ejemplo es la reacción anódica:



conocido como sobretensión de oxígeno. La polarización por activación h sigue la ley de Tafel, función de la densidad de corriente,  $i$ :

$$\eta = \beta \log(i / i_0). \quad (\text{Ecuación; 3.42})$$

siendo  $\beta$  e  $i_0$  característicos de los sistemas (Buralla-Montal, 2012; Raichev, Veleva y Valdez, 2009; Andrade y González, 2014).

### ***3.1.3.2. Fenómenos de pasivación del metal***

Un metal activo en la serie electroquímica se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o más noble. La pasivación de un metal, en lo que concierne a la corrosión, tiene que ver con la formación de una capa superficial de protección de productos de reacción que inhiben reacciones posteriores. En otras palabras, la pasivación de los metales se refiere a su pérdida de reactividad química en presencia de unas condiciones ambientales particulares. Muchos metales y aleaciones importantes en ingeniería se pasivan y se vuelven muy resistentes a la corrosión en entornos oxidantes de moderados a fuertes. Ejemplos de metales y aleaciones que muestran pasividad son el acero inoxidable, níquel y muchas aleaciones de éste, titanio, aluminio y muchas de sus aleaciones.

Cuando un metal, en un medio corrosivo específico, se le somete a un potencial de corrosión creciente. Después de alcanzar una intensidad crítica específica, la intensidad decrece fuertemente a la  $i$  (pasiva) lo que caracteriza el estado pasivo del metal, de bajos valores de corrosión. Los electrolitos pasivadores son por lo general agentes oxidantes inorgánicos; los que son capaces de crear capas de óxidos absorbidas por la superficie e impermeables al

posterior ataque corrosivo. No todos los metales o aleaciones pueden sufrir esta fuerte polarización por corrientes anódicas, teniendo sólo éstos el calificativo de pasivos. Existen dos teorías principales respecto a la naturaleza de la película pasiva:

1) la teoría de la película de óxido;

2) la teoría de adsorción.

En la teoría de la película de óxido se defiende que la película pasiva es siempre una capa que actúa como barrera de difusión de productos de reacción (por ejemplo, óxidos metálicos u otros compuestos) separando el metal de su entorno y que disminuye la velocidad de reacción. En la teoría de adsorción se cree que los metales pasivos son cubiertos por una película quimiadsorbida de oxígeno. Se supone que tal capa desplaza las moléculas de H<sub>2</sub>O, adsorbidas normalmente, y reduce la velocidad de disolución anódica, involucrando la hidratación de los iones metálicos. Las dos teorías tienen en común que se forma una película protectora en la superficie del metal, de modo que el grado de pasividad redunde en un aumento de la resistencia frente a la corrosión (Buralla-Montal, 2012; Andrade y González, 1981).

### ***3.1.4. Tipos de corrosión***

Los tipos de corrosión pueden clasificarse convenientemente de acuerdo con la apariencia del metal corroído. La identificación puede realizarse de muchas formas, pero todas ellas se encuentran interrelacionadas en alguna manera (Castillo-Valdes y Tiznado-Urbina, 2015; Fernández-Guerrero, 2011). Como ejemplo, podemos establecer la siguiente clasificación:

- Corrosión por deterioro uniforme o general
- Corrosión por esfuerzo
- Corrosión galvánica o entre dos metales
- Corrosión erosiva
- Corrosión por picadura
- Corrosión por grieta
- Corrosión intergranular
- Corrosión bajo tensión

- Corrosión por desgaste
- Disolución selectiva o desaleante
- Corrosión seca

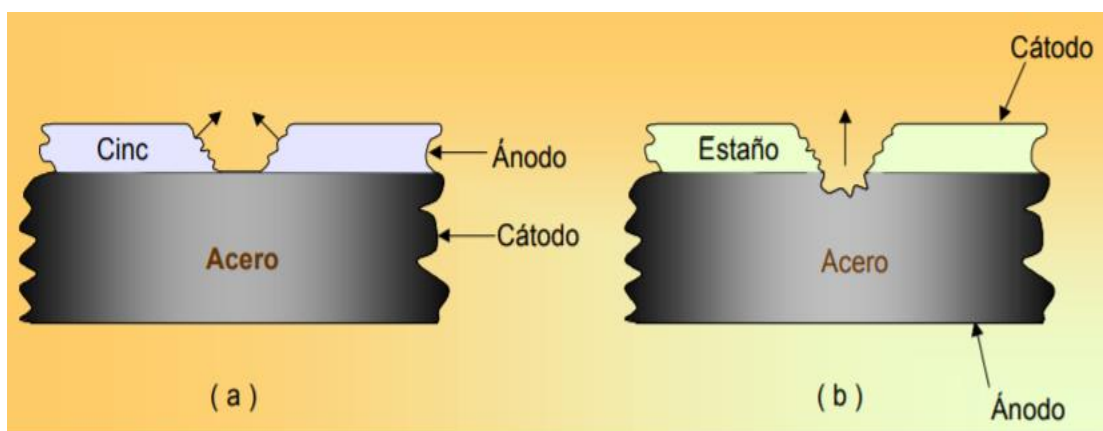
### 3.1.4.1. Corrosión de deterioro uniforme o generalizada

La corrosión de deterioro uniforme se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal expuesto a la corrosión. Sobre una base cuantitativa, el deterioro uniforme representa la mayor destrucción de los metales, especialmente de los aceros (Fernández-Guerrero, 2011). Sin embargo, es relativamente fácil su control mediante:

- 1.- Coberturas protectoras
- 2.- Inhibidores
- 3.- Protección catódica

### 3.1.4.2. Corrosión galvánica o entre dos metales

La corrosión galvánica entre dos metales diferentes se ha discutido anteriormente. Debe tenerse cuidado al unir metales distintos porque la diferencia en sus potenciales electroquímicos puede conducir a su corrosión.



**Figura 3.7. Comportamiento anódico-catódico del acero con capas de cinc y estaño expuestas a la atmósfera. a) se corroe el cinc. b) Se corroe el acero.**

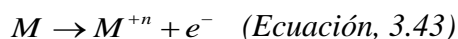
El acero galvanizado, que es acero recubierto de cinc, es un ejemplo en el que un metal (cinc) se sacrifica para proteger al otro (acero). El cinc, galvanizado por inmersión en baño en caliente o electrodepositado sobre el acero, constituye el ánodo para este último y, por tanto, se corroe protegiendo al acero que es el cátodo en esta celda galvánica, Figura 3.7 (a). Cuando el cinc y el acero están desacoplados se corroen aproximadamente al mismo tiempo. Sin embargo, cuando están juntos el cinc se corroe en el ánodo de la pila galvánica y de esta manera protege al acero. Otro ejemplo del uso de dos metales diferentes en un producto industrial es la lámina de estaño utilizada en las "latas". La mayoría de las láminas de estaño se producen por electrodeposición de una fina capa de estaño sobre el acero. La naturaleza no tóxica de las sales de estaño, hace a la lámina de estaño útil como material contenedor de alimentos. El estaño (f.e.m estándar de  $-0.136\text{ V}$ ) y el hierro (f.e.m estándar de  $-0.441\text{ V}$ ) poseen un comportamiento electroquímico muy similar. Ligeros cambios en la disponibilidad del oxígeno y en las concentraciones de los iones que se forman en la superficie provocarán cambios en sus polaridades relativas. Bajo condiciones de exposiciones atmosféricas, el estaño es normalmente catódico para el acero. Por eso, si el exterior de un trozo de una lámina de estaño perforada se expone a la atmósfera, se corroerá el acero y no el estaño, Figura 3.7 (b). Sin embargo, en ausencia del oxígeno del aire, el estaño es anódico para el acero lo que lo convierte en un material útil para contenedores de comida y bebida.

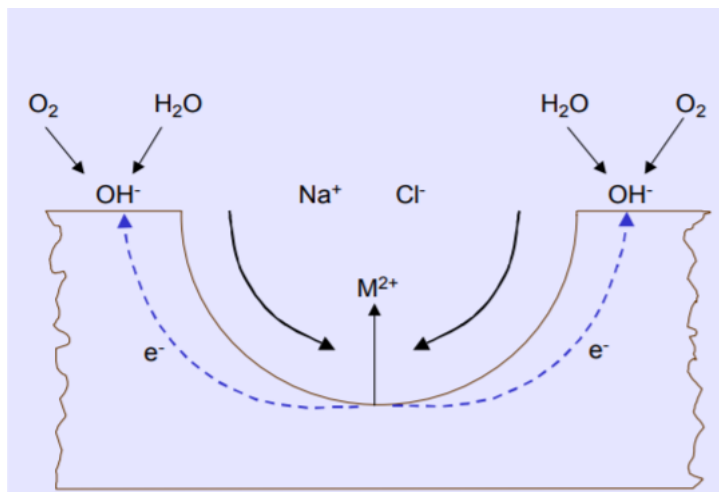
Otro efecto importante en la corrosión electroquímica es la relación del área catódica al área anódica, lo que se conoce como efecto de área. Una relación de área desfavorable es la constituida por un área catódica grande y una anódica pequeña. Con la aplicación de una cierta cantidad de corriente a una pareja metálica, por ejemplo, de electrodos de cobre y de hierro de diferentes tamaños, la densidad de corriente es mucho mayor para el electrodo más pequeño que para el más grande. Es por ello, que el electrodo anódico más pequeño se corroerá mucho más rápido, por lo que debe evitarse la relación área del cátodo grande/superficie de ánodo pequeña (González, 1984; Ohanian, Díaz, Corengia y Zinola, 2011).

### 3.1.4.3. Corrosión por picadura

La picadura es una forma de ataque corrosivo localizado que produce hoyos pequeños agujeros en un metal. Este tipo de corrosión es muy destructivo para las estructuras de ingeniería si provoca perforación del metal. Sin embargo, si no existe perforación, a veces se acepta una mínima picada en los equipos de ingeniería. Frecuentemente la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños agujeros pueden ser tapados por los productos de la corrosión. Asimismo, el número y la profundidad de los agujeros pueden variar enormemente y por eso la extensión del daño producido por la picadura puede ser difícil de evaluar. Como resultado, la picadura, debido a su naturaleza localizada, frecuentemente puede ocasionar fallos inesperados. La picadura puede requerir meses o años para perforar una sección metálica. La picadura requiere un periodo de iniciación, pero una vez comenzada, los agujeros crecen a gran velocidad.

La mayoría de estas se desarrollan y crecen en la dirección de la gravedad y sobre las superficies más bajas de los equipos de ingeniería. Los agujeros empiezan en aquellos lugares donde se produce un aumento local de las velocidades de corrosión. Inclusiones, otras heterogeneidades estructurales y heterogeneidades en la composición sobre la superficie del metal son lugares comunes donde se inicia el agujero. Las diferencias entre las concentraciones de iones y oxígeno crean celdas de concentración que también pueden ser el origen de las perforaciones. Se cree que la propagación de un agujero trae consigo la disolución del metal en el agujero mientras se mantiene un alto grado de acidez en el fondo del hoyo. Este proceso de propagación en un medio salino oxigenado ha sido ilustrado en la Figura 3.8 para un metal ferroso. En el ánodo la reacción del metal en la parte más inferior del agujero es la siguiente:



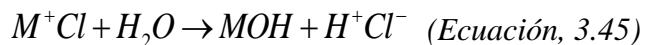


*Figura 3.8. Dibujo esquemático del crecimiento de un agujero en un acero inoxidable sumergido en una solución salina aireada.*

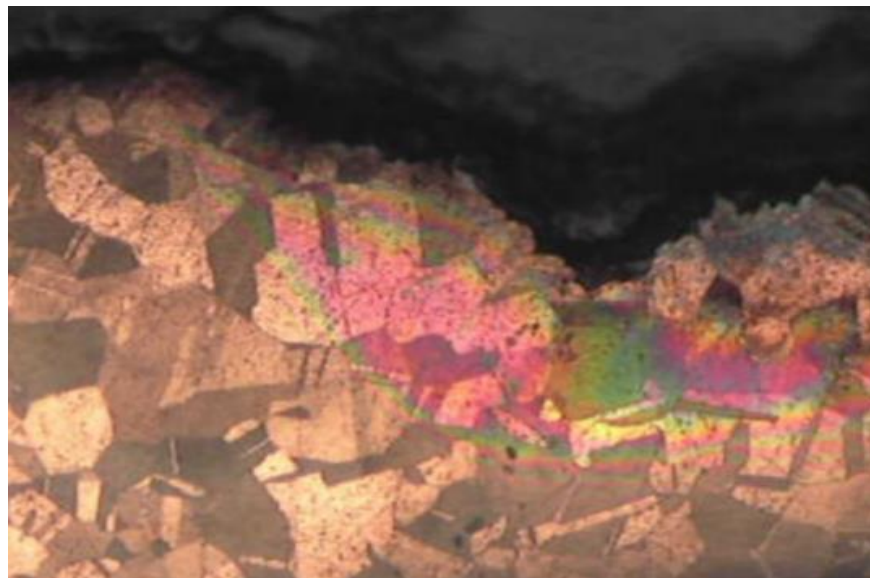
En el cátodo, la reacción se lleva a cabo en la superficie del metal que rodea al orificio, es la reacción del oxígeno con el agua y los electrones procedentes de la reacción anódica:



De este modo el metal circundante a la picadura está protegido catódicamente. La elevada concentración de iones metálicos en el hueco atrae iones cloruro para mantener neutra la carga. Entonces, el cloruro metálico reacciona con el agua para producir el hidróxido metálico y liberar el ácido de la manera siguiente:



De esta manera se acumula una alta concentración de ácido en el fondo del orificio que hace que se incremente la velocidad de reacción anódica, y el proceso global se hace autocatalítico. Para prevenir la corrosión por picadura en el diseño de equipos de ingeniería, es necesario el empleo de materiales que carezcan de tendencia a la corrosión alveolar (ver Figura 3.9).



*Figura 3.9. Ejemplo de picadura en un tubo de cobre electrolítico.*

Sin embargo, si para algunos diseños esto no es posible, entonces deberán usarse los materiales con la mayor resistencia a la corrosión. Por ejemplo, si tiene que usarse acero inoxidable en presencia de algunos iones cloruro, el tipo de aleación AISI 316, con un 2% de Mo, además de un 18% de Cr y un 8% de Ni que tiene mayor resistencia a la picadura que el tipo de aleación 304 que solo contiene el 18% de Cr y un 8% de Ni como elementos principales de aleación (Polo, Luz, Can y Batidas, 1999; Dionicio, 1999).

#### ***3.1.4.4. Corrosión por grietas***

La corrosión por grietas es una forma de corrosión electroquímicamente localizada que puede presentarse en hendiduras y bajo superficies protegidas, donde pueden existir soluciones estancadas. La corrosión por grietas tiene una reconocida importancia en ingeniería toda vez que su presencia es frecuente bajo juntas, remaches, pernos y tornillos, entre válvulas y sus asientos, bajo depósitos porosos y en muchos lugares similares. La corrosión por grietas se produce en muchos sistemas de aleaciones como el acero inoxidable y aleaciones de titanio, aluminio y cobre. Para que ocurra este tipo de corrosión, la grieta ha de ser lo suficientemente ancha para permitir que se introduzca líquido, pero a la vez lo bastante estrecha para mantener estancado el líquido. Por consiguiente, este tipo de corrosión se producirá más frecuentemente en aberturas de unos pocos micrómetros o menos de anchura. Las juntas fibrosas, que



pueden actuar como mechas para absorber una solución electrolítica y a la vez mantenerla en contacto con la superficie metálica, son localizaciones ideales para la corrosión por grieta.

Un mecanismo propuesto, Figura 3.10, considera que, inicialmente, las reacciones anódica y catódica en las superficies de las grietas son:

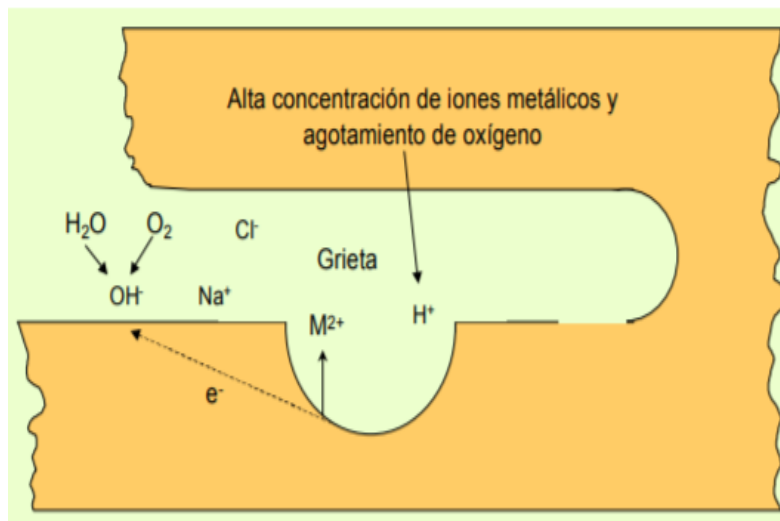
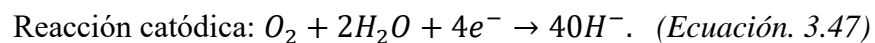
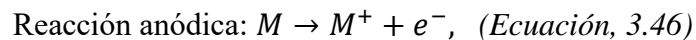
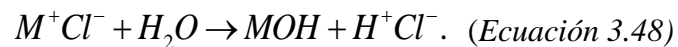


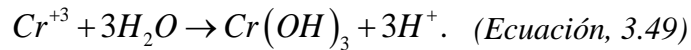
Figura 3.10. Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión por hendidura.



Puesto que la disolución en la grieta se encuentra estancada, el oxígeno que se necesita para la reacción catódica se gasta, pero no se reemplaza. De cualquier modo, la reacción que ocurre en el ánodo  $M \rightarrow M^+ + e^-$  continúa produciéndose, creándose una alta concentración de iones positivos. Para contrarrestar la carga positiva, un conjunto de iones negativos, principalmente iones cloruro, migra a la grieta, formando  $M^+Cl^-$ . El cloruro es hidrolizado por el agua, forma hidróxido metálico y libera ácido de la manera siguiente:



Esta producción de ácido disgrega la película pasiva y origina un deterioro por corrosión que es autocatalítico, como en el caso anteriormente discutido para corrosión por picadura (Rosas, 2016; Satri, 2011). Para el tipo 304 (18% Cr y 8% Ni) de acero inoxidable, se sabe que la acidificación dentro de la grieta se debe con una gran probabilidad a la hidrólisis de los iones  $Cr^{+3}$  de acuerdo con la reacción:

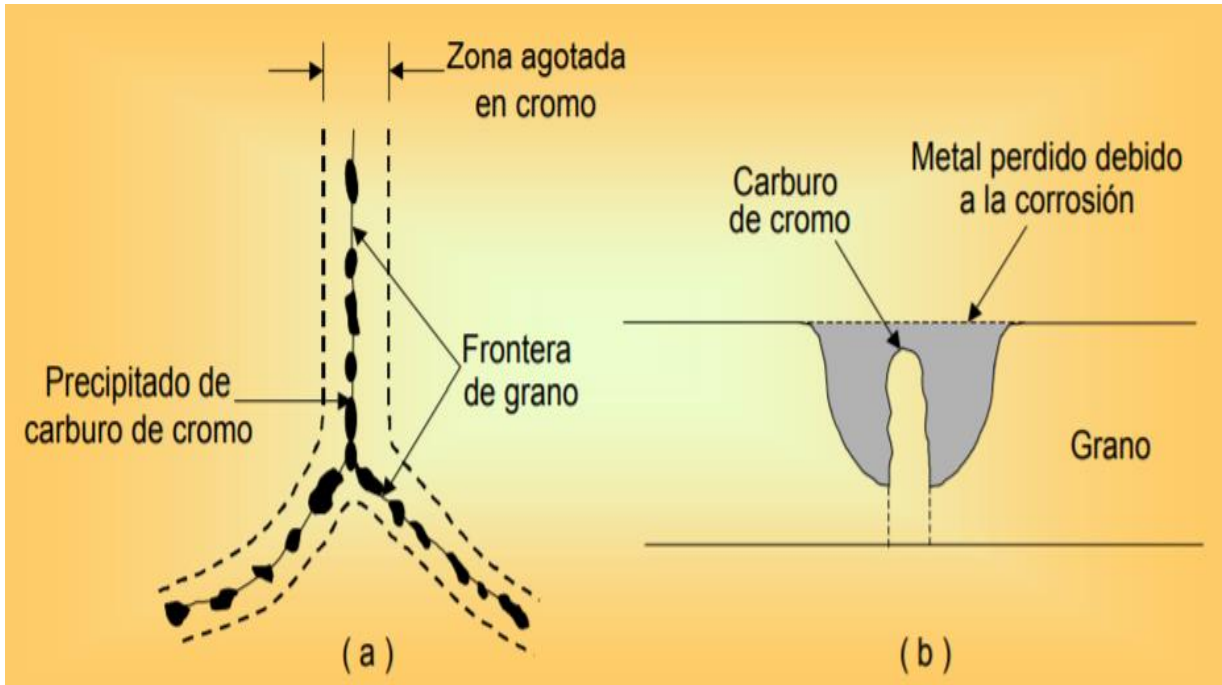


puesto que sólo aparecen trazas de  $Fe^{+3}$  en la grieta. Para prevenir o minimizar la corrosión por grieta en diseños de ingeniería, se pueden emplear los métodos y procedimientos siguientes:

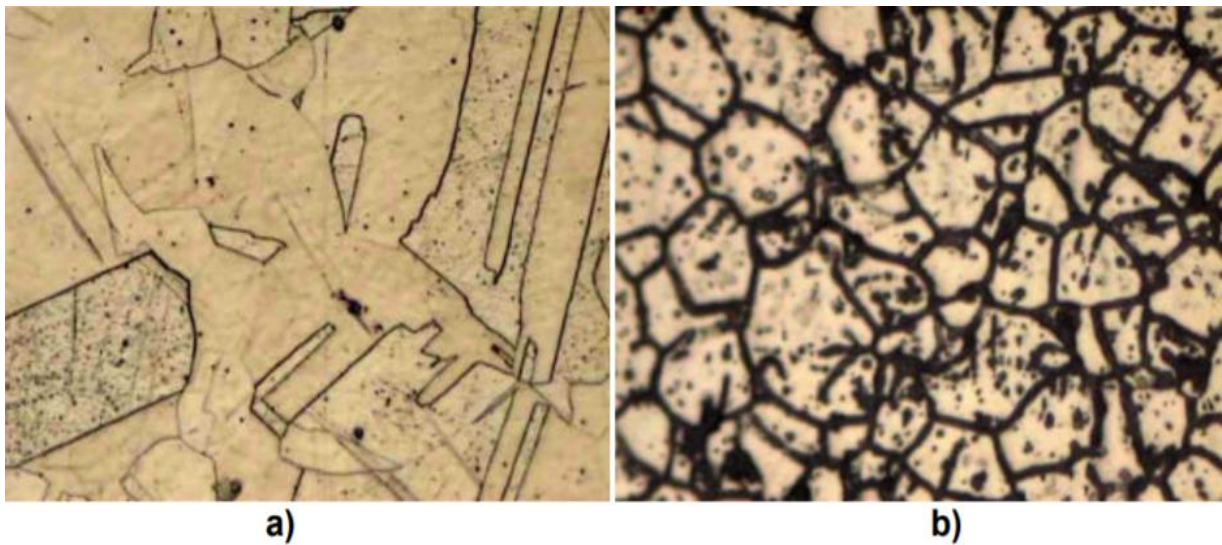
1. Usar en las estructuras de ingeniería ensambles de extremos completamente soldados en lugar de otros atornillados o remachados.
2. Diseñar recipientes para drenaje completo donde puedan acumularse soluciones estancadas.
3. Usar juntas no absorbentes, tales como teflón, si es posible.

#### ***3.1.4.5. Corrosión intergranular***

La corrosión intergranular es un deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. 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, las regiones de límite de grano pueden ser muy reactivas, resultando una corrosión intergranular que origina pérdida de la resistencia de la aleación 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 inoxidables austeníticos (18% Cr-8% Ni) cuando son calentados o enfriados lentamente a través del rango de temperaturas de 500 a 800°C (Raichev, Veleva y Valdez, 2009; Otero-Huerta, 2000). En este rango de temperaturas, sensibilizado, los carburos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) pueden precipitar en las interfases del límite de grano, como se muestra en las Figuras 3.11 y 3.12:



**Figura 3.11. Representación esquemática de la precipitación del carburo de cromo en la frontera de grano de un acero inoxidable AISI 304 sensibilizado.**



**Figura 3.12. a) Microestructura del acero inoxidable AISI 304 sin sensibilizar. b) Aspecto de la corrosión intergranular tras la sensibilización del mismo.**

La corrosión intergranular del acero inoxidable austenítico puede ser controlada con los métodos siguientes:

1.- Utilizando un tratamiento de calentamiento a alta temperatura, 500 a 800°C, seguido de un enfriamiento con agua, los carburos de cromo pueden ser redisueltos y volver a la solución sólida.

2.- Añadiendo un elemento que pueda combinarse con el carbono del acero para que no pueda formarse el carburo de cromo. Así, se adiciona niobio y titanio en los tipos de aleación 347 y 321 respectivamente, se dice entonces que están en una condición estabilizada.

3.- Bajando el contenido en carbono alrededor del 0.03 por 100 en peso o menos para que no puedan precipitar cantidades significativas de carburo de cromo. El acero inoxidable tipo 304L, por ejemplo, tiene su carbono a ese nivel tan bajo.

#### ***3.1.4.6. Corrosión bajo tensión***

La rotura por corrosión por esfuerzo o bajo tensión (stress-corrosión cracking SCC) de metales se refiere a la rotura originada por la combinación de efectos de tensiones intensas y corrosión específica que actúa en el entorno del metal. Durante la SCC el ataque que recibe la superficie del metal es generalmente muy pequeño mientras que las grietas aparecen claramente localizadas y se propagan a lo largo de la sección del metal.

Los esfuerzos residuales que dan lugar a la SCC pueden ser resultado, por ejemplo, de esfuerzos térmicos introducidos por tasas desiguales de enfriamiento, de un diseño mecánico defectuoso para esfuerzos, de transformaciones de fase durante el tratamiento térmico durante el trabajo en frío, o durante la soldadura. Sólo ciertas combinaciones de aleaciones y ambientes son susceptibles de la SCC.

**Tabla 3.8. Situaciones que pueden originar corrosión bajo tensión en metales y aleaciones.**

Material	Ambiente	Material	Ambiente
Aleación de aluminio	Disoluciones de NaCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Disoluciones de NaCl Agua de mar Aire, vapor de agua	Aceros ordinarios	Disoluciones de NaOH Disoluciones de NaOH-Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Disoluciones de nitratos de calcio, amonio y sodio Mezcla de ácidos (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NHO <sub>2</sub> ) Disoluciones de HCN Disoluciones ácidas de H <sub>2</sub> S Agua de mar Aleaciones Na-Pb fundidas
Aleación de cobre	Vapores y disoluciones de amoniaco Aminas	Aceros inoxidables	Disoluciones de ácido-cloruro tales como MgCl <sub>2</sub> y BaCl <sub>2</sub> Disoluciones de NaCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Agua de mar H <sub>2</sub> S Disoluciones de NaOH-H <sub>2</sub> S Vapor condensado de aguas cloradas
Aleación de oro	Agua, vapor de agua Disoluciones de FeCl <sub>2</sub> Disoluciones de sales de ácido acético	Aleaciones de titanio	Ácido nítrico fumante Agua de mar N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , metanol-HCl
Inconel	Disoluciones de sosa cáustica		
Plomo	Disoluciones de acetato de plomo		
Aleación de magnesio	Disoluciones de NaCl-K <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub> Ambientes rurales y costeros Agua destilada		
Monel	Sosa cáustica fundida Acido fluorhídrico Acido fluosilícico		
Níquel	Sosa cáustica fundida		

La Tabla 3.8 recoge algunos sistemas de aleación-ambientes en los cuales tiene lugar la SCC. No parece haber un modelo general para los ambientes en los que se produce la SCC en las aleaciones. Por ejemplo, los aceros inoxidables quiebran en atmósferas de cloro, pero no en las que contienen amoniaco. Por el contrario, los latones (aleación Cu-Zn) quiebran en atmósferas que tienen cloro. Nuevas combinaciones de aleaciones y ambientes que originan la SCC están siendo descubiertas continuamente (Fernández-Guerrero, 2011; Satri, 2011; Yang, Qiao, Gao and Yan, 2016).

### 3.1.4.7. Corrosión erosiva

La corrosión erosiva puede ser definida como la aceleración en la velocidad de ataque corrosivo al metal debida al movimiento relativo de un fluido corrosivo y una superficie del metal.

Cuando el movimiento relativo del fluido corrosivo es rápido, los efectos del desgaste mecánico y abrasión pueden ser severos. La corrosión erosiva está caracterizada por la aparición en la superficie del metal de surcos, valles, hoyos, agujeros redondeados y otras configuraciones dañinas de la superficie del metal, las cuales generalmente se presentan en la dirección de avance del fluido corrosivo (Mendoza and Genescá, 2014; Mendoza-Flores, Durán-Roero, y Genescá-Llongueras, (2003).

#### ***3.1.4.8. Daño por cavitación***

Este tipo de corrosión es causado por la formación e implosión de burbujas de aire o cavidades llenas de vapor, en un líquido que se encuentra cerca de la superficie metálica. La cavitación ocurre en la superficie de un metal donde el líquido fluye a gran velocidad y existen cambios de presión, como por ejemplo en impulsores de bomba y propulsores de barco. Cuando suceden numerosas implosiones puede hacerse un daño considerable a la superficie del metal. Separando las películas superficiales y arrancando partículas de metal de la superficie, la cavitación puede incrementar la velocidad de corrosión y originar desgastes superficiales (González, 1984; Fernández-Guerrero, (2011).

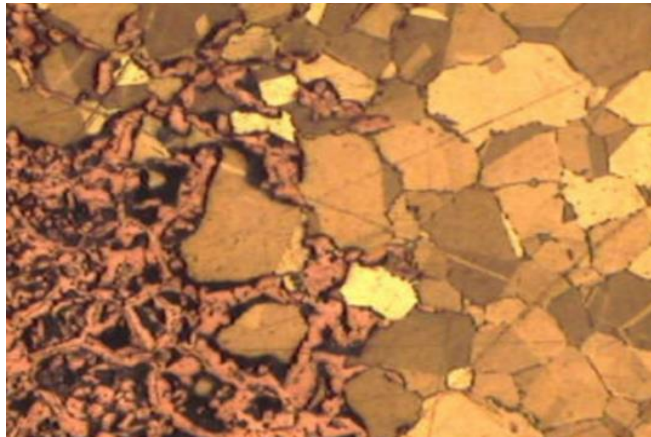
#### ***3.1.4.9. Corrosión por desgaste (frotamiento)***

Este tipo de corrosión tiene lugar en las interfases entre materiales bajo carga, es decir en servicio, sometidos a vibración y deslizamiento. La corrosión por desgaste aparece como surcos u hoyos rodeados de productos de corrosión. En el caso de la corrosión por desgaste de metales, se observa que los fragmentos de metal entre las superficies rozadas están oxidados y algunas capas de óxido se encuentran disgregadas por la acción del desgaste. Como resultado, se produce una acumulación de partículas de óxido que actúan como un abrasivo entre superficies con un ajuste forzado, tales como las que se encuentran entre ejes y cojinetes o mangas (Satri, 2011; Fernández-Guerrero, 2011).

### ***3.1.4.10. Corrosión selectiva o desaleante***

La disolución selectiva es la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos. El ejemplo más común de este tipo de corrosión es la descincificado que tiene lugar en los latones, consistente en la eliminación selectiva del cinc que está aleado con cobre. Procesos similares también ocurren en otras aleaciones, como la pérdida observable de níquel, estaño y cromo de las aleaciones de cobre; de hierro en hierro fundido, de níquel en aceros y de cobalto en las stellitas. Por ejemplo, en la descincificación de latón con 70% de Cu y 30% de Zn, el cinc se elimina preferentemente del latón, dejando una matriz esponjosa y débil, Figura 3.13. El mecanismo de descincificación del cobre involucra las tres etapas siguientes:

- 1) Disolución del latón.
- 2) Permanencia de los iones cinc en la disolución.
- 3) Electrodeposición del cobre en solución sobre el latón.



***Figura 3.13. Ejemplo de la descincificación del latón.***

Puesto que el cobre que permanece no tiene la textura del latón, la firmeza de la aleación y su resistencia es considerablemente menor. Este proceso puede minimizarse o prevenirse fabricando latones con menor contenido de cinc, es decir latones con 85% de Cu y 15% de Zn,

o cambiando a aleaciones cuproníquel, de 70-90% de Cu y de 10-30% de Ni. Otras posibilidades son modificar el ambiente corrosivo o usar una protección catódica (González, 1984; Raichev, Veleva y Valdez, 2009).

#### ***3.1.4.11. Corrosión seca***

Corrosión a altas temperaturas Hasta ahora hemos estado hablando de oxidación de metales en medio acuoso, sin embargo, estos materiales también reaccionan con el aire para formar óxidos externos, la alta temperatura de oxidación de los metales es particularmente importante en el diseño de algunos componentes como turbinas de gas, motores y equipamiento de petroquímicas. El grado en que un óxido protege a un metal y por lo tanto no se corroe depende de varios factores, los más importantes son:

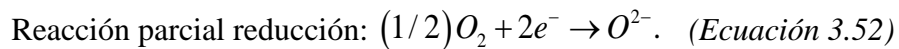
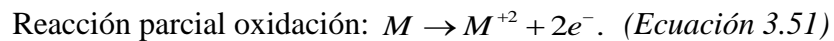
1. El porcentaje en volumen del óxido respecto al metal después de la oxidación debe ser próximo a la unidad.
2. La película formada debe tener buena adherencia.
3. El punto de fusión del óxido debe ser alto.
- 4.- La película de óxido debe tener baja presión de vapor.
- 5.- La película formada debe tener un coeficiente de expansión casi igual al del metal.
- 6.- La película formada debe tener plasticidad a alta temperatura para evitar que se rompa o cuartee.
- 7.- La película formada deberá tener baja conductividad y bajos coeficientes de difusión para iones metálicos y oxígeno.

El primer paso es pues determinar el porcentaje en volumen de óxido respecto al metal tras la oxidación para evaluar si el óxido formado es protector o no. El cálculo de este porcentaje es lo que se conoce como relación de PillingBedworth, P-B, que se expresa como:

*Relación P-B = Volumen Oxido producido / Volumen de metal consumido. (Ecuación 3.50)*



Cuando el metal tiene una relación P-B  $< 1$ , el óxido formado es poroso y poco protector, no protege, como es el caso de metales alcalinos. Si la relación es mayor de 1, habrá un esfuerzo compresivo y el óxido formado tenderá a romperse, como es el caso del óxido de Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con un valor de 2.15. Si la relación P-B es cercana a la unidad, el óxido puede ser protector, pero deberá cumplir con algunos otros de los factores antes señalados. Cuando se forma una película de óxido sobre un metal por la acción oxidante del oxígeno, la tendencia más fundamental es la de un proceso electroquímico, como hemos señalado con anterioridad, que la simple combinación química para formar el óxido correspondiente. De manera que las reacciones parciales de oxidación y reducción para la formación de iones divalentes son:



En las primeras etapas de la oxidación, la capa de óxido que se forma es discontinua y comienza con el crecimiento lateral de los primeros núcleos de óxido formados. Después se produce la interconexión entre núcleos de óxidos y el transporte de masa de los iones en una dirección normal a la superficie. Como se aprecia en la Figura 3.14 a) el metal se difunde a medida que cationes y electrones atraviesan la película de óxido.

En este mecanismo el oxígeno se reduce a iones oxígeno en la interfase óxido-gas, encontrándose la zona de formación de óxido en esta superficie. En otros casos, por ejemplo: óxidos metálicos pesados, el oxígeno se difunde como iones  $O^{2-}$  a la interfase metal-óxido y los electrones se difunden a la interfase óxido-gas, tal como se muestra en la Figura 3.14 b). Desde el punto de vista de ingeniería la velocidad a la cual los metales y aleaciones se oxidan es muy importante pues determina la vida útil de la pieza o componente. Normalmente esta se expresa como la ganancia de peso por unidad de área. De forma empírica se han determinado las leyes de velocidad de oxidación y podemos decir que estas responden a comportamientos lineales, parabólicos o logarítmicos (Raichev, Veleva y Valdez, 2009; Gonzales-Fernández, 1989; Ramírez-Reyes, (2007).

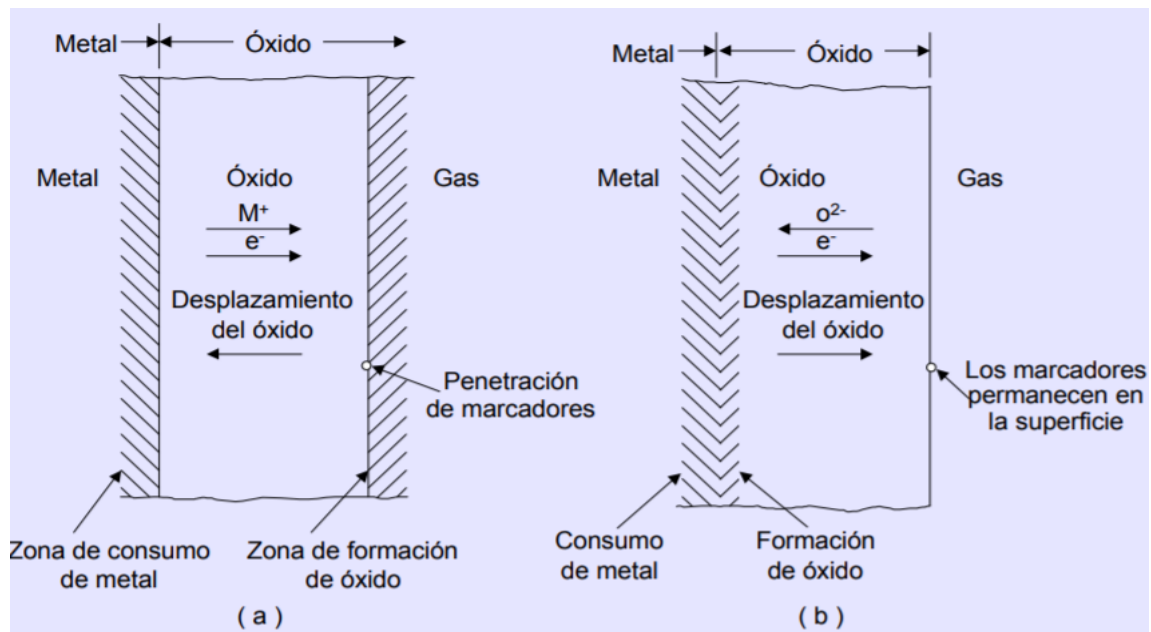


Figura 3.14. Mecanismos de oxidación en la corrosión seca. a) Difusión de cationes. b) Difusión de aniones.

### 3.1.5. Control de la corrosión

En las situaciones prácticas más importantes, la degradación no puede ser totalmente eliminada, pero al menos puede ser controlada, consiguiendo la vida en servicio prevista. Existen tres etapas muy significativas para la definición del tiempo de vida de un componente: el diseño, la construcción y el uso. La información conseguida a través del comportamiento del componente debe aportar la experiencia que permita conseguir el tiempo de servicio planificado. En situaciones prácticas la corrosión no puede ser eliminada como tampoco las tensiones. Desde el punto de vista tensional es conveniente reducir en lo posible su nivel de las tensiones axiales, lo que se consigue:

- Eliminando concentradores de tensiones.
- Con tratamientos superficiales que introduzcan el pretensionado de compresión.

Desde el punto de vista de corrosión los métodos genéricos para su prevención están en las líneas de:

- 1.- Modificación del diseño.
- 2.- Modificación del medio.

- 3.- Selección de materiales.
- 4.- Protecciones anódicas.
- 5.- Protecciones catódicas.
- 6.- Aplicación de capas de protección: Recubrimientos.

La corrosión puede ser controlada o prevenida por métodos muy diferentes. Desde un punto de vista industrial, los aspectos económicos de la situación son normalmente los decisivos respecto al método a elegir. Por ejemplo, un ingeniero debe determinar si es más económico reemplazar periódicamente determinado equipamiento o fabricarlo con materiales que sean altamente resistentes a la corrosión, pero más caros, de tal forma que duren más. Algunos de los métodos más comunes de control o prevención de la corrosión se muestran en la Figura 3.14 (Gonzales-Fernández, (1989).



*Figura 3.14. Métodos comunes de control de corrosión.*

### ***3.1.5.1. Modificación del diseño***

En ingeniería un diseño adecuado de un equipamiento resulta importante tanto para prevenir la corrosión como para seleccionar los materiales adecuados. Se deben considerar los materiales teniendo en cuenta los requerimientos mecánicos, electrónicos y térmicos necesarios y adecuados. Todas estas consideraciones deben sopesarse con las limitaciones económicas. En el diseño de un sistema, la aparición de problemas específicos de corrosión puede requerir

la consulta a expertos en la materia (García-Inzunza, 2014). Sin embargo, algunas reglas generales de diseño, como las siguientes, deben ser tenidas en cuenta:

1.- Se ha de tener en cuenta la acción penetrante de la corrosión junto con los requerimientos de tensión mecánica cuando se consideré el espesor del metal utilizado. Esto es especialmente importante para las tuberías y tanques que contengan líquidos.

2.- Son preferibles los recipientes soldados que los remachados para reducir la corrosión por grieta. Si se usan remaches, hay que elegir aquellos que, sean catódicos a los materiales que se combinan.

3.- Si es posible, se deben usar metales galvánicamente similares para la estructura completa. Se han de evitar metales no similares que puedan dar lugar a corrosión galvánica. Si se atornillan juntos metales no similares galvánicamente, hay que usar juntas y arandelas no metálicas para prevenir contactos eléctricos entre los metales.

4.- Es preciso evitar una tensión excesiva y concentraciones de tensión en entornos corrosivos, para prevenir la ruptura por corrosión bajo tensión. Esto es especialmente importante cuando se utilizan aceros inoxidable, latones y otros materiales susceptibles a este tipo de ruptura en ciertos entornos corrosivos.

5.- Se deben evitar recodos agudos en sistemas de tuberías por donde circulan líquidos. En las áreas donde cambia la dirección del fluido bruscamente, se potencia la corrosión por erosión.

6.- Se ha de cuidar el diseño de tanques y otros recipientes para que sean fáciles de desaguar y limpiar. Depósitos estancados de líquidos corrosivos provocan la aparición de celdas (o pilas) por concentración potenciando así corrosión.

7.- Se deben diseñar sistemas que faciliten el traslado y sustitución de aquellas piezas que se espera queden inservibles en poco tiempo. Por ejemplo, las bombas en las plantas químicas deberían ser fácilmente trasladables.

8.- Es importante diseñar sistemas de calefacción que no den lugar a zonas puntuales calientes. Los cambiadores de calor, por ejemplo, debieran ser diseñados para conseguir gradientes

de temperatura uniformes. En resumen, es preciso diseñar sistemas en condiciones tan uniformes como sea posible y evitar la heterogeneidad.

### ***3.1.5.2. Modificación del medio corrosivo***

El medio puede ser básicamente gaseoso, líquido o sólido. La modificación del medio es importante para deducir las tasas de corrosividad. Si el medio es gaseoso la modificación debe atender a las posibilidades de formación de electrolito líquido. Fundamentalmente hay que controlar:

- Humedad relativa.
- Componentes volátiles del proceso.
- Contaminantes volátiles.
- Temperatura.

Si el medio corrosivo es líquido puede actuarse incidiendo en su conductividad, su pH, posibilidades de formación de film pasivo resistente, eliminación de O<sub>2</sub> disuelto. Algunos de los métodos más importantes para reducir la corrosión por cambios ambientales son: bajar las temperaturas, disminuir la velocidad de los líquidos, eliminar el oxígeno de los líquidos y reducir las concentraciones de iones.

1.- Generalmente, bajando la temperatura de un sistema se consigue reducir la corrosión, debido a que la velocidad de reacción disminuye a bajas temperaturas. No obstante, existen algunas excepciones en las cuales se da el fenómeno inverso; por ejemplo, el agua del mar a ebullición es menos corrosiva que el agua de mar fría debido a que la solubilidad del oxígeno disminuye con el aumento de la temperatura.

2.- Disminuyendo la velocidad de un fluido corrosivo se reduce la corrosión por erosión. Sin embargo, para metales y aleaciones que se pasivan, es más importante evitar las disoluciones estancadas.

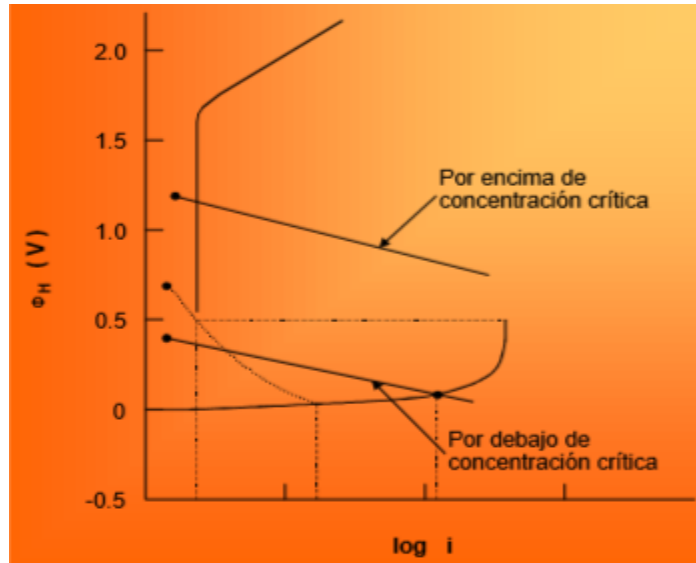
3.- Eliminar el oxígeno de las disoluciones acuosas es, algunas veces, provechoso para reducir la corrosión; por ejemplo, las calderas de agua suelen ser desoxigenadas para reducir la corrosión. Sin embargo, para sistemas que dependen del oxígeno para pasivarse, la desaireación es indeseable.

4.- La reducción de la concentración de iones corrosivos en una solución que está corroyendo un metal puede hacer que disminuya la velocidad de corrosión del metal. Por ejemplo, la reducción de la concentración del ion cloruro en una disolución acuosa reducirá el ataque corrosivo sobre aceros inoxidable.

El modo más generalizado de modificación del medio se consigue, especialmente si el electrolito está en circuito cerrado, es mediante el uso de inhibidores de la corrosión. Los inhibidores son, esencialmente, catalizadores de retardo. La mayoría de los inhibidores han sido desarrollados por experimentos empíricos y, muchos, los proporciona la naturaleza. Sus acciones también varían considerablemente. Por ejemplo, los inhibidores tipo absorción son absorbidos por una superficie y forman una película protectora. Los inhibidores tipo desoxidante o barrendero reaccionan para eliminar agentes de corrosión, tales como el oxígeno, de una disolución. Se clasifican generalmente en:

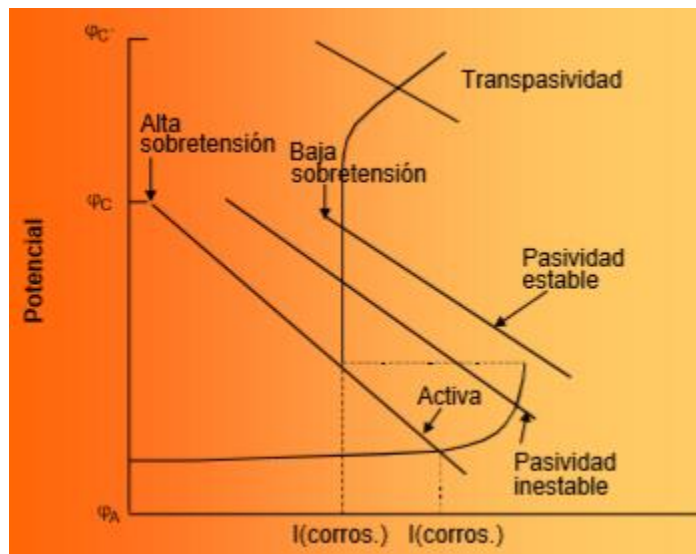
- 1) Inhibidores anódicos.
- 2) Inhibidores catódicos.
- 3) Inhibidores de absorción.

Los inhibidores anódicos aumentan la polarización del ánodo por reacción con los iones del metal que se corroe para producir películas pasivas, o capas salinas de solubilidad limitada que cubren el ánodo. Supone hacer pasivo bajo los potenciales característicos de corrosión de aquel sistema metales-medio, que sin el inhibidor no tenía aquel comportamiento. En la Figura 3.15 se muestra, las curvas de potencial  $V - I$  transformadas. La intensidad de corrosión coincide con la  $i$  pasiva del ánodo inhibido.



**Figura 3.15 Polarización anódica por pasivador.**

Los inhibidores catódicos producen la inhibición en la reacción catódica, tanto sobre los iones  $H^+$  en medio ácido, o los oxidrilos  $OH^-$  en medio básico, aumentando la polarización catódica, y con ello la corriente de corrosión, como se puede apreciar en la Figura 3.16.



**Figura 3.16. Control por inhibidor de acción catódica.**

Los inhibidores de absorción son moléculas orgánicas largas con cadenas laterales que son adsorbidas desde la superficie metálica. La masa de la molécula puede limitar la difusión de  $O_2$  a la superficie o retener los iones metálicos sobre la superficie con lo que se consigue

reducir la velocidad de corrosión (García-Inzunza, 2014; Satri, 2011; Yang, Qiao, Gao and Yan, 2016).

### 3.1.5.3. Selección de materiales

Un medio primario para disminuir los procesos corrosivos es la selección del material más adecuado para aquel medio. Debe seleccionarse en función del binomio medio-aleación. Sin embargo, no es fácil esta selección por lo restringido del campo de selección, ya que no se conoce una aleación óptima para todos los medios posibles. Para cualquier aleación existe el medio que produce fuerte corrosión. Tampoco es fácil la selección pues además hay que realizarlo atendiendo a los procesos de unión, soldadura, tratamientos, etc., que añaden parámetros que sensibilizan el material. En cualquier caso, la selección de la aleación debe ir asociada con la de algún proceso adicional de protección como los que se citan en los puntos siguientes. Existen, sin embargo, algunas reglas generales que son bastante aceptadas y que pueden ser aplicadas cuando se seleccionan metales y aleaciones resistentes a la corrosión para aplicaciones de ingeniería. Estos son:

- 1.- Para condiciones no oxidantes o reductoras tales como ácidos y soluciones acuosas libres de aire, se utilizan frecuentemente aleaciones de níquel y cromo.
- 2.- Para condiciones oxidantes se usan aleaciones que contengan cromo.
- 3.- Para condiciones altamente oxidantes se aconseja la utilización de titanio y sus aleaciones.

Como referencia muy general se citan las aleaciones de mayor aplicabilidad en medios corrosivos y el ion que más nocivo le resulta.

	<b>ION</b>
<b>Aceros aleados (Cr, Ni)</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
<b>Acero inoxidable (Cr, Ni)</b>	Cl <sup>-</sup>
<b>Brones y Latones (Cu, Al, Zn, Ni)</b>	NH <sub>3</sub> .
<b>Aluminios</b>	Cl <sup>-</sup>
<b>Titanio y aleaciones</b>	H <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> o altas temperaturas
<b>Níquel y aleaciones</b>	Álcalis, Ácidos oxidantes



Las aleaciones que no se pasivan en un medio muestran velocidades de corrosión crecientes con el incremento del voltaje. Los metales que se pasivan en un medio corrosivo muestran un mínimo para ciertas condiciones de polarización anódica. Sin embargo, se entiende que el metal pasivado sigue un mínimo proceso de corrosión. Los materiales poliméricos tales como los plásticos y los cauchos son débiles y blandos y en general menos resistentes a los ácidos inorgánicos fuertes que los metales y aleaciones, y en consecuencia su utilización como materiales primarios en resistencia a la corrosión es muy limitada. Sin embargo, a medida que aumenta la disponibilidad de nuevos materiales plásticos resistentes a la corrosión, su presencia en la industria se hace cada vez más importante.

Los materiales cerámicos poseen una resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas calificables de excelente, pero tienen la desventaja de ser quebradizos para resistencias a tensión bajas. Por tanto, la utilización de materiales no metálicos en el control de la corrosión concreta principalmente en la producción de forros, juntas y recubrimientos (Raichev, Veleva, y Valdez, 2009; Otero-Huerta, 2000; Dionicio, 1999).

#### ***3.1.5.4. Protección anódica***

La protección anódica está fundamentada en la pasivación de un metal anódico cuando se le somete a un potencial más positivo que el de  $E^0$  de corrosión. Para ciertos metales y electrolitos sucede que al aumentar el potencial aumenta fuertemente la oxidación hasta alcanzar una intensidad máxima  $i_{m\acute{a}x}$ . A partir de este punto y para pequeños incrementos de  $E$  la densidad de corriente disminuye hasta la  $i$  pasiva, que indica unos bajos valores de corrosión. Este bajo nivel de oxidación se mantiene para valores de la tensión mayores a  $E_{pp}$ , pero no tanto para llegar a la destrucción de la capa pasiva, transpasiva.

Los electrolitos que pueden proteger a cada metal o aleación son seleccionados, de acuerdo con la tabla de iones que los pasivan formando una película pasiva protectora en la superficie. Así el acero puede protegerse anódicamente por los iones sulfúrico, fosfórico o álcalis; pero no con los iones cloro. Sin embargo, el titanio puede protegerse por los iones cloro.

La protección anódica se aplica a aleaciones que se pasivan con rapidez para pequeñas densidades de corriente (Cruz-Islas, (2002).

### 3.1.5.5. Protección catódica

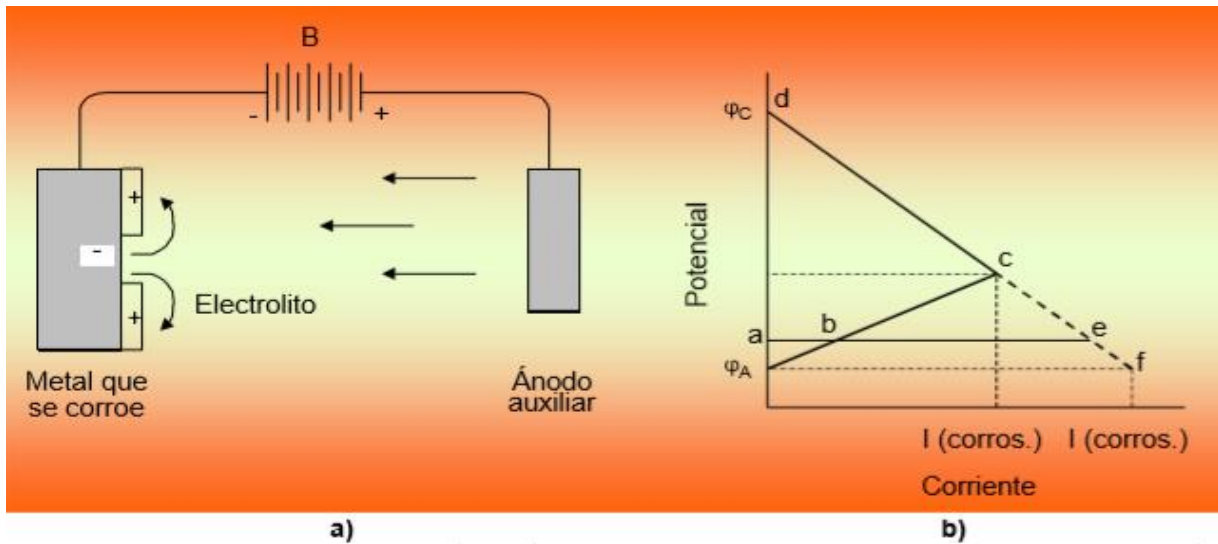


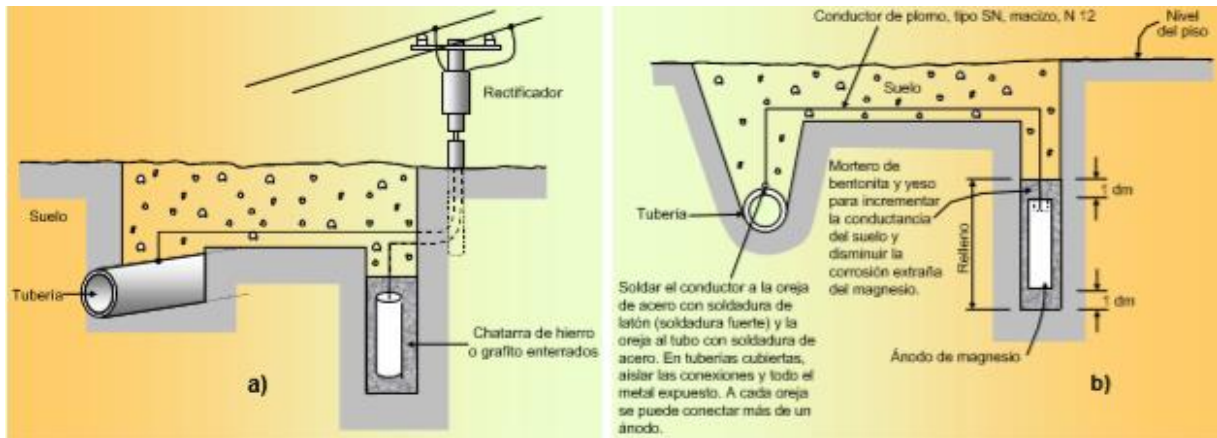
Figura 3.17. a) Circuito de protección catódica por corriente impresa. b) Diagrama de polarización por protección catódica.

#### Corriente impresa

El esquema es el indicado en la Figura 3.18 a) y su aplicación para protección de tuberías se realiza en la Figura 3.29 a). Requiere una fuente de corriente continua que alimenta a un ánodo auxiliar situado a una cierta distancia de la tubería. Esta se conecta al polo negativo mientras un ánodo se hace en el positivo. Siendo aconsejable la baja resistividad del suelo de interconexión que hace de conductor. El ánodo es un metal más electropositivo que la muestra protegida.

#### Ánodos de sacrificio

En este sistema no existe fuente de alimentación externa, y el suministro de electrones se realiza por el proceso corrosivo en el ánodo auxiliar que es más electronegativo que al material a proteger, tal como aparece reflejado en la Figura 3.18 b). Habitualmente se usa ánodos de Magnesio aleados con Aluminio y Zinc.



**Figura 3.18. Tubería protegida anódicamente: a) por corriente impresa, b) por ánodos de sacrificio.**

Obviamente el ánodo se consume durante su período de servicio y es necesaria su reposición. La protección catódica se fundamenta en la igualación de los potenciales de las áreas anódicas y catódicas del material por el flujo de electrones suministrado bien por una fuente eléctrica, corriente impresa, bien por un ánodo consumible, ánodo de sacrificio. Obviamente el ánodo se consume durante su período de servicio y es necesaria su reposición. La protección catódica se fundamenta en la igualación de los potenciales de las áreas anódicas y catódicas del material por el flujo de electrones suministrado bien por una fuente eléctrica, corriente impresa, bien por un ánodo consumible, ánodo de sacrificio (Cruz-Islas, 2002; González, 1984; Ramírez-Reyes, 2007).

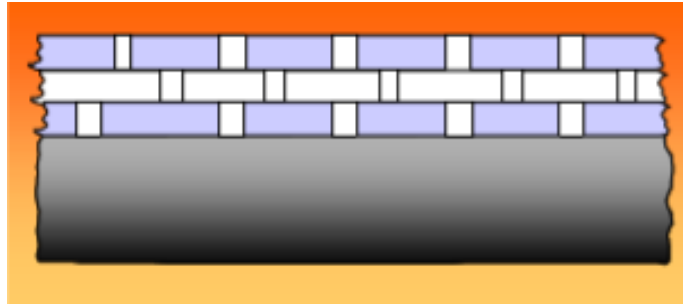
### **3.1.5.6. Protección mediante recubrimientos**

Los recubrimientos metálicos, no metálicos, inorgánicos y orgánicos, se aplican a los metales para prevenir o reducir la corrosión.

#### **a) Recubrimientos con películas orgánicas**

Las pinturas son un método universal para proteger contra la corrosión, además de sus efectos decorativos. El principio está basado en crear una barrera de protección que impida el contacto directo del metal con el electrolito. Para ello se requieren la aplicación de capas de imprimación, con la misión de procurar una adherencia óptima con la superficie del metal, y sucesivas capas de pinturas compatibles que disminuyan la probabilidad de acceso del electrolito a la superficie metálica.

Una capa de pintura tiene una textura continua, pero con microporos, Figura 1.18. La aplicación de sucesivas capas favorece el aislamiento de la capa metálica. Una pintura debe tener buena adherencia y elementos inhibidores de la corrosión y seguir a la superficie en sus deformaciones, pues el agrietamiento inhibe la acción beneficiosa de la pintura al quedar la chapa desnuda. En el ensayo comparado con niebla salina de una chapa pintada, sin y con rayado, establece la diferencia en tiempos de resistencia a la corrosión casi nula para la chapa rayada. La protección con pinturas se optimiza químicamente por el efecto barrera e inhibidor de las constituyentes y mecánicamente por el mayor grueso de película e inexistencia de agrietamiento de capa (Monroy-Barreto, 2016).

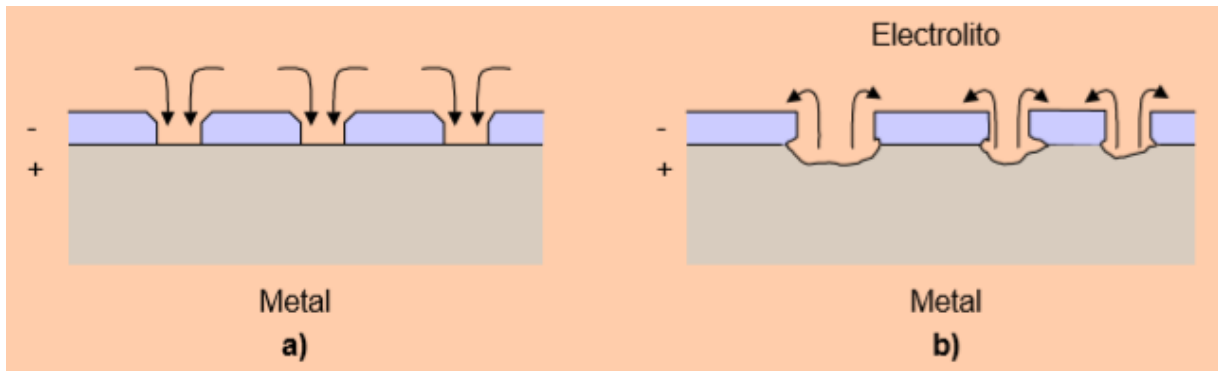


*Figura 3.19. Textura de una chapa pintada.*

### ***b) Recubrimientos con películas metálicas***

Los recubrimientos metálicos se obtienen por diversos procedimientos, fundamentalmente por inmersión en caliente o electrodeposición.

El principio de protección frente a la corrosión es diferente según la naturaleza del metal de recubrimiento. Recubrimientos con metales más electropositivos. La protección se realiza por el principio del efecto barrera analizado con las pinturas, pero con el inconveniente de que, si existe poros o agrietamiento, Figura 3.20 a), el metal base actúa como ánodo. Recubrimiento con metales más electronegativos. La protección se realiza por el principio de protección anódica, en la variante de ánodos de sacrificio, con una alta densidad de superficie anódica y baja de metal catódico a proteger, Figura 3.20 b). Entre los ejemplos de protecciones nobles tenemos el nitrurado, borurado, cementado, niquelado, cromado, estañado que se usa también como efecto decorativo.



*Figura 3.20 Protección: a) con metal anódico de sacrificio, y b) con metal noble.*

En uso de protección anódica son los recubrimientos de zinc, zinc - níquel, zinc - aluminio, cadmio; bien en proceso de electrodeposición o en caliente. Como en el caso de las pinturas la resistencia a la corrosión del metal protegido se optimiza con el espesor de la capa depositada, la fase cristalina constituyente y la menor densidad de poros o grietas del depósito. Ejemplos de este tipo de protecciones las encontramos en el recubrimiento de cinc sobre acero para obtener el acero galvanizado, esto es hace anódico al acero y se corroe sacrificándose (Mathew, Runa, Laurent, Jacobs, Rocha and Wimmer, 2011).

La deposición de una fina capa de estaño en una hoja de acero para producir hojalata para latas de conserva. La deposición puede realizarse en varias capas. Igual procedimiento se sigue en el cromado que se aplica a automóviles. Esta electrodeposición consta de tres capas: (1) una interior de cobre para lograr la adhesión del recubrimiento al acero; (2) una capa intermedia de níquel para conseguir una buena resistencia a la corrosión, y (3) una fina capa de cromo para dar buena apariencia.

### *c) Otros recubrimientos*

Para algunas aplicaciones es deseable cubrir el acero con un recubrimiento cerámico que le confiera un acabado terso y duradero. 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 (Simoes, Bryant, Brown, Andy, Milne, Ryan, Neville, and Brydson, 2016; Ávila y Genescá (1996).

### ***3.2. Influencia de la lluvia ácida en la corrosión de metales***

En esta sección se hace una descripción de la influencia de la lluvia ácida, sobre la velocidad de corrosión de los metales. Asimismo, se hace un análisis de las interacciones sinérgicas entre distintos contaminantes sobre la velocidad de corrosión, algunos relacionados directamente con la lluvia ácida, tal y como ocurre con los cloruros y SO<sub>2</sub>, que actúan sinérgicamente sobre la velocidad de corrosión del acero, de ahí que no tiene sentido hablar del pH de agua de lluvia sin relacionarlo con los niveles de otros contaminantes. Finalmente, se hace un estudio de la prevención de los procesos de corrosión, y su limitación, a través de diferentes métodos. Destacando la selección de los materiales y su calidad, el empleo de diferentes recubrimientos, y en determinados casos protecciones anódicas o catódicas (Bravo-Álvarez, Soto-Ayala, Sosa-Echeverría y Sánchez-Álvarez, 2003; Garcés y Hernández, 2004; Castro-Guío y García-Ruíz, 2005).

Las pérdidas económicas que origina la corrosión se pueden clasificar en directas e indirectas. Las primeras no sólo se deben a la rotura y sustitución de un equipo, sino también a la necesidad de utilización de materiales metálicos más resistentes, así como el empleo de medidas de protección, como recubrimientos orgánicos, galvanizados, etc. Como pérdidas indirectas podemos citar la falta de producción por el paro temporal de una instalación, la fuga de un líquido de su depósito, etc. Todo ello se convierte, al cabo del año, en pérdidas de muchos millones de pesetas. Así, por ejemplo, en Estados Unidos estas pérdidas por corrosión se estima que suponen los cinco billones de dólares por año, es decir, el 1% de cada dólar gastado en ese país. En Gran Bretaña, las pérdidas se aproximan al 3,5% del P.I.B. En el XI Congreso Nacional de Corrosión y Protección, celebrado en Zaragoza en 1976, se estimó que en España las pérdidas anuales se acercaban a los 70.000 millones de pesetas.

De todas estas pérdidas por corrosión, se estima que el 50% son debidas exclusivamente a la acción agresiva de la atmósfera, dado que el 80% de las estructuras metálicas cumplen su servicio en contacto con la atmósfera. La corrosión atmosférica es, sin duda, de todos los tipos de corrosión la que mayor repercusión económica tiene (Báez, 1989; Garcés y Hernández, 2004; Castro-Guído y García-Ruíz, 2005).

### *3.2.1. Fundamento fisicoquímico de la corrosión*

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo a muy variados criterios, entre los que se encuentran:

- La morfología del ataque: corrosión uniforme, intergranular, localizada, intergranular, etc.
- El medio atacante: corrosión en medio ácido, básico, por sales fundidas, de estructuras enterradas, atmosférica, etc.
- Las acciones físicas que junto con las químicas motivan el deterioro del metal: corrosión bajo tensión, por fatiga, por cavitación, por corrientes vagabundas, etc.
- Los mecanismos de reacción: oxidación directa y corrosión electroquímica.

Desde el punto de vista fisicoquímico, la clasificación que nos interesa es la de los mecanismos de reacción. El primero, denominado oxidación directa, ocurre por reacción de los átomos del metal con los de la sustancia agresiva. El segundo, conocido como corrosión electroquímica, se debe a la actuación de micropilas electroquímicas, que se originan cuando zonas del metal que se comporta de distinta forma desde el punto de vista eléctrico.

La corrosión atmosférica participa principalmente del segundo de los mecanismos anteriores, pues, como luego se describirá, una superficie metálica expuesta a la atmósfera está, la mayor parte del tiempo, recubierta de una capa de humedad (Obaya-Valdivia, De Luna-Hernández y Sosa-San German, 2017; Espada y Sánchez, 1995).

### 3.2.2. Fundamento electroquímico de la corrosión

Como se ha comentado anteriormente, el mecanismo de la corrosión atmosférica es fundamentalmente electroquímico. A pesar de que todo proceso de oxidación-reducción supone un movimiento de electrones, y en ese sentido podría hablarse siempre de reacción electroquímica, este término se reserva para aquellos procesos que implican el movimiento de electrones desde una región anódica (donde ocurre la reacción de oxidación) a otra catódica (donde tiene lugar la reducción), a través de regiones de metal no reaccionante. Estas regiones pueden extenderse desde unos pocos átomos hasta kilómetros. La naturaleza electroquímica de la corrosión atmosférica se pone de manifiesto en una sencilla experiencia como la reflejada en la Figura 3.21.

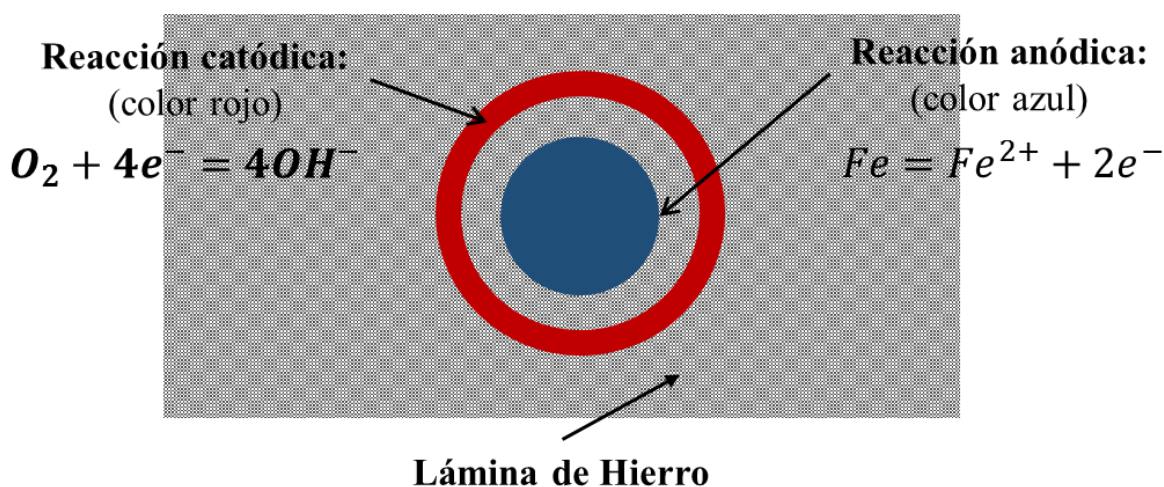
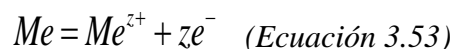


Figura 3.21. Fundamento electroquímico de la corrosión.

La corrosión metálica se debe a la actuación de pilas electroquímicas situadas en la superficie del metal. Los electrones se trasladan por el metal desde las regiones anódicas a las catódicas, completándose el circuito eléctrico a través del electrolito. El metal debe disolverse dentro de una delgada capa de electrolito, lo que produce una oxidación de éste, pasando a su ión correspondiente. En estos puntos se localiza el ataque electroquímico, y se corresponden con las zonas más activas, que se denominan ánodos.

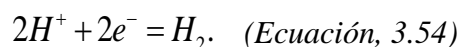


Reacción anódica:



Este proceso de oxidación ha de ir acompañado de uno de reducción, que consuma los electrones liberados por el metal. Esta reacción tiene lugar en el cátodo de la pila electroquímica. Entre las reacciones catódicas las que tienen lugar encuentran:

La reducción de protones en medios ácidos:



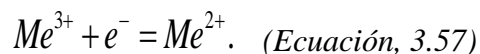
La reducción del oxígeno en medios ácidos:



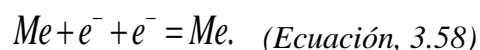
La reducción del oxígeno disuelto en disoluciones neutras o alcalinas:



La reducción de un metal:



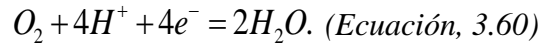
La deposición de un metal:



La reacción catódica de reducción de oxígeno en medios neutros o alcalinos es la implicada en el proceso de corrosión de los metales en contacto con la atmósfera:



denominada reducción de oxígeno en medios neutros o alcalinos, únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno:



Las reacciones anódica y catódica se producen en las micropilas locales de corrosión, que operan en toda la superficie del metal, formando los núcleos de oxidación, que posteriormente van adquiriendo mayor extensión (Trejo-Rosales, 2006; Genescá, 2002; Cruz-Islas, 2002). Una pila de corrosión se representa en la Figura 3.22.

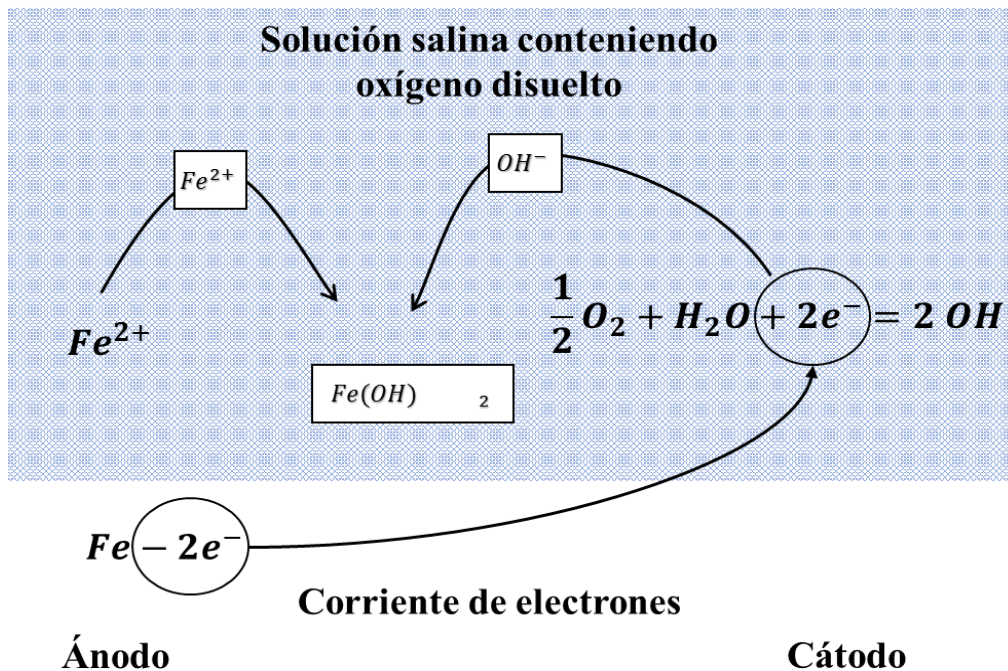


Figura 3.22. La pila de corrosión.

### 3.2.2.1. Heterogeneidades responsables de las pilas de corrosión

Para que existan en el metal zonas anódicas y catódicas, tiene que haber una diferencia de potencial entre los distintos puntos de la superficie del mismo, lo que pone de manifiesto la existencia de heterogeneidades responsables de las pilas de corrosión, las cuales pueden provenir tanto del metal como del electrolito que está en contacto con él (Espada y Sánchez, 1995).

### 3.2.2.2. Heterogeneidades en la fase metálica

Las heterogeneidades en la fase metálica constituyen la causa más común de corrosión atmosférica (Espada y Sánchez, 1995). Las más importantes son:

***a) Fases dispersas en la matriz metálica de diferente composición química que ésta***

Tal es el caso de los compuestos intermetálicos (CuAl<sub>2</sub>) en las aleaciones de aluminio, segundas fases metálicas (partículas de hierro en magnesio), inclusiones no metálicas (grafito en el hierro, cementita en los aceros, etc). Muchas de estas inclusiones actúan catódicamente, por lo que promueven el ataque anódico del metal.

***b) Anisotropía de los granos cristalinos***

De ordinario, los metales están constituidos por innumerables pequeños granos, de direcciones de crecimiento distintas, de tal forma que esta anisotropía de crecimiento se traduce en diferentes potenciales electroquímicos según la cara del grano expuesta al electrolito, lo que puede conducir a un ataque desigual.

***c) Bordas de grano***

Constituyen regiones especiales en las que los átomos están dispuestos de forma menos ordenada que en el interior de los mismos y donde tienden a depositarse, concentrarse o precipitar determinadas impurezas. Con frecuencia, los bordes de grano son más activos que el resto de la superficie metálica, produciéndose, en muchos casos, un ataque preferente sobre ellos.

***3.2.2.3. Heterogeneidades en el medio***

Son fuente importante de problemas de corrosión. Entre ellos el más importante, desde el punto de vista de la corrosión atmosférica, es el originado por diferentes concentraciones de oxígeno que pueden existir en distintas zonas del electrolito. Este fenómeno da lugar a lo que se denominan pilas de aireación diferencial, que se producen cuando existen gradientes de concentración de oxígeno en el electrolito en contacto con la superficie metálica. Tal es el caso de la corrosión en resquicios o cavidades. En estas circunstancias, las zonas pobres en oxígeno tienden a comportarse como ánodos y las ricas en oxígeno como cátodos (Espada, y Sánchez, 1995).

Es importante resaltar las condiciones necesarias para el funcionamiento de una pila electroquímica, los denominados elementos de la pila de corrosión:

- Existencia entre la superficie metálica de unas zonas anódicas y catódicas. El grado de polarización de los ánodos y los cátodos incide en la magnitud del proceso.
- Presencia de un electrolito.
- Existencia de unión eléctrica entre ánodos y cátodos.
- Posibilidad de conducción iónica. Basta la ausencia de uno de estos elementos para que el proceso de corrosión se detenga.

### ***3.2.3. Papel de la humedad en los procesos de corrosión***

Mientras se está produciendo la corrosión atmosférica se están produciendo dos procesos simultáneamente. Por un lado, se distorsiona la red cristalina del metal, y paralelamente, se produce la transición del metal a óxido, cuando éste reacciona con el oxígeno, por lo que, como resultado de la difusión electroquímica, se forman los productos de corrosión. La corrosión atmosférica se desarrolla, por tanto, bajo capas de humedad absorbida y oxígeno. En condiciones normales, la capa de humedad puede tener espesores que van desde algunas moléculas a cientos de micras.

Por tanto, la velocidad de corrosión atmosférica va a estar en función, entre otros factores, del espesor de la capa de electrolito. Según Tomashov, la corrosión atmosférica puede clasificarse en seca, húmeda y en mojada. El proceso de degradación de los metales en la atmósfera participa de los tres tipos citados, según las variaciones de los parámetros fisicoquímicos de la atmósfera que rodee al metal. En general, se puede decir que son las propiedades de las películas aire-óxido, así como la estructura de los productos de corrosión los que determinan el comportamiento de un sistema metálico frente a una atmósfera. No obstante, es posible realizar una serie de consideraciones generales sobre dicho comportamiento, que son las que se exponen a continuación (Morales-Marina, Esparza-Ferrera, Fernández-Suárez and Varela-Molina, 2011; Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002).

#### ***3.2.3.1. Corrosión atmosférica en ausencia de humedad***

Este tipo de corrosión, por su naturaleza, es un proceso de oxidación directa, no electroquímico. Cuando el oxígeno del aire interacciona con el metal, se forma un óxido en la superficie del mismo. Si éste no es volátil, protege al metal de oxidaciones posteriores. El mecanismo de la oxidación directa es un proceso en tres etapas:

- **Adsorción física.** Ocurre por interacción directa entre el oxígeno molecular y la superficie metálica con la subsiguiente disociación en átomos y su posterior adsorción química.

- **Nucleación.** Formación de núcleos de óxidos en lugares discretos de la superficie metálica.

- **Extensión.** Crecimiento de una capa de óxido homogénea.

Una vez formada la capa de óxido, su posterior desarrollo vendrá condicionado por las reacciones que ocurren en la intercara metal-óxido y por la transferencia de partículas reaccionantes a través de dicha capa. Si el óxido metálico es estable, el crecimiento de la capa se detiene, cuando ésta alcanza un espesor determinado (entre 10 y 50  $\text{\AA}$ , según el metal) y el metal se pasiva. De hecho, mediante microscopía electrónica se ha comprobado que la mayor parte de los metales se hallan pasivados en ausencia de humedad. La rotura de esta pasivación se produce, en la mayoría de los casos, por la presencia de contaminantes atmosféricos y humedad. En el caso de que ambos factores no concurren, el metal se mantiene en un estado de pasivación (Chico, De la Fuente y Morcillo, 2000; Castaño, Botero y Peñaranda, 2007; Garcés-Rodríguez, 2002).

### ***3.2.3.2. Corrosión en presencia de capas de humedad adsorbida***

La interacción electroquímica entre el metal y el aire húmedo está precedida por la aparición sobre éste de capas de humedad adsorbida. Como ya se ha explicado, las películas de agua suministran el medio adecuado para el desarrollo de las reacciones de corrosión. Sin embargo, lo que hoy en día todavía es punto de discrepancia entre varios autores, es el límite a partir del cual una capa de humedad adsorbida se convierte en electrolito (Otero-Huerta, 2000; Genescá, 2002).

### ***3.2.3.3. Formación de capas de humedad sobre el metal***

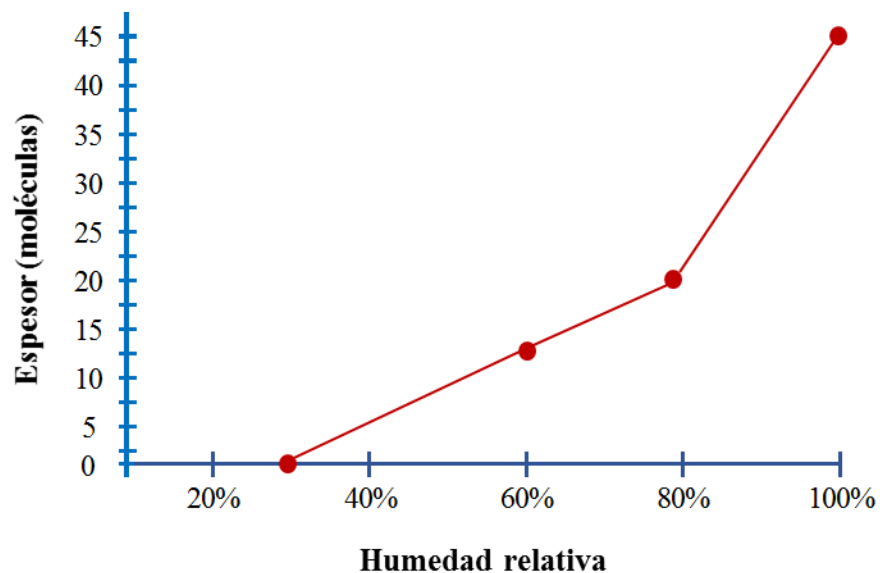
Son numerosos los factores responsables del depósito de agua sobre la superficie metálica. Entre ellos se pueden distinguir:

**a) Condensación de humedad**

Ocurre por la formación de innumerables gotas, que tienen lugar cuando la humedad relativa de la atmósfera alcanza el 100% y la temperatura desciende por debajo del punto de rocío. Pero aun cuando la humedad relativa es inferior al 100% la superficie metálica puede recubrirse de una capa de humedad, como consecuencia de una condensación por adsorción, por capilaridad o química (Espada y Sánchez, 1995).

**b) Condensación por adsorción**

Se debe a fuerzas físicas de atracción entre moléculas de agua y la superficie del metal. En la Figura 3.23 se representa el espesor de la capa de agua adsorbida frente a la humedad relativa, para superficies metálicas pulidas. Sin embargo, tales espesores son excesivamente pequeños para dar lugar a corrosiones significativas (Espada y Sánchez, 1995).



*Figura 3.23. Representación del espesor de la capa de agua adsorbida frente a la humedad relativa.*

**c) Condensación por capilaridad**

Hay que tener en cuenta que la presión de saturación y, por lo tanto, la humedad relativa local es función del radio de curvatura del menisco del líquido en un capilar. Cuanto más fino es un capilar, más probable es que se produzca en su interior condensación de humedad. Este fenómeno ocurre cuando sobre la superficie metálica se encuentran agentes que estimulan la condensación capilar, tales como productos de corrosión porosos, grietas, resquicios, cavidades y zonas de contacto de partículas entre sí y con la superficie metálica (Espada y Sánchez, 1995).

#### *d) Condensación química*

Se debe a las propiedades higroscópicas de ciertas sustancias depositadas sobre la superficie metálica o los propios productos de corrosión. Cualquiera de estos factores origina espesores en la capa de electrolito muy diferentes, normalmente los mayores se obtienen a temperaturas inferiores al punto de rocío, o cuando el metal sufre la acción directa de la lluvia o niebla espesa (Espada y Sánchez, 1995).

#### *e) Corrosión bajo capas visibles de humedad*

Bajo determinadas condiciones (períodos de lluvia, rocío, etc.), los metales pueden estar recubiertos por capas visibles de humedad. Los espesores de las mismas pueden variar de 10 a 50  $\mu\text{m}$  en superficies verticales, ya que capas de mayor espesor aparecen (50-100  $\mu\text{m}$ ) pueden aparecer en superficies horizontales. En estas condiciones, la corrosión sigue los mismos mecanismos de difusión del metal en el electrolito, idénticos a los que ocurren bajo capas de humedad absorbida y que serán tratados más adelante. Se ha estudiado la dependencia entre la velocidad de corrosión atmosférica y el espesor de la capa de electrolito (Figura 4).

En la misma, se puede observar o que, hasta espesores de unos 100  $\text{\AA}$  la corrosión es prácticamente inexistente, ello es debido a que la resistencia óhmica de la capa de electrolito es muy elevada y la disolución del metal es difícil. A espesores crecientes, la velocidad de corrosión aumenta por disminuir la resistencia de la capa de electrolito, además de la polarización anódica. Aumentando el espesor de dicha capa, la velocidad de corrosión pasa por un máximo para espesores entre 0.4 y 0.7 mm de espesor.

Cuando el espesor de la capa supera el máximo de la curva, la reacción catódica se convierte en la determinante del proceso de corrosión. El papel de la resistencia óhmica pierde importancia, lo mismo que la polarización anódica y el proceso de difusión de oxígeno hasta la superficie del metal se convierte en la determinante de la velocidad de reacción.

Como se ve en la Figura 3.24, las mayores velocidades de corrosión no se corresponden a una total inmersión del metal en el electrolito, ya que, en este caso, el espesor de la capa de difusión es de 400 a 700  $\mu\text{m}$ . En cambio, el espesor efectivo de la capa de difusión en las películas de humedad o acuosas sobre las superficies metálicas, en contacto con la atmósfera, es mucho menor (30-15  $\mu\text{m}$ ).

El hecho de que la velocidad media de corrosión sea, con frecuencia, inferior a la obtenida bajo condiciones de inmersión, se explica porque el tiempo de duración del electrolito sobre la superficie del metal, en condiciones atmosféricas, es menor que en el caso de metales sumergidos (Cerdán-Flores, 2007; Genescá y Ávila, (1998).

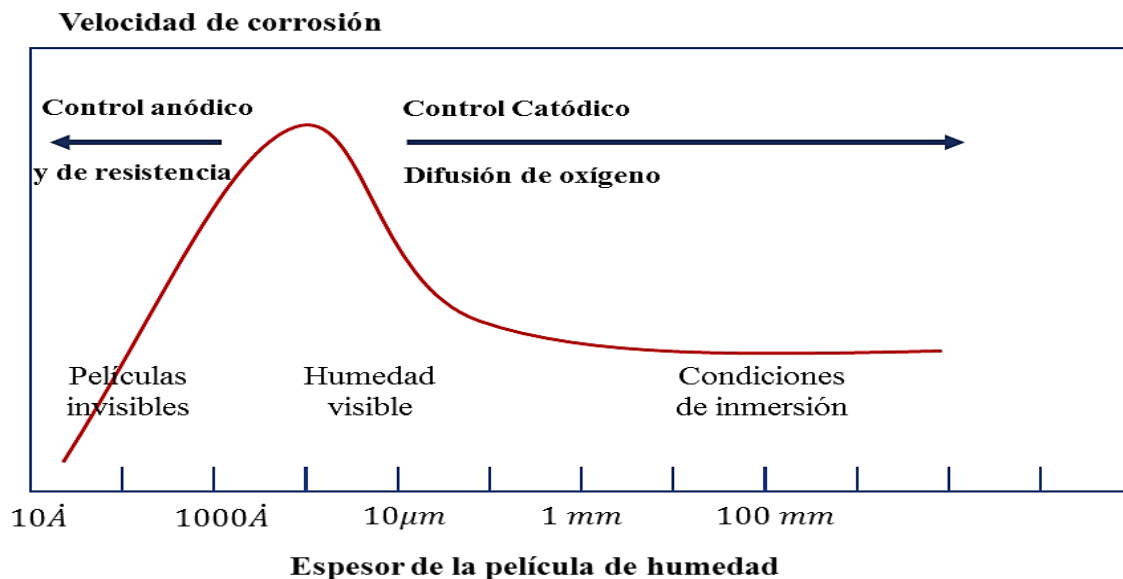


Figura 3.24. Velocidad de corrosión en función del espesor de la capa del electrolito.

### 3.2.4. Factores que afectan a la velocidad de corrosión

Los factores con influencia en la corrosión atmosférica pueden dividirse en 5 categorías:



1. Meteorológicos: que incluyen la radiación solar, temperatura, humedad, viento, constituyentes normales del aire y sus contaminantes, son los asociados con el medio ambiente.
2. Biológicos: son múltiples e incluyen los efectos de la presencia de distintas formas de vida (bacterias, incrustaciones, etc).
3. Mecánicos: están relacionados con las cargas externas, que pueden ser continuas o periódicas.
4. De incompatibilidad: se deben a una interacción destructiva de materiales adyacentes.
5. De utilización: son los producidos por la utilización de un material durante su servicio.

De todos estos factores, los que se pueden tratar de una manera general son los meteorológicos, ya que los otros son función de cada caso específico de cometido para el que se emplee el metal.

La corrosividad de una atmósfera es función de:

- La humedad relativa del aire.
- El número de días en que haya precipitaciones acuosas.
- La posibilidad de formar una capa de electrolito sobre el metal.
- La condensación de la humedad por cambios de temperatura (formación de rocío).
- Las pulverizaciones acuosas del agua del mar o de río por la acción del aire, que junto con la composición química de la atmósfera (contaminación del aire) hacen que el proceso corrosivo sea lento o por contrario se acelere.

Como consecuencia de esto, se comprende el interés y utilidad de los llamados mapas de corrosividad atmosférica, que nos informan acerca de los riesgos de corrosión en un área geográfica determinada. Se pueden citar como ejemplo el Instituto de Física y Química de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética, que ha trazado mapas de corrosividad atmosférica de Fe, Zn, Cuy Al, en dicho país, en función de los datos meteorológicos. Construction Industry Research and Information Association (C.I.R.I.A.) en el Reino Unido y Rust Oleum Corporation en E.E.U.U., han medido directamente la corrosividad de las atmósferas por su acción sobre ciertos metales típicos (Fe, Zn, Cu, Al, etc.) para confeccionar los mapas de

corrosión de sus respectivos países. En el primer caso, como estos mapas no reflejan directamente los factores locales de contaminación, lo que se hace es introducirlos posteriormente por medio de coeficientes correctores de los valores de corrosión leídos sobre el mapa.

Existen zonas geográficas pequeñas en que la dispersión de contaminantes desde la fuente de emisión, donde su concentración se hace máxima, decreciendo al alejarse de ella condiciona la aparición de microclimas, por lo que actualmente en todo el mundo se tiende a confeccionar mapas de corrosividad de zonas más pequeñas, como puede ser una región (Espada y Sánchez, 1995; Otero-Huerta, 2000; Lugo-Islas, 2010).

#### ***3.2.4.1. Factores climáticos***

A continuación, en un breve resumen se indica la influencia que sobre la velocidad de corrosión tienen los factores meteorológicos, que son los de más importancia en los procesos corrosivos (Chico, De la Fuente y Morcillo, 2000; López-Badilla, González-Hernández y Valdez-Ceballos, 2011).

#### ***3.2.4.2. Humedad relativa***

Experimentalmente se comprobó que la velocidad de corrosión aumenta al incrementarse la humedad relativa; si bien, a cada me tal le corresponde una humedad crítica, rebasada la cual la corrosión se intensifica enormemente en una atmósfera contaminada. Así, por ejemplo, se detecta un súbito aumento de la velocidad de corrosión del hierro al sobrepasar la humedad relativa del 60 y 70%, en presencia de 100 ppm de SO<sub>2</sub>. También se ha puesto de manifiesto la existencia de dos humedades críticas a las que llamaron humedad crítica primaria y secundaria, así para el hierro, aparece una H.R. primaria al 60% y la secundaria se manifiesta al 80%.

Los efectos de corrosión que comienzan anotarse al 60% de H.R. son muy marcados al aproximarse al 80%. La presencia de constituyentes solubles (sulfatos, cloruros, etc.) sobre la superficie metálica, reduce el nivel de humedad relativa necesario para la agravación del proceso corrosivo. Los propios productos de corrosión suelen rebajar también la humedad

crítica siendo las sustancias higroscópicas las de mayor efecto. En función de la humedad relativa del aire y dependiendo del tipo de metal y de su condición superficial, la cantidad de agua adsorbida por un metal puede variar de una forma muy amplia (Chico, De la Fuente y Morcillo, 2000; López-Badilla, G., Tiznado-Vázquez, Soto-Herrera, De la Cruz-Hernández, Valdez-Salas, Schorr-Wiener, y Zlatev, 2011).

#### ***3.2.4.3. Temperatura***

No tiene una tan decisiva importancia como la humedad relativa, pero un aumento o disminución de ésta influye directamente sobre la humedad relativa ambiental, reduciendo o aumentando el tiempo de humectación de la superficie metálica. También influye en la solubilidad del oxígeno que se disuelve en la capa de electrolito superficial. Además, un aumento de temperatura trae consigo que se sequen los productos de corrosión que recubren el metal, resquebrajándose en ocasiones produciendo pilas de aireación diferencial.

Por otra parte, para temperaturas inferiores a 0°C, se paraliza el proceso por solidificación del electrolito. La influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión, puede considerarse que tiene un efecto moderado, mucho menor que el de la presencia de contaminantes, humedad relativa y cantidad de electrolito superficial (Chico, De la Fuente y Morcillo, 2000; López-Badilla, González-Hernández y Valdez-Ceballos, 2011).

#### ***3.2.4.4. Radiación solar***

Generalmente las radiaciones solares traen consigo un aumento de la temperatura y ya hemos visto cómo puede influir ésta en la corrosión. Además, la radiación solar deteriora los recubrimientos orgánicos que se suelen aplicar a los metales, permitiendo así que comience la corrosión del metal recubierto. Este factor meteorológico interviene en reacciones fotoquímicas complejas, transformación de SO<sub>2</sub> en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, proceso que se detallará más adelante, y que interviene de forma decisiva en la corrosión (Chico, De la Fuente y Morcillo, 2000; López-Badilla, G., Tiznado-Vázquez, Soto-Herrera, De la Cruz-Hernández, Valdez-Salas, Schorr-Wiener, y Zlatev, 2011).

#### ***3.2.4.5. El viento***

La dirección y velocidad del viento determina la acumulación de partículas sobre la superficie del metal y la dispersión de contaminantes. Aunque hay que tener en cuenta que la acción del viento depende de la situación del foco contaminante con respecto al lugar de exposición.

En ocasiones se presentan sustancias contaminantes en lugares situados a muchos kilómetros de zonas industriales. Esto se debe a la acción dominante de los vientos en una dirección determinada, tal es el caso de países que sufren el temido fenómeno de la lluvia ácida debido al transporte de contaminantes, por medio del viento, desde centrales térmicas inglesas.

Lo mismo ocurre con el proceso de arrastre y dispersión de los cloruros, pudiendo presentarse niveles altos de éstos en zonas alejadas del mar. Por último, resaltar que ocasiona el transporte de partículas sólidas hasta las superficies metálicas, lo que puede dar lugar a erosiones en las superficies, creación de zonas capilares, deterioro de los recubrimientos protectores, etc. Teniendo en cuenta el carácter de las partículas arrastradas, éstas pueden aumentar la velocidad de corrosión debido a su carácter higroscópico (cemento, yesos, etc.) o por su posible actividad química (López-Badilla, G., Tiznado-Vázquez, Soto-Herrera, De la Cruz-Hernández, Valdez-Salas, Schorr-Wiener, y Zlatev, 2011).

### ***3.2.5. Productos de corrosión***

La magnitud del fenómeno corrosivo depende de la influencia de los propios productos de corrosión. Cualquier cambio en las propiedades de los óxidos formados, motivado por cambios en la composición del material ensayado, así como el grado y tipo de contaminación del medio ambiente, puede desempeñar un importante papel en la evolución de las pérdidas por corrosión. En el caso de acero, el óxido férrico formado, contiene moléculas de agua en exceso; alrededor del 12% de la herrumbre está constituida por agua, de la que cerca de la mitad es humedad libre disponible para el proceso corrosivo. Con el envejecimiento la capa formada por los productos de corrosión, se deshidrata, cambiando el volumen, lo que da origen a quebraduras y desconchaduras en la capa de óxido. En el caso del cobre y cinc, la superficie expuesta a la atmósfera, se recubre de una delgada capa de óxidos e hidróxidos de excelentes propiedades aislantes, lo que retrasa drásticamente el proceso de corrosión (López-Badilla,

G., Tiznado-Vázquez, Soto-Herrera, De la Cruz-Hernández, Valdez-Salas, Schorr-Wiener, y Zlatev, 2011).

### ***3.2.5.1. Orientación del metal***

Tanto la orientación de la superficie metálica como su inclinación afectan al proceso corrosivo, puesto que modifican el tiempo de insolación, el régimen de aporte de contaminantes, el tiempo de humectación, la acumulación de polvo, la acción de lavado por la lluvia, etc. Los mayores efectos corrosivos en ambiente marino lo sufren las superficies colocadas verticalmente, mientras que en ambiente industrial son las horizontales las más afectadas.

Otro aspecto a tener en cuenta es que las probetas exponen dos caras principales a la atmósfera, orientadas de modo diametralmente opuesto, por lo normal, caras superior e inferior, sobre las que la corrosión" adquiere rasgos diferenciales. Se ha llegado a demostrar que las superficies que miran hacia el suelo permanecen húmedas más tiempo que las que se orientan hacia el cielo, en especial, en las regiones del interior. La variación del tiempo probable de humectación de cada una de estas caras frente a la humedad r elativa de la atmósfera en el caso de probetas expuestas con un ángulo de 45°C fue estudiada por Guttman. De sus estudios se deduce que en una atmósfera con 80% de humedad relativa media, la superficie inferior permanecerá humedecida probablemente cerca del 50% del tiempo total de exposición, mientras que la superior, únicamente el 30% de dicho tiempo. Ya que el período de humectación es mayor, cabe esperar que la corrosión de la cara que mira al suelo sea más importante (Lugo-Islas, 2010; Genescá y Ávila, 1998; López-Badilla González-Hernández y Valdez-Ceballos, 2011).

Sin embargo, los efectos son, a veces, más complicados ya que están condicionados por otros factores, tales como:

- El hecho de que la velocidad de deposición de contaminantes sea mayor en la cara superior que en la inferior.

- El efecto del lavado que ejerce la lluvia sobre la cara superior arrastrando las sales marinas y compuestos de azufre que pueden estar presentes.

Al mismo tiempo que ocurre lo descrito en el apartado anterior, el tiempo de humectación de la cara mirando al suelo se hace mayor. Según predomine uno u otro efecto la corrosión se hará mayor en una cara u otra.

### ***3.2.6. Influencia de los contaminantes sobre la velocidad de corrosión***

Hemos visto anteriormente la importancia que tiene el espesor de la capa de electrolito sobre la velocidad de corrosión de los metales y como éste influye en la cinética del proceso. Este proceso se ve acelerado cuando en el electrolito hay presentes determinados contaminantes atmosféricos.

Sabemos que el contenido en humedad de los productos de corrosión es un factor determinante de la corrosión, pero sus efectos se agravan al hallarse disueltos en ellos, sales minerales. Los factores de contaminación (contaminantes gaseosos y sólidos) junto con los factores meteorológicos (humedad, lluvia, nieblas y rocío) determinan la intensidad de los procesos corrosivos, potenciando a menudo sus efectos al actuar simultáneamente.

De los contaminantes gaseosos, los que ejercen mayor influencia sobre la velocidad de corrosión, se encuentran los compuestos de azufre y nitrógeno, además de otra serie de sustancias como son los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, fenoles. Respecto a las partículas sólidas, éstas pueden influir sobre el proceso corrosivo de diversas formas, tal y como será explicado en puntos sucesivos. No obstante, hay que subrayar que, desde el punto de vista de la corrosión, los contaminantes más importantes son las partículas de cloruro sódico, que constituyen el aerosol marino.

Los contaminantes atmosféricos aceleran la corrosión a través de sus efectos sobre la conductividad del electrolito, tanto sobre el proceso anódico, como en el proceso catódico. El ácido sulfúrico, lo mismo que el cloruro sódico, son electrolitos fuertes que elevan considerablemente la conductividad de la película acuosa que se encuentra sobre el metal. También

las partículas de polvo sedimentadas, que actúan de centros de condensación capilar de humedad y tienen, a menudo, propiedades higroscópicas y absorbentes de contaminantes gaseosos, contribuyen a disminuir la resistencia óhmica de las pilas de corrosión.

La influencia de la contaminación atmosférica en el proceso anódico guarda relación con la acidificación del electrolito y la presencia de iones cloruro y otros iones despolarizantes que tienden a destruir eventuales películas pasivantes. El descenso de pH asociado a la presencia de anhídrido sulfuroso, que se oxida a ácido sulfúrico sobre el metal, contribuye a la destrucción de las películas protectoras, y, por tanto, a la disolución anódica del metal.

Para clasificar plenamente una atmósfera se tendrá que tener en cuenta el conjunto de factores climáticos y de contaminación. Así, se puede distinguir, a priori, entre atmósferas industriales, marinas, urbanas y rurales; sin que ello implique la existencia de límites rigurosos. También que suelen clasificar determinadas atmósferas como urbano-marinas, urbano-industriales-marinas, etc.

Las sustancias consideradas normalmente como contaminantes atmosféricos pueden clasificarse de la manera siguiente:

- Compuestos de azufre
- Compuestos de nitrógeno
- Compuestos de carbono
- Compuestos de los halógenos
- Aerosoles
- Partículas

Desde el punto de vista de la corrosión atmosférica, de estos componentes de la atmósfera catalogados como contaminantes, los más importantes por su notable influencia en dicho proceso son los compuestos de azufre, los compuestos de nitrógeno y los aerosoles y partí-

culas, por ello centraremos la discusión sobre éstos. No obstante, resaltar que los otros componentes tienen una particular influencia en el fenómeno conocido como acidificación del medio ambiente, la desafortunadamente impopular lluvia ácida que si influye notablemente en el proceso corrosivo (Berrocal-Bravo y Altamiranda-Percy, 2013; Gómez y Alcaraz, 2004; Flores de los Ríos, 2016).

### *3.2.6.1. Efecto de los óxidos de azufre sobre la corrosión metálica*

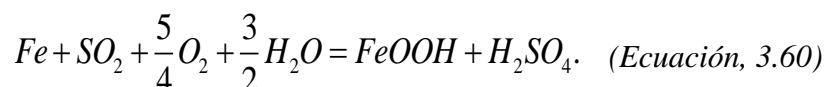
Muchos son los investigadores que han estudiado la acción del SO<sub>2</sub> sobre la corrosión de los metales. Vernon, Barton y Bartano va, demostraron que hay corrosión apreciable sin la intervención simultánea de contaminantes y humedad. El SO<sub>2</sub> disminuye la humedad relativa necesaria para que se produzca la corrosión del acero en la atmósfera a velocidades apreciables, a la vez que incrementa la velocidad del proceso, según el mecanismo que se explica más adelante. Los productos de corrosión sobre superficie metálica, favorecen la captación de agua y contaminantes, acelerando el proceso de corrosión. Se ha demostrado la enorme influencia que, sobre la velocidad de adsorción del SO<sub>2</sub> por la superficie metálica tiene el hecho de que esta esté o no preoxidada. Así, mientras que en una atmósfera con 0.10 ppm de SO<sub>2</sub> y 80% de humedad relativa, la velocidad de adsorción de este gas sobre el hierro pulido es de 10<sup>-5</sup> mgSO<sub>2</sub>cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, y asciende a 1.2x10<sup>-4</sup> mg SO<sub>2</sub>cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> sobre el hierro preoxidado.

Los productos de corrosión del cinc no son tan efectivos en adsorber SO<sub>2</sub> como lo son los del hierro. Menor es todavía la capacidad de adsorción para los productos de corrosión del cobre y aluminio, siendo extremadamente baja a humedades relativas inferiores al 90%, lo cual está de acuerdo con la menor sensibilización de estos dos metales a la acción del SO<sub>2</sub> atmosférico en comparación con el hierro y cinc.

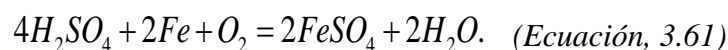
Además, el SO<sub>2</sub> es de por sí, un activo despolarizante catódico por su susceptibilidad, no sólo a oxidarse, sino, a reducirse sobre los metales. A este respecto, dado que la solubilidad del SO<sub>2</sub> en agua es unas 2600 veces mayor que la del O<sub>2</sub>, siendo muy pequeño el contenido de



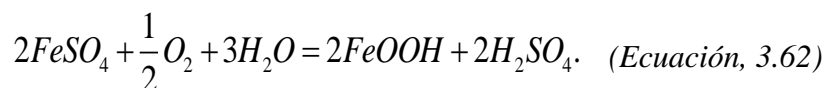
gas SO<sub>2</sub> en la atmósfera, su concentración en el electrolito y sus efectos pueden ser del mismo orden que los del oxígeno, que es el despolarizante catódico por excelencia. Prácticamente existe unanimidad entre los autores para explicar la diferencia entre la velocidad de corrosión del hierro y los demás metales en presencia del SO<sub>2</sub>, por el hecho de que, para este metal, ocurre un proceso catalítico en el que interviene el ácido sulfúrico y que implica una reacción de adsorción en fase heterogénea, de SO<sub>2</sub>, y una posterior transformación de este sulfato, sobre la superficie del metal, tal y como se resume en las siguientes ecuaciones químicas:



El sulfúrico formado reacciona con el hierro para dar sulfato ferroso:



Por hidrólisis de esta sal, se regenera el ácido sulfúrico:



El sulfúrico regenerado está de nuevo en condiciones de seguir atacando al hierro, repitiendo el proceso, que se conoce como ciclo de regeneración del ácido. Como el ácido se regenera en presencia de agua, la corrosión del metal depende del período de humectación del mismo. A primera vista, podría parecer que una pequeña concentración de SO<sub>2</sub> adsorbido podría producir una cantidad infinita de herrumbre, pero de hecho la hidrólisis no se completa, y una cierta proporción de SO<sub>2</sub><sup>4-</sup> es eliminado en cada ciclo en forma de sulfato básico soluble. Este es, el SO<sub>2</sub> produciría solamente una cantidad finita de herrumbre. El mecanismo global se representa en la Figura 3.25.

En contraste con los metales no férricos, el SO<sub>2</sub> no es directamente consumido en el proceso de corrosión de hierro y, por consiguiente, la interrupción del suministro de contaminante no supone la desaparición total de su efecto, continuando la corrosión a velocidad parecida, si bien decreciente con el tiempo. Por el contrario, en los metales no ferrosos, el caso de la

llegada del contaminante a su superficie coincide prácticamente con la paralización del ataque.

La acción catalítica de los óxidos de cobre y cinc, medida por su capacidad para generar protones, es muy débil, e incluso nula, y, si bien los contaminantes aceleran la corrosión, al igual que ocurre en el acero, sin embargo, necesitan para ello consumirse, dado que entran a formar parte de los productos de corrosión, en lugar de renovarse continuamente. El mecanismo, representado en la Figura 3.25, en este caso sería:

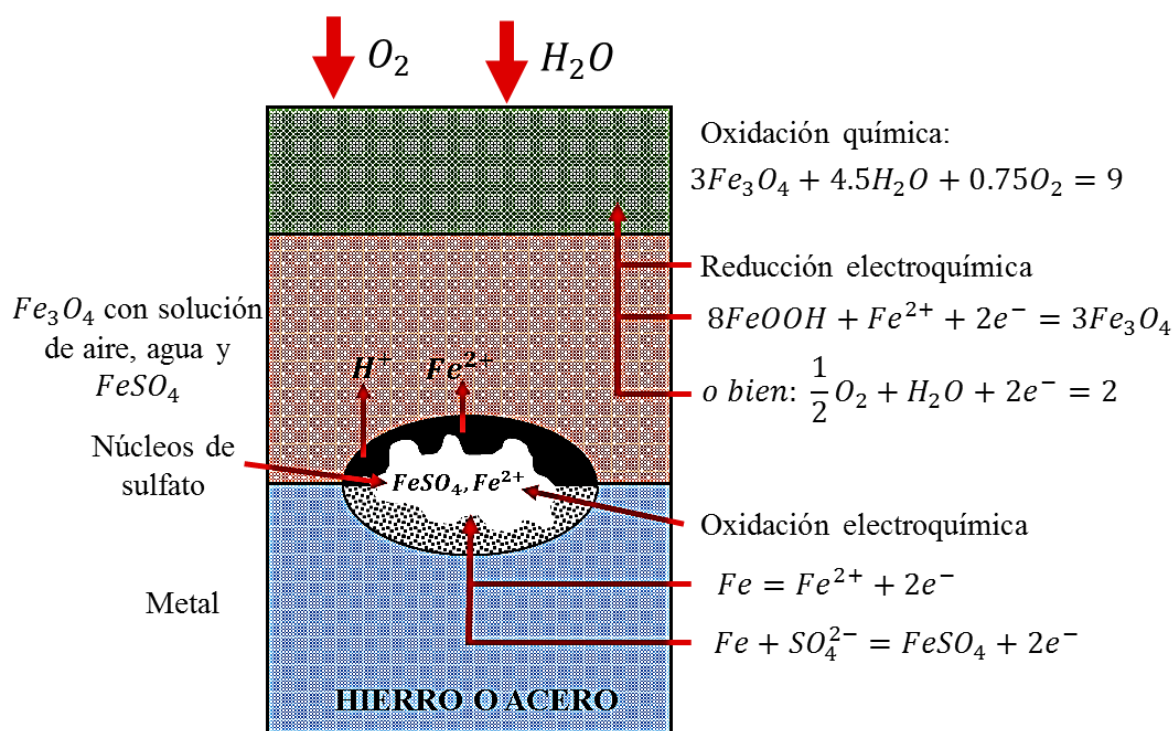
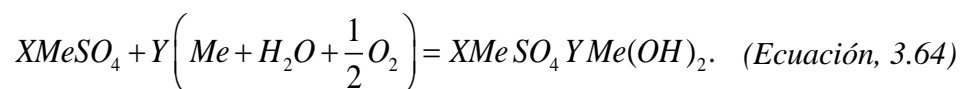
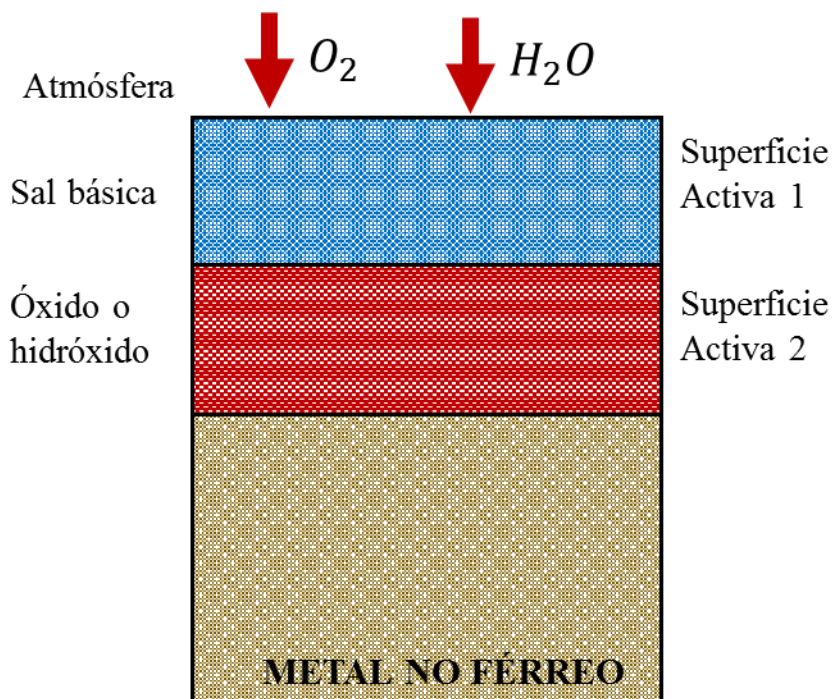


Figura 3.25. Mecanismo de la corrosión del hierro en presencia del  $SO_2$ .

Los productos de corrosión formados tienen, en general, buenas características protectoras.



*Figura 3.26. Mecanismo de la corrosión de metales no ferreos en presencia de  $SO_2$*

El resultado de estas reacciones es que la cinética del ataque es mucho más lenta que en el acero, debido a la combinación de dos factores. Por un lado, la falta de acción catalítica de los óxidos formados y, por otro al carácter protector de los productos de corrosión formados. Como consecuencia de ello, el cinc y el cobre no requieren por lo general, la adopción de medidas protectoras, ya que los mismos productos de corrosión desempeñan tal misión (Espada y Sánchez, 1995; Trejo-Rosales, 2006; Genescá, 2002; Garcés-Rodríguez, 2002).

### ***3.2.6.2. Efecto de las partículas***

Ya se ha explicado anteriormente los distintos tipos de partículas que afectan a la corrosión, de todas ellas, las más importantes son los cloruros. En general, se puede afirmar que los iones cloruro abundan en atmósferas marinas, haciéndose menor su presencia en el aire, a medida que aumenta la distancia al mar. Sin embargo, a algunos kilómetros del litoral, se detectaron, en ciertos casos, cantidades importantes de cloruros. Este hecho fue explicado en base a la particular orografía de determinadas zonas, y a la intensidad y dirección de los vientos, predominantes en las mismas.

Son únicamente las partículas de sal y gotitas salinas de tamaño superior a  $10\ \mu\text{m}$  las que, depositándose sobre la superficie metálica, afectan a la corrosión. Puesto que estas partículas se mantienen poco tiempo en la atmósfera y se depositan a poca distancia del mar, por lo que la corrosión pierde su carácter marino a tan sólo unos pocos kilómetros tierra adentro. Sin embargo, en la misma playa, la corrosión puede reducirse de forma considerable con sólo resguardar el metal del aire marino (efecto pantalla), o elevando el metal sobre el nivel del suelo.

Los cloruros participan de dos formas en el proceso de la corrosión atmosférica. Por un lado, pueden dar lugar a productos de corrosión solubles, en lugar de los escasamente solubles que se forman en ausencia de estos iones. Por otro lado, existe una implicación del anión  $\text{Cl}^-$  en la reacción anódica en la que se produce la corrosión, actuando de forma parecida a la que actúa el  $\text{SO}_2$ . Además, se trata de partículas higroscópicas, es decir, que adsorben humedad fácilmente, aumentando así el tiempo de humectación de la superficie metálica. El valor de la humedad relativa a partir del cual la sal comienza a absorber agua de la atmósfera parece ser crítico desde el punto de vista de la corrosión. Se observa que la salinidad se deja sentir muy notablemente en la corrosión al ser la humedad atmosférica media superior o igual al 80% de humedad relativa, para el hierro comienza a notarse este efecto cuando la humedad relativa alcanza el 70%.

Mckenzie y Vassie estudiaron el efecto del ión cloruro en la velocidad de corrosión de los aceros en un amplio rango de condiciones atmosféricas y encontraron que, en todas las condiciones, la capa de óxido formada disminuía la velocidad de corrosión, excepto en exposiciones marinas y bajo abrigo ventilado, donde la contaminación de cloruros en los depósitos de óxido daba como resultado un significativo incremento. La salinidad influye en la corrosión del cinc de modo parecido a como lo hace en la corrosión del acero dulce, con la salvedad de que la velocidad de corrosión de este metal no pasa de ser la octava o doceava parte en magnitud, de la observada para el acero de bajo contenido en carbono.

Asimismo, el ión cloruro ejerce una fuerte influencia en la corrosión atmosférica del cobre. La corrosión de este metal en una atmósfera marina se multiplica por 3.7 mientras que la del acero lo hace sólo por 1.2, respecto a la de una atmósfera rural, lo que parece representar que el cobre es más sensible a la presencia de ión cloruro que para el acero (Espada y Sánchez, 1995; Trejo-Rosales, 2006; Genescá, 2002; Garcés-Rodríguez, 2002; Castillo-Valdes and Tiznado-Urbina, 2015).

### ***3.2.6.3. Efecto combinado de algunos contaminantes***

Normalmente las atmósferas en que están inmersos los metales durante su exposición no presentan un solo tipo de contaminante, sino que se combina la acción de todos los que están presentes en el aire, acelerando o retardando el proceso corrosivo según los efectos que produzcan uno u otro contaminante se sumen, resten o potencien (García-Inzunza, 2014; Simoes, Bryant, Brown, Andy, Milne, Ryan, Neville y Brydson, 2016; Ávila y Genescá 1996).

#### ***3.2.6.3.1. Cloruros y bióxido de azufre***

Una posibilidad que cotidianamente aparece, sobre todo en zonas costeras que además presentan contaminación sulfurosa, es la coexistencia de ambos contaminantes en el mecanismo de la corrosión. González y Bastidas, han estudiado ampliamente el tema, llegando a conclusiones interesantes. En el caso del hierro, comprobaron que, a igualdad de concentraciones, resultan más dañinos los cloruros que el SO<sub>2</sub>, a humedades relativas del 80 y 100%. Cuando coexisten ambos, la velocidad de corrosión es mucho mayor que la que cabría esperar si se sumasen sus acciones por separado. Este efecto es conocido como sinérgico.

Para el cinc en presencia de capas de humedad adsorbidas, es decir en atmósferas de entre el 80 y el 100% de humedad relativa son válidas, en términos generales las mismas consideraciones que para el hierro, si se exceptúa la cuantía de la corrosión, mucho menor en aquel metal que en éste. Sin embargo, para capas visibles de electrolito el SO<sub>2</sub>, lejos de promover la corrosión tiende a frenarla, como si contribuyera a formar capas de productos de corrosión protectoras, y esto no sólo cuando interviene como único contaminante, sino incluso cuando concurre con los cloruros, cuya agresividad inhibe en lugar de reforzarla.

Respecto al cobre, cabe resaltar que el máximo ataque se produce en atmósferas del 80% de humedad relativa y por efecto de los cloruros aislados o relaciones cloruros/SO<sub>2</sub> altas. En atmósferas saturadas, ya sean con o sin adición suplementaria de agua, el ataque aumenta sensiblemente al estar presentes cualquiera de los dos contaminantes, pero resulta muy poco afectado por la concentración de los mismos. En cualquier caso, la corrosión siempre es pequeña, salvo en las circunstancias ya señaladas (Buralla-Montal, 2012; Fernández-Guerrero, 2011; Gonzales-Fernández, 1989).

#### *3.2.6.3.2. Óxidos de nitrógeno y de azufre*

La influencia de estos compuestos sobre la velocidad de corrosión de los metales ha sido poco estudiada. Sin embargo, en los últimos años, se le está dando una gran importancia a la influencia, directa e indirecta, que estos compuestos ejercen sobre el proceso corrosivo, sobre todo en el caso en que se encuentren acompañando a los óxidos de azufre en la atmósfera. Haynie, ha demostrado que en ausencia de SO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión de los aceros dulces y el cinc no se veía afectada sustancialmente, cuando la concentración de NO<sub>2</sub> variaba entre 0.05 ppm y 0.5 ppm.

Sin embargo, en presencia de idénticas concentraciones el incremento en la velocidad de corrosión, Johansson demostró, que mientras una concentración de 3 ppm de NO<sub>2</sub>, con humedad relativa del 50%, o 1.5 ppm de SO<sub>2</sub> a la misma humedad relativa, no afectaban a la velocidad de corrosión de un acero de bajo contenido en carbono, la presencia conjunta de ambos gases, a las mismas concentraciones e idéntica humedad relativa, multiplicaba la velocidad de corrosión por un factor de 30, bajo las mismas condiciones de ensayo, pero a humedad relativa del 90%, la velocidad de corrosión no variaba.

En ensayos atmosféricos, hasta el momento, no se ha podido demostrar la influencia de la concentración de NO<sub>x</sub> sobre la velocidad de corrosión de los metales. Ello puede ser debido, a que la velocidad de deposición de estos compuestos, sobre superficies metálicas en atmósferas naturales es de 10 a 100 veces menor que la correspondiente a SO<sub>2</sub> y cloruros, lo que puede enmascarar el efecto de estos compuestos. Respecto al cobre, existen también pocas

investigaciones sobre el tema. Sin embargo, algunos estudios muestran la existencia para este metal, de un efecto sinérgico entre  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  (Espada y Sánchez, 1995; Mathew, Runa, Laurent, Jacobs, Rocha and Wimmer, 2011; Yang, Qiao, Gao and Yan, 2016; Rosas, 2016).

### ***3.2.7. Efecto de la lluvia ácida sobre la corrosión de los metales***

La influencia de la lluvia ácida, sobre la velocidad de corrosión de los metales depende de dos factores fundamentalmente. En primer lugar, del metal, cuya naturaleza determinará su sensibilidad a la lluvia ácida y, en segundo lugar, del nivel de concentración general de la zona de estudio. Ello es debido a la existencia de interacciones sinérgicas entre distintos contaminantes sobre la velocidad de corrosión, algunos relacionados directamente con la lluvia ácida, tal y como ocurre con los cloruros y  $\text{SO}_2$ , que actúan sinérgicamente sobre la velocidad de corrosión del acero, de ahí que no tiene sentido hablar del pH de agua de lluvia sin relacionarlo con los niveles de otros contaminantes.

Se ha estudiado anteriormente, la relación entre la velocidad de corrosión de los metales y las concentraciones de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera. Sin embargo, la existencia de fenómenos de transporte de contaminantes a larga distancia, y de la aparición del fenómeno de la lluvia ácida, hace necesario el desarrollo de estudios sobre este fenómeno. En este sentido, es de destacar la labor de los países Escandinavos, ya que unieron este tipo de investigación en 1972. Más recientemente, se ha tenido en cuenta también la influencia de los óxidos de nitrógeno. La razón de ello es que, mientras la deposición de  $\text{SO}_2$  se ha venido reduciendo hasta alcanzar un nivel relativamente constante en los últimos cinco años en Europa, la deposición de nitratos se ha venido incrementando a una velocidad del 3 al 4% anual.

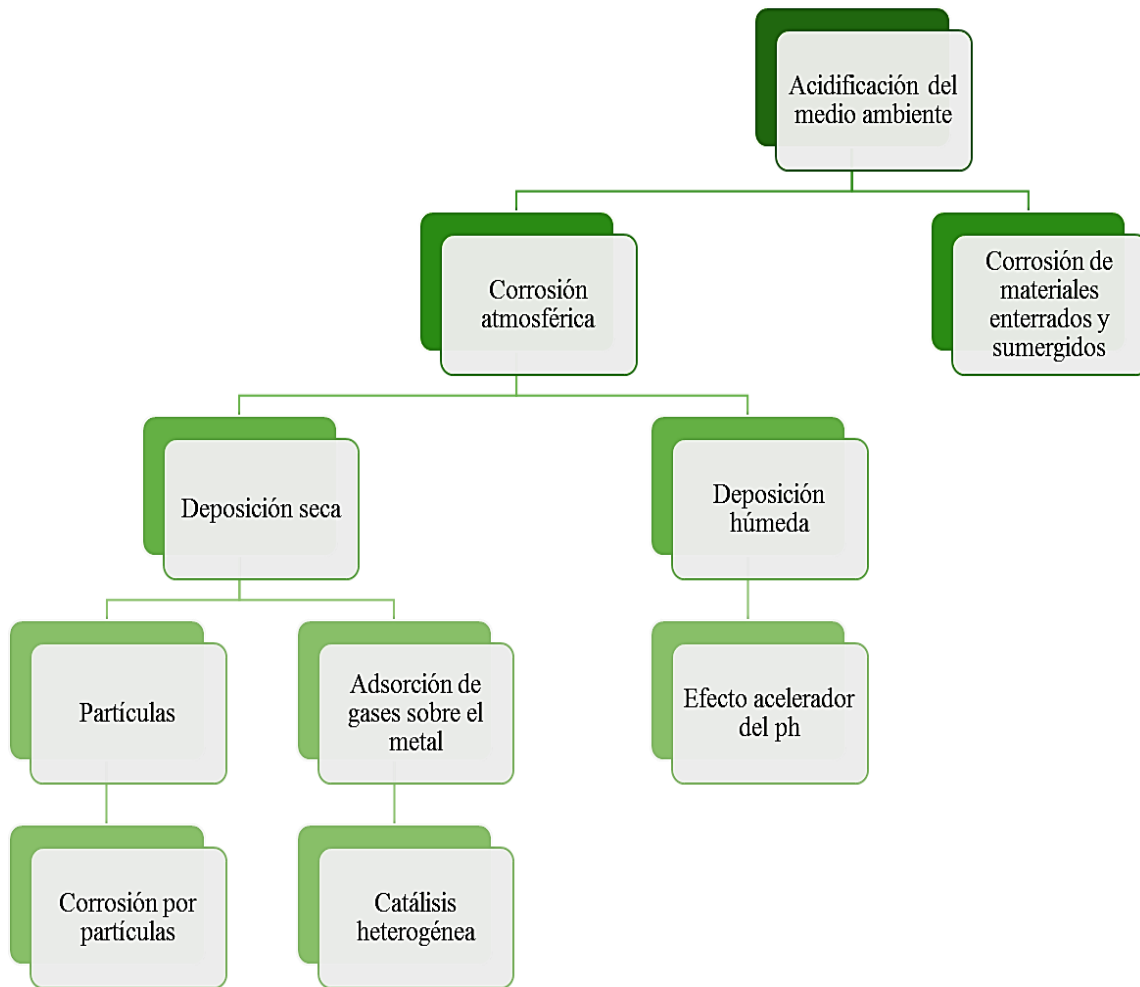
El problema del efecto degradativo que sobre los materiales produce la acidificación del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas generan sobre la velocidad de corrosión de metales enterrados y tuberías de la conducción de dichas aguas. Además, se puede desdoblar el efecto de la precipitación ácida desde dos puntos de vista. Por un lado, la influencia de la deposición húmeda en sí, o lo que es lo mismo, el efecto del pH sobre la velocidad de corrosión, y la

deposición seca, es decir, la existencia de contaminantes gaseosos y deposición de partículas en la atmósfera que rodea el metal.

El gráfico de la Figura 3.27, muestra esquemáticamente los efectos de la acidificación de la atmósfera y sus efectos en los metales. A las consideraciones anteriores, hay que sumar los efectos que sobre el proceso corrosivo tiene la lluvia, sin tener en cuenta el que ésta esté o no afectada por el fenómeno de la acidificación. En principio, la lluvia influye en la corrosión de las siguientes maneras: La influencia de cada uno de los fenómenos sobre el efecto global de la lluvia en la velocidad de corrosión depende del grado de contaminación, el mecanismo predominante de la corrosión y la naturaleza del producto de corrosión. Así, en ensayos de exposición atmosférica realizados sobre acero por Kucera, en zonas de contaminación industrial elevada, se demostró que la cara mirando al cielo participa sólo en un 37% de la corrosión total, mientras que en zonas no contaminadas esta cara orientada al cielo se corroe más rápidamente que la orientada hacia el suelo.

A la vista de lo anteriormente expuesto, es fácil de entender la elevada complejidad que se presenta a la hora de estudiar la influencia que sobre la velocidad de corrosión de los metales tienen los diversos factores medioambientales inherentes a una zona de estudio. Ello se ve agravado por el hecho de que estos parámetros no actúan independientemente entre ellos, tanto aceleradores como retardadores de la corrosión, lo que conduce a una gran dificultad a la hora de interpretar los datos experimentales (Espada y Sánchez, 1995; Ramírez-Reyes, 2007; Mendoza and Genescá, 2014; Mendoza-Flores, Durán-Roero y Genescá-Llongueras, 2003; Meas, 2012; Satri, 2011).





*Figura 3.27. Efectos de la lluvia ácida en la corrosión metálica.*

### ***3.3 Proceso termoquímico de borurización***

En esta sección, se hace una descripción del tratamiento termoquímico de borurización. El borurado, también referido comúnmente como borurado, es un proceso de endurecimiento superficial termoquímico que involucra la difusión del boro en una superficie de metal (acero) bien limpia a alta temperatura. Como una regla el proceso de borurización toma lugar a temperaturas entre aproximadamente entre 850° y 950°C (1560 y 1740°F). El resultado del metal borurado implica alta dureza y resistencia a desgaste, resistencia a altas temperaturas

y resistencia a la corrosión. El borurado llena la brecha entre los tratamientos de superficie convencionales y las técnicas de deposición de vapor química y física. En un número de aplicaciones, el borurado ha remplazado tales procesos como el carburizado, nitrurado y nitrocarburizado (Stewart, 1997). Esto también remplaza el cromado con cromo duro en algunos casos mientras se logran mejoras similares en la vida útil. El boro puede ser aplicado uniformemente en superficies irregulares y puede ser aplicado en superficies de áreas específicas por medio de borurización por pasta. Esto también es permitido en aplicaciones de procesos de alto volumen, como se demostró por primera vez por la industria automotriz europea (Stewart, 1997).

### ***3.3.1. Ventajas y desventajas de la borurización***

***Ventajas del tratamiento.*** Las capas boruradas poseen un número de rasgos característicos con ventajas especiales sobre las capas cementadas convencionales. Una ventaja básica es que la capa de hierro borurada tiene valores extremadamente alta dureza (entre 1600 y 2000 HV). Los valores típicos de endurecimiento superficial de aceros borurados son comparados con otros tratamientos y con otros materiales duros que son enlistados en la Tabla 3.9. Es claramente mostrado que la dureza de las capas boruradas producidas en aceros al carbón es mucho más grande que las producidas por cualquier otro tratamiento convencional de endurecimiento superficial: supera al de acero herramienta endurecida, el galvanizado de cromo, y es equivalente al de carburo de tungsteno.

La combinación de una alta dureza y un bajo coeficiente de fricción en la superficie de las capas boruradas también hacen una significativa contribución en combatir el principal desgaste en los mecanismos: adhesión, tribooxidación, abrasión y fatiga superficial. Este hecho permitió a los fabricantes de moldes sustituir el metal base por el acero más fácil de mecanizar y aún obtener resistencia al desgaste y propiedades anticorrosivas superiores a las del material original.

*Tabla 3.9. Dureza superficial típica de aceros borurados comparados con otros tratamientos y materiales duros.*

<b>Material</b>	<b>Microdureza Kg/mm<sup>2</sup> o HV</b>
<b>Acero suave borurado</b>	1600
<b>Acero AISI H13 borurado</b>	1800
<b>Acero AISI A2 borurado</b>	1900
<b>Acero templado</b>	900
<b>Acero endurecido y templado H13</b>	540-600
<b>Acero endurecido y templado A2</b>	630-700
<b>Acero de alta velocidad M42</b>	900-910
<b>Acero nitrurado</b>	650-1700
<b>Acero de baja aleación carburizado</b>	650-950
<b>Cromado duro</b>	1000-1200
<b>Carburo cementado, WC+Co</b>	1160-1820 (30 Kg)
<b>Cerámico: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub></b>	1483 (30 Kg)
<b>Cerámico: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiC + ZrO<sub>2</sub></b>	1730 (30 Kg)
<b>Cerámico Sialon</b>	1569 (30 Kg)
<b>TiN</b>	2000
<b>TiC</b>	3500
<b>SiC</b>	4000
<b>B<sub>4</sub>C</b>	5000
<b>Diamante</b>	>10000

Otras ventajas de la borurización incluyen:

- La dureza de las capas boruradas puede ser retenida a altas temperaturas que, por ejemplo, en los casos de nitrurado.
- Una amplia variedad de aceros, incluye aceros endurecibles que son compatibles con el proceso.

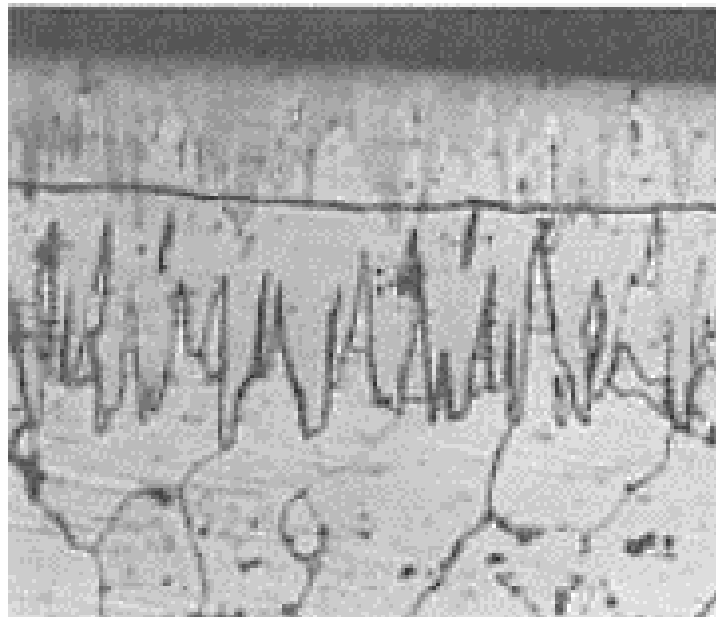
- El borurado puede considerablemente aumentar la resistencia de la erosión-corrosión de materiales ferrosos en ácidos diluidos no oxidantes y medios alcalinos, y es cada vez más usado en muchas aplicaciones industriales.
- Las superficies boruradas tienen una moderada resistencia a la oxidación (arriba de 850 °C, o 1550 °F) y son bastante resistentes para atacar por metales fundidos.
- Las piezas boruradas tienen aumentada la vida de servicio y rendimiento a la fatiga bajo ambientes oxidantes y corrosivos.

***Desventajas del tratamiento de la borurización son:***

- Las técnicas son inflexibles y bastante intensivas en mano de obra, hace el proceso poco rentable y efectivo que otros tratamientos de endurecimiento superficial termoquímicos tales como la carburización en gas y la nitruración por plasma. En ambos la carburización en gas y la nitruración por plasma tiene la ventaja sobre la borurización, porque esos dos procesos son sistemas flexibles, ofrecen reducida operación y costo de mantenimiento, requieren corto tiempo de procesamiento, y son relativamente fácil de operar.
- El crecimiento (esto es, incremento en volumen) resultado de la borurización es del 5 al 25% de espesor de capa (por ejemplo, a 25µm ó 1000 µin., la capa debería tener un crecimiento de 1.25 a 6.25 µm, ó 50 a 250 µin); esta magnitud depende sobre la composición del material base, pero permanece consistente para una combinación dada de material y ciclo de tratamiento. Sin embargo, esto puede ser predicho por la geometría de la pieza dada y el tratamiento de borurización. Para tratamientos de piezas de precisión, donde hay poca eliminación de material, se debe proporcionar un margen de aumento de aproximadamente 20 a 25% del espesor final de la capa de borurado.
- Para la eliminación parcial de la capa de boruro para los requisitos de tolerancia estrecha es posible solo mediante un subsecuente lapeado de diamante, puesto que el rectificado convencional provoca la fractura de la capa. Por lo tanto, la borurización precisa se practica principalmente para componentes con una sección transversal grande.

### 3.3.2. Características de las capas boruradas

La borurización de aceros aleados resulta en la formación de una capa borurada ya sea de una fase o de doble fase con composiciones definidas. La capa borurada de fase-simple consiste de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , mientras que la capa de fase-doble consiste de una fase exterior de  $\text{FeB}$  y una fase interior de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La fase  $\text{FeB}$  es quebradiza y forma una superficie que está bajo un alto esfuerzo de tensión. La fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  es preferida porque es menos quebradiza y forma una superficie con un alto esfuerzo de compresión, el estado de estrés preferido para un caso de alta dureza y baja ductilidad. A pesar de que pequeñas cantidades de  $\text{FeB}$  están presentes en más capas boruradas, no son perjudiciales si no son continuas. Sin embargo, una capa continua de  $\text{FeB}$  puede conducir a la formación de grietas en la capa de interface  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  de una capa de fase doble. Estas grietas pueden conducir a la separación o desprendimiento de una capa de fase-doble cuando una tensión mecánica es aplicada o cuando el componente está sufriendo un choque térmico y/o mecánico como se muestra en la Figura 3.28 (Fichtl, 1974). Afortunadamente, las capas continuas de  $\text{FeB}$  pueden minimizarse por recocido por difusión después de la formación de boruro. También, el borurado en polvo que minimiza la formación de  $\text{FeB}$  se ha desarrollado y están fácilmente disponibles.



*Figura 3.28. Separación de la capa borurada de fase-doble en un acero al carbón (Borurado a  $900^{\circ}\text{C}$  con 4 h de tratamiento) causado por rectificado con un disco de corte. 200x.*

### ***3.3.3. Selección de aceros***

#### ***Aceros recomendados.***

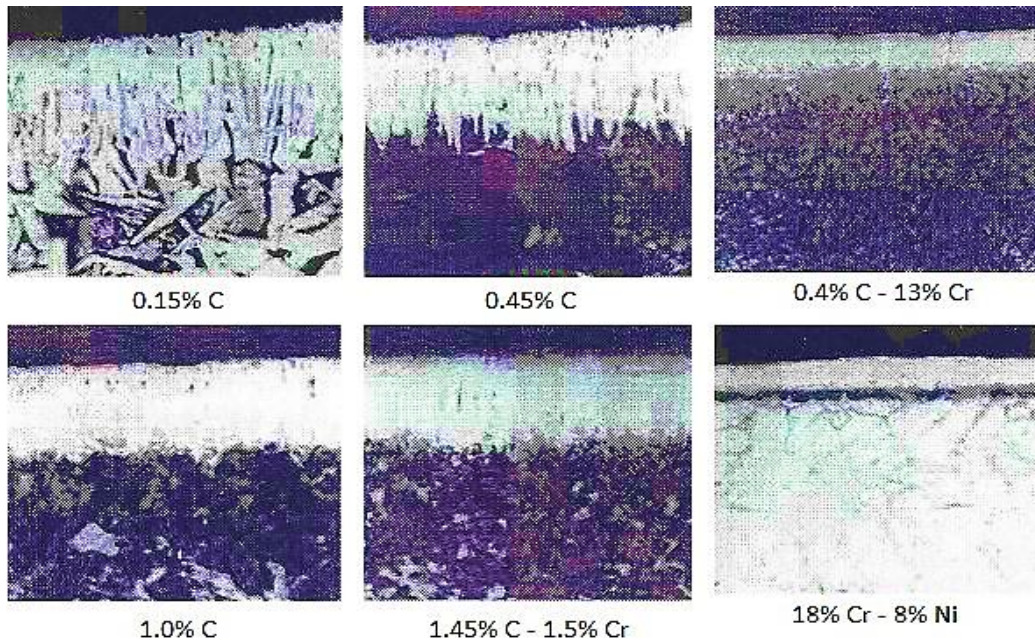
La borurización puede ser llevada a cabo en aceros plenos en carbón, aceros endurecidos de baja aleación, aceros herramientas, acero inoxidable y acero sintetizado. Los aceros carburizados también pueden ser borurados (carboborurado) después de reendurecerse por un tratamiento térmico posterior al borurado. Muchos aceros herramienta pueden ser reendurecidos después del borurado, siempre que esté por debajo de la temperatura de austenización 1100°C (2000°F). Por encima de esa temperatura el boruro de hierro eutéctico podría fundirse. Algunos aceros herramienta, tales como aceros de alta velocidad pueden ser endurecidos para desarrollar suficientes propiedades en el núcleo.

#### ***Aceros no recomendados***

Los grados de acero para endurecer en agua no se boruran debido a la susceptibilidad de la capa de boruro al choque térmico. Los aceros resulturizados con plomo no deberían ser usados porque tienen la tendencia hacia el desprendimiento y agrietamiento. Los aceros nitrurados no pueden ser borurados debido a que el nitrógeno retarda la difusión del boro en el acero, haciendo que el acero nitrurado sea susceptible a grietas.

### ***3.3.4. Efectos de los elementos de aleación***

Las propiedades mecánicas de las aleaciones boruradas depende fuertemente sobre la composición y la estructura de las capas boruradas. La configuración característica de diente de sierra (*sawtooth*) de la capa borurada es dominante en el hierro puro, en aceros de bajo carbono sin aleación y aceros de baja aleación. Como los elementos de aleación y/o el contenido de carbón incrementan en el sustrato del acero, se suprime el desarrollo de una interfaz boruro/sustrato irregular, y para los aceros de alta aleación, se forma una interfaz suave como se muestra en la Figura 3.29 (Chatterjee-Fischer R. , 1989).



*Figura 3.29. Efecto sobre la morfología de la composición del acero y espesor de la capa borurada.*

Los elementos de aleación principalmente retardan el espesor de la capa borurada (o crecimiento) causada por la difusión restringida del boro en el acero por la formación de una barrera de difusión. En la Figura 3.30, se muestra el efecto de las adiciones de aleación en aceros en el espesor de capa boruradas. El efecto del aumento en el contenido de aleación y el tiempo de tratamiento en el espesor de capa borurada se muestra en la Figura 3.31 (Blanter & Bosedin, 1955; Samsonov & Epik, 1966).

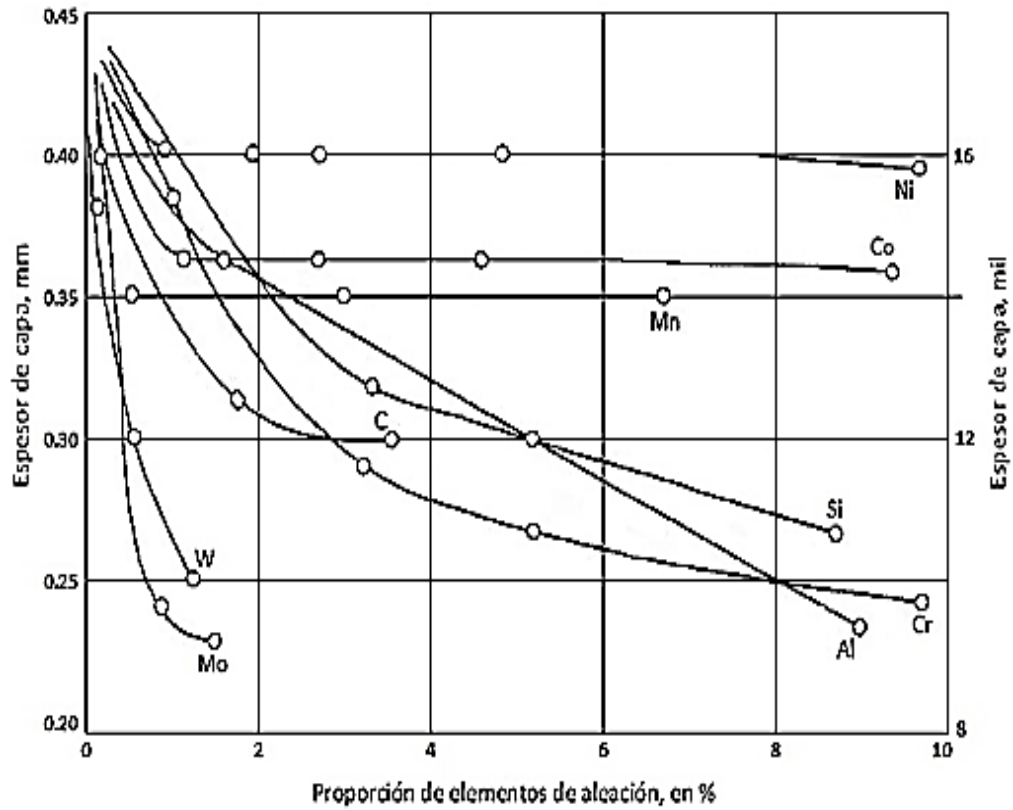


Figura 3.30. Efecto de los elementos de aleación en aceros en el espesor de la capa borurada.

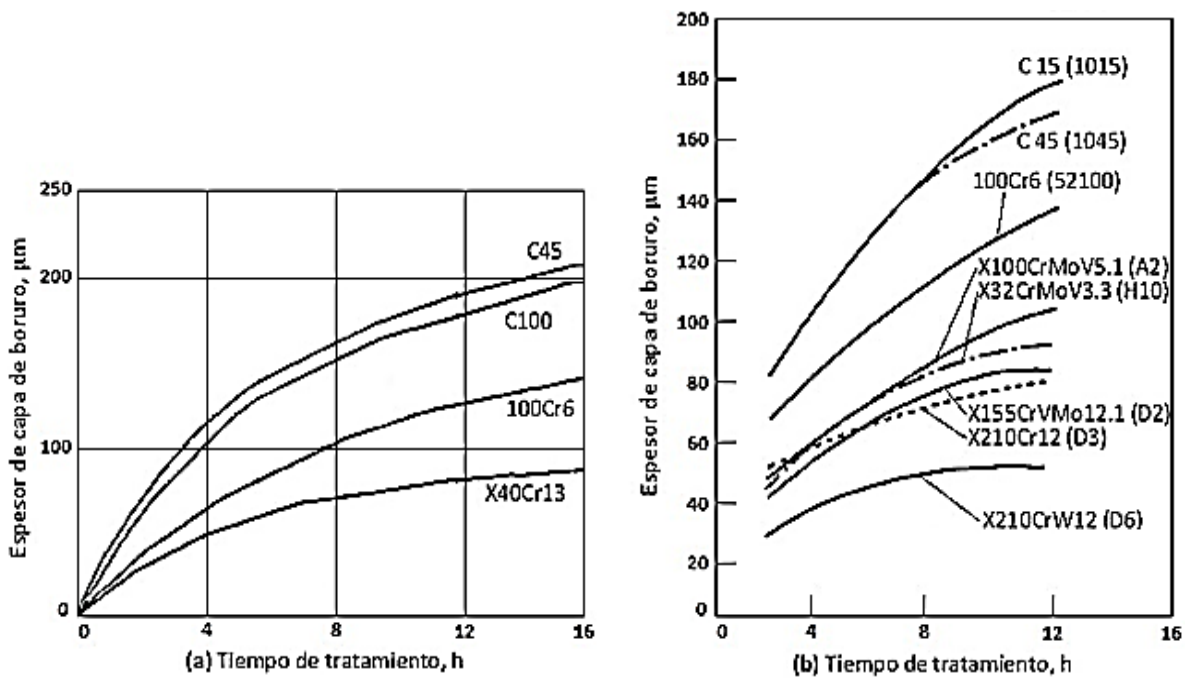


Figura 3.31. El efecto del aumento del contenido de aleación y el tiempo de tratamiento en el espesor de la capa borurada.



**Carbón.** El carbón no es disuelto significativamente en la capa de boruro y no se difunde a través de la capa de boruro. Durante la borurización el carbón es expulsado (o difundido) de la capa de boruro a la matriz y se forma junto con el boro, la borocementita  $Fe_3(B, C)$  [o más apropiadamente  $Fe_3(B_{0.67}, C_{0.33})$  en el caso de acero Fe-0.08% C] como una capa separada entre  $Fe_2B$  y la matriz.

**Silicio y Aluminio.** Al igual que el carbón, el silicio y el aluminio no son solubles en la capa de boruro y estos elementos son empujados de la superficie por el boro y son desplazados al frente de la capa de boruro dentro del sustrato, formando silicoboruro de hierro  $FeSi_{0.4}B_{0.6}$  y  $Fe_5SiB_2$  por debajo de la capa de  $Fe_2B$ . Los aceros contienen alto contenido de estos formadores de ferrita, elementos que no deberían ser usados en el borurado, puesto que reducen la resistencia al desgaste y la capa de boruro normal; producen una zona de ferrita sustancialmente más suave debajo de la capa de boruro que la del núcleo. A mayor presión superficial, este tipo de acumulación de capa resulta en el llamado efecto de cáscara de huevo (*egg shell effect*), esto es, a mayores espesores, una capa de boruro extremadamente dura y quebradiza penetra en la capa intermedia más suave y, en consecuencia, se destruye.

**Níquel.** Se puede producir una reducción en el grado de la estructura dental interconectada y la profundidad del boruro en aceros con alto contenido de níquel. El níquel ha sido encontrado para concentrarse debajo de la capa de boruro, entre la capa  $Fe_2B$  y en algunas ocasiones promueve la precipitación de  $Ni_3B$  de la capa  $Fe_2B$ . También segrega fuertemente a la superficie de la zona subyacente correspondiente a la capa  $Fe_2B$ . Esto es bastante pronunciado en los aceros inoxidable austeníticos.

**Cromo.** El cromo modifica considerablemente la estructura y las propiedades del boruro de hierro. Al aumentar el contenido de cromo en el material base, se observan los siguientes efectos: formación de productos de reacción ricos en boro, disminución en la profundidad del boruro y aplanamiento o alisamiento de la interfaz de recubrimiento/sustrato. Una reducción de espesor de boruro también se ha observado en aceros Fe-12Cr-C ternarios con mayor contenido de carbono.

***Tungsteno, molibdeno y vanadio.*** También reducen el espesor de la capa de boruro y aplanan la morfología en forma de diente en aceros al carbón.

### ***3.3.5. Procesos de borurización***

Hay una variedad de métodos de difusión del boro en la superficie de un acero, esto incluye:

- Borurización en caja, en el cual el medio boronoso es un polvo sólido.
- Borurización en pasta, en el cual el medio boronoso es rico en boro, pasta a base de agua que es aplicada por inmersión, cepillado o rociado.
- Borurización líquida, el cual el medio boronoso es un baño de sal.
- Borurización en gas, el cual el medio boronoso es un gas rico en boro, tal como una mezcla de  $(B_2H_6)-H_2$ .
- Borurización en plasma, lo cual también usa un gas rico en boro, pero es llevado a cabo a bajas temperaturas que la borurización en gas.
- Borurización en lecho fluidizado, en la cual se utiliza un polvo de borurización especial junto con un gas libre de oxígeno, como una mezcla de  $N_2-H_2$ .

De estos varios métodos, solo la borurización en caja y en pasta han alcanzado el éxito comercial, aunque el trabajo continúa para ser llevado a cabo el desarrollo de borurización por plasma. Debido a problemas no resueltos y deficiencias técnicas graves (por ejemplo, problemas de toxicidad).

#### ***3.3.5.1. Borurización en caja***

Como se mencionó anteriormente, la borurización en caja es el más común método de borurización. Con este proceso, las piezas son inmersas en un agente borurante (polvo), luego colocadas dentro de un contenedor sellado de acero resistente al calor. Las piezas son separadas una de otra con al menos 10 mm (0.4 in) de agente borurante, y se cubren con una capa del material de aproximadamente 50 a 100 mm (2 a 4 in) de profundidad. Esto asegura un borurado uniforme y garantiza que tanto la formación como la microestructura de la capa de boruro será influenciada solo por la actividad del agente borurante, la temperatura de tratamiento y el material a tratar (Faulkner, 1993; BorTec, 2002).

Durante el posterior calentamiento en horno de 900 a 1000°C (1650 a 1830°F), el boro difunde en el metal y forman la capa de boruro. Después de un tiempo suficiente a la temperatura de borurización, el contenedor es retirado del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Algunas compañías de tratamientos térmicos especializadas en el proceso de borurización sugieren que, para evitar complicaciones, el borurado debería ser realizado en una atmósfera de gas protector. Esto se logra empaquetando los contenedores en una retorta de gas protector y tratándolos en una cámara de horno, o bien borurado directamente en un horno de retorta con el suministro de gas protector necesario. El gas protector puede ser argón puro, nitrógeno puro, una mezcla de hidrógeno y argón o nitrógeno, o, en casos especiales, hidrógeno puro. Es importante tener en cuenta que los compuestos que contienen oxígeno afectan de manera adversa al borurado. Por esta razón, los gases que contienen monóxido de carbono no deben utilizarse. Las piezas a ser boruradas se colocan en la retorta, que luego se enjuaga con el gas protector para expulsar el oxígeno.

El flujo de gas protector se debe mantener después de la borurización hasta que la retorta se haya enfriado a alrededor de 300°C (570° F). Los agentes en polvo proporcionan una capa de boruro de excelente calidad y es particularmente adecuado para el tratamiento de herramientas pequeñas y otras piezas. Los polvos granulares finos también son ideales para el tratamiento de piezas de formas intrincadas. Los gránulos muy pequeños aseguran un excelente contacto con la superficie metálica. Los polvos granulares finos también son ideales para el tratamiento de piezas de formas intrincadas. Los gránulos muy pequeños aseguran un excelente contacto con la superficie metálica. Tenga en cuenta que los agentes en polvo pueden formar un depósito en forma de costra en las piezas durante la borurización. Sin embargo, la corteza se puede romper fácilmente después de que las piezas se hayan enfriado.

Estos agentes pueden reutilizarse varias veces en operaciones de borurado normales, que suelen durar de 3 a 5 h. Después de cada ciclo, se mezcla un 30 a 40% de polvo fresco con

el material reciclado. El reemplazo completo del agente borurante generalmente se requiere solo si el tiempo de tratamiento es especialmente largo, aproximadamente 20 horas o más.

**Agentes borurantes.** El agente borurante, o polvo, está compuesto de una fuente activa de boro ( $B_4C$ ), un relleno inerte ( $SiC$ ) y un activador. Los activadores de borurización pueden ser:  $NaBF_4$ ,  $KBF_4$ ,  $(NH_4)_3BF_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $BaF_2$  y  $Na_2B_4O_7$ . Existen marcas patentadas especiales de compuestos de borurización, como los diferentes grados de Ekabor (BorTec GmbH, Hürth, Alemania), disponibles en el mercado.

Las composiciones típicas de mezclas de polvo de boro sólido comerciales son:

- 5%  $B_4C$ , 90%  $SiC$ , 5%  $KBF_4$ .
- 50%  $B_4C$ , 45%  $SiC$ , 5%  $KBF_4$ .
- 85%  $B_4C$ , 15%  $Na_2CO_3$ .
- 95%  $B_4C$ , 5%  $Na_2B_4O_7$ .
- 84%  $B_4C$ , 16%  $Na_2B_4O_7$ .

**Profundidad de recubrimiento.** El espesor de la capa de boruro depende del material del sustrato que se está procesando, el potencial de boro del compuesto borurante (ver Figura.6), la temperatura de borurización y el tiempo de tratamiento como se muestra en la Figura 7. En materiales ferrosos, la velocidad de calentamiento, especialmente entre  $700^\circ C$  ( $1300^\circ F$ ) y la temperatura de borurización ( $800$  a  $1000^\circ C$  o  $1470$  a  $1830^\circ F$ ), debe ser alta para minimizar la formación de  $FeB$ .

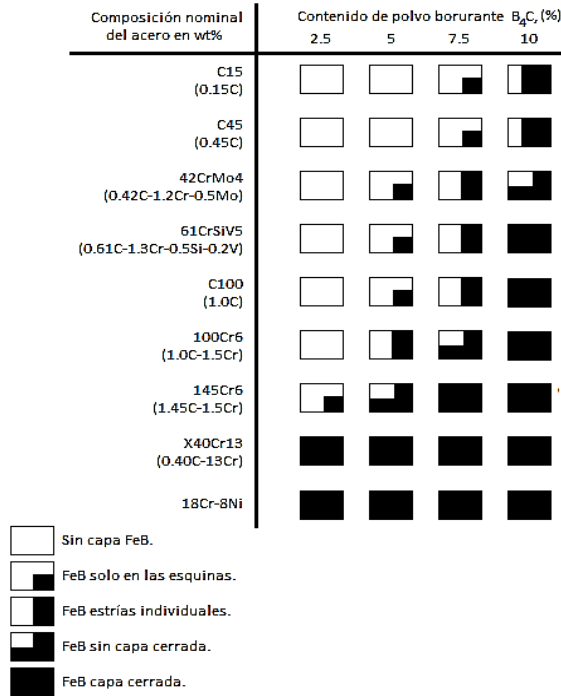


Figura 3.32. Diagrama que muestra la influencia del contenido de B<sub>4</sub>C del polvo borurante en proporción de la fase FeB en la capa borurada de varios aceros con la técnica de empaquetamiento en polvo a 900°C (1650°F) con 5 horas de tratamiento.

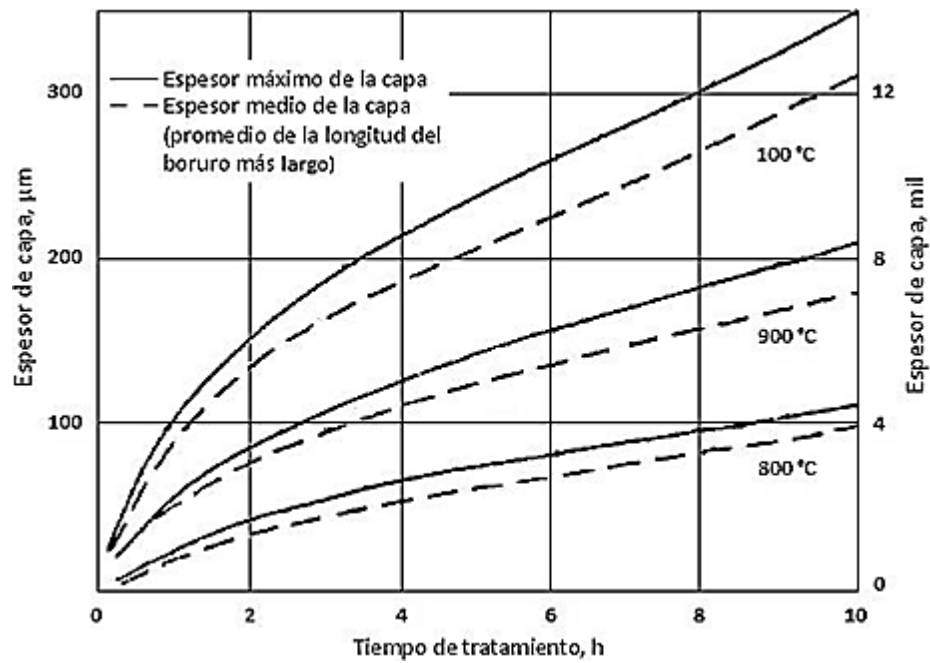


Figura 3.33. Efecto de la temperatura y el tiempo de borurización empaquetada en el espesor de la capa de boruro en un acero de medio carbono (Ck45).

Es práctica habitual hacer coincidir la profundidad con la aplicación prevista y el material base. Como regla general, las capas delgadas (por ejemplo, 15 a 20  $\mu\text{m}$ , o 0.6 a 0.8 mil) se utilizan para la protección contra el desgaste del adhesivo (como moldes sin viruta y matrices y herramientas de estampado de metal), mientras que se recomiendan capas gruesas para combatir el desgaste abrasivo (por ejemplo, herramientas de extrusión para plásticos con rellenos abrasivos y herramientas de prensado para la industria cerámica). Las profundidades de capa producidas comúnmente son de 0.05 a 0.25 mm (0.002 a 0.01 in) Para aceros de baja aleación y poco carbono y de 0.025 a 0.076 mm (0.001 a 0.003 in) para aceros de alta aleación. Sin embargo, las profundidades mayores a 0.089 mm (mayor a 0.0035 in) no son económicas para materiales altamente aleados, tales como los aceros inoxidable y algunos aceros para herramientas.

### ***3.3.5.2. Tratamiento térmico después del borurado***

Las partes boruradas pueden tratarse térmicamente para optimizar las propiedades del núcleo sin perder la dureza de la capa. Sin embargo, se debe tener cuidado para proteger la capa de boruro de la oxidación a temperaturas superiores a 650°C (1200°F). Por esta razón, los hornos de vacío diseñados para el tratamiento térmico de aceros para herramientas (A2, D2) son la mejor opción. Los hornos de vacío con sistemas internos de enfriamiento por aceite pueden usarse para endurecer los aceros aleados. Los hornos de lecho fluidizado equipados con una atmósfera inerte como el argón también brindan buenos resultados. Las atmósferas endotérmicas y exotérmicas no son adecuadas porque estas atmósferas provocan la oxidación de la capa de boruro, lo que resulta en una pérdida de dureza. Los aceros al carbono que requieren un enfriamiento intenso (agua) no son sustratos aceptables porque el enfriamiento en agua puede fracturar la capa de boruro.

### ***3.3.5.3. Borurización en pasta***

El borurado en pasta se desarrolló como un medio rentable para el borurado de componentes grandes o aquellos que lo requieren de forma parcial o selectiva. En este proceso, una pasta de 45%  $\text{B}_4\text{C}$  (tamaño de grano de 200 a 240  $\mu\text{m}$ ) y 55% de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , aditivo de

flujo), o una mezcla de polvo de borurado convencional ( $B_4C-SiC-KBF_4$ ) en un buen agente de unión (como nitrocelulosa disuelta en acetato de butilo, solución acuosa de metilcelulosa o silicato de etilo hidrolizado) se aplica repetidamente (es decir, se cepilla con un baño o se pulveriza) a intervalos sobre toda la parte o parte seleccionada(s), después del secado, se obtiene una capa de aproximadamente 1 a 2 mm (0.04 a 0.08 in) de espesor. Posteriormente, los materiales ferrosos se calientan (por ejemplo, a  $900^\circ C$  o  $1650^\circ F$ , durante 4 h) inductivamente, resistivamente, o en un horno convencional a  $800$  a  $1000^\circ C$  ( $1470$  a  $1830^\circ F$ ) durante 5 h.

La pasta de borurización requiere el uso de una atmósfera protectora (por ejemplo, argón,  $NH_3$  craqueado o  $N_2$ ). Se puede obtener una capa de más de  $50 \mu m$  (2 mil) de espesor después del calentamiento por inducción o resistencia a  $1000^\circ C$  ( $1830^\circ F$ ) durante 20 minutos Figura 3.34. Al finalizar el proceso, la pasta se puede eliminar mediante limpieza a presión, cepillado o lavado.

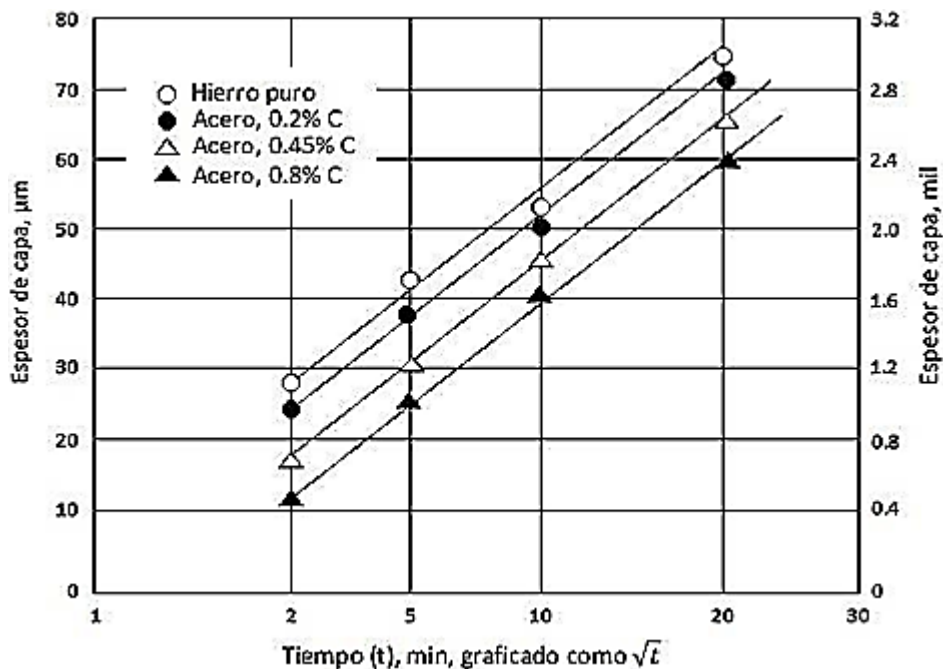


Figura 3.34. Relación lineal entre el espesor de la capa de boruro y la raíz cuadrada del tiempo para un acero y un hierro puro borurados con pasta ( $B_4C-Na_2B_4O_7-Na_3AlF_6$ ) a  $1000^\circ C$  ( $1830^\circ F$ ).

#### 3.3.5.4. *Borurización en plasma*

Aunque todavía en su etapa de desarrollo, la borurización en plasma puede ser considerada la clave para incrementar la aceptación comercial del proceso de borurización. Ambas mezclas de  $B_2H_6-H_2$  y  $BCl_3-H_2-Ar$  pueden ser usadas satisfactoriamente en la borurización por plasma. Sin embargo, la mezcla de gases puede ser aplicado para producir una capa de boruro en varios aceros a temperaturas relativamente bajas, como  $600^\circ C$  ( $1100^\circ F$ ), lo cual es imposible con un proceso de borurización en caja. El borurado en plasma en una mezcla de gases de  $BCl_3-H_2-Ar$  facilita el mejor control de  $BCl_3$ , la concentración, la reducción del voltaje de descarga y una mayor microdureza de las películas de boruro.

La capa de fase dual se caracteriza por una porosidad visible, asociada ocasionalmente con un depósito de boro negro. Esta porosidad, sin embargo, puede minimizarse aumentando la concentración de  $BCl_3$ . Se pueden producir capas de boruro de hasta  $200\ \mu m$  (8 mil) de espesor en aceros después de 6 h de tratamiento a una temperatura de  $700$  a  $850^\circ C$  ( $1300$  a  $1560^\circ F$ ) y una presión de  $270$  a  $800\ Pa$  (2 a 6 torr).

Las ventajas de este proceso son:

- Control de composición y profundidad de la capa de borurada.
- Aumenta el potencial de boro comparado con la borurización en caja convencional.
- Capas finas de boruro tratadas con plasma.
- Reducción de temperatura y duración del tratamiento.
- Eliminación de altas temperaturas en hornos y accesorios.
- Ahorro de energía y consumo de gas.

La única desventaja de este proceso es la extrema toxicidad de la atmósfera empleada. Como resultado, este proceso no ha ganado la aceptación comercial. Para evitar la deficiencia anterior, la borurización de pasta contiene una mezcla de boro amorfo y bórax líquido en una descarga luminiscente a la temperatura de impregnación tal como se ha desarrollado, lo que aumenta considerablemente en la formación de la capa de boruro en la superficie. Dichas mezclas de pasta varían de 30 a 60% de boro amorfo y de 40 a 70% de bórax dependiendo del material del sustrato, por ejemplo, el acero al carbón contra el acero inoxidable.



### 3.3.5.5. Borurización multicomponente

La borurización multicomponente es un tratamiento termoquímico que involucra consecutivamente la difusión del boro y uno o más elementos metálicos tales como aluminio, silicio, cromo, vanadio y titanio en la superficie del componente. Este proceso es llevado a cabo de 850 a 1050°C (1560 a 1920°F) e involucra dos etapas:

- 1.- Borurización por métodos convencionales como el empaquetado y en pasta. Aquí la presencia de FeB es tolerada, y, en algunos casos, puede ser beneficioso. Entre estos métodos, muchos trabajos han sido hechos en el método de empaquetamiento como se muestran en la Tabla 3.10, los cuales producen una capa compacta de al menos 30µm (1 mil) de grueso.
- 2.- Difundir elementos metálicos mediante la mezcla de polvo o fundido a base de bórax en la superficie borurada. Si se usa el método de empaquetamiento, se puede evitar la sinterización de partículas al pasar gas de argón o H<sub>2</sub> a la cámara de reacción.

*Tabla 3.10. Tratamientos de borurización multicomponental en caja.*

Técnica de borurización multicomponente	Composición (es) de medios wt%	Pasos del proceso investigados	Sustrato(s) tratado(s)	Temperatura °C (°F)
<b>Boroaluminizado</b>	84% B <sub>4</sub> C + 16% bórax 97% de ferroaluminio + 3% NH <sub>4</sub> CL	S B-Al Al-B	Acero al carbono liso	1050 (1920)
<b>Borocromatizado</b>	5% B <sub>4</sub> C + 5% KBF <sub>4</sub> + 90% SiC (Ekabor II) 78% ferrocromo + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl	S B-Cr Cr-B	Acero al carbono liso	Borurado a 900 (1650) Cromado a 1000 (1830)
<b>Borosiliconizado</b>	5% B <sub>4</sub> C + 5% KBF <sub>4</sub> + 90% SiC (Ekabor II) 100% Si	B-Si Si-B	Acero 0.4%C	900-1000 (1650-1830)

<b>Borovanadizado</b>	5% B <sub>4</sub> C + 5% KBF <sub>4</sub> + 90% SiC (Ekabor II) 60% ferrovandio + 37% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% NH <sub>4</sub> Cl	B-V	Acero 1.0% C	Borurado a 900 (1650) Vanadizado a 1000 (1830)
<b>*Borurización y metalizaciones simultáneas; B-Si, borurada y luego silicizada; Al-B, aluminizado y luego borurado.</b>				

Hay seis métodos de borurización multicomponente: boroaluminizado, borosiliconizado, borocromatizado, borocromatitanizado, borocromavanadización, y borovanadizado. Los cuales se describen a continuación (Dearnley and Bell, 1985).

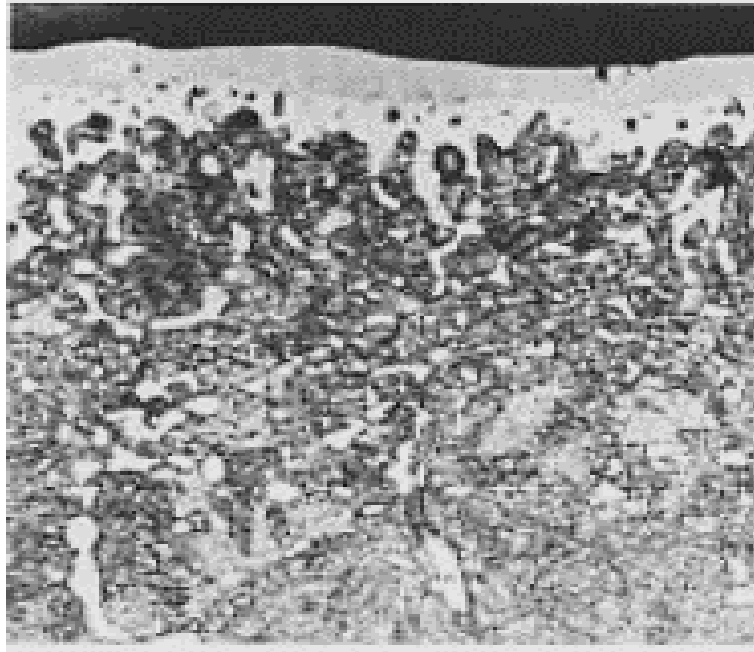
**Boroaluminizado.** Cuando la boroaluminización involucra borurado seguido por una aluminización, la capa compacta formada en la pieza del acero proporciona una buena resistencia al desgaste y corrosión especialmente en ambientes húmedos.

**Borosiliconizado.** Resulta en la formación de la capa de FeSi en la superficie, lo que mejora la resistencia a la corrosión-fatiga de las partes tratadas.

**Borocromatizado.** Implica el cromado después del borurado. Proporciona una mejor resistencia a la oxidación que la boroaluminización, la capa más uniforme (que probablemente contiene un boruro de solución sólida que contiene hierro y cromo), una mejor resistencia al desgaste en comparación con el acero tradicionalmente borurado y una mayor resistencia a la corrosión-fatiga. En este caso, una operación de tratamiento térmico posterior puede realizarse de manera segura sin una atmósfera protectora.

**Borocromatitanización.** La borocromatitanización de acero de aleación estructural proporciona una alta resistencia al abrasivo y la corrosión, así como una dureza superficial extremadamente alta de 5000 HV (15 g de carga). En la Figura 9 se muestra la microestructura del caso de una pieza de acero de aleación de construcción borocromatitanizado que exhibe el boruro de titanio en la capa exterior y el boruro de cromo y hierro por debajo.

**Borocromavanadizado, y borovanadización.** En este método se producen capas que son bastante dúctiles con una dureza superior a 3000 HV (15 g de carga). Esto reduce drásticamente el peligro de desprendimiento en condiciones de carga de impacto.



*Figura 3.34 Microestructura de un recubrimiento de una aleación de acero borocromatitanizado. Fuente (Chatterjee-Fischer, 1986).*

#### ***3.3.5.5.1. Resistencia al desgaste de recubrimientos multicomponentes.***

Se han utilizado diversos métodos para calibrar la resistencia al desgaste de estos recubrimientos. La prueba de Faville, por ejemplo, ha sido llamada para evaluar su desempeño en condiciones de desgaste de metal a metal. Los datos típicos de las pruebas comparativas se representan en la Figura 3.35 (a). En todos los casos, el sustrato era acero C45 (AISI 1043), y ambos miembros de los dos tenían el mismo revestimiento. La resistencia al desgaste abrasivo se midió a través de una prueba de disco de esmerilado en la que se procesaron muestras de acero C45 recubiertas de carburo de silicio. Los datos de pérdida de peso en función del tiempo para esta prueba se muestran en la Figura 3.35 (b).

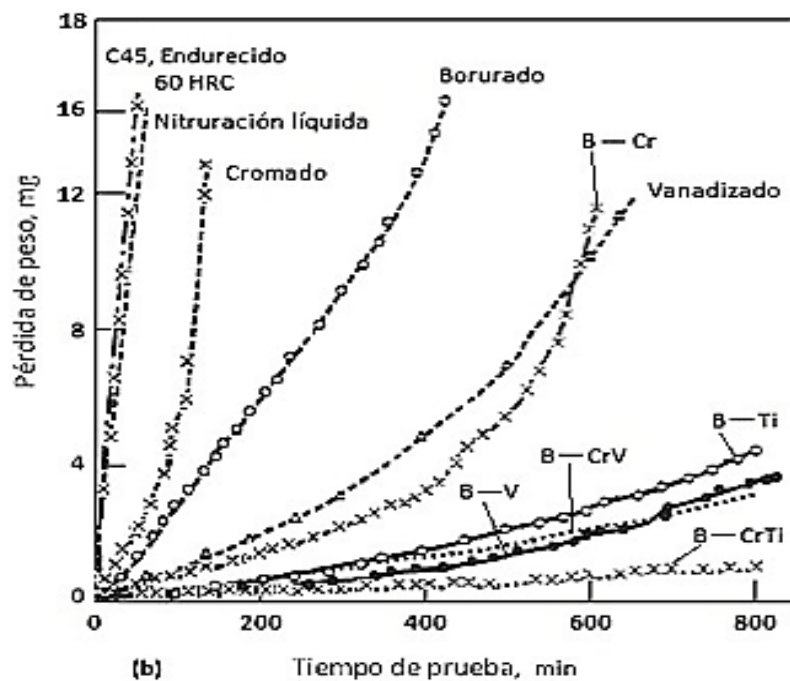
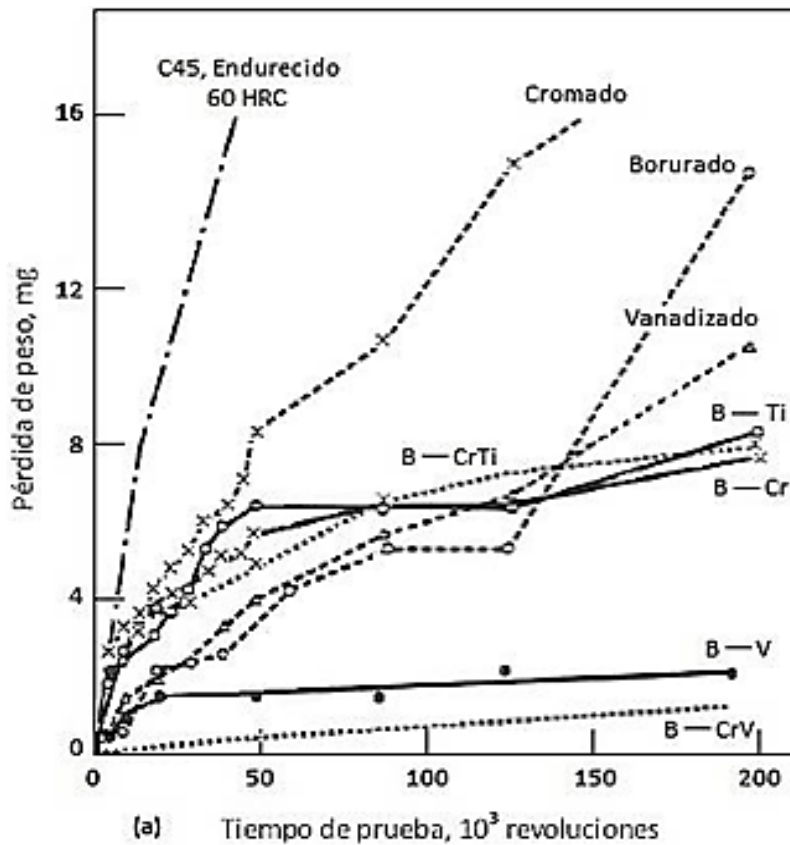


Figura 3.35. Resistencia al desgaste de varios tratamientos superficiales, incluyendo recubrimientos multi-componenciales. (a) Desgaste de metal a metal (prueba de Faville). Sustrato Acero de medio-carbón (C 45). (b) Desgaste abrasivo (prueba de disco de molienda). Sustrato Acero de medio-carbón (C 45). Fuente: (Chatterjee-Fischer, 1986).

### 3.3.5.6. Propiedades de los aceros borurados

La borurización puede impartir un número de propiedades deseables a la superficie, incluyendo el aumento a la resistencia al desgaste y a la corrosión. Se ha demostrado que la vida de servicio mejora en un factor de tres a diez debido al proceso de borurización.

**Resistencia al desgaste abrasivo.** Una alta dureza proporciona alta resistencia al desgaste. El espesor de la capa de boruro puede ser diseñado para una aplicación. Las capas entre 50 y 150  $\mu\text{m}$  (0.002 y 0.006 in) de grueso son a menudo adecuadas para proporcionar resistencia al desgaste a piezas de máquinas. La prevención del desgaste por materiales abrasivos requiere un recubrimiento de al menos 200  $\mu\text{m}$  (0.008 in) de profundidad.

La Figura 3.36 muestra el efecto de la borurización a la resistencia al desgaste abrasivo de un acero C45 borurado en función del número de revoluciones por minuto (o periodo de esfuerzo) basado en el ensayo de Faville. Así mismo en la Figura 3.37 se muestra la influencia de la composición del acero en la resistencia al desgaste abrasivo.

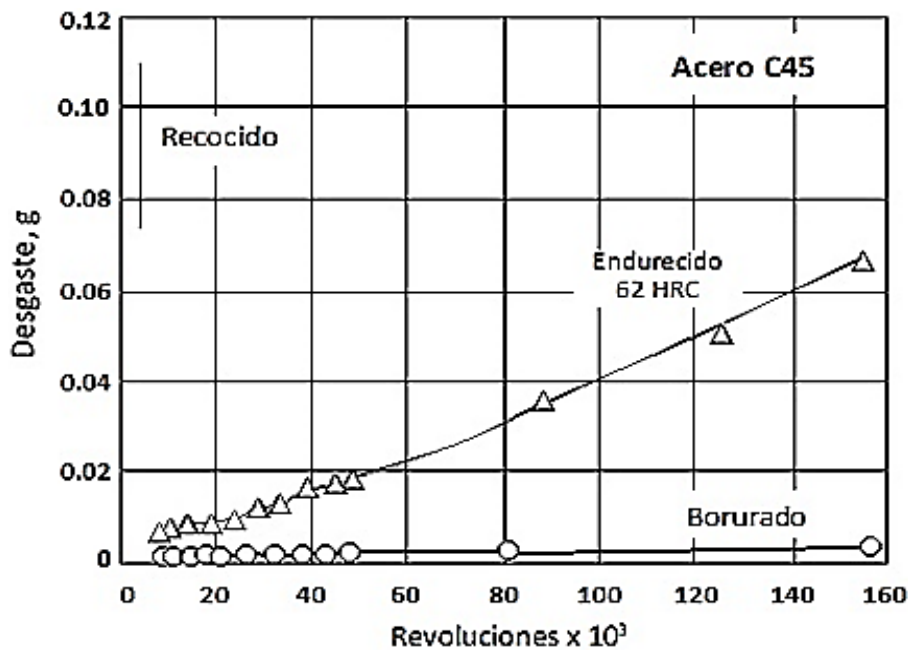


Figura 3.37 Efecto de la borurización en la resistencia al desgaste (Ensayo de Faville) de un acero 0.45% C (C45) borurado a 900°C (1650°F) a 3 horas de tratamiento. Fuente: (Chatterjee-Fischer and Schaaber, 1976).

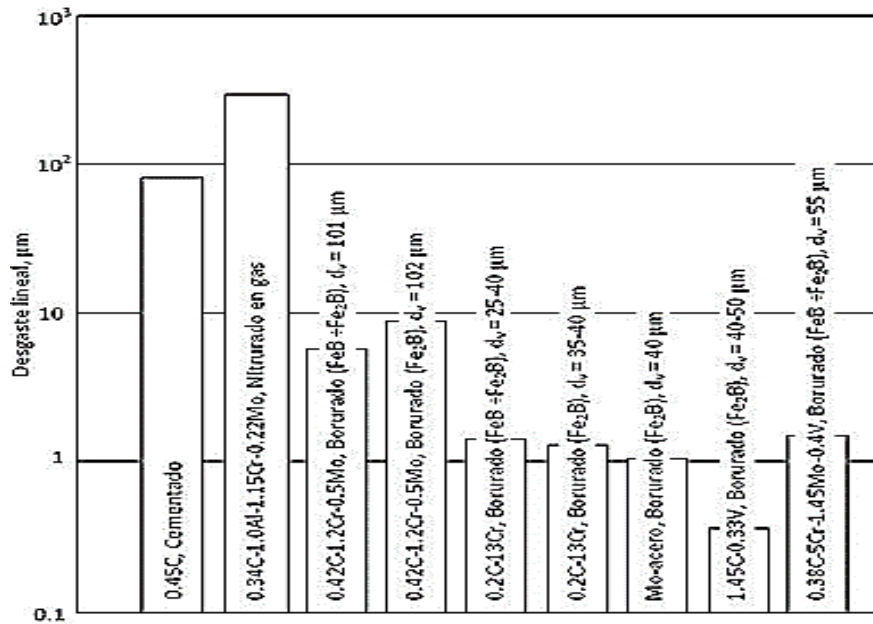


Figura 12. Efecto de la composición del acero (valor nominal en wt%) en la resistencia al desgaste bajo un desgaste abrasivo ( $d_b$  = espesor de capa de boruro). Condiciones de prueba: Probador de molienda DP-U, hoja de SiC 220, tiempo de prueba de 6 min.

**Resistencia a la adherencia.** Las pruebas han demostrado que las superficies boruradas muestran poca tendencia a la soldadura en frío (BorTec, 2002). Como resultado, las herramientas boruradas se utilizan para la conformación en frío de metales como el aluminio y el cobre.

**Tenacidad.** La buena unión entre la capa de boruro y el metal base garantiza que el recubrimiento no se descascare ni se desprenda bajo carga. Porque un componente borurado es en realidad un material compuesto, su tenacidad depende de la profundidad del recubrimiento, la sección transversal y de sus propiedades mecánicas. En las pruebas de flexión de muestras boruradas que tienen microestructuras de simple fase (monofásicas) y profundidades de recubrimiento promedio de 150 a 200 μm (0.006 a 0.008 in.), se registraron alargamientos de hasta aproximadamente el 4% con agrietamiento. Esto significa que las piezas boruradas también pueden sobrevivir una cierta cantidad de enderezamiento posterior al tratamiento sin agrietarse.

**Resistencia a la corrosión en ácidos.** El borurado aumenta la resistencia a la corrosión en ácidos como: clorhídrico, sulfúrico y fosfórico de aceros aleados y al carbón, y mejora la resistencia del acero inoxidable austenítico para ácido clorhídrico como se muestra en la Figura 3.38. El proceso se ha utilizado para tratar componentes de maquinaria textil, troqueles de extrusión de cerámica, troqueles de estampado y fundición, equipo de manejo de materiales de moldes de vidrio y varias herramientas que anteriormente eran artículos desechables. Cabe resaltar, sin embargo, que la resistencia de los aceros borurados a los ácidos oxidantes como el ácido nítrico no es tan bueno como la de los ácidos minerales mencionados anteriormente.

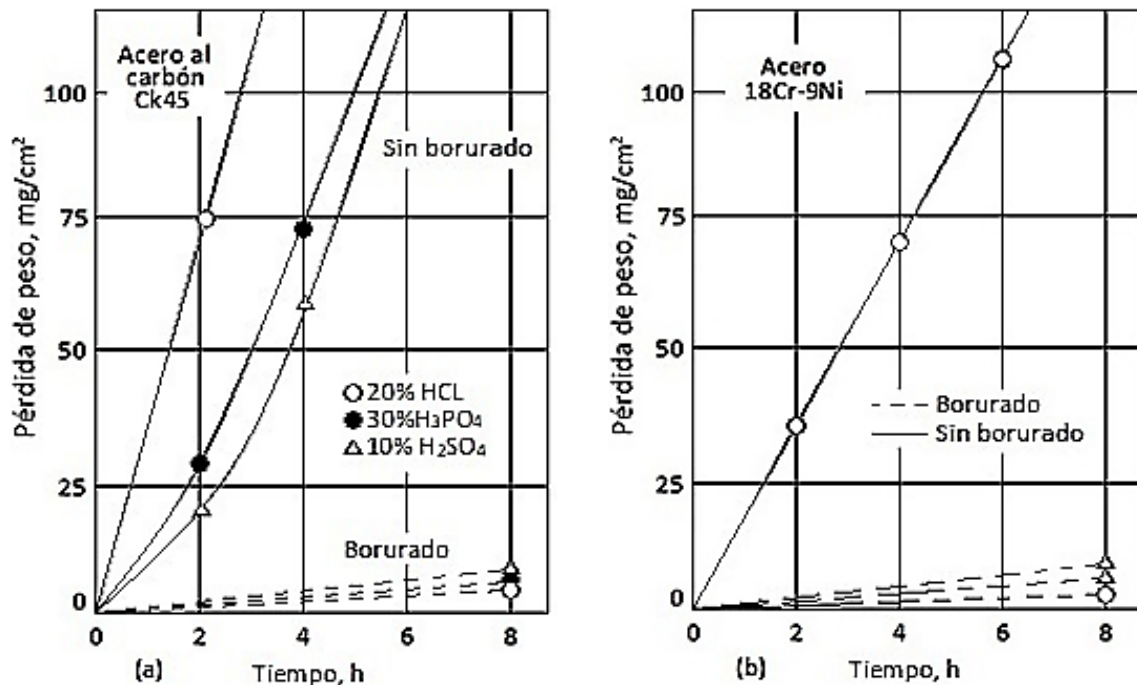


Figura 3.38. Efecto corrosivo de los ácidos clorhídrico y fosfórico en los aceros borurados y no borurados a 56 °C (130 °F). (a) Acero al carbono, 0.45 %C (Ck 45). (b) Acero inoxidable austenítico 18Cr-9Ni (X10CrNiTi18 9).

**Resistencia a la corrosión en metales líquidos.** Como se mencionó anteriormente las superficies boruradas exhiben resistencia al ataque de metales fundidos. Un estudio examinó el comportamiento de degradación del carbono unido (>0.2% C) y los aceros de alta aleación (20% Cr y 1% Mo) en aluminio fundido y zinc (Tsipar, Triantafyllidis and Kiplagat, 1998).

Las muestras boruradas fueron empaquetadas a 900°C (1650°F) durante 4 horas y se sumergieron en aluminio fundido y zinc durante períodos de 6 a 20 horas y a temperaturas de 630°C (1165°F) (fundición de aluminio) y 500°C (930°F) (fundición de zinc). Dichas pruebas demuestran que los componentes de acero borurado podrían encontrar una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias que manejan metales fundidos, incluidos:

- Componentes para manipular zinc fundido en industrias de galvanización por inmersión en caliente.
- Bombas de metal fundido para manejo de aluminio.
- Sistemas de filtración de aluminio fundido y desgasificación.

#### ***3.3.5.7. Aplicaciones de la borurización en caja***

Las piezas boruradas han sido usadas en una amplia variedad de aplicaciones industriales, (ver Tabla 3.11), debidas a las numerosas propiedades ventajosas de las capas de boruro. En situaciones de desgaste por deslizamiento y adhesivo, el borurado se aplica a:

- Anillos giratorios de acero, cable de acero y casquillos de guía de hilo de acero (fabricados en DIN St 37 para maquinaria textil).
- Guía ranurada de tambores de fundición de hierro gris (guías de roscas) para maquinaria textil.
- Engranajes de la bomba de aceite del motor diesel (fabricados en acero de aleación 4140 templado, luego endurecido y templado).

Como materiales resistentes al desgaste abrasivo, se utilizan aceros inoxidable para piezas tales como tornillos recubiertos y casquillos, pantallas de orificios perforados y ranurados, rodillos, componentes de válvulas, accesorios, guías, ejes y husillos. Otras aplicaciones para aceros borurados para el desgaste abrasivo incluyen:

- Boquilla de quemador utilizada para la cocción de aceite y la eliminación de desechos líquidos en la industria química (hecha de acero al carbono 1045).

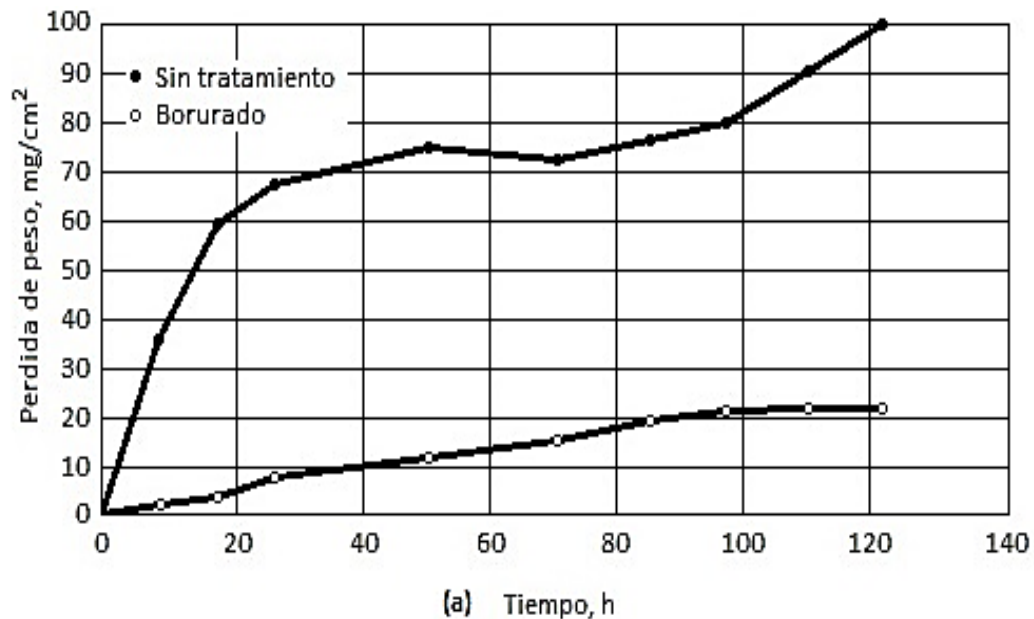


- Tornillos, puntas, válvulas de retención y cilindros para la extrusión de plásticos rellenos de vidrio (hecho de aleación de acero 4140).
- Boquillas para el manejo de ácido prúsico (hecho de acero inoxidable tipo 316).
- Boquillas de bolsas de llenado.
- Tornillos de extrusión, cilindros, boquillas y bloques de corriente inversa en maquinaria de producción de plástico (maquinaria de extrusión y moldeo por inyección).
- Pliegues y placas deflectoras para equipos de transporte de gránulos de plástico rellenos de minerales en la industria del plástico.
- Troqueles de perforación (para realizar perforaciones en piezas de accesorios para automóviles), matrices de prensado y dibujo y anillos de sujeción (hechos de acero de herramienta S1).
- Troqueles de prensa, plantillas de corte, pantallas de placas perforadas (de acero DIN St 37).
- Engranajes de tornillo y rueda, engranajes cónicos (hecho de acero AISI 4317).
- Moldes de acero (para la fabricación de ladrillos y crisoles de cerámica en la industria de la cerámica), barriles de extrusión, émbolos y anillos (fabricado de acero 4140).
- Puntas extrusoras, válvulas de retención y cilindros (para extrusión de minerales abrasivos o plásticos rellenos de fibra de vidrio, hecho de acero 4150).
- Rellenos de fundición para el procesamiento de metales no ferrosos (de acero AISI H11).
- Cintas de transporte para briquetas de carbón de lignito.

Las piezas boruradas también encuentran aplicaciones en moldes de fundición a presión; bloques de flexión; bloques de trefilado; abrazaderas de tubo; rodillos de prensado y conformado, rodillos para molinos en frío; mandriles herramientas de prensa; casquillos; barras de guía; discos; insertos de fundición; varios tipos de troqueles incluidos el laminado en frío, flexión, extrusión, estampado, prensado, punzonado, laminado con hilo, conformado en caliente, moldeo por inyección, forjado en caliente, dibujo, estampado, y así sucesivamente en A2, A6, D2, D6, H10, H11, O2 y otros aceros para herramientas.

Las piezas de acero borurado también han sido utilizadas como tubería de transporte para metales no ferrosos fundidos como el aluminio, el zinc y las aleaciones de estaño (hecho de DIN St 37), codos de tubería de transporte resistentes a la corrosión para el monómero de cloruro de vinilo, discos abrasivos (fabricados con DIN Ck 45), componentes fundidos a presión, revestimientos resistentes a la erosión de la lámina de aire, componentes de impresión de datos (por ejemplo, martillos magnéticos e impresoras de alambre) y empujadores de motor.

Algunos ejemplos de la borurización multicomponente incluye: mejorar la resistencia al desgaste de los aceros austeníticos (borocromización), piezas para máquinas procesadoras de plásticos (borocromatitanización), y matrices utilizadas en la industria de la cerámica (borocromización).



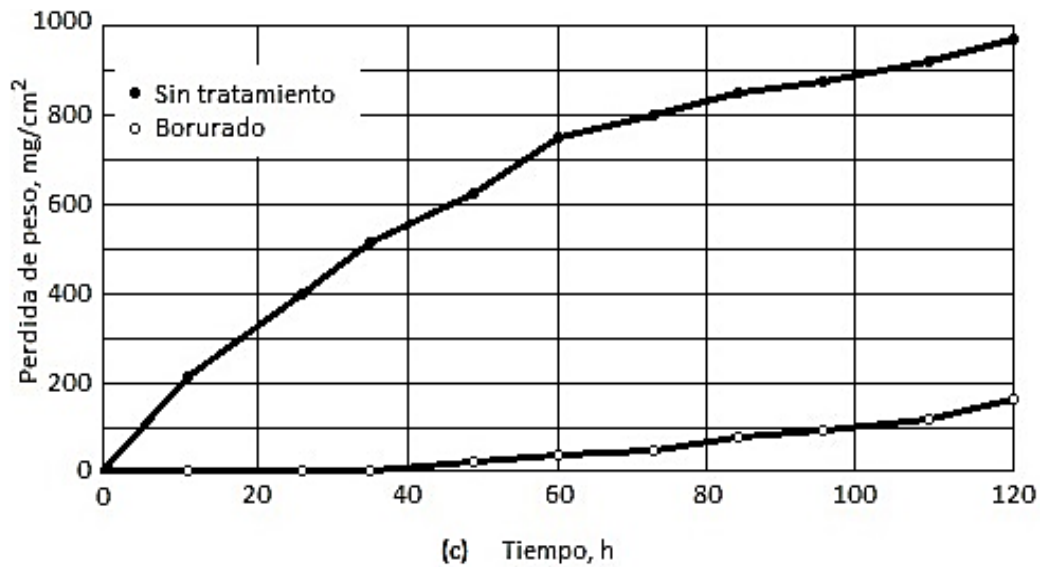
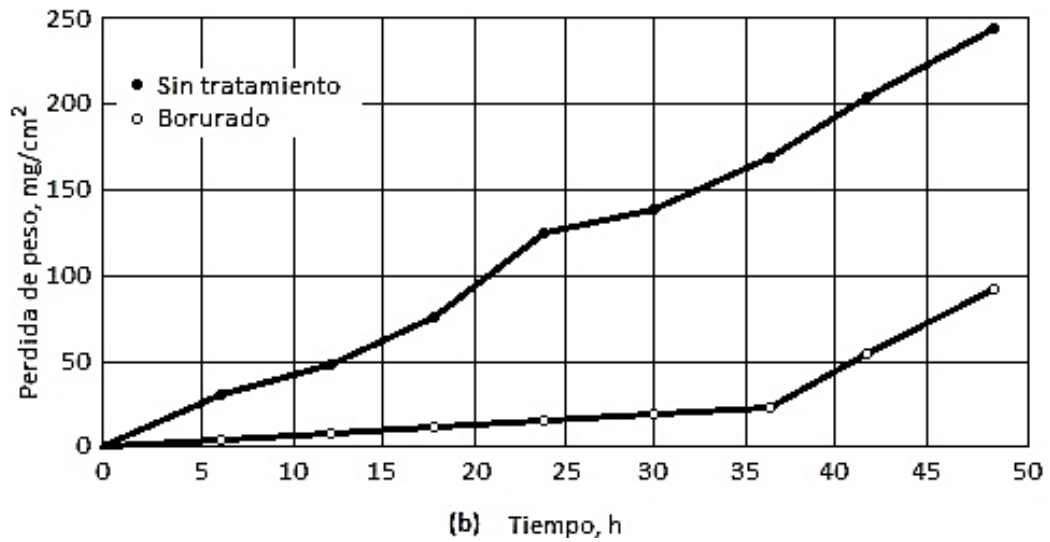


Figura 3.39. Pérdida de peso en función del número de ciclos para cupones circulares de acero (3 a 5.5 mm de espesor y 9 a 20 mm de radio) sumergidos en aluminio y zinc fundido. (a) Acero al carbono en aluminio. (b) Acero al carbono en zinc. (c) Acero de alta aleación en zinc. Fuente: (Tsipas, Triantafyllidis y Kiplagat, 1998).

Tabla 3.11. Aplicaciones probadas para aceros borurados.

Material Sustrato			Aplicación
AISI	BSI	DIN	
		St37	Casquillos, pernos, boquillas, tubos transportadores, placas de base, guías, cuchillas, guías de rosca.
1020	---	C15 (Ck15)	Engranajes, ejes de bomba.
1043	---	C45	Pasadores, anillos guía, discos de rectificado, tornillos.
	---	St50-1	Piezas de fundición, boquillas, mangos.
1138	---	45S20	Manguito protector de eje, mandriles.

<b>1042</b>	---	<b>Ck45</b>	Elementos giratorios, boquillas (para quemadores de aceite), rodillos, pernos, placas de compuerta.
	---	<b>C45W3</b>	Placa de compuerta.
<b>W1</b>	---	<b>C60W3</b>	Mandriles de sujeción, barras de guía.
<b>D3</b>	---	<b>X210Cr12</b>	Casquillos, herramientas de prensa, placas, mandriles, punzones, troqueles.
<b>C2</b>	---	<b>115CrV3</b>	Matrices de dibujo, expulsores, guías, clavijas de inserción.
		<b>40CrMnMo7</b>	Placas de puerta, matrices de flexión.
<b>H11</b>	<b>BH11</b>	<b>X38CrMoV5 1</b>	Pistones, cilindros de inyección, bebederos.
<b>H13</b>		<b>X40CrMoV5 1</b>	Orificios, moldes de lingotes. Matrices superiores e inferiores para conformado en caliente, discos.
<b>H10</b>		<b>X32CrMoV3 3</b>	Moldes de inyección, rellenos, matrices superiores e inferiores y matrices para conformado en caliente.
<b>D2</b>	---	<b>X155CrVMo 121</b>	Rodillos roscados, rodillos de conformación y prensado, y matrices de prensado.
		<b>105WCr6</b>	Rodillos de grabado.
<b>D6</b>		<b>X210CrW12</b>	Rodillos de enderezamiento.
<b>S1</b>	<b>~BS1</b>	<b>60WCrV7</b>	Matrices de prensa y dibujo, mandriles, revestimientos, troqueles, anillos de cuello.
<b>D2</b>		<b>X165CrVMo 12</b>	Matrices de dibujo, rodillos para molinos en frío.
<b>L6</b>	<b>BS224</b>	<b>56NiCrMoV7</b>	Troqueles de extrusión, pernos, insertos de fundición, troqueles de forja, forja de caída.
		<b>X45NiCrMo4</b>	Matrices de estampación, almohadilla de presión y matrices.
<b>02</b>	<b>~BO2</b>	<b>90MnCrV8</b>	Moldes, troqueles de doblado, herramientas de prensa, rodillos de grabado, casquillos, troqueles de dibujo, barras de guía, discos, perforaciones.
<b>E5210 0</b>		<b>100Cr6</b>	Bolas, rodillos, barras de guía, guías.
		<b>Ni36</b>	Piezas para equipos de fundición de metales no ferrosos.
		<b>X50CrMn- NiV229</b>	Piezas para herramientas no magnetizables (termotratables).
<b>4140</b>	<b>708A2 (En19C)</b>	<b>42CrMo4</b>	Herramientas de prensa y troqueles, tornillos extrusores, rodillos, cilindros extrusores, válvulas de retención.
<b>4150</b>	<b>~708A4 2 (CDS- 15)</b>	<b>50CrMo4</b>	Placas base de boquilla.
<b>4317</b>	---	<b>17CrNiMo6</b>	Engranajes cónicos, engranajes de tornillo y rueda, ejes, componentes de cadena.
<b>5115</b>	---	<b>16MnCr5</b>	Engranajes helicoidales, barras de guía, columnas de guía.

6152	---	50CrV4	Placas de empuje, dispositivos de sujeción, resortes de válvula, contactos de resorte.
302	302S25 (En58J)	33X12CrNi18 8	Recubrimiento de tornillos, casquillos.
316	~316S16 (En58J)	X5CrNiMo18 10	Pantallas de orificio perforado o ranurado, piezas para la industria textil y del caucho.
		GX10CrNiM o189	Tapones de válvulas, piezas para la industria textil y química.
410	410S21 (En56A)	X10Cr13	Componentes de válvulas, adaptadores.
420	~420S45 (En56D)	X40Cr13	Componentes de válvulas, barras de émbolo, accesorios, guías, piezas para plantas químicas.
		X35CrMo17	Ejes, husillos, válvulas.
Fundición de hierro gris y dúctil			Piezas para maquinaria textil, mandriles, moldes, mangas.

### *3.4 Estudio de la cinética de crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B a partir de un modelo de difusión*

En esta sección se propone un modelo de difusión para estimar el crecimiento de la capa Fe<sub>2</sub>B en el acero AISI<sup>4</sup> H13, el modelo que se considera es un “modelo estacionario” sin influencia en el tiempo. Para su resolución se utiliza la ecuación de la segunda ley de Fick  $\partial C_{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} \partial^2 C_{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2$ . Asimismo, se propone una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe<sub>2</sub>B/substrato), para determinar el coeficiente de difusión. Finalmente, se propone una ley de crecimiento parabólico con dependencia en el tiempo y temperatura, lo que permite optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización.

<sup>4</sup> AISI Siglas en inglés de American Iron and Steel Institute.

## Nomenclatura de la sección

$D_{Fe_2B}$	=	<b>Coeficiente de difusión del boro [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>].</b>
$D_0$	=	<b>Coeficiente pre-exponencial [m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>].</b>
$C_{ads}^B$	=	<b>Concentración efectiva de boro [mol/m<sup>3</sup>].</b>
$C_{up}^{Fe_2B}, C_{low}^{Fe_2B}$	=	<b>Concentraciones del boruro de hierro [mol/m<sup>3</sup>].</b>
$C_0$		
$R$	=	<b>Constante universal de los gases ideales [8.314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>].</b>
$Q$	=	<b>Energía de activación [Jmol<sup>-1</sup>].</b>
$v$	=	<b>Espesor de la capa borurada [m].</b>
$J_{in}^{Fe_2B}$	=	<b>Flujo entrante de átomos de boro [m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>].</b>
$J_{out}^{Fe_2B}$	=	<b>Flujo entrante de átomos de boro [m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>].</b>
$\varepsilon_{Fe_2B}$	=	<b>Parámetro de crecimiento normalizado.</b>
$T$	=	<b>Temperatura de tratamiento [K]</b>
$t_0^{Fe_2B}$	=	<b>Tiempo de incubación del boruro de hierro [s].</b>

El tratamiento termoquímico de borurización en polvo es un tratamiento de tipo superficial (Lajtín Y. y Arzamánov B., 1987) el cual consta de la difusión de átomos de boro en un sustrato con el fin de generar una capa denominada  $\text{Fe}_2\text{B}$  (Uslu, Comert, Ipek, Ozdemir y Bindal, 2005), la cual presenta mejoras en sus propiedades como: dureza, resistencia al desgaste, altas temperaturas de fusión, entre otras. El principal sector de aplicación para el tratamiento de borurización es el sector industrial, debido a las mejoras en las propiedades de los componentes de máquinas y por ende obteniéndose un mayor tiempo de vida útil (Fernández de Castro, 1999).

La borurización se puede aplicar en diferentes aleaciones tanto ferrosas como no ferrosas, donde el factor limitante es la solubilidad del boro con los elementos presentes en el sustrato. Algunos elementos químicos que no son solubles con el boro son: aluminio, carbono y silicio, por lo tanto, la aleación con alto contenido en peso de estos elementos químicos no es recomendable borurizarlas por la variación de las propiedades esperadas (Fernández de Castro, 1999). Los modelos de difusión han pasado por una constante evolución, comenzando desde la llegada de la borurización a México en el año de 1997 (Bravo Bárcenas, 1999; Meléndez, Campos, Rocha, Barrón, 1997), y posteriormente con la mejora por la interpretación matemática del crecimiento de los boruros. Al inicio no se consideraban los periodos de incubación y posteriormente con el desarrollo de la investigación se tomaron en cuenta. En la siguiente sección se formula el modelo matemático propuesto para la estimación del espesor de la capa borurada.

### ***3.4.1. Modelo de difusión***

#### ***Caso estacionario***

En el modelo de difusión se describen las etapas involucradas a lo largo del proceso de borurización en polvo, iniciando, con el crecimiento de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  en la superficie del sustrato, posteriormente, realizando un balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /sustrato) debido a la diferencia notable de concentraciones. El modelo de difusión

estacionario, describe como crece la capa  $Fe_2B$  en la superficie del sustrato sin la consideración del tiempo ( $t=0$ ). Al iniciar el proceso de borurización en el tiempo cero, como se muestra en la Figura 3.40, tanto el sustrato como el polvo de borurización (carburo de silicio, tetrafluoroborato de potasio y carburo de boro) están en contacto directo y aun no existe un crecimiento de capa.

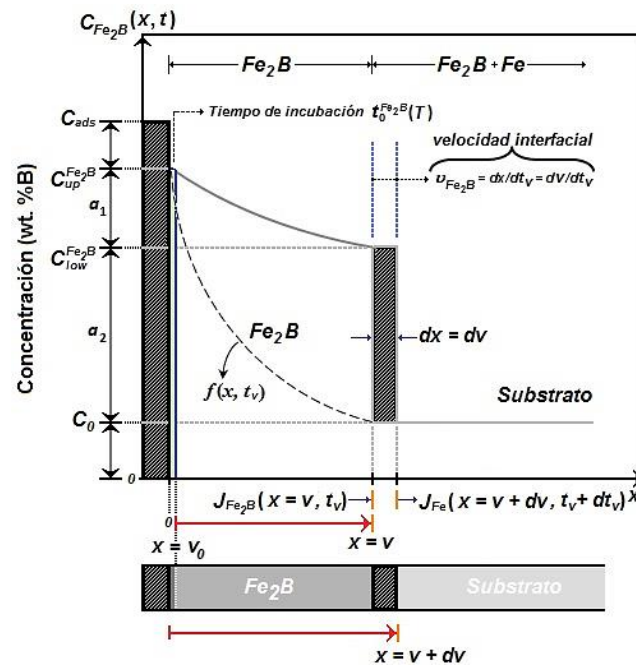


Figura 3.40. Perfil de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ .

Para iniciar el crecimiento de capa debe existir un tiempo de incubación  $t_0^{Fe_2B}$ , el cual inicia en ( $t=0$ ) y termina en  $t_0^{Fe_2B}$  (ver Figura 3.40). Una vez que la incubación termina, inicia el proceso de crecimiento de la capa  $Fe_2B$  desde la superficie del sustrato y manejando una concentración de boro  $C_{up}^{Fe_2B}$  hacia el interior del sustrato, finalizando con una concentración de boro  $C_{low}^{Fe_2B}$ . De tal modo que la capa  $Fe_2B$  obtiene un espesor ( $v$ ) donde la concentración de boro es mayor en la superficie que en el interior del sustrato. El término  $C_{ads}^B$  representa la concentración efectiva de boro.



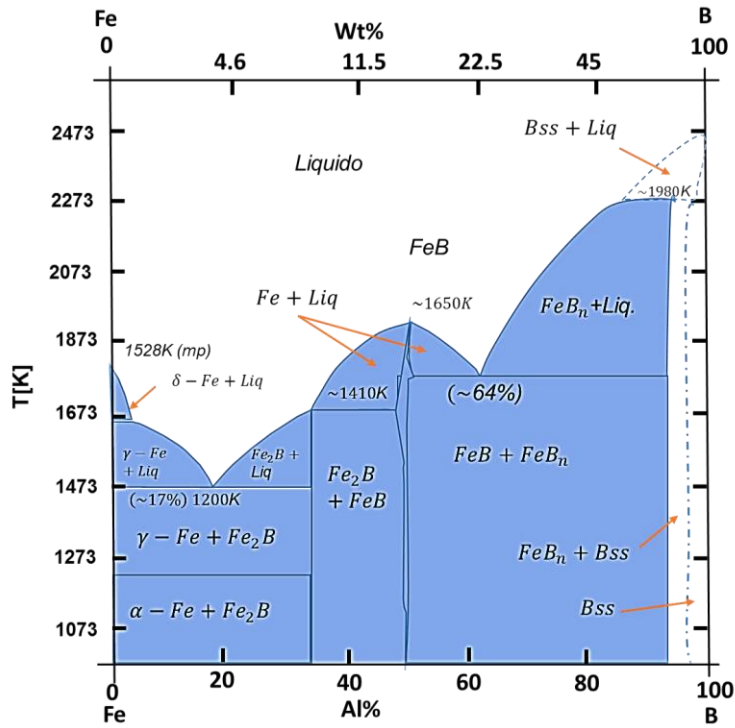


Figura 3.41 Diagrama de fases hierro-boro.

El diagrama de fase Fe-B que se muestra en la Figura 3.41, muestra la transformación de hierro respecto a los átomos de boro. En la zona izquierda muestra como los átomos de boro se van difundiendo en el sustrato (hierro) para formar  $\alpha$ -Fe-  $Fe_2B$ . La fase  $Fe_2B$  formada en la superficie presenta un porcentaje de 8.83 de peso en boro (Tapia Quintero, 2010). Lo que se quiere es determinar los coeficientes de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) a partir de mediciones de concentración a diferentes profundidades ( $v$ ) en cada una de las capas. De tal manera que las condiciones de frontera para el perfil de concentración ( $C_{Fe_2B}(x)$ ) son (ver Figura 3.40):

$$C_{Fe_2B}(x = v_0 \approx 0) = C_{up}^{Fe_2B} \quad (\text{Ecuación, 3.65})$$

(Considerando que la concentración superficial se mantiene constante), para  $C_{ads}^{Fe_2B} > 9wt.\%B$ .

$$C_{Fe_2B}(x = v, t) = C_{low}^{Fe_2B} \quad (\text{Ecuación, 3.66})$$

(La concentración de la interfase se mantiene constante), para  $C_{\text{ads}}^{\text{Fe}_2\text{B}} < 8.83\text{wt.}\% \text{B}$ . determinar el perfil de concentración del boro a lo largo de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , se parte de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{Ecuación, 3.67})$$

Considerando el estado estacionario donde  $(t=0)$ , por lo tanto, la Ecuación (3.67) se transforma a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden.

$$\frac{d^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)}{dx^2} = 0 \quad (\text{Ecuación, 3.68})$$

Se realiza una separación de variables y posteriormente se integra la Ecuación (3.68) para así encontrar la primera constante de integración  $c_1$ .

$$\frac{dC_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)}{dx} = c_1 \quad (\text{Ecuación, 3.69})$$

Posteriormente, se aplica una segunda separación de variables y se integra la Ecuación (3.69), al realizar esta operación se determina un perfil de concentración de boro para el caso estacionario de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  en función de dos constantes de integración  $c_1$  y  $c_2$ .

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x) = c_1 x + c_2 \quad (\text{Ecuación, 3.70})$$

Sustituyendo la condición de frontera de la Ecuación (3.65) en la ecuación del perfil de concentración de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  (3.70), se obtiene  $c_2$ .

$$C_2 = C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (\text{Ecuación, 3.71})$$

La sustitución de la Ecuación (3.71) en el perfil de concentración de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  queda de la siguiente manera:

$$C_{Fe_2B}(x) = C_1 x + C_{up}^{Fe_2B} \quad (\text{Ecuación, 3.72})$$

Se sustituye la segunda condición de frontera de la Ecuación (3.66) en la Ecuación (3.72) y se despeja la primera constante de integración  $C_1$ .

$$C_1 = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\nu} \quad (\text{Ecuación, 3.73})$$

Por último, el valor obtenido de la constante de integración  $C_1$ , la Ecuación (3.73) y el valor obtenido de la constante de integración  $C_2$  Ecuación (3.71), se sustituyen en la Ecuación 3.70, obteniendo lo siguiente:

$$C_{Fe_2B}(x) = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\nu} x + C_{up}^{Fe_2B} \quad (\text{Ecuación, 3.74})$$

Una vez encontrado el perfil de crecimiento de la capa  $Fe_2B$ , se realiza una evaluación de flujos ( $J_{in}^{Fe_2B}$  y  $J_{out}^{Fe_2B}$ ) en dónde exista una diferencia notable de concentraciones. La evaluación de los flujos se denomina balance de masa el cual se aplica en una sección denominada ( $dv$ ), Figura 3.41.

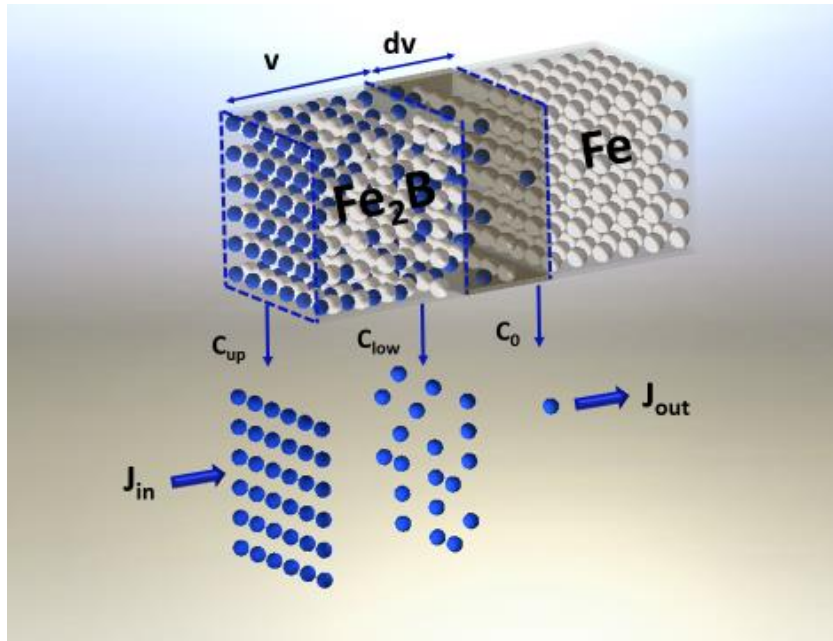


Figura 3.41. Flujo de átomos de boro en la interfase.

En la Figura 3.41, se puede observar que el área denominada ( $dv$ ) perteneciente a una sección transversal de una probeta de acero AISI H13, es la interface entre Fe<sub>2</sub>B y el sustrato, El balance de masa se basa en la relación de los átomos de boro que entran (flujo de entrada) menos los átomos de boro que salen (flujo de salida) donde ambos flujos se evalúan de la siguiente manera:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} \quad (\text{Ecuación, 3.75})$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} \quad (\text{Ecuación, 3.76})$$

La concentración de átomos en la interface ( $dv$ ) se puede representar usando las Ecuaciones ((3.75) y (3.76)).

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \quad (\text{Ecuación, 3.77})$$

Donde  $dv/dt$ , se refiere a la velocidad de crecimiento del espesor de capa respecto al tiempo. La razón por la cual se multiplica la concentración por la velocidad de crecimiento del espesor se puede demostrar analizando las unidades de la ecuación. Donde el flujo  $J$  se mide en  $mol/m^2s$  y la concentración  $C$  en  $mol/m^3$ , entonces.

$$J = C \frac{dv}{dt} \quad (\text{Ecuación, 3.78})$$

$$\frac{mol}{m^2s} = \frac{mol}{m^3} \frac{m}{s} \quad (\text{Ecuación, 3.79})$$

Se sabe que existe un flujo de átomos de boro hacia la interface que son representados por:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \quad (\text{Ecuación, 3.80})$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \quad (\text{Ecuación, 3.81})$$

Sustituyendo las Ecuaciones ((3.80) y (3.81)) en la Ecuación (3.77) con,  $J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} \approx 0$ .

Existe una relación respecto al flujo y el gradiente de se tiene:

$$-D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}}{dx} = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \quad (\text{Ecuación, 3.82})$$

La concentración que está dada por la primera Ley de Fick.

$$-D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}}{dx} = D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) \quad (\text{Ecuación, 3.83})$$

La Ecuación (3.83) es posible sustituirla en la Ecuación (3.82) para obtener lo siguiente:

$$D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \quad (\text{Ecuación, 3.84})$$

La Ecuación (3.84) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Separando términos e integrando ambos lados, se tiene:

$$\int_{v=v_0}^{v=v} v dv = 2D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) \int_{t=t_0}^{t=t} dt \quad (\text{Ecuación, 3.85})$$

$$\varepsilon^2 = \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \quad (\text{Ecuación, 3.86})$$

Una vez integrados ambos términos de la Ecuación (3.85) y despejando el espesor de capa  $V$ , para simplificar el cálculo se creó la constante  $\varepsilon$  como lo muestra la ecuación, se determina la ecuación de la ley de crecimiento parabólico:

$$v^2 = 4D_{Fe_2B} \varepsilon^2 t \quad (\text{Ecuación, 3.87})$$

Además, es necesario calcular un coeficiente de difusión generalizado y específico para el material, esto es posible, analizando si existe un incremento de la pendiente respecto al aumento de temperatura, al ser así, se generaliza la Ecuación (3.87) de acuerdo a un comportamiento tipo Arrhenius quedando de la siguiente manera:

$$v^2 = 4D_0 \varepsilon^2 e^{-Q/RT} t \quad (\text{Ecuación, 3.88})$$



## ***CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

En el capítulo cuatro, se relata la parte experimental, en la cual se habla de la caracterización de las probetas, la preparación de la mezcla utiliza (tetraflouoroborato de potasio ( $\text{KBF}_4$ ) como catalizador, carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) como diluyente, carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) como agente donante de boro y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento), y los parámetros empleados en el tratamiento termoquímico de borurización, borurización y templado, se analiza los resultados de las pruebas realizadas al material con el recubrimiento y templado con el fin de evaluar su resistencia a la corrosión, empleando un electrolito tipo lluvia ácida.



### ***Nomenclatura del capítulo***

$\theta$	=	Ángulo entre el rayo incidente y el dispersado
$D_{Fe_2B}$	=	Coefficiente de difusión del boro [ $m^2 s^{-1}$ ].
$D_0$	=	Coefficiente pre-exponencial [ $m^2 s^{-1}$ ].
$C_{ads}^B$	=	Concentración efectiva de boro [ $mol/m^3$ ].
$C_{up}^{Fe_2B}, C_{low}^{Fe_2B}$	=	Concentraciones del boruro de hierro [ $mol/m^3$ ].
$C_0$		
$R$	=	Constante universal de los gases ideales [ $8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$ ].
$d_{hkl}$	=	Distancia interplanar
$Q$	=	Energía de activación [ $Jmol^{-1}$ ].
$V$	=	Espesor de la capa borurada [m].
$\lambda$	=	Longitud de onda
$n$	=	Número entero.
$\varepsilon_{Fe_2B}$	=	Parámetro de crecimiento normalizado
$t_0^{Fe_2B}$	=	Tiempo de incubación del boruro de hierro [s].
$t$	=	Tiempo de tratamiento [s].

## 4.1. Borurización en polvo

Se empleó un acero AISI H13, el cual tiene una composición química que se muestra en la Tabla 4.1. Acero AISI H13 de temple al aire que combina excelente tenacidad y resistencia al calor.

*Tabla 4.1. Composición química del acero AISI H13.*

Carbono	Cromo	Molibdeno	Vanadio	Manganeso	Silicio	Níquel
0.32-0.45%	4.75-5.50%	1.10-1.75%	0.80-1.20%	0.20-0.50%	0.80-1.20%	0.30%

Es ampliamente usado donde la resistencia a la fatiga térmica es muy importante. También puede usarse en trabajo en frío por su excelente tenacidad.

Aplicaciones:

- Dados de Extrusión de Aluminio
- Moldes de Fundición de Aluminio
- Moldes de Fundición de Zinc
- Dados de Forja en Caliente
- Moldes de Inyección de Plástico
- Dados Cabeceadores
- Punzones para Perforar en Caliente
- Dados para Recalcar en Caliente
- Insertos de Dados Cabeceadores

### 4.1.1. Tratamientos Térmicos

**Forjado:** Entre 1120 – 1160°C, no forjar por debajo de 930°C. Enfriar en horno o en cal.

**Templado:** Calentar uniformemente a una temperatura de entre 1010° – 1025°C y mantenerla por lo menos 20 minutos más 2 minutos por centímetro de espesor y luego enfriar al

aire. Para controlar la descarburación, si no se cuenta con hornos de atmósfera controlada se deberán empacar las piezas en rebaba de hierro colado o en hojas de acero inoxidable.

**Revenido:** Se recomienda revenir a temperatura de entre 510° – 600°C, las herramientas que van a trabajar en caliente no debe revenirse a temperaturas menores a las de la operación. Se recomienda precalentar la herramienta antes de empezar a trabajarla.

#### ***4.1.2. Maquinabilidad***

La práctica de pre-calentar las herramientas en acero AISI H13 antes de ser expuestas a temperaturas elevadas durante el servicio, mejora considerablemente su tenacidad.

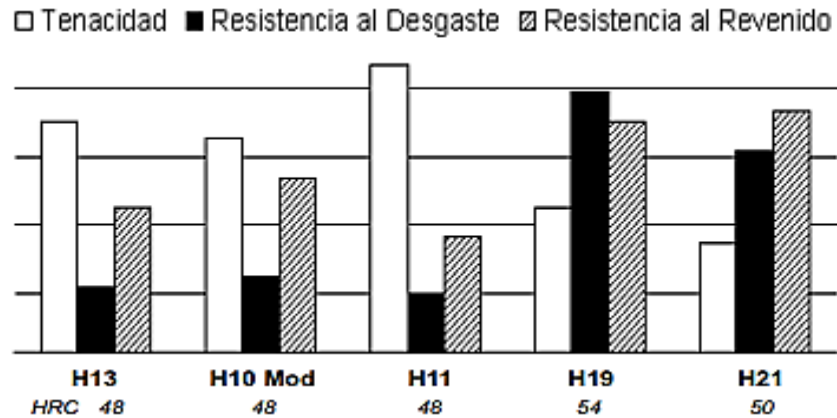
#### ***4.1.3. Resistencia a la corrosión***

Se presenta como un acero inoxidable. Una vez pulido e implantado con nitrógeno, mejora 4 veces la duración de la vida del molde para la producción de piezas plásticas reforzadas con materiales abrasivos, y facilitan el desmolde de piezas sin dañar la resistencia a la corrosión de los moldes. Sin embargo, este material sin los cuidados apropiados es fácilmente corrosible.

#### ***4.1.4. Maquinabilidad y rectificabilidad***

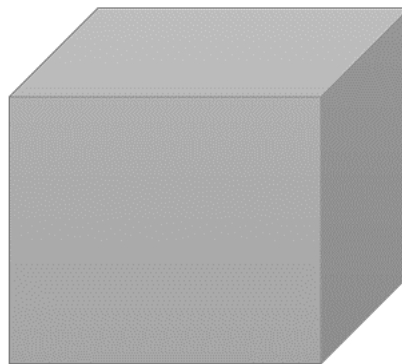
La maquinabilidad y rectificabilidad en estado recocido es aproximadamente un 70% de un acero tipo W1 (1% C).

#### ***4.1.5. Comparación de aceros herramienta***



En definitiva, el acero más ampliamente utilizado en moldes para plásticos, es el acero “Standard” para moldes (Ehrenberg, 2013; Valued Customer, 2005).

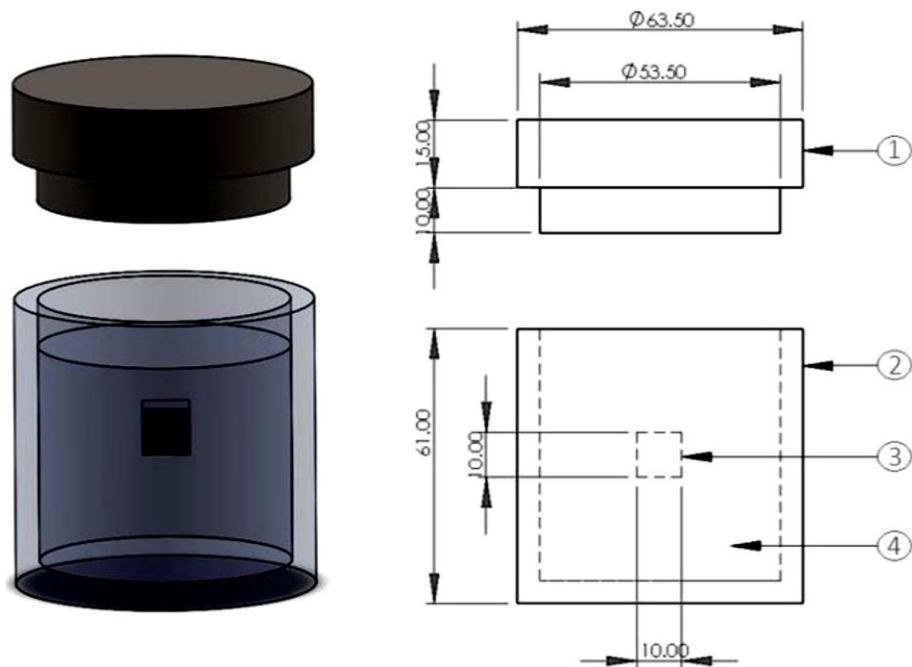
Como primer paso, se cortó una pequeña sección de un lingote de acero AISI H13 con una cortadora de la marca DoALL modelo C-916A, posteriormente, se cortaron veinte probetas de forma cúbica con dimensiones de un centímetro por lado (ver Figura 4.1).



**Figura 4.1. Probeta de Acero AISI H13.**

Al término del desbaste grueso, se inició el proceso de desbaste delgado (Guzmán, 2013) utilizando lijas de carburo de silicio con diferentes granulometrías (80-2500), esto se hizo con el fin de garantizar una sección de la muestra limpia y con pocas imperfecciones debido al maquinado de las probetas. Una vez terminado el proceso de desbaste delgado, las probetas se lavan con agua para limpiar la superficie y se introducen en alcohol etílico para ser secadas rápidamente y evitar indicios de corrosión. Finalmente, las muestras se desmontan teniendo cuidado de evitar cualquier contacto, disminuyendo así la probabilidad de rayado.

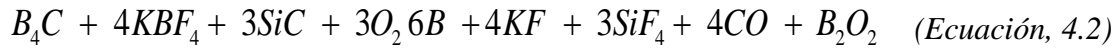
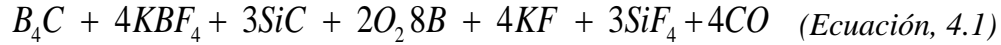
El tratamiento termoquímico de borurización en polvo es una técnica que utiliza tetrafluoroborato de potasio ( $KBF_4$ ) como catalizador, carburo de silicio ( $SiC$ ) como diluyente, carburo de boro ( $B_4C$ ) como agente donante y oxígeno ( $O_2$ ) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento. Las probetas mencionadas anteriormente, se introducen en pequeños contenedores fabricados de acero AISI 316L<sup>5</sup> y con dimensiones superiores de acuerdo al tamaño de las probetas (ver Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Vista esquemática del contenedor de acero AISI 316L empleado para el tratamiento termoquímico de borurización (1: tapa; 2: medio borurante ( $B_4C + KBF_4 + SiC$ ); 3: muestra; 4: contenedor) (escala en milímetros).

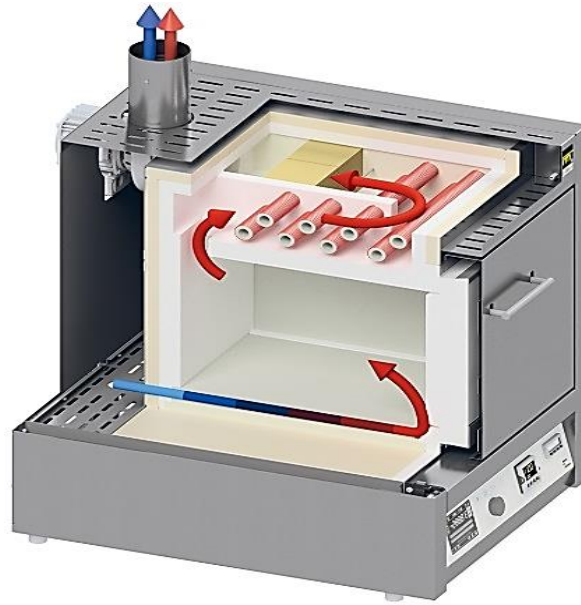
El siguiente paso para el tratamiento de borurización, es colocar una base de la mezcla de polvo, de aproximadamente de un centímetro de espesor dentro del contenedor, posteriormente se coloca la probeta sobre la mezcla de polvo, se embebe totalmente y se coloca su tapa de tal modo que ajuste correctamente. Dentro de los contenedores se pueden llevar a cabo dos reacciones de acuerdo a la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera:

<sup>5</sup> AISI 316L Acero utilizado para el manejo de productos químicos y equipos de manejo de alimentos.



Las ecuaciones químicas anteriores muestran como varía la concentración de boro dependiendo de la cantidad presente de oxígeno en la atmósfera, en la Ecuación (4.1) se observa, el contenido de cuatro átomos de oxígeno en forma gaseosa y se liberan ocho átomos de boro en forma gaseosa, mientras que en la Ecuación (4.2) se tienen seis átomos de oxígeno y se liberan seis átomos de boro. Esto significa, a mayor presencia de oxígeno en la atmósfera, la oxidación ocurre más fácilmente y disminuye la concentración de boro en forma gaseosa. Debido a lo anterior, es recomendable que la tapa del contenedor ajuste perfectamente para evitar el exceso de oxígeno en el interior del contenedor.

El modo más adecuado para obtener la máxima efectividad del tratamiento, es utilizar una atmósfera controlada de argón para evitar la oxidación. Continuando con el proceso de borurización, las probetas se introducen en los contenedores y se preparan para ser introducidas en una mufla de la marca Carbolite modelo RFW1200 con atmósfera controlada de argón, considerando un tiempo de incubación ( $t_0$ ) aproximado de treinta minutos (Brakman, Gommers, Mittemeijer, 1989) (ver Figura 4.3). El horno se mantiene en un rango de temperatura de (1123 – 1223 K) con una corriente continua de gas (argón) y únicamente se toman en cuenta los tiempos de tratamiento (2, 4, 6 y 8 h).



*Figura 4.3. Horno tipo mufla.*

## ***4.2. Preparación metalográfica***

La metalografía consiste en el estudio de la constitución y la estructura de los metales y las aleaciones. La forma más sencilla de hacer dicho estudio es examinando las superficies metálicas a simple vista, pudiendo determinar de esta forma las características macroscópicas. Este examen se denomina macrográfico del cual se pueden obtener datos sobre los tratamientos mecánicos sufridos por el material (es decir se puede determinar si el material fue trefilado, laminado, forjado, etc.) o comprobar la distribución de defectos (como grietas superficiales, rechupes, partes soldadas, etc.). Para el examen macroscópico, dependiendo del estudio a realizar, se utilizan criterios para el tipo de corte a realizar (transversal o longitudinal) para extraer la muestra (por ejemplo, un corte transversal para determinar la naturaleza del material, homogeneidad, segregaciones, procesos de fabricación de caños, etc., y un corte longitudinal: para controlar los procesos de fabricación de piezas, tipo y calidad de la soldadura, etc.).

Con la ayuda del microscopio podemos realizar un ensayo micrográfico con el cual es posible determinar el tamaño de grano, y el tamaño, forma y distribución de las distintas fases e inclusiones que tienen gran efecto sobre las propiedades mecánicas del material. La microestructura revelará el tratamiento mecánico y térmico del metal y podrá predecirse cómo se comportará mecánicamente. El examen micrográfico, es una técnica más avanzada que el macrográfico y necesita de una preparación más especial y cuidadosa de la muestra. Se basa en la amplificación de la superficie mediante instrumentos ópticos (microscopio) para observar las características estructurales microscópicas (microestructura).

Este tipo de examen permite realizar el estudio o controlar el proceso térmico al que ha sido sometido un metal, debido a que los mismos nos ponen en evidencia la estructura o los cambios estructurales que sufren en dicho proceso. Como consecuencia de ello también es posible deducir las variaciones que experimentan sus propiedades mecánicas (dependiendo de los constituyentes metalográficos presentes en la estructura). El examen de la microestructura es muy útil para determinar si un metal o aleación satisface las especificaciones en relación a trabajos mecánicos, tratamientos térmicos y composición general. La microestructura es un instrumento para analizar las fallas metálicas y para controlar procesos industriales.

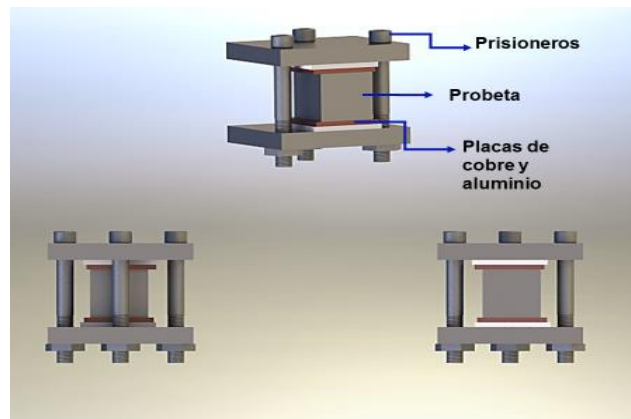
Si bien para un estudio de la estructura microscópica se necesita una preparación aún más cuidadosa de la superficie, el procedimiento de preparación de la superficie es básicamente el mismo para ambos ensayos metalográficos (microscópico y macroscópico). Los cuatro pasos básicos que se requieren para preparar la superficie para su observación son:

- Corte transversa
- Montaje
- Desbaste y pulido
- Ataque

Los pasos a seguir en el procedimiento de preparación es el mismo para todos los materiales difiriendo solo las herramientas de corte y el grado de finura de los papeles de esmeril, según la dureza del material. El reactivo de ataque a utilizar depende del tipo de aleación.

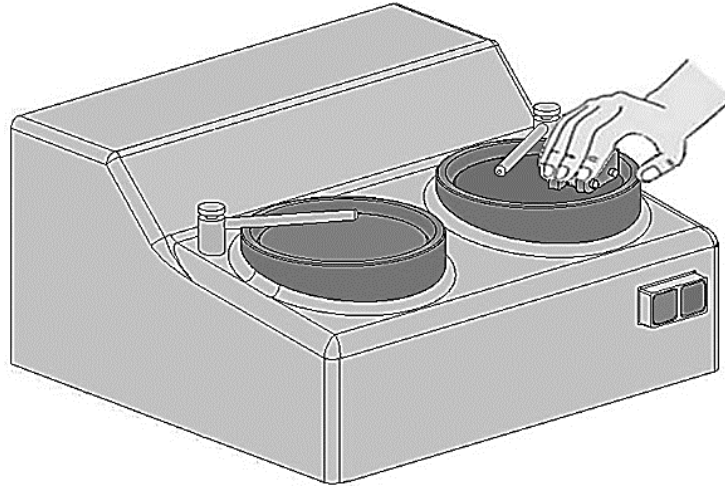


Las probetas de acero AISI H13 se montaron en dispositivos especiales (ver Figura 4.4), los cuales poseen varios objetivos; mejor manipulación, mayor agarre y evitar la formación de caras en la probeta al momento del desbaste, la dureza que presentan las placas de montaje es mayor en comparación a la baquelita, ya que éste es otro material comúnmente usado para el montaje de muestras metalográficas, por lo tanto, se evita la formación de caras. Otro aspecto importante es la colocación de la probeta dentro del dispositivo de montaje, primeramente, se utilizan unas placas de cobre y aluminio que se insertan entre la probeta y las placas de montaje con el fin de evitar deformaciones en la probeta por la presión ejercida al cerrar los prisioneros del dispositivo.



*Figura 4.4. Dispositivo empleado para el desbaste de las probetas endurecidas.*

Al término del montaje de las probetas, se lleva a cabo una selección de lijas de carburo de silicio llevando una secuencia de acuerdo al tamaño de grano, iniciando con el número 80, 120, 180, 220, 240, 280, 320, 360, 400, 600, 800, 1000, 1500 y 2000. Posteriormente, se inicia el proceso de desbaste en el que se utilizó una pulidora automática de la marca Buehler modelo Phoenix Beta (ver Figura 4.5).



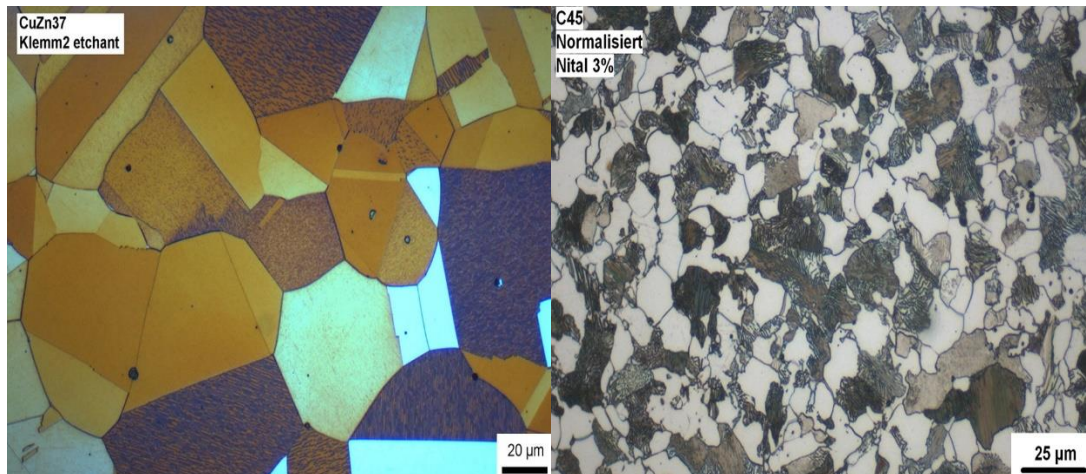
*Figura 4.5. Pulidora Phoenix Beta empleada para darle un acabado espejo a las probetas endurecidas.*

Al finalizar el proceso de desbaste, se inicia el proceso de pulido, utilizando paño para pulir y alúmina de diferentes tamaños de partícula (5.0, 1.0, 0.3  $\mu\text{m}$ ) durante un tiempo aproximado de sesenta minutos con el fin de eliminar cualquier ralladura y obtener un acabado espejo. Posteriormente, las probetas se desmontan de los dispositivos de montaje y continúa la revelación de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a partir de un ataque químico.

#### ***4.2.1. Ataque***

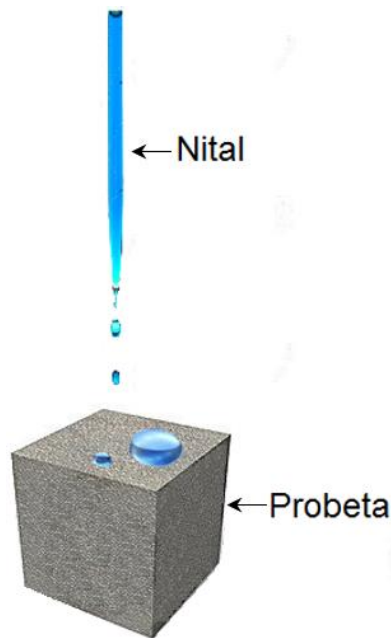
Este permite poner en evidencia la estructura del metal o aleación. Existen diversos métodos de ataque, pero el más utilizado es el ataque químico. El ataque químico puede hacerse sumergiendo la muestra en un reactivo adecuado, o pasar sobre la cara pulida un algodón embebido en dicho reactivo. Luego se lava la probeta con agua, se enjuaga con alcohol o éter y se seca en corriente de aire. El fundamento se basa en que el constituyente metalográfico de mayor velocidad de reacción se ataca más rápido y se verá más oscuro al microscopio, y el menos atacable permanecerá más brillante, reflejará más luz y se verá más brillante en el microscopio. Por otro lado, en los metales con un solo constituyente metalográfico, los límites de grano están sujetos a ataques selectivos, puesto que representan zonas de imperfección cristalina e impurezas que aceleran el ataque local. Además, los granos con orientaciones distintas son atacados con diferente intensidad, dado que esta diferencia en la orientación

provoca velocidades de ataque diferentes. En la Figura 4.6, se observa como varía el aspecto superficial de cada uno de los granos. Se debe evitar el sobreataque, dado que la superficie se puede manchar y tapar la estructura o producirse manchas de corrosión. En caso de que esto sucediera se deberá proceder a un nuevo desbaste y pulido (dependiendo del grado de sobreataque).



***Figura 4.6. Resultado de la incidencia de la luz proveniente del microscopio al ser reflejada en la superficie del metal, con presencia de granos diversamente orientados y bordes de granos.***

Un reactivo común utilizado para atacar hierros y aceros al carbono en general es el nital, que consiste en 5% de ácido nítrico concentrado en alcohol etílico (en 100 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico 95% agregar 5 cm<sup>3</sup> de NO<sub>3</sub>H concentrado). Para su aplicación, se toma la muestra con unas pinzas con la cara pulida hacia arriba, se vierte unas gotas de nital sobre la muestra (lavada y secada previamente) asegurándose que el nital cubra toda la cara (con algunos movimientos de la pinza). Por lo común es adecuado de 3 a 5 segundos para que el ataque químico sea adecuado (Vandér Voort, 1999). El nital oscurece la perlita y pone de manifiesto los bordes de la ferrita. Ferrita y cementita blancos y perlita más oscura (laminas claras y oscuras semejante a una impronta digital). Inmediatamente después se lava la muestra con elevada agua corriente, se enjuaga con alcohol y se seca mediante un golpe de aire (ver Figura 4.7).



*Figura 4.7. Ataque químico.*

El objetivo del ataque químico es revelar la microestructura incluyendo defectos y fases (Vandér Voort, 1999). Una vez desmontadas las probetas, se les coloca unas gotas de nital en la superficie que se desea revelar durante cinco segundos (ver Figura 4.7), posteriormente se lava rápidamente con abundante agua para evitar un sobre ataque (Vandér Voort, 1999), seguido a esto, la misma probeta se enjuaga con alcohol etílico y se seca con una corriente de aire caliente para evitar indicios de corrosión.

Finalmente, el crecimiento de la capa  $Fe_2B$ , se observa en un microscopio metalográfico de la marca Olympus modelo GX71 (ver Figura 4.8), en el que cuenta con cámara fotográfica para la captura de imágenes. Este tipo de microscopio es de uso común para el control de calidad y producción en los procesos industriales. Con ellos, es posible realizar mediciones en los componentes mecánicos y electrónicos, permite además efectuar el control de superficie y el análisis óptico de los metales.



*Figura 4.8. Microscopio metalográfico marca Olympus GX51.*

De acuerdo al propósito de uso, existen multitud de variedades dependiendo del tipo de objetivos, oculares, aumento máximo permitido, enfoque, etc. Este tipo de microscopio difiere de los biológicos en que el objeto a estudiar se ilumina con luz reflejada, ya que las muestras cristalográficas son opacas a la luz.

Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular). Es esencial que los distintos elementos ópticos se hallen escrupulosamente limpios y libres de huellas dactilares, polvo, películas de grasa, que perjudican la calidad de las imágenes.

El polvo se puede quitar de las superficies ópticas soplando aire sobre ellas, mediante una pera de goma, con un pincel de pelo blando de camello o frotando suave con una tela o papel apropiado. En estas operaciones hay que tener cuidado de no rayar la superficie ni deteriorarla por abrasión. La grasa y las huellas dactilares se quitan frotando con una tela o papel de los citados, impregnados en xilol (nunca alcohol ni otros disolventes orgánicos), secando luego

con otros papeles limpios, y finalmente, soplando aire con una pera de goma para quitar las fibras del papel. Este método es ideal para quitar el aceite que queda adherido a los objetivos de inmersión y debe realizarse inmediatamente después del uso. En ningún caso se deben desmontar los elementos ópticos, y en particular los objetivos para su limpieza. Todos los elementos ópticos se deben manipular con cuidado. No deben estar expuestos a cambios bruscos de temperatura. Finalmente, en la Figura 4.9, se presenta un resumen del proceso termoquímico de borurización para el endurecimiento superficial de las probetas de acero AISI H13.



Figura 4.9. Proceso termoquímico de borurización.

### 4.3. Difracción de rayos X

Con el propósito de verificar la fase presente ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) sobre la capa borurada. Se realizó un análisis por Difracción de rayos X aplicado sobre la probeta borurada de acero AISI H13. Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

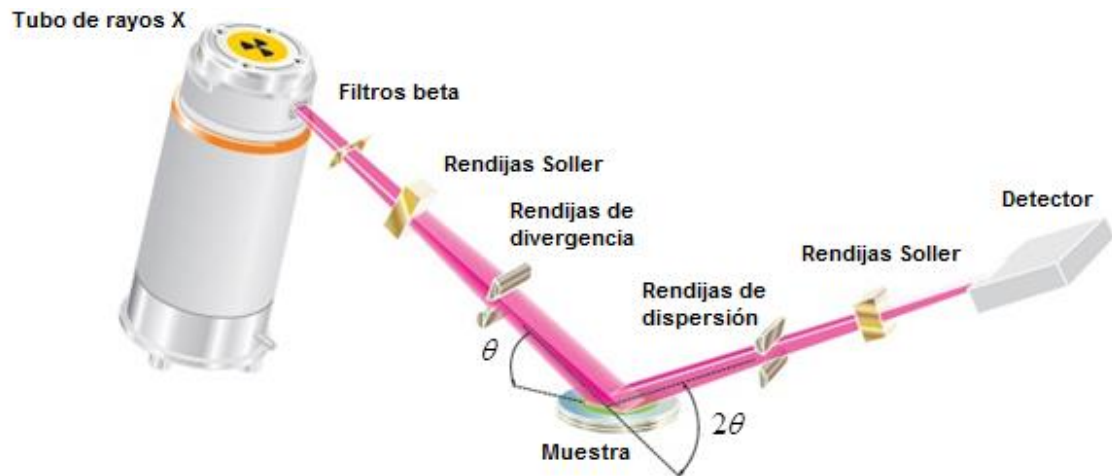
Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom ( $\text{\AA}$ ), igual a  $10^{-10}$  m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango  $0.5\text{-}2.5 \text{\AA}$  mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de  $6000 \text{\AA}$ . El espectro continuo, los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

Se empleó una radiación con una lámpara de cobalto ( $\text{CoK}_\alpha$ ) con una longitud de onda  $1.78 \text{\AA}$ , utilizando un difractómetro de la marca Inel modelo EQUINOX 2000. (ver Figura 4.10).



*Figura 4.10. Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.*

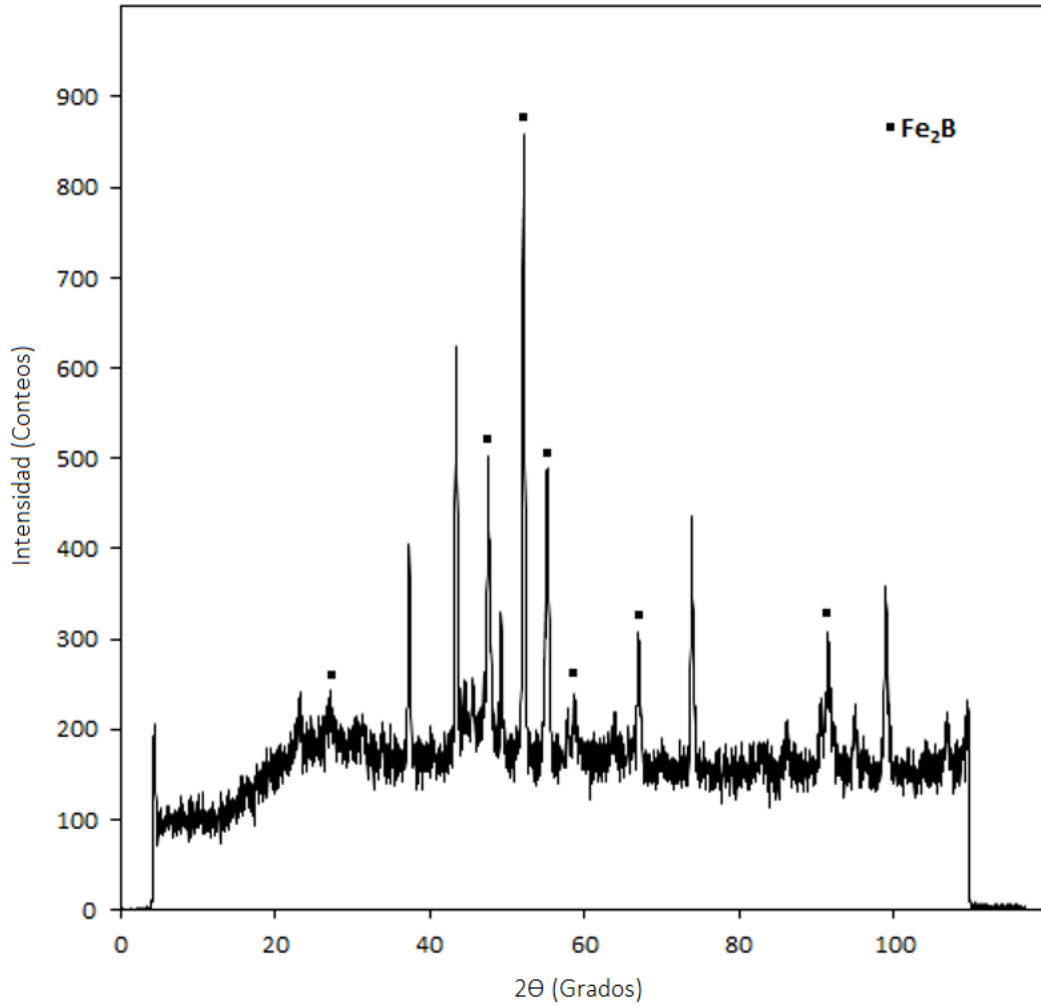
En la Figura 4.10, se muestra como los rayos X inciden sobre una muestra. Los rayos X viajan desde el tubo de rayos X hasta la muestra, estos rayos chocan con los átomos superiores de la probeta y reemiten una radiación formando un ángulo.



*Figura 4.11. Esquematización del funcionamiento de un difractor de rayos X.*

Existen ángulos privilegiados formados entre el haz incidente y el difractado en el que la emisión de radiación se encuentra en fase y satisface la Ley de Bragg (Kittel, 1997). El espectro obtenido por XRD se evaluó con la ayuda del software MATCH. Los resultados de la fase encontrada se muestran en el siguiente difractograma (ver Figura 4.12).



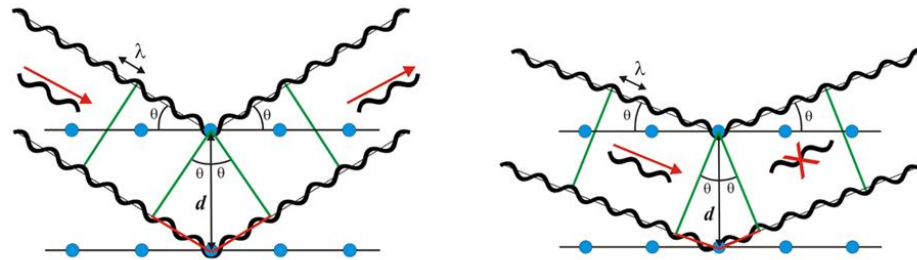


*Figura 4.12. Difractograma obtenido en la superficie del acero borurado AISI H13. La temperatura de borurización es de 1223 K con 4 h de tratamiento.*

La Ecuación (4.3) representa la ley de Bragg la cual presenta validez cuando la interferencia de fases entre la radiación emitida por diferentes átomos que fueron colapsados por un haz es proporcional a  $2\pi$ :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ecuación, 4.3})$$

En la Ecuación anterior  $n$  representa un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar<sup>6</sup> y  $\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y el dispersado. La emisión de ondas debida a la interacción entre un haz emitido y el haz difractado, produce interferencia la cual puede ser constructiva o destructiva (ver Figura 4.13). El valor del ángulo adecuado de  $2\theta$  para satisfacer la Ley de Bragg en los cristales de la capa Fe<sub>2</sub>B es entre 30° y 90° (Velázquez Mendoza, 2009).



**Figura 4.13.** De acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (Figura izquierda) o destructiva (Figura derecha).

Para una estructura tetragonal centrada en el cuerpo la distancia entre planos de la red se representa como (ver Figura 4.14):

$$d_{hkl} = \left[ \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Ecuación, 4.4})$$

<sup>6</sup>Distancia interplanar. Distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes.

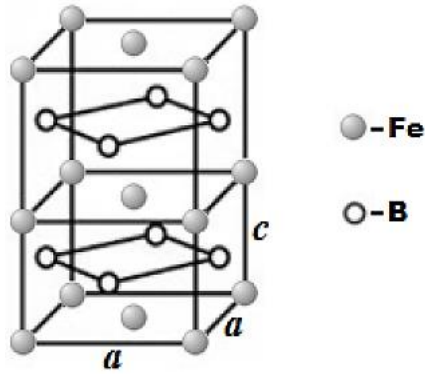


Figura 4.14. Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase  $Fe_2B$ , donde  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y  $a = b (\neq c)$ , con  $a = 0.5109$  nm y  $c = 0.4249$  nm.

#### 4.4. Medición de la capa borurada

Las capas boruradas obtenidas en el acero AISI H13 presentan una morfología acerrada debido a los elementos de aleación encontrados en este (Fernández de Castro, 1999). La medición de los espesores de las capas se realiza estadísticamente, considerando un promedio de las longitudes de cada diente como se muestra en la Figura 4.15. (Ortiz Domínguez, 2013; Ramírez Sandoval, 2006; Tapia Quintero, 2010; Villa Velázquez, 2009).

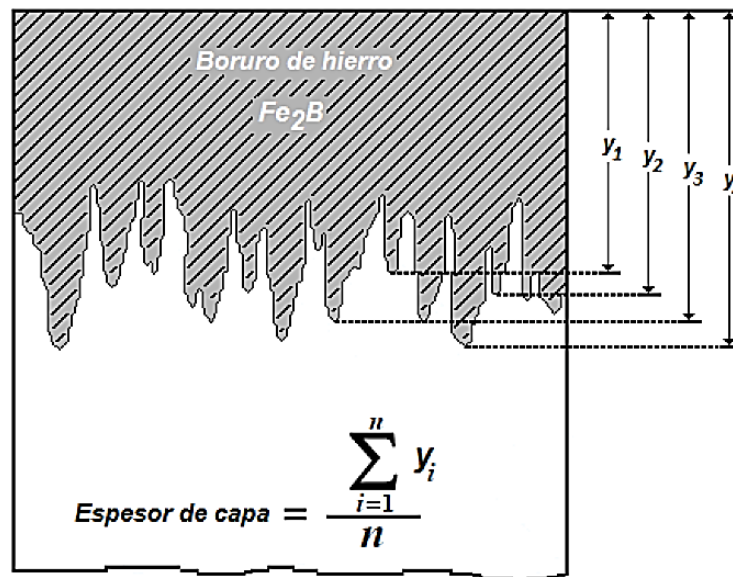


Figura 4.15. Medición de capas boruradas.

La medición de los espesores se realizó haciendo uso del software MSQ Plus 6.5, donde fue necesario digitalizar las microfotografías obtenidas de las probetas borurizadas, posteriormente, se obtuvo un promedio de 50 mediciones a partir de la distancia entre dos líneas paralelas, colocadas entre la superficie y la punta de cada diente.

#### ***4.5. Preparación de muestras y tratamiento termoquímico de Borurado-Templado para corrosión***

La obtención de las probetas se efectuó mediante una barra del acero AISI H13 de 10mm de diámetro y 5mm de espesor, de acuerdo a las características y requerimientos de las pruebas potencioestáticas que se describen más adelante. El pulido grueso se efectuó con hojas abrasivas de carburo silicio con una granulometría de 180 hasta 1500 y el pulido fino con pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$  y solución de alúmina de  $0.05\mu\text{m}$ , por medio de microscopia óptica a 500X se verificó de manera cualitativa el acabado a espejo del material corroborando que estuviera libre de ralladuras.

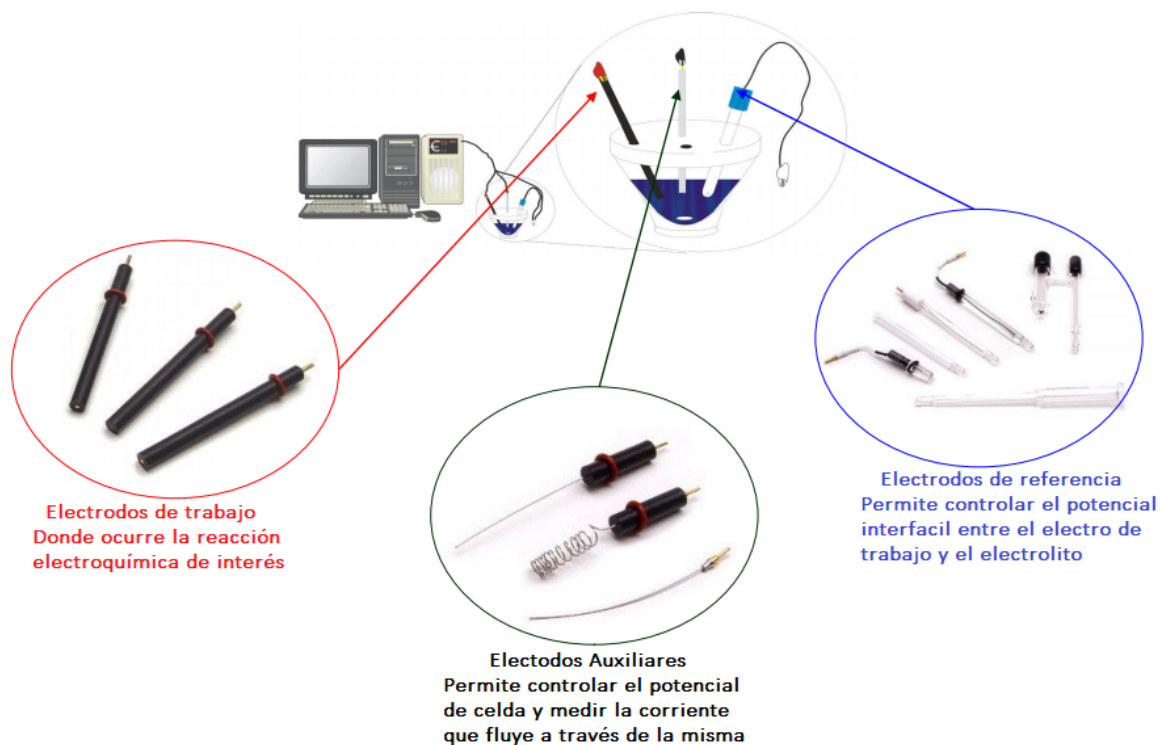
Se realizó el tratamiento termoquímico en paquete, colocando las probetas a borurar en un contenedor cilíndrico de acero inoxidable de acuerdo a la figura N, cubriendo la probeta con una mezcla en polvo de tetrafluoroborato de potasio ( $\text{KBF}_4$ ), carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) y carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ). De acuerdo al ASM Handbook, Vol. 4 pag. 978, 1991), el procedimiento de borurado se realiza en un rango de temperaturas entre  $700^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$  con un tiempo de exposición de hasta 12 horas, considerando lo anterior se realizó el tratamiento a dos temperaturas y a dos tiempos de exposición diferentes, en un horno eléctrico sin atmósfera controlada a  $950^\circ\text{C}$  con 4 horas de exposición, y un segundo tratamiento a una temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  por 6 horas, retirando el contenedor del interior del horno y efectuando inmediatamente el templado de las probetas por convección forzada, procediendo posteriormente a limpiar las probetas del acero AISI H13 borurado y borurado-templado.

Con el fin de conocer y evaluar las características de la capa formada en el tratamiento termoquímico, se definió el análisis de las probetas con el tratamiento de borurado de 4 horas a 950°C y borurado-templado a 6 horas a 1050°C. De acuerdo al diagrama de equilibrio hierro-boro a una temperatura de 950°C ya se cuenta con la formación de las fases de boruros ( $\text{Fe}_2\text{B}$  y  $\text{FeB}$ ), de manera que se consideró esta temperatura como punto inicial de comparación para la evaluación de la modificación de la capa borurada y con ello conocer el comportamiento en la difusión de cada fase cuando el material es borurado en un tiempo de exposición mayor.

En investigaciones anteriores Campos, (2011), Hernández, (2016) se realizó el borurado en acero AISI M2 a 900 y 1050°C a 8 y 6 horas respectivamente, obteniendo una capa de bifásica, de acuerdo a éstos resultados se consideró que el segundo tratamiento se realizara a 1050°C con un tiempo de exposición de 6 horas, así mismo por tratarse de un acero AISI H13 un acero para herramental al elevar la temperatura hasta su fase de austenización es necesario un enfriamiento rápido para lograr el endurecimiento en el sustrato y lograr la transformación a martensita. De esta manera se consideró elevar la temperatura para alcanzar el temple a 1050°C a 6 horas, con el fin de lograr una mayor longitud de la capa de difusión y con ello asegurar alcanzar la temperatura necesaria para someter a temple el material que se encuentra al interior del contenedor.

#### ***4.6. Metodología del proceso electrolítico***

La prueba electroquímica de polarización lineal se realizó con el fin determinar la resistencia a la corrosión, el procedimiento se realizó por inmersión de las probetas boruradas, boruradas-templadas y no boruradas, en una solución de lluvia ácida, con un PH de 3.29. El procedimiento se realizó en un potencióstato Autolab 41165 PGSTAT101 (ver Figura 4.16), utilizando el software Nova versión 1.1 para la obtención de los datos experimentales. Se realizó la experimentación a temperatura ambiente y en una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia fue  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , el contra electrodo acero inoxidable y el electrodo de trabajo fue la probeta a estudiar.



*Figura 4.16. Arreglo experimental de prueba electroquímica.*

#### ***4.7. Mecanismo de difusión y la formación de la capa borurada***

A continuación, se presenta el mecanismo de crecimiento de las capas boruradas aplicando el tratamiento de borurización de polvo (empaquetamiento en caja) a un hierro puro ARMCO con un 99% de pureza usando diferentes mezclas de polvo con un control de potencial químico de boro (Ortiz Domínguez, 2013). Las muestras de hierro puro fueron boruradas a la temperatura de 1123 K y un tiempo de tratamiento de 15 h usando diferentes potenciales de polvo B<sub>4</sub>C, los potenciales utilizados fueron: bajo, intermedio y alto respectivamente. Las mezclas utilizadas de carburo de boro se presentan en la Tabla 4.2.

*Tabla 4.2. Composición de mezclas de carburo de boro.*

<b>Potencial químico de boro</b>	<b>B<sub>4</sub>C</b>	<b>SiC</b>	<b>KBF<sub>4</sub></b>
<b>Bajo</b>	10	90	-
<b>Intermedio</b>	100	-	-

<b>Alto</b>	90	-	10
-------------	----	---	----

La considerable dilución de  $B_4C$  con carburo de silicio ( $SiC$ ) disminuye la tasa del potencial químico de carburo de boro y permite que las primeras etapas de crecimiento de la fase ( $Fe_2B$ ) se puedan estudiar a detalle. Con el potencial intermedio se pueden obtener capas gruesas de  $Fe_2B$ . Por otra parte, para el potencial alto, el carburo de boro se mezcla con activador ( $KBF_4$ ) para estudiar las etapas posteriores de crecimiento, que se relacionan con la formación de bicapas ( $FeB-Fe_2B$ ). Durante el proceso mantienen una atmósfera controlada, sin la presencia de oxígeno ya que este reacciona con el medio borurante. Como ya se ha demostrado, el oxígeno reduce considerablemente la reactividad del hierro-boro.

#### ***4.8. Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (Etapa 1 de crecimiento)***

Etapa 1: Cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver Tabla 4.2), la reacción de las partículas de carburo de boro y el sustrato reaccionan a un ritmo muy bajo, lo que permite observarlos con cuidado. En las Figuras 4.17 (a) y (b) se presenta la morfología de los boruros de hierro sobre el sustrato tratado a la temperatura de 1123 K y un tiempo corto de tratamiento de 1h. en las primeras etapas de crecimiento, cristales acirculares  $Fe_2B$  crecen en direcciones radiales a partir de las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas  $B_4C$ , Figura 4.17 (a). Estas características que se presentan en la etapa 1 se pueden explicar teniendo en cuenta que (i) sólo se produjeron reacciones en estado sólido y, en consecuencia, átomos de boro activado fueron suministrados sólo en las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas de  $B_4C$ , (ii) los cristales  $Fe_2B$  preferentemente crecen a lo largo de la dirección cristalográfica [001] (ver Figura 4.18, es decir, la dirección que tiene la distancia más corta entre los átomos vecinos de boro y, por lo tanto constituye el camino más fácil para la difusión del boro en la red tetragonal centrada en el cuerpo de la fase  $Fe_2B$ ; y (iii) el crecimiento de las agujas  $Fe_2B$  sobre la superficie del material encuentran cada vez menos resistencia mecánica del material base, debido a un aumento considerable en el volumen ( $\sim 16\%$ ) asociado con la transformación de Fe en  $Fe_2B$ .

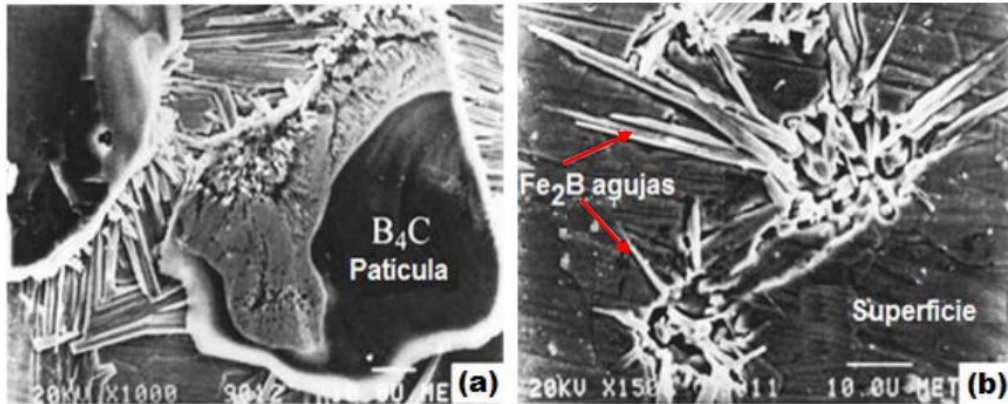


Figura 4.17. Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1h a la temperatura de 1123 K, en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla 4.2): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de  $B_4C$  (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales de  $Fe_2B$  creciendo sobre la superficie del metal en las zonas de contacto  $B_4C$ -metal; (b) detalles del crecimiento de los cristales  $Fe_2B$  en (a), después de la remoción de las partículas de carburo de boro.

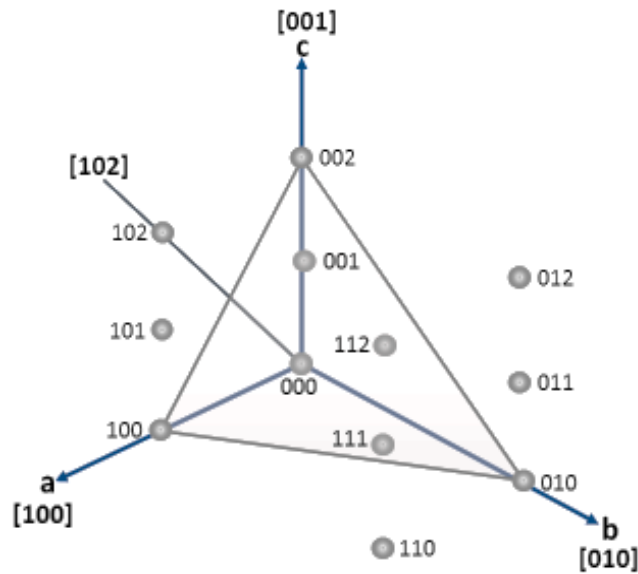


Figura 4.18. Direcciones y planos cristalográficos.

Utilizando los datos cristalográficos de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo para la fase  $Fe_2B$  ( $a = 0.5109$  nm y  $c = 0.4249$  nm), la distancia más corta entre un átomo de Fe y un átomo de B difundido en la fase  $Fe_2B$  a lo largo de su trayectoria perpendicular a (001) es aproximadamente igual a 0.1902 nm (en este momento el átomo de boro B está rodeado por cuatro átomos de Fe a esta distancia; ver Figuras 4.19 (a), (b) y (c)).



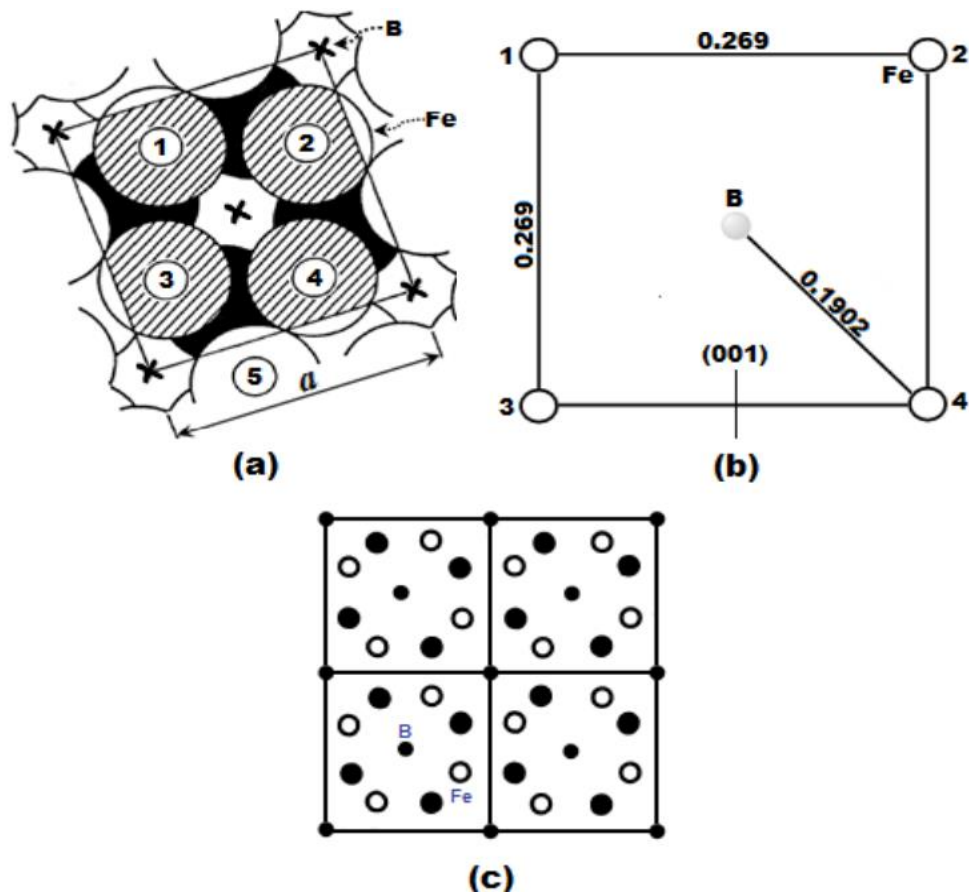
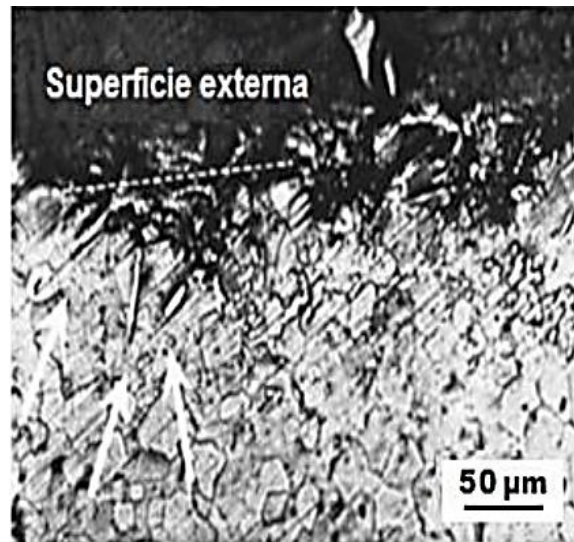


Figura 4.19. Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase  $Fe_2B$ . Los puntos centrales de los átomos eclosionados están en un plano a una distancia de  $3c/4$  por encima del plano de proyección; los puntos centrales de los átomos oscuros están en un plano a una distancia de  $c/4$  por encima del plano de proyección. Los radios atómicos de Fe han sido tomados igual a la mitad de la distancia más corta en la estructura Fe-Fe: 0.120 nm (por ejemplo, el par de  $\bullet$  átomos 4-5 en (a)).  $\bullet$  Los átomos de B no han sido dibujados, pero las proyecciones de los átomos de B coinciden con las cruces que se indican en (a). En (b) se representa la configuración del átomo de Fe alrededor del átomo de B para la fase  $Fe_2B$  en el momento de máximo acercamiento durante un salto atómico de B perpendicular a (001).

Cuando un átomo de B salta a la fase  $Fe_2B$  a lo largo de la dirección cristalográfica [001] cubre una distancia de  $c/2 = 0.212$  nm. Este tipo de crecimiento conduce a la formación de una primera capa de cristales orientados de manera diferente. Durante la primera etapa de crecimiento, algunas agujas de  $Fe_2B$  también pueden crecer en el interior del sustrato a lo largo de diferentes direcciones, como se muestra en la Figura 4.20. Estos cristales inducen en el sustrato esfuerzos y distorsiones de la red cristalina los cuales son particularmente

altos en las regiones del material localizadas enfrente de las puntas de las agujas. El crecimiento de los boruros está limitado por la baja cantidad de boro activo difundido a través de la capa hasta la punta de la aguja. En esta etapa, la parte principal de boro es consumida por los cristales que crecen más rápidamente en la superficie del material.

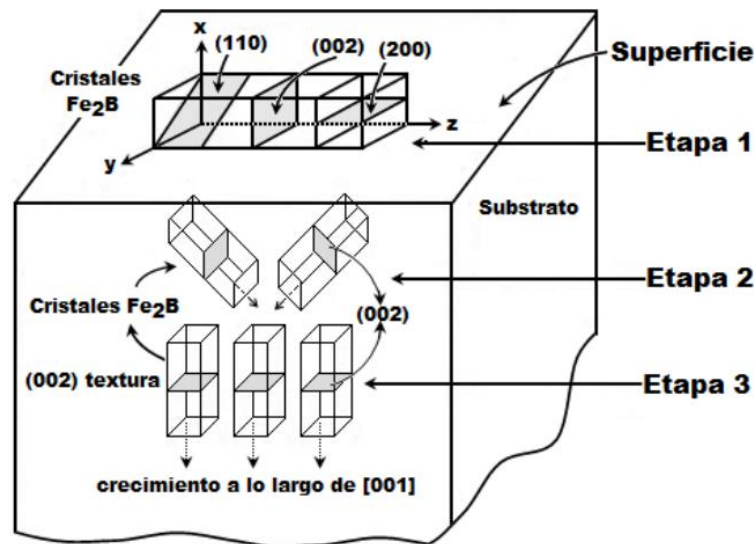


*Figura 4.20. Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales  $Fe_2B$  dentro del sustrato.*

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra de hierro a la temperatura de 1123 K con 15 h de tratamiento lo siguiente: (i) la única fase presente es la  $Fe_2B$ , (ii) el mapeo del análisis de rayos X en la superficie muestra la presencia en la capa de zonas ricas en boro con las orientaciones cristalográficas (110) ó (200). Para ejemplificar el crecimiento de los boruros de hierro tipo  $Fe_2B$ , en la Figura 4.21, se presenta la representación esquemática de las diferentes etapas de crecimiento de los cristales  $Fe_2B$ : en la etapa 1, los cristales tipo  $Fe_2B$  pueden crecer en diferentes zonas de la misma capa con sus ejes paralelos [001] a la superficie externa, asumiendo orientaciones las cuales pueden cambiar como consecuencia de diferencias locales en el proceso de acomodación en el metal subyacente.

#### 4.9. Crecimiento de los cristales $Fe_2B$ dentro del sustrato (Etapa 2 de crecimiento)

El crecimiento de los cristales  $Fe_2B$  dentro del sustrato es predominante en esta etapa, como la demuestran los análisis de difracción de rayos X, en capas de 15 a 50  $\mu$ , la única fase presente a la misma temperatura utilizando un potencial químico intermedio es la fase  $Fe_2B$ . Los patrones reportados muestran que existe una orientación preferencial (002) cuya fuerza aumenta a medida que la profundidad del análisis se incrementa. En particular, el crecimiento de los boruros cerca de la interfase  $Fe_2B$ /sustrato sólo muestra el pico de difracción (002) de  $Fe_2B$  (ver Figura 4.21).

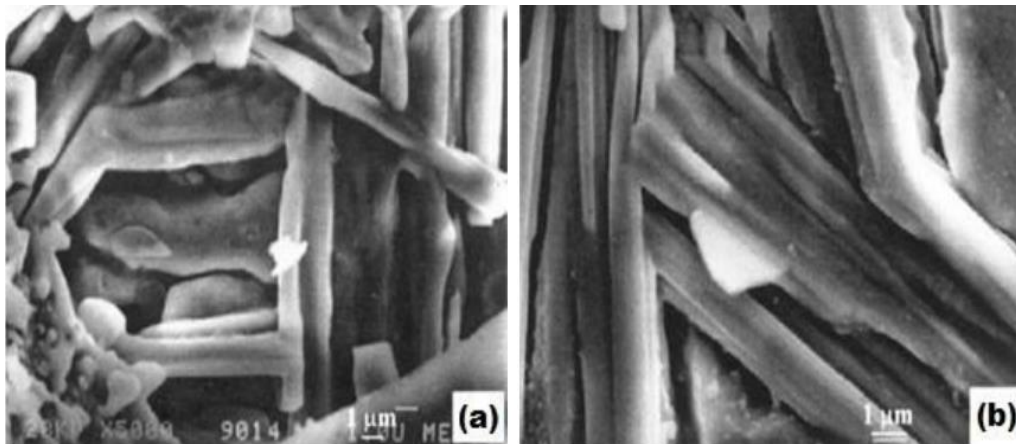


*Figura 4.21. Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales  $Fe_2B$ : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002).*

La segunda etapa de crecimiento  $Fe_2B$  se caracteriza por la transición de una capa delgada externa con regiones de cristales orientados al azar o de carácter local (110) ó (200), a una región interna gruesa y compacta con orientaciones cristalográficas (002). Debido a que la superficie del sustrato está cubierta por las partículas de  $B_4C$ , hay un incremento en el número de cristales (creciendo sobre la superficie del material a lo largo de la dirección  $[001]$ ), que entran en contacto con, cristales no paralelos adyacentes, además se someten a fuertes esfuerzos mecánicos. Debido a estos obstáculos, algunos cristales detienen su crecimiento

Figura 4.22 (a), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato Figura 4.22 (b).

En esta etapa, esquematizado en la Figura 4.22, (etapa 2), un número cada vez mayor de cristales se ven obligados a crecer dentro del material, es decir, a la dirección [001], eje de fácil crecimiento no paralelo a la superficie del material. Por otra parte, el crecimiento de las agujas de los boruros dentro del sustrato se ve favorecido por el hecho de que la cantidad de boro consumido por el crecimiento de los cristales en la superficie del sustrato disminuye y, en consecuencia, más boro puede difundirse hacia las puntas de las agujas de crecimiento.



*Figura 4.22. Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales  $Fe_2B$  creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o (b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes.*

#### ***4.10. Establecimiento de una fuerte textura $Fe_2B$ en (002) (Etapa 3 de crecimiento)***

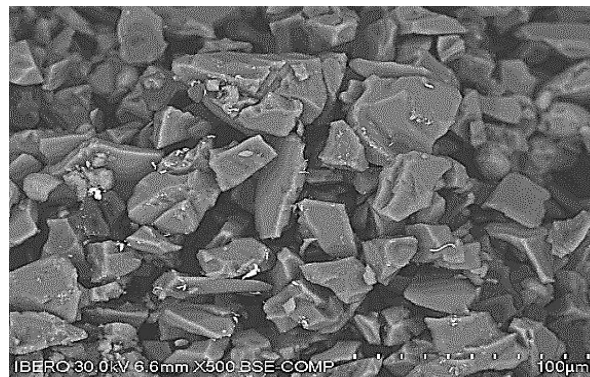
Durante la etapa 2 de crecimiento varios cristales  $Fe_2B$  creciendo a lo largo de diferentes direcciones pueden entrar en contacto entre sí. En consecuencia, un número cada vez mayor de cristales se ve obligado a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, es decir, en la dirección [001]. Por lo tanto, una tercera etapa de crecimiento, se produce en todas las agujas de los boruros que tienden a crecer de forma perpendicular a la superficie externa (ver Figura 4.22), etapa 3). Esto explica plenamente (i) la formación de cristales  $Fe_2B$  orientados

con sus planos (002) paralelos a la superficie externa, y (ii) el incremento de esta orientación con respecto a la profundidad de la capa (interfase de crecimiento) aumenta. Continuando con el análisis de los resultados, en la Tabla 4.3, se muestran los espesores obtenidos de la medición de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  para el proceso de borurización en polvo de acuerdo a los diferentes parámetros del tratamiento de borurización.

*Tabla 4.3. Espesores de capa obtenidos experimentalmente ( $\mu\text{m}$ ).*

<b>Tiempo</b>	<b>1123 K</b>	<b>1173 K</b>	<b>1223 K</b>	<b>1273 K</b>
<b>2 h</b>	11.769 $\pm$ 2.47	21.121 $\pm$ 3.84	38.827 $\pm$ 7.56	47.627 $\pm$ 7.70
<b>4 h</b>	19.455 $\pm$ 3.35	31.196 $\pm$ 6.35	60.025 $\pm$ 10.5	75.777 $\pm$ 12.8
<b>6 h</b>	23.599 $\pm$ 3.10	40.176 $\pm$ 6.13	78.262 $\pm$ 6.27	93.504 $\pm$ 15.0
<b>8 h</b>	28.036 $\pm$ 4.14	47.049 $\pm$ 7.77	89.280 $\pm$ 8.81	111.60 $\pm$ 19.2

El medio borurante en polvo con un tamaño de partícula promedio de 30  $\mu\text{m}$ , presentado en la Figura 4.23, está compuesto por una fuente activa de boro (carburo de boro- $\text{B}_4\text{C}$ ), un diluyente (carburo de silicio- $\text{SiC}$ ) y un activador (fluoroborato de potasio)  $\text{KBF}_4$ ). El boro activo es suministrado por la cantidad de polvo colocada sobre y alrededor de la superficie de la muestra.



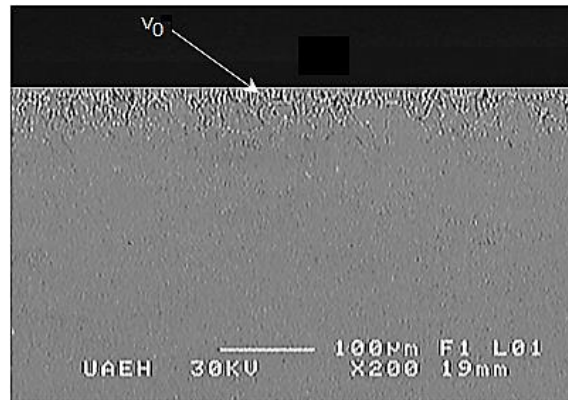
*Figura 4.23. Medio borurante en polvo ( $\text{B}_4\text{C} + \text{KBF}_4 + \text{SiC}$ ).*

El proceso de borurización en polvo se realizó en un horno convencional bajo una atmósfera de argón puro. Es importante tener en cuenta que los compuestos que contienen oxígeno afectan negativamente el proceso de boruración (Wahl G, 1975). El proceso de boruración se llevó a cabo en el rango de temperatura de 1123-1273 K durante un tiempo variable (2, 4, 6 y 8 h). Las temperaturas de borurización se seleccionaron de acuerdo con el diagrama de fase Fe-B. Una vez que se completó el tratamiento, se retiró el contenedor del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

#### ***4.11. Microfotografías ópticas de las capas boruradas***

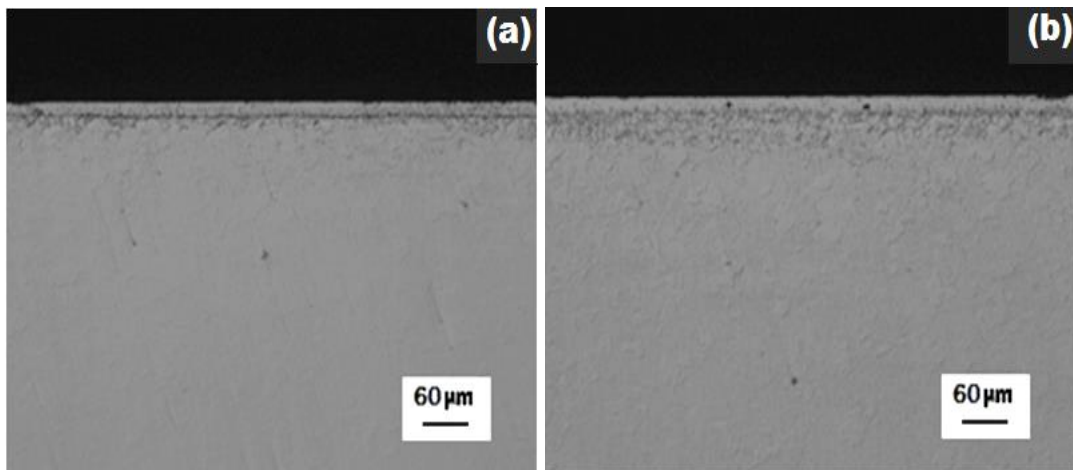
Las muestras boruradas se seccionaron para su examinación metalográfica empleando una máquina de precisión de corte LECO VC-50. Después de esto, las muestras endurecidas se prepararon metalográficamente para su caracterización utilizando un microscopio Olympus GX51 (ver Figura 4.24). El estudio bajo un microscopio óptico es una fuente muy importante de información para la caracterización y estudio de muestras de pintura, piedra, morteros, acabados, metales, madera, cerámica, etc. Un microscopio es un sistema óptico complejo que permite la observación de un objeto a ciertos aumentos, dependiendo de los objetivos que se utilicen en cada caso.

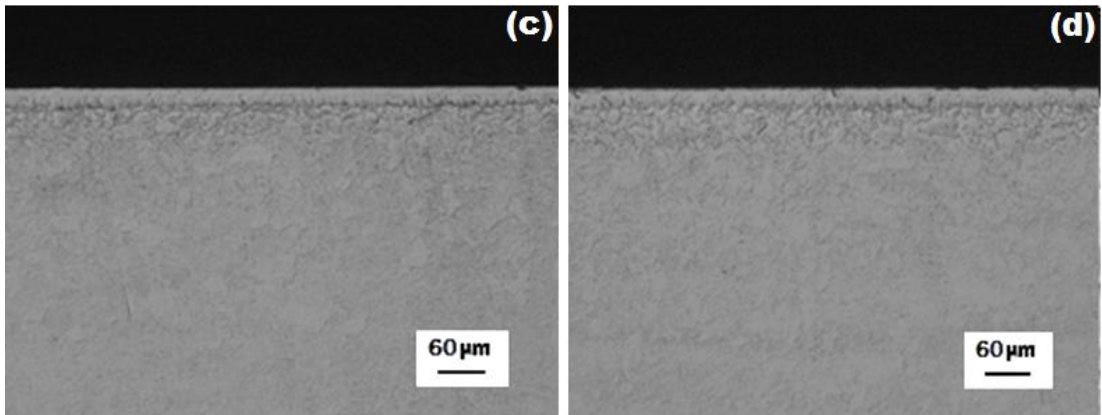
Asimismo, un microscopio puede adoptar varias configuraciones que permiten la observación de diferentes tipos de muestra: por transmisión, por reflexión, iluminado en claro o en campo oscuro, etc. y con complementos específicos observar irregularidades o cambios laterales que no serían percibidos si no bajo ciertas condiciones de observación: contraste de fases, contraste interferencial, microscopía con luz ultravioleta, de fluorescencia, etc. Como resultado de los experimentos preliminares, se estimó que el endurecimiento superficial empezó aproximadamente en un tiempo de  $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}} \approx 36.27$  min, después de transferir la muestra al horno; después de eso, se establece el llamado tiempo de incubación del boruro de hierro para este sustrato (AISI H13). En la Figura 4.24, se muestra la capa delgada formada durante la etapa de nucleación ( $V_0$ ).



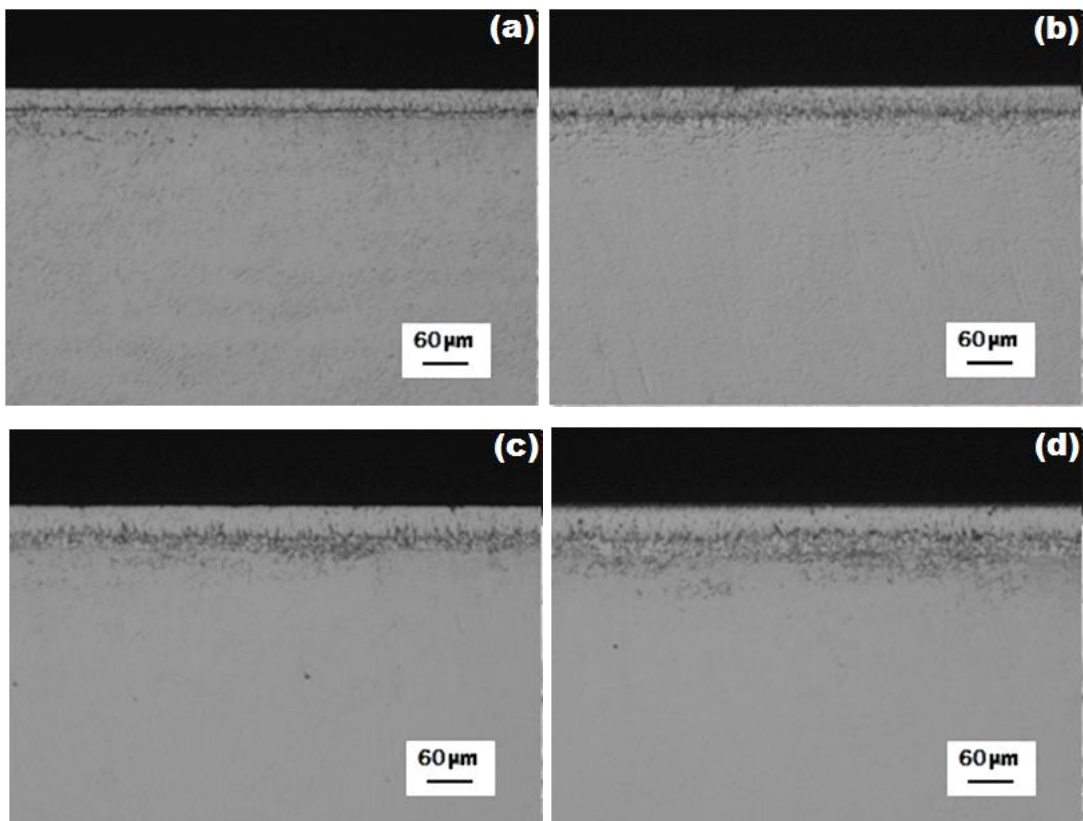
*Figura 4.24. Sección transversal del acero borurado AISI H13 con  $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}} \approx 36.27$  min.*

La morfología de las capas boruradas es plana (ver Figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28). En donde el grado de penetración entre la capa y el sustrato dependen esencialmente de la cantidad de elementos aleantes que se tengan en el material, generalmente los aceros de baja y media aleación, generan capas de mayor aserración, en comparación con los aceros de alta aleación, cuyos frentes de crecimiento de las fases tienden a ser planos (Palombarini G. and Carbucicchio M.,1987; Ortiz Domínguez M., 2013).



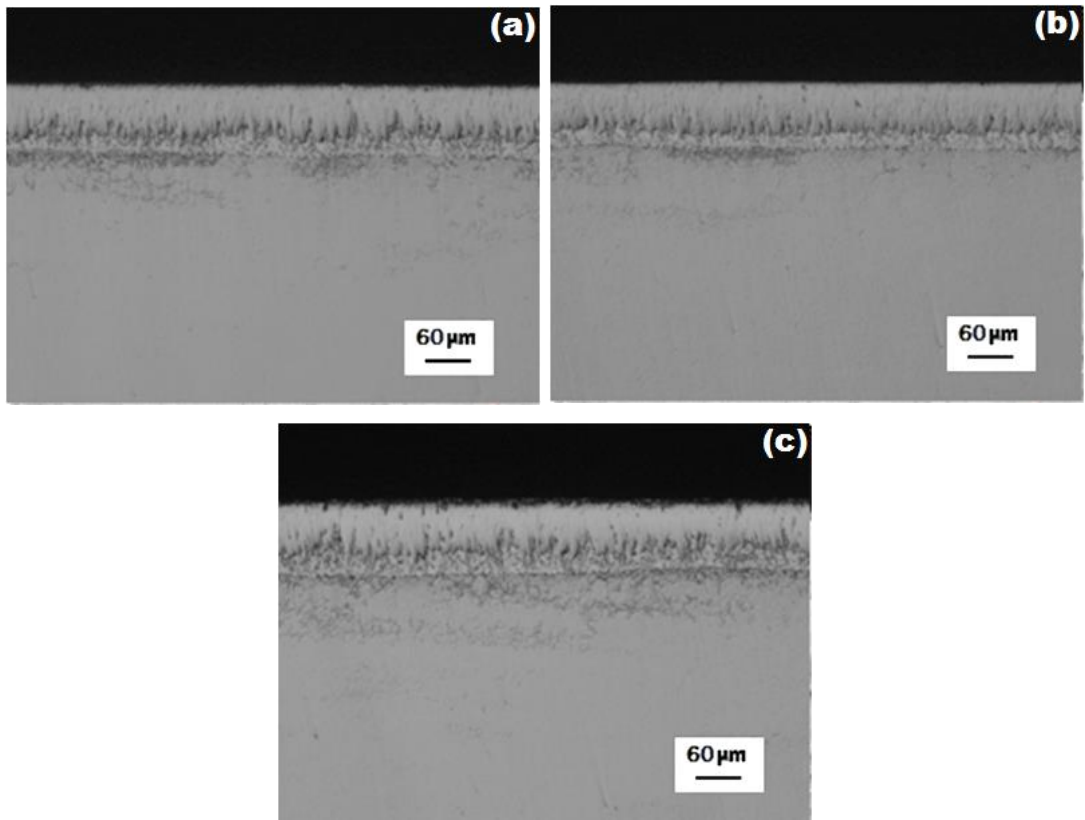


*Figura 4.25. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.*

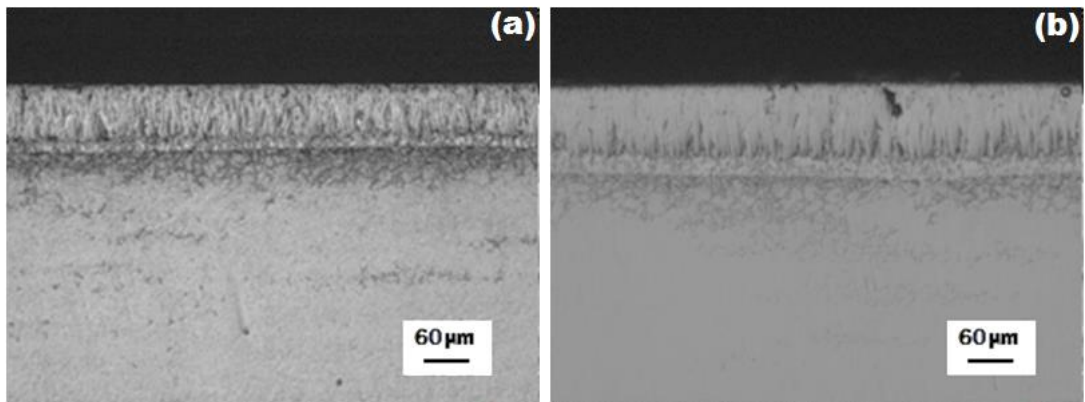


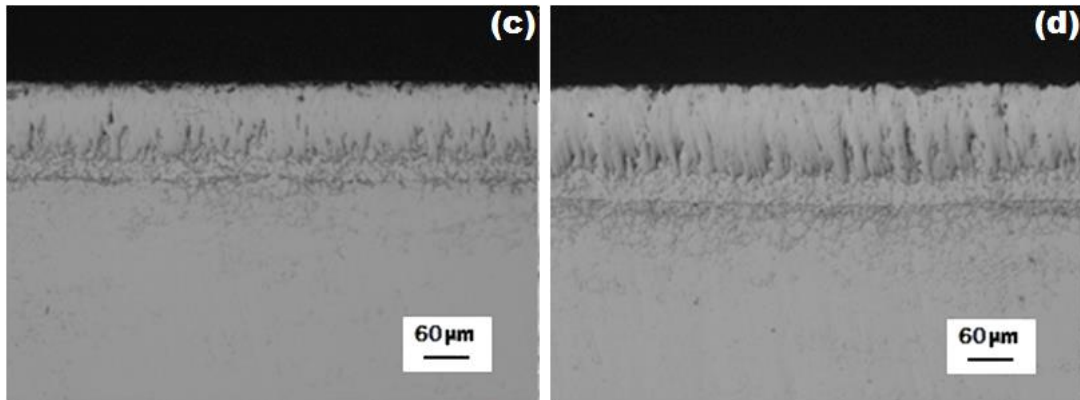
*Figura 4.26. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.*





*Figura 4.27. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h y (c) 6 h.*





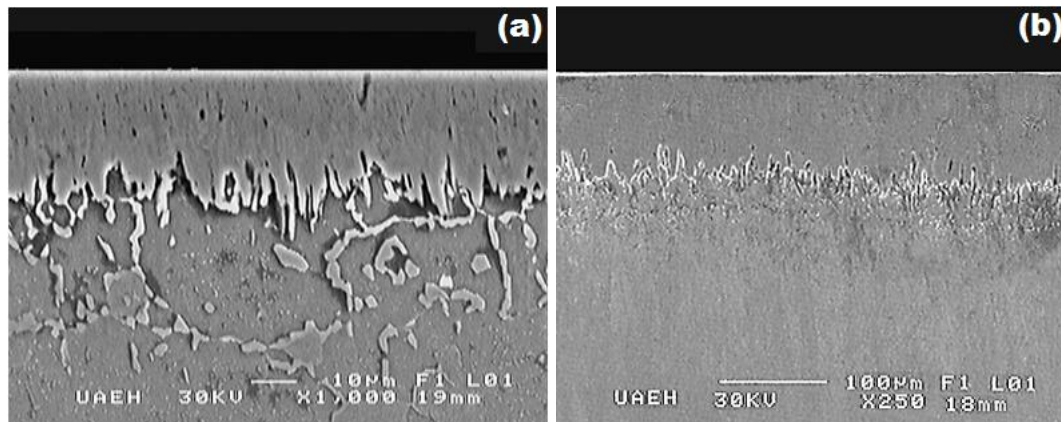
*Figura 4.28. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1273 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.*

#### ***4.12. Microfotografías de las capas boruradas obtenidas con microscopía electrónica de barrido***

Asimismo, las muestras endurecidas también se caracterizaron a través de microscopía electrónica de barrido, para poder visualizar el aspecto de la capa formada en la superficie del sustrato y determinar el espesor de la capa obtenida con base en los parámetros utilizados en el experimento y realizar una valoración del aspecto de las capas. El equipo utilizado fue el Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL. El microscopio electrónico de barrido (SE, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos. La Figura 4.29 muestra las secciones transversales de las capas boruradas formadas sobre superficie del

acero AISI H13 para: (a) 1123 K con 4 h y para la temperatura de borurización y (b) 1223 K con 6 h respectivamente.



**Figura 4.29.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, (a) con una temperatura de tratamiento de 1123 K con un tiempo de exposición de 4h y (b) con una temperatura de tratamiento de 1223 K con un tiempo de exposición de 6h.

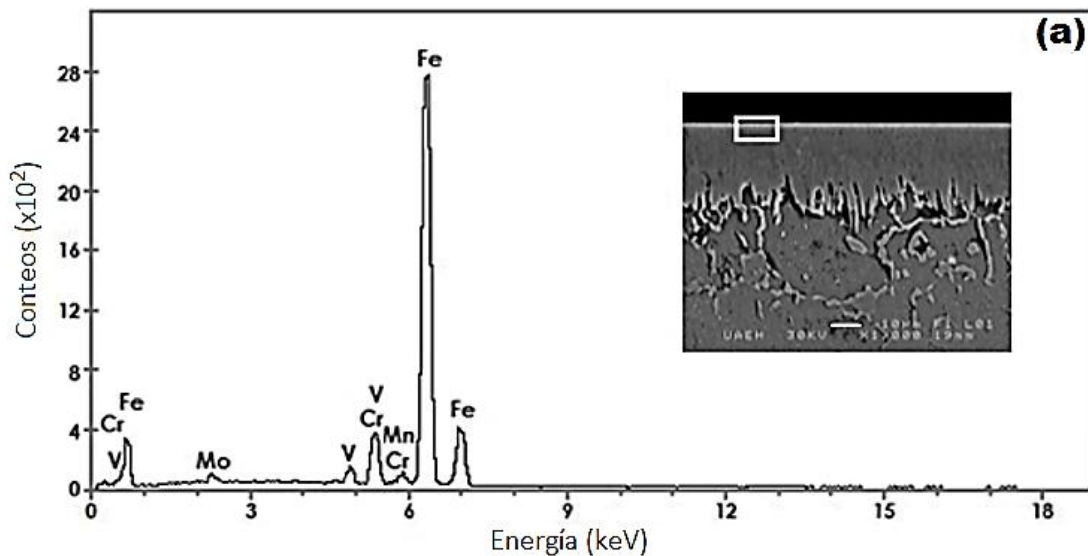
Se observa que el espesor de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  aumentó con un aumento de la temperatura de borurización (Figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28), ya que la cinética de crecimiento está influenciada por el tiempo de tratamiento. Para un estudio cinético, el espesor de la capa de boruro se midió automáticamente con la ayuda del software MSQ PLUS. Para garantizar la reproducibilidad de las capas medidas, se recolectaron cincuenta mediciones en diferentes secciones de las muestras de acero borurado AISI H13 para estimar el espesor de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; Definido como un valor promedio de los dientes largos de boruro (Ortiz Domínguez M., 2013); (Campos-Silva I., Bravo-Bárceñas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., 2013); (Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárceñas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárceñas D., & Tapia-Quintero C., 2010). Todas las mediciones de grosor se tomaron de una referencia fija en la superficie del acero AISI H13 endurecido, como se ilustra en la Figura 4.15.

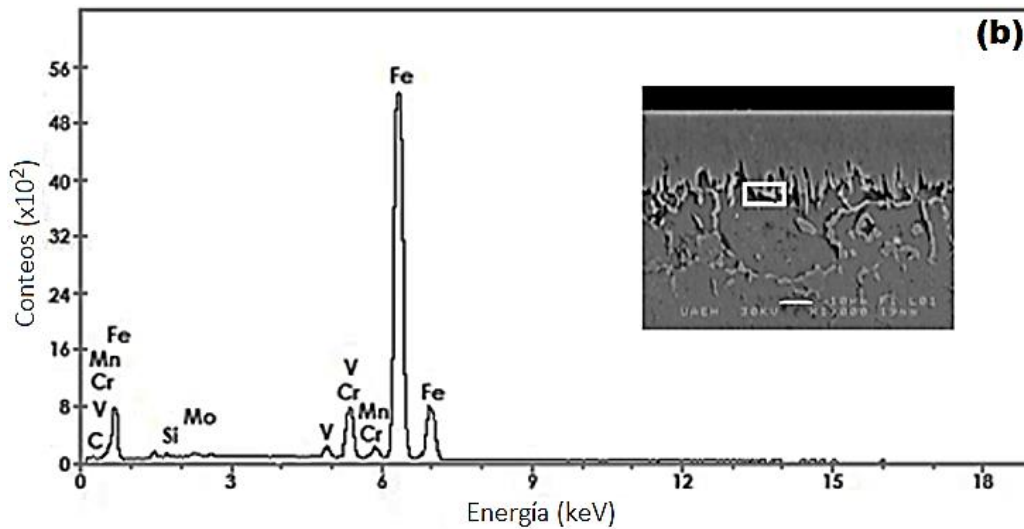
La identificación de las fases se llevó a cabo en la superficie superior de la muestra borurada mediante un equipo de Difracción de Rayos X (DRX) (Equinox 2000) utilizando una radiación de  $\text{CoK}_\alpha$  de 0.179 nm de longitud de onda (ver Figura 4.10). Además, la distribución elemental de los elementos de transición dentro de la sección transversal de la capa de boruro

se determinó mediante un equipo de espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) (Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL) desde la superficie.

#### ***4.13. Observaciones con Microscopía electrónica de barrido (MBE) y análisis de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)***

La técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa. Las fotomicrográficas mostradas en las Figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28 a diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 h), es muy común que se presenten algunos poros o grietas como se puede apreciar, independientemente del tiempo de exposición (Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Keddám, M., Arenas-Flores, A., García-Serrano, 2017). El análisis de EDS obtenido por SEM se muestra en la Figura 4.30 (a) y (b).





*Figura 4.30. Una micrografía (SEM) de las secciones transversales de la imagen de la micrografía del acero endurecido AISI H13 obtenida a la temperatura de 1123 K con un tiempo de exposición de 4 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada.*

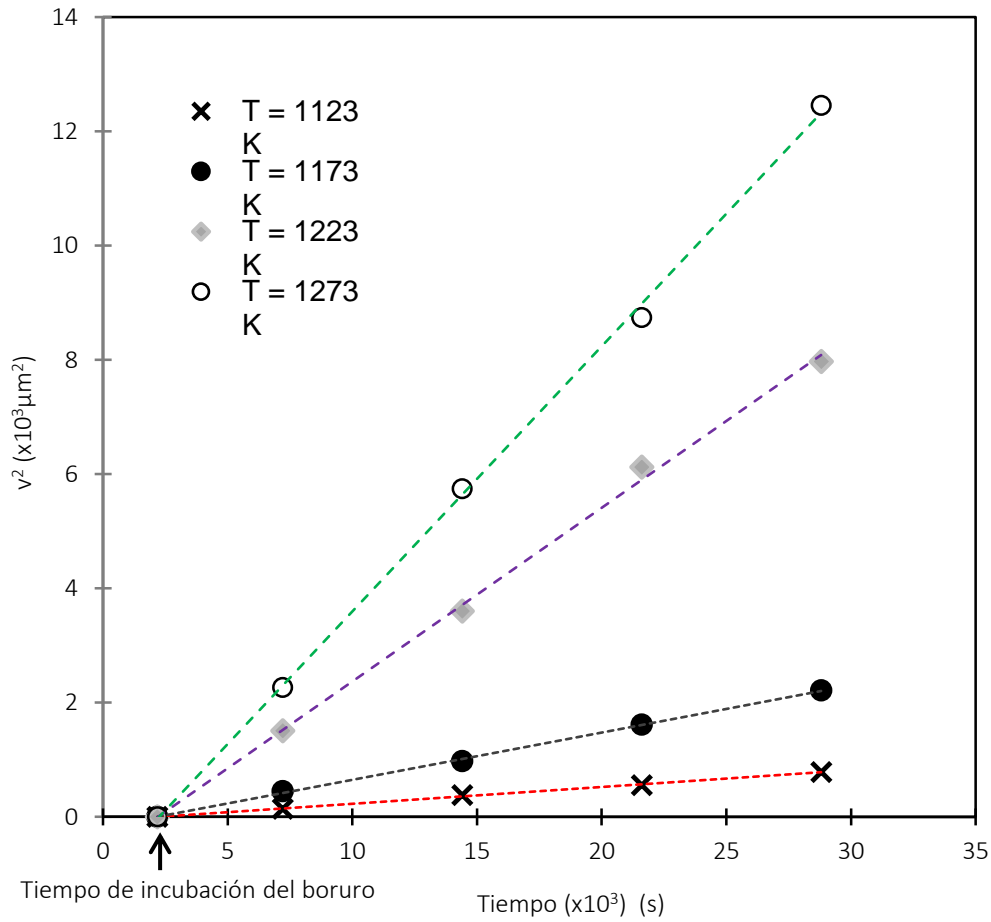
Los resultados que se muestran en la Figura 4.30(a) se observa que el cromo y el vanadio se pueden disolver en la fase  $Fe_2B$ , de hecho, el radio atómico del Cr (= 0.166 nm) y del V (=0.171 nm) son aproximadamente iguales al Fe (= 0.156 nm), y entonces se puede esperar que Cr y V se disuelvan en subpartículas de Fe de los boruros. En la Figura 4.30(b), los espectros de análisis EDS resultantes revelaron que el molibdeno, manganeso, el carbono y el silicio no se disuelven significativamente en la fase  $Fe_2B$  y no se difunden a través de la capa de boruro, se desplazan a la zona de difusión y forman junto con boro, soluciones sólidas (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989); (Eyre T. S., 1975; Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973). En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento ( $Fe_2B$ /subdstrato) y, junto con el boro, forma borocementita,  $Fe_3(B, C)$  como una capa separada entre  $Fe_2B$  y la matriz con aproximadamente 4% en masa B correspondiente a  $Fe_3(B_{0.67}C_{0.33})$  (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio junto con boro forma soluciones sólidas, conocidos como boruros de silicio ( $FeSi_{0.4}B_{0.6}$  y  $Fe_5SiB_2$ ) (Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973).

#### ***4.14. Análisis de la difracción de rayos X***

La Figura 4.12 se presenta el patrón de XRD realizado en la superficie del acero borurado AISI H13 a una temperatura de 1223 K para un tiempo de tratamiento de 4 h. Los patrones de difracción de rayos X (ver Figura 4.12) muestran la presencia de la fase Fe<sub>2</sub>B que está bien compactada. El crecimiento de la capa de Fe<sub>2</sub>B tiene una naturaleza altamente anisotrópica. La dirección cristalográfica [001] es el camino más fácil para la difusión de los átomos boro para la formación de la fase Fe<sub>2</sub>B, debido a la tendencia de los cristales de boruro a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, perpendicular a la superficie externa. A medida que se cubre la superficie metálica, un número creciente de cristales de Fe<sub>2</sub>B entran en contacto con cristales adyacentes y se les obliga a crecer en la dirección del sustrato del material, manteniendo una forma acicular (Palombarini G. and Carbucicchio M., 1987).

#### ***4.15. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (Estado estacionario)***

La cinética de crecimiento de las capas de Fe<sub>2</sub>B formadas en el acero AISI H13 se permitirá estimar el coeficiente de difusión de boro a través de las capas de Fe<sub>2</sub>B aplicando el modelo de difusión del estado estacionario. La determinación del parámetro ( $\varepsilon$ ) es necesaria para deducir el valor del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B para cada temperatura de borurización. En la Figura 4.31, se representa gráficamente la dependencia temporal del valor al cuadrado del espesor de la capa borurada Fe<sub>2</sub>B para diferentes temperaturas. Las pendientes de las líneas rectas en la Figura 4.31, proporcionan los valores de las constantes de crecimiento ( $= 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ). Estos valores se pueden obtener mediante un ajuste lineal.



**Figura 4.31.** Espesor al cuadrado de la capa borurada Fe<sub>2</sub>B ( $v^2$  vs.  $t$ ) tiempo de borurización para diferentes temperaturas.

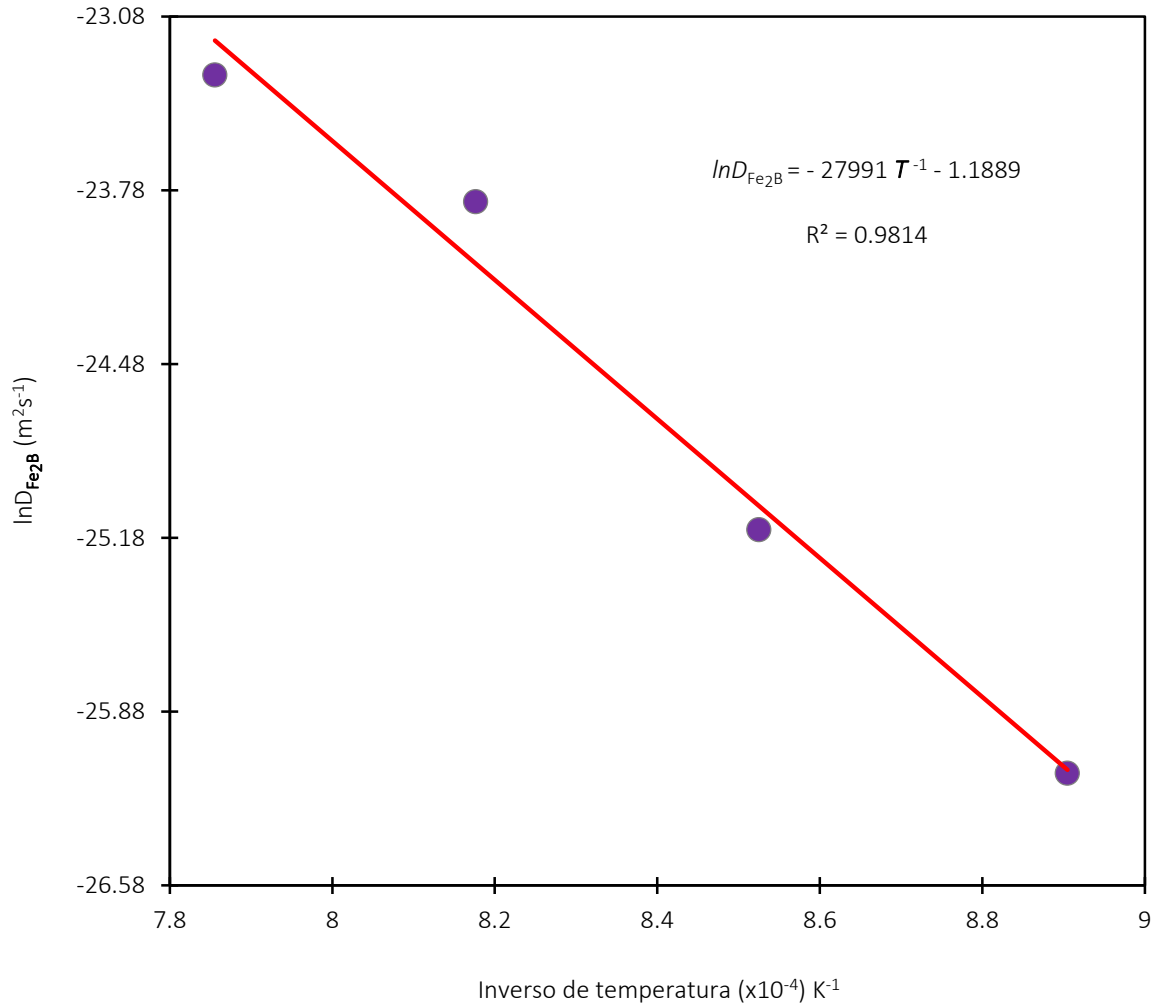
El tiempo de incubación de boruro para la fase Fe<sub>2</sub>B también se puede deducir de las líneas rectas mostradas en la Figura 4.31, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. La Tabla 4.4, proporciona el valor estimado del coeficiente de difusión de boro en Fe<sub>2</sub>B a cada temperatura junto con el valor normalizado al cuadrado de  $\varepsilon^2$  ( $= (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0) = 1.66945 \times 10^{-3}$ ). Los resultados, que se resumen en la Tabla 4.4, reflejan un crecimiento controlado por difusión de las capas de boruro.

*Tabla 4.4. El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.*

Temperatura (K)	Tipo de capa	$\varepsilon^2 = \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0} \right)$ (Modelo de difusión del caso estacionario)	Constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ ( $\mu m^2 s^{-1}$ )
1123	Fe <sub>2</sub> B	1.66945 × 10 <sup>-3</sup>	3.00 × 10 <sup>-2</sup>
1173			8.00 × 10 <sup>-2</sup>
1223			3.00 × 10 <sup>-1</sup>
1273			5.00 × 10 <sup>-1</sup>

Al combinar los resultados (el parámetro de crecimiento de normalización al cuadrado ( $\varepsilon^2 = 1.66945 \times 10^{-3}$ ) y las constantes de crecimiento ( $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ )) presentados en la Tabla 4.4, se estimó el coeficiente de difusión de boro en las capas de Fe<sub>2</sub>B ( $D_{Fe_2B}$ ) para cada temperatura de tratamiento. Por lo tanto, se puede adoptar un comportamiento tipo Arrhenius que relacione el coeficiente de difusión del boro con la temperatura de tratamiento. Como consecuencia, la energía de activación de boro ( $Q_{Fe_2B}$ ) y el factor pre-exponencial ( $D_0$ ) se pueden calcular a partir de las pendientes e intercepciones de la línea recta que se muestra en el sistema de coordenadas: como una función del inverso de la temperatura de tratamiento (ver Figura 4.32).





**Figura 4.32. Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de Boro ( $D_{Fe_2B}$ ) a través de la capa de  $Fe_2B$ .**

De la Figura 4.32, se tiene que:

$$D_{Fe_2B} = 3.0455609 \times 10^{-1} \exp(-232.717174 \text{ kJmol}^{-1} / RT) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}] \text{ (Ecuación, 4.5)}$$

dónde:  $R(=8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}])$  es la constante universal de los gases y  $T$  temperatura absoluta [K]. De la Ecuación (4.5), el factor pre-exponencial ( $D_0 = 3.0455609 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación

( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 232.717174 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de boruración y el sustrato, así como la composición química del sustrato (Elías-Espinosa M., Ortiz-Domínguez M., Keddám M., Flores-Rentería M. A., Damián-Mejía O., Zuno-Silva J., 2014; Ortiz-Domínguez M., Keddám M., Elías-Espinosa M., Damián-Mejía O., Flores-Rentería M. A., Arenas-Flores A., 2014; Ortiz-Domínguez M., Flores-Rentería M. A., Keddám M., Elías-Espinosa M., Damián-Mejía O., Aldana-González J. I., 2014; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Tapia-Quintero C., Rodríguez-Castro G., Jiménez-Reyes M. Y., Chavez-Gutierrez E., 2012; Campos-Silva I., Bravo-Bárcenas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., 2013; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárcenas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárcenas D., Tapia-Quintero C., 2010).

#### ***4.16. Validación experimental de los modelos cinéticos de difusión***

Los modelos sugeridos se validaron comparando los valores experimentales de los espesores de las capas de Fe<sub>2</sub>B con los resultados numéricos. Usando la Ecuación (3.25) para ambos modelos de difusión:

- Modelo de difusión para el caso estacionario

$$v = \sqrt{4(1.66945 \times 10^{-3})3.0455609 \times 10^{-1} \exp(-232.717174 \text{ kJmol}^{-1} / RT)t} \quad [\text{m}] \quad (\text{Ecuación, 4.6})$$

Con  $t = t' - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ , recordando que  $t'$  es el tiempo de tratamiento.

En la Tabla 4.5, se hace una comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la Ecuación (4.6).

**Tabla 4.5. Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente ( $\mu\text{m}$ ) y los estimados por la Ecuación (4.6) ( $\mu\text{m}$ ).**

<b>Espesores de capa obtenidos experimentalmente</b>				
<b>Tiempo [s]</b>	<b>1123 K</b>	<b>1173 K</b>	<b>1223 K</b>	<b>1273 K</b>
<b>7200</b>	11.769 $\pm$ 2.47	21.121 $\pm$ 3.84	38.827 $\pm$ 7.56	47.627 $\pm$ 7.70
<b>14400</b>	19.455 $\pm$ 3.35	31.196 $\pm$ 6.35	60.025 $\pm$ 10.5	75.777 $\pm$ 12.8
<b>21600</b>	23.599 $\pm$ 3.10	40.176 $\pm$ 6.13	78.262 $\pm$ 6.27	93.504 $\pm$ 15.0
<b>28800</b>	28.036 $\pm$ 4.14	47.049 $\pm$ 7.77	89.280 $\pm$ 8.81	111.60 $\pm$ 19.2
<b>Espesores de capa obtenidos por la Ecuación (4.6)</b>				
<b>7200</b>	12.365	21.033	34.258	53.699
<b>14400</b>	19.288	32.810	53.439	83.765
<b>21600</b>	24.315	41.360	67.364	105.592
<b>28800</b>	28.467	48.423	78.867	123.624

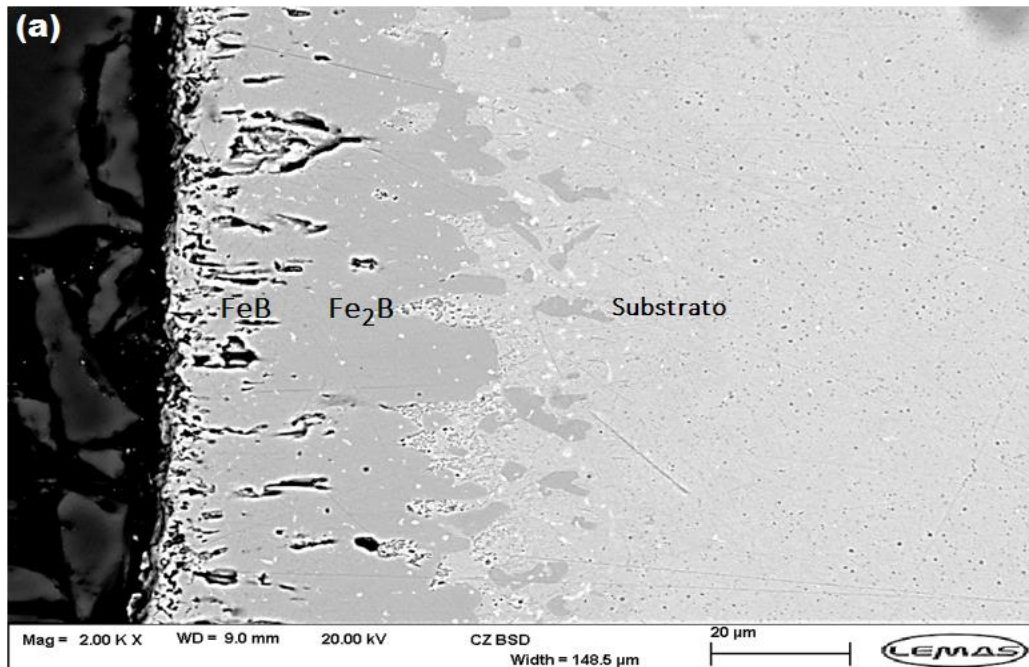
Por lo tanto, las Ecuación (4.6) se pueden usar para estimar los espesores óptimos de capa de boruro de hierro para diferentes materiales ferrosos o no ferrosos borurados. Como regla general, las capas delgadas (por ejemplo, 15 a 20  $\mu\text{m}$ ) se utilizan para proteger contra el desgaste adhesivo, mientras que las capas gruesas se recomiendan para combatir el desgaste abrasivo. En el caso de los aceros bajos en carbono y los aceros de baja aleación, el grosor óptimo de la capa de boruro varía de 50 a 250  $\mu\text{m}$ , y para los aceros de alta aleación, el grosor óptimo de la capa de boruro varía de 25 a 76  $\mu\text{m}$ . Además, este modelo puede ser extendido para predecir la cinética de crecimiento de un recubrimiento de boruro de dos capas (FeB/Fe<sub>2</sub>B) formada en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas.

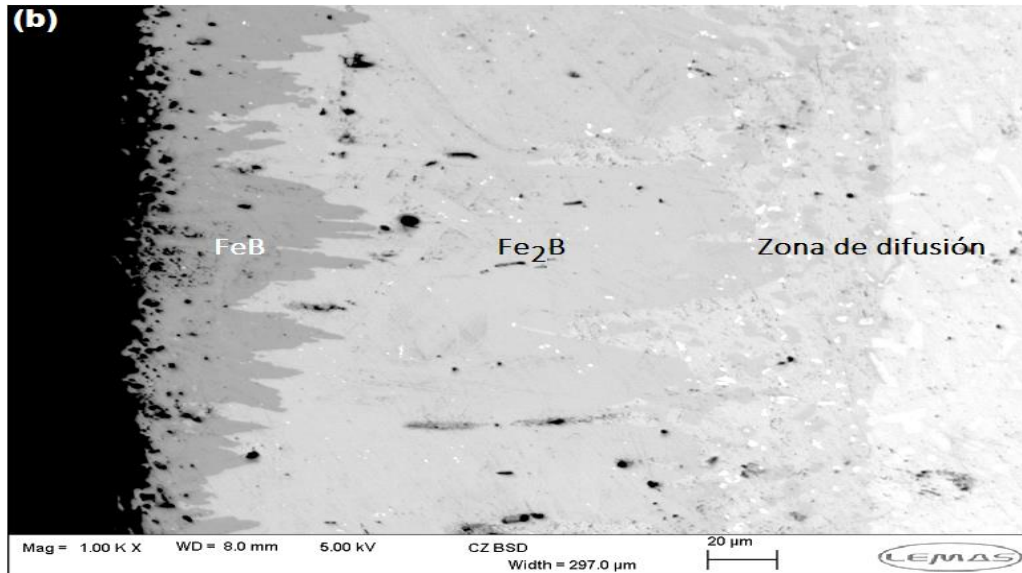
## 4.17. Corrosión

Se realizó una vez concluido el proceso de borurado-templado, la caracterización de las muestras por medio de las técnicas, que a continuación se describen.

### 4.17.1. Microscopia de barrido electrónico

Las muestras analizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), mostraron la morfología de diente de sierra y el crecimiento de las dos fases del boruro  $\text{Fe}_2\text{B}$  y  $\text{FeB}$ , en el acero AISI H13, confirmando la difusión del boro en las temperaturas y tiempos de exposición de presente procedimiento, como se observa en la Figura 4.33.





**4.33. Micrografías MEB de las secciones transversales de las muestras: (a) Acero AISI H13 borurado a 4 horas y 950°C, (b) Acero AISI H13 borurado-templado a 6 horas y 1050°C.**

La micrografía del MEB del acero borurado AISI H13 con 4 horas de tratamiento para una temperatura de 950°C, se presenta en la Fig. 4.33(a), donde se observan las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B con un espesor promedio de 21 y 66 μm respectivamente, en la Fig. 4.33(b) ambas fases son más definidas y profundas con un espesor de 50 μm para la fase FeB y 169 μm para la fase Fe<sub>2</sub>B, con un tiempo de tratamiento de 6 horas para una temperatura de 1050°C, se observa que en ambas Figuras (4.33) la morfología característica semiaserrada producto de los elementos de aleación los cuales por tratarse de moléculas más grandes que el boro, impiden su difusión hacia el sustrato. La morfología semiaserrada es una característica de los aceros altamente aleados, el cromo y el vanadio tienden a modificar la capa borurada, mientras que el molibdeno y el silicio son elementos menos propensos a disolverse y se concentran en la capa más baja de boruros de hierro, generando una morfología de capa más plana como se observa en la Figura 4. 33(b), donde se observa claramente un amplio frente de difusión en el material borurado-templado para una temperatura de tratamiento de 1050°C, la fase de FeB se presenta con una mayor propagación y se aprecia mayormente la diferencia de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B, en las fases formadas se triplicó el espesor de la capa de boro mediante el incremento de la temperatura y a una exposición más prolongada de tratamiento. De manera general, en las imágenes no se observa descarburización o fracturas en la superficie y sustrato,

cabe señalar que nos es posible afirmar si el incremento en la zona de difusión es causado por el temple del material tratado.

#### **4.17.2. Nanodureza**

Con el fin de determinar la dureza de las capas de FeB y Fe<sub>2</sub>B, se realizó la prueba de nanodureza con un equipo NanoTest Vantage con una carga de 200 mN, un tiempo de carga de 10s, realizando 10 indentaciones con una profundidad de 6 y 20µm cada una, se repitió este procedimiento sumando 100 indentaciones en cada una de las muestras, desde la superficie hasta alcanzar 60 µm de profundidad en la muestra de acero AISI H13 borurado a 950<sup>0</sup>C. Asimismo, en la muestra con borurado-templado con un tiempo de exposición de 6 horas para una temperatura de tratamiento de 1050<sup>0</sup>C se alcanzó una profundidad de 200 µm, para analizar la zona de difusión, como se muestra en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6. Parámetros de la prueba de nanodureza de acero AISI H13 borurado.**

<b>Tiempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>No. de indentaciones/ profundidad</b>
<b>4</b>	<b>950°C</b>	<b>10/6 µm cada una</b>
<b>6</b>	<b>1050°C</b>	<b>10/20 µm cada una</b>

La evolución de la nanodureza desde la superficie del recubrimiento de boro en al acero AISI H13 se presenta en la Figura 4.34, el acero AISI H13 presenta una dureza en el rango de 2.452 a 3.432 GPa, se observa que se registró un incremento de 1.9 veces en el material borurado a 4 horas a 950<sup>0</sup>C, incrementándose a 2.31 veces la dureza con el tratamiento de borurado a 1050<sup>0</sup>C por 6 horas con templado por convección, así mismo analizando la dureza en ambas muestras se presentó un incremento de 1.5 veces de la dureza en la fase FeB y 1.34 en la fase Fe<sub>2</sub>B en la muestra de acero AISI H13 borurado-templado con un tiempo de exposición de 6 h con respecto a la muestra borurada con un tiempo de exposición de 4 h, para una temperatura de 950<sup>0</sup>C.

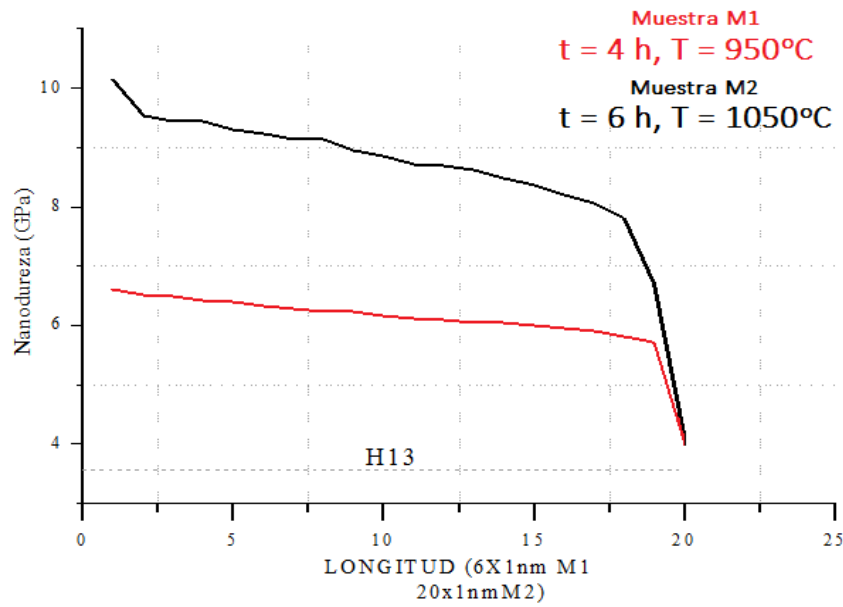


Figura 4.34. Gráfica de nanodureza de acero AISI H13 borurado a 950°C a 4 horas y borurado-templado a 6 horas a 1050°C

#### 4.17.3. Pruebas de corrosión

En la actualidad las técnicas electroquímicas son empleadas con el fin de determinar la resistencia a la corrosión de aceros con recubrimientos, Tavakoli, (2010), evaluó la corrosión de aceros borurados a diferentes composiciones en una solución de NaCl al 3%, los resultados de polarización lineal mostraron que el recubrimiento mejoró la resistencia a la corrosión. Son estudios que han evaluado en diferentes medios tanto ácidos como básicos que han confirmado que el depósito de un recubrimiento protege al sustrato de medios corrosivos. En el estudio efectuado por Kariofilis (2006) en acero AISI H13 borurado se evaluó la respuesta del material ante 3 electrolitos ácidos; HCl Vol.20%., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Vol.10% y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Vol.30%, encontrando que la superficie borurada protegía al sustrato. La técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LRP) por sus siglas en ingles desarrollada por Sten-Geary, es una de las más utilizadas para el análisis de la corrosión para diferentes tipos de recubrimientos, de acuerdo a la norma ASTM G54 Standard Practice for Simple Static Oxidation, esta técnica permite a través de la Ley de Faraday, evaluar la razón del potencial aplicado y la respuesta en la corriente, y en el caso de corriente directa la técnica se fundamenta en desplazar ligeramente al sistema (proceso de corrosión) de su potencial de equilibrio, a otro valor de potencial

en un intervalo que incluye ambas direcciones catódica y anódica, siendo una medición cinética por su relación directa con la transferencia de electrones y la velocidad de corrosión del proceso, con el fin de evaluar la respuesta del acero AISI H13 borurado-templado, se efectuó el estudio de polarización lineal estática del material borurado a cuatro horas a 950°C y borurado-templado a 6 horas a 1050°C, por medio de inmersión de las probetas en un electrolito tipo lluvia ácida con pH = 3.29 utilizando la composición de la tabla 2 descrita por Brunoro (2003) y Ragab (2010).

Se empleó un potencióstato Autolab 41165 PGSTAT101, utilizando el software Nova versión 1. Se realizó la experimentación a temperatura ambiente y en una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl, el contra electrodo de platino y como electrodo de trabajo las muestras boruradas con 4 horas a 950°C y a 6 horas 1050°C con temple por convección forzada. Se preparó el electrolito tipo lluvia ácida utilizando la composición de la Tabla 4.7, siguiente:

*Tabla 4.7. Electrolito tipo lluvia ácida para un litro de solución.*

<b>Componente</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Concentración (g/l)</b>	<b>Peso Molecular (PM)</b>	<b>Densidad (<math>\rho = \text{g/ml}</math>)</b>	<b>Masa (g)</b>
<b>Ácido sulfúrico (l)</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.032	98.0775	1.84	0.032
<b>Ácido Nítrico (l)</b>	HNO <sub>3</sub>	0.015	63.0128	1.5129	0.015
<b>Sulfato de Sodio (s)</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0128	142.0421	2.664	0.0128
<b>Nitrato de Sodio (s)</b>	NaNO <sub>3</sub>	0.0084	84.9947	2.26	0.0084
<b>Cloruro de Sodio (s)</b>	NaCl	0.0336	58.4428	2.16	0.0336
<b>Sulfato de Amonio (s)</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0184	132.1385	1.769	0.0184

La polarización estática lineal por inmersión se realizó por 72 horas para la obtención del LSV aplicando dos diferentes sobrepotenciales a 1 y 10 mA/cm<sup>2</sup> con una velocidad de 0.001V/s, de acuerdo al material AISI H13 se consideró una densidad de 7.75 g/cm<sup>3</sup> y un peso equivalente de 40.68 g/mol. Inicialmente se estableció la prueba de estabilización en la



evaluación de cada muestra, permaneciendo estable durante el tiempo programado, seguido a esto el equipo de acuerdo a sus características, efectúa el análisis y proporciona las curvas de polarización lineal estática, a continuación se representan las gráficas representadas por el logaritmo de la densidad de corriente vs el potencial del electrodo, así como la extrapolación lineal existente en la zona anódica y catódica entre el sobrepotencial y la densidad de corriente.

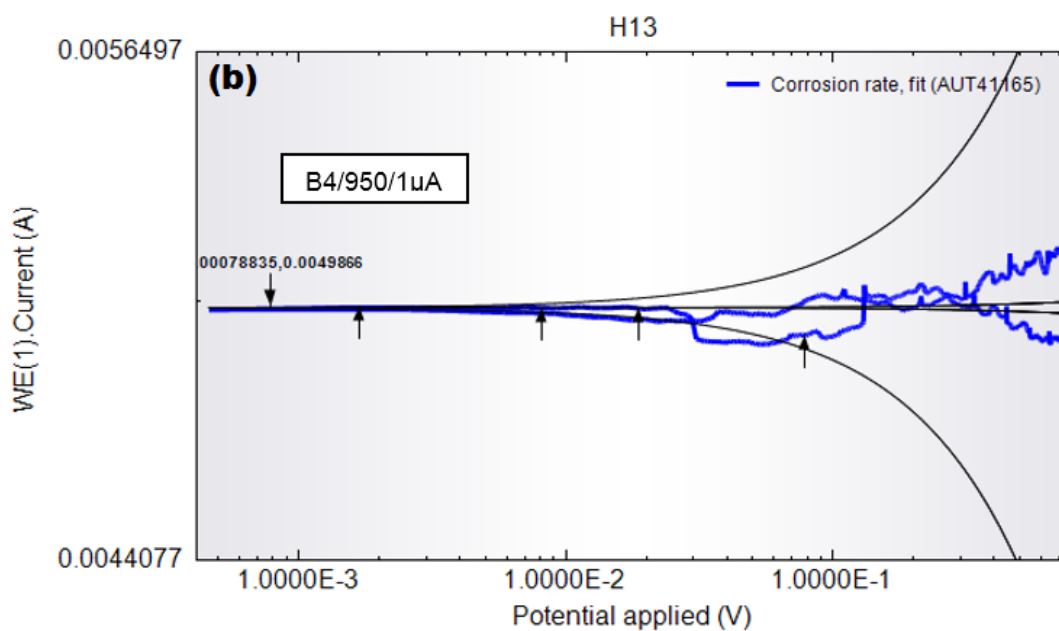
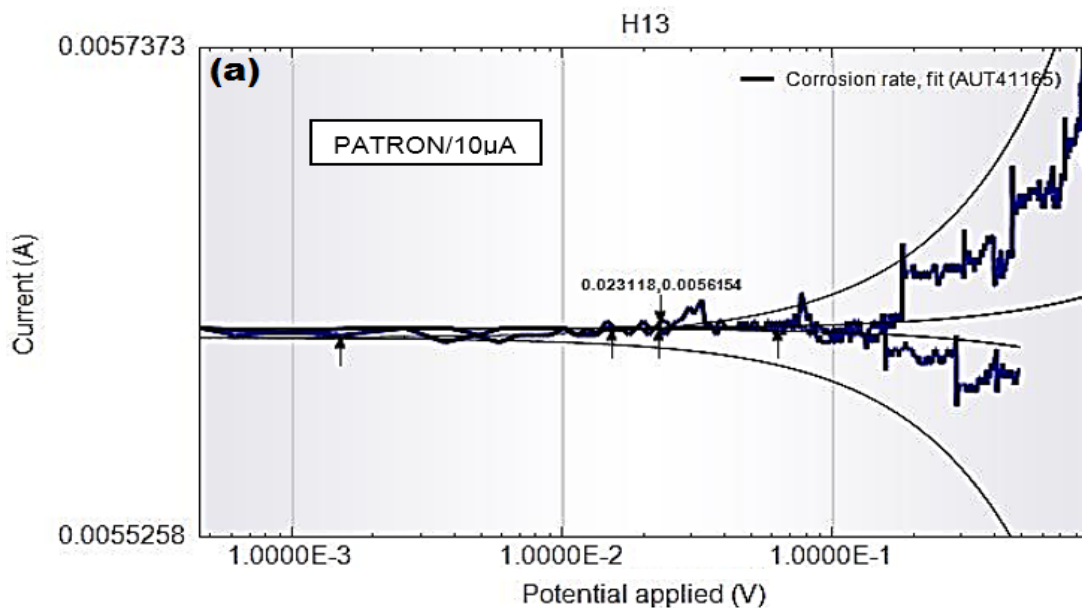
El resultado de las reacciones electroquímicas desarrolladas entre cada muestra y el electrodo, son representadas por las pendientes catódicas estando directamente relacionadas con la reducción de protones del electrolito y la formación de las reacciones provocadas por los componentes de un electrolito sumamente agresivo como lo es la lluvia ácida. La evaluación de LPR se efectúa por medio de la ecuación de Stern y Geary que establece la relación entre la densidad de corrosión  $i_{cor}$  con la resistencia a la polarización basada en la Ley de Ohm. La constante B relaciona las pendientes de Tafel anódica  $b_a$  y catódica  $b_b$  de la siguiente manera:

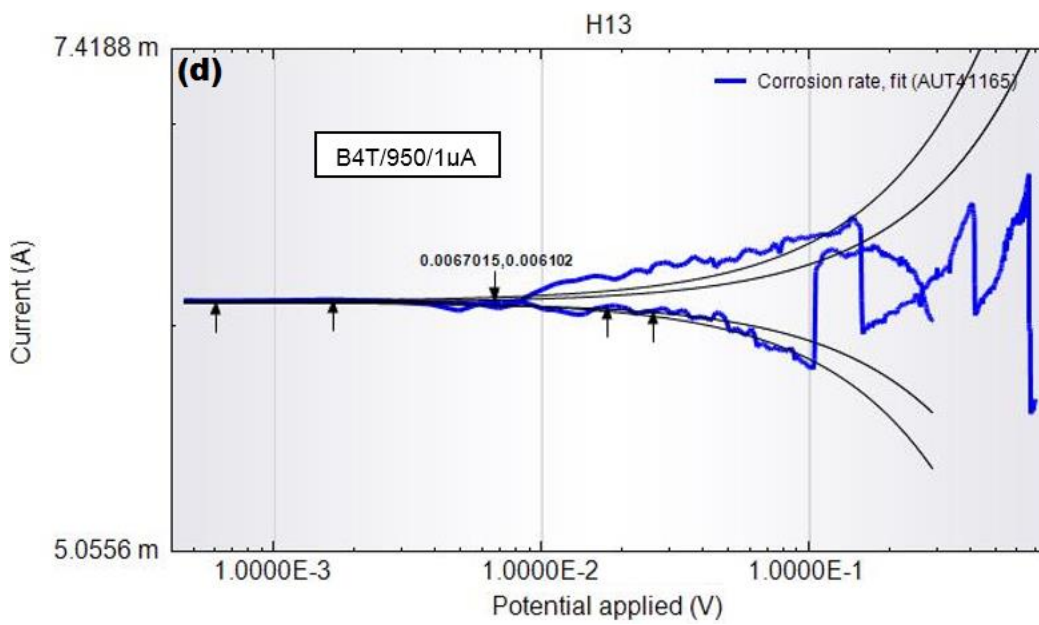
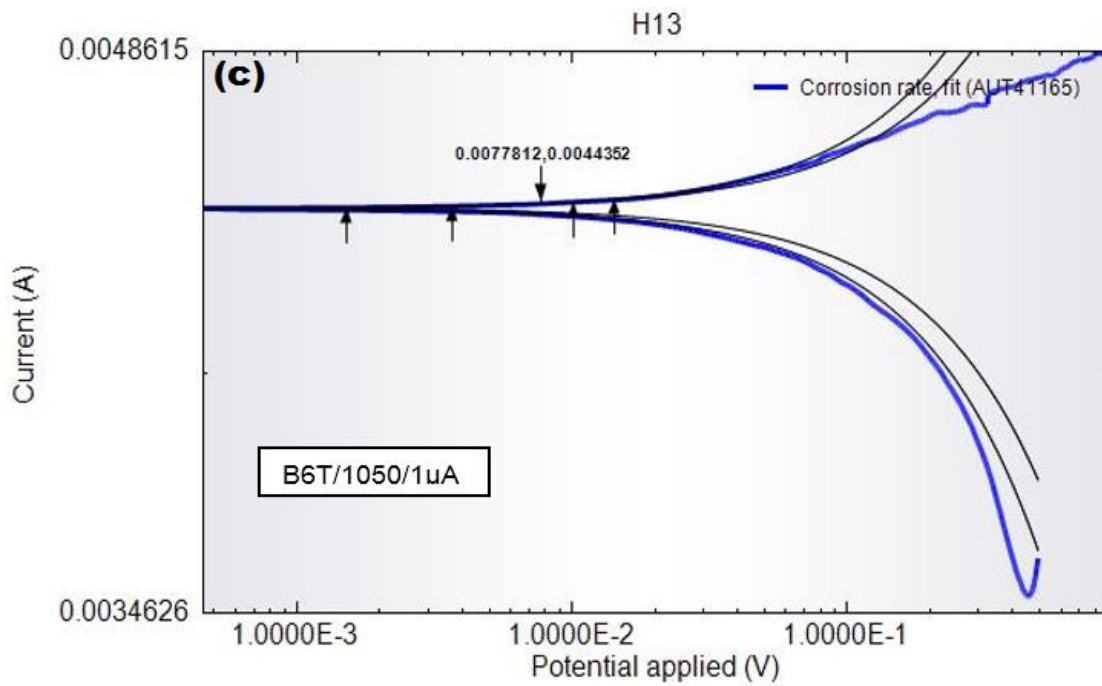
$$I_{corr}=B/R_p \quad \text{donde} \quad B= (b_a +b_c)/ ([2.303(b_a+b_c)]) \quad (\text{Ecuación, 4.7})$$

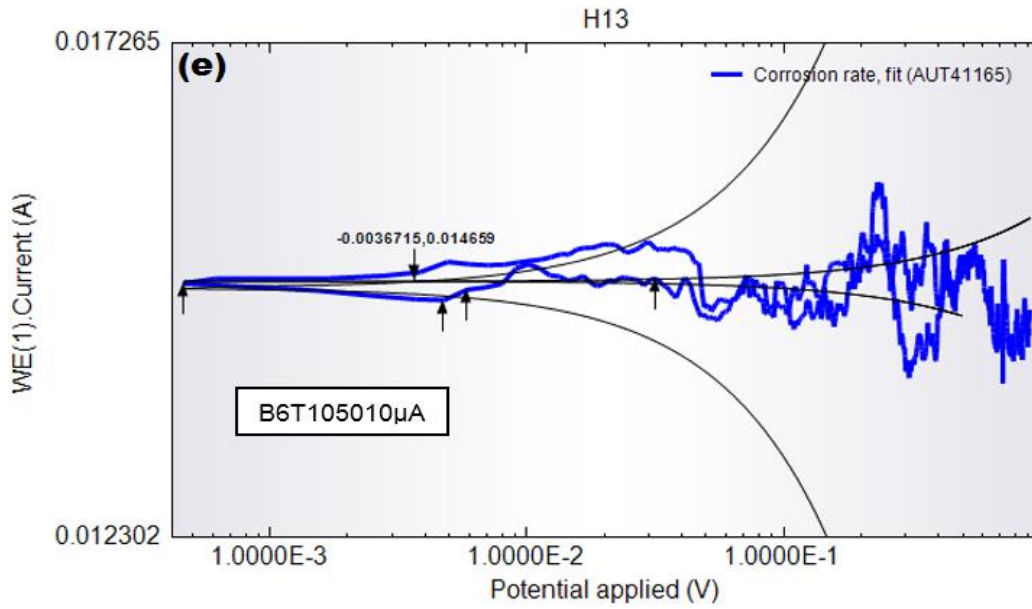
La gráfica de los datos de polarización se construye a partir del logaritmo de la densidad de corriente y el potencial con el fin de mostrar un amplio rango de datos donde se observe los cambios de los estados anódicos y catódicos, así como el ruido electroquímico. Este tipo de grafica es recomendable también para la determinación de la resistencia a la polarización  $R_p$ , la cual se define a través de la pendiente de la gráfica de densidad de corriente-potencial y potencial de corrosión  $E_{corr}$ , la gráfica siguiente muestra la curva de polarización formada por la intersección de las pendientes de Tafel.

Mediante el método Tafel, el potencial de corrosión está generalmente en la región de Tafel, en cuyas reacciones anódicas y catódicas se determinan aplicando potenciales alejados de la potencial de corrosión, trazando el logaritmo de la corriente contra el sobrepotencial, y luego linealizando las corrientes en las dos regiones de Tafel del potencial de corrosión para obtener la corriente de corrosión. El método se muestra en las gráficas siguientes para cada prueba

realizada, donde ambas corrientes se trazan en el mismo cuadrante. A continuación, se incluyen la linealización efectuada por la extrapolación de Tafel obtenidas mediante el potencios-tato, para el material patrón sin tratamiento y para el acero borurado y borurado-templado a 6 horas a 950°C y 1050°C (ver Figuras 4.35(a), (b), (c), (d) y (e)).

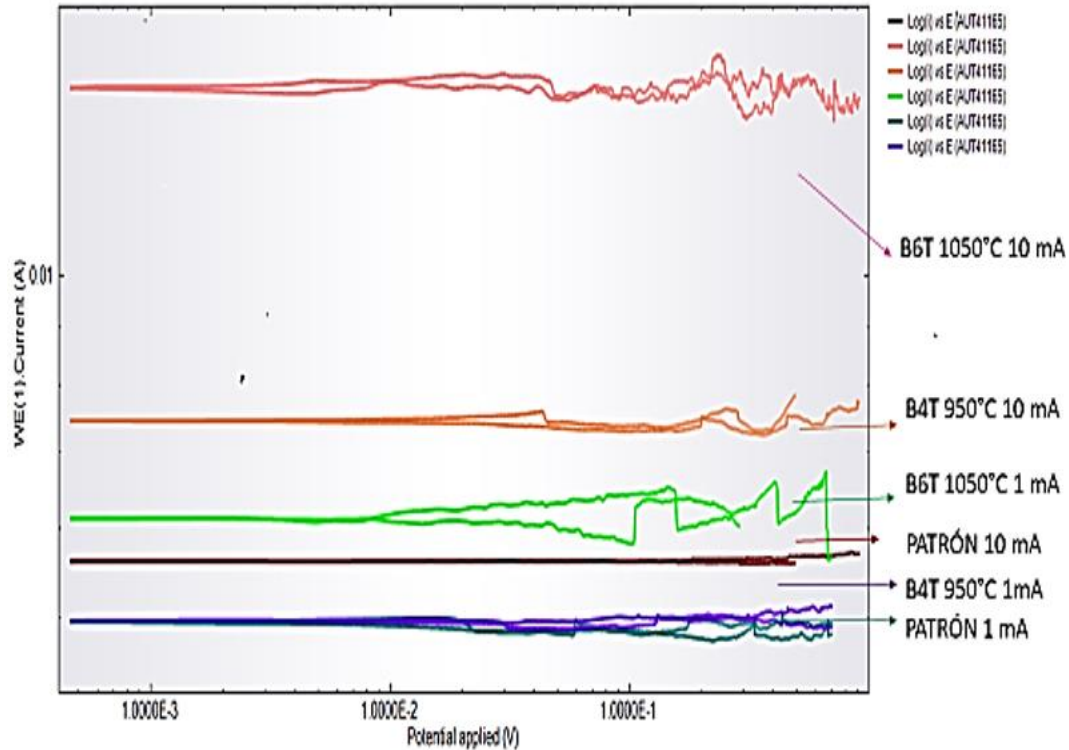






**Figura 4.35.** Graficas de las curvas de polarización, ajuste del potencial vs. corriente total ( $i_T = i_a + i_c$ ), donde se muestra la extrapolación de las regiones de Tafel.

Se obtuvo las curvas de polarización lineal estática para el material patrón sin tratamiento y para el acero borurado a 4 horas a 950°C y borurado-templado a 6 horas a 1050°C. Por otro lado, mediante la prueba electroquímica de polarización lineal estática, se determinó la velocidad y resistencia a la corrosión, con el fin de analizar la respuesta del material borurado y templado por convección. En la gráfica de polarización lineal, Potencial aplicado (V) & Corriente (A) Figura 4.36:



**Figura.4.36. Grafica de polarización lineal estática de acero AISI H13 borurado diferentes temperaturas a 1 y 10mA.**

En la Figura 4.36, se observa que el acero AISI H13 borurado a 6 horas 1050°C y templado, presenta una mayor corriente de corrosión disminuyendo en el acero borurado a 4 horas y templado, y ambas graficas muestran una mayor resistencia a la corrosión respecto a la muestra patrón de acero AISI H13 sin borurar, esto indica que la capa formada por los boruros protegió al sustrato, el espesor de la cada formada de boruros indica una mayor protección al material base, por lo tanto en las muestras con un mayor tiempo de exposición y con tratamiento de temple se elevó y mejoró la resistencia a la corrosión, debido a la formación de boruros formados por los iones del electrolito y los boruros formados en el recubrimiento, formado un efecto barrera beneficioso contra la corrosión.

Relacionando los resultados obtenidos del espesor de capa a mayor espesor de la zona de difusión la corriente es mayor, lo cual indica que el flujo de electrones presente es elevado en la superficie de la muestra, de manera que la resistencia a la polarización es mayor, dando

paso a procesos corrosivos. Así mismo no se observa la formación de alguna zona de pasivación en ninguna de las muestras, se muestran las curvas catódicas y anódicas, siendo ligeramente mayor la diferencia

en las muestras boruradas a 6 horas y templadas a 1050°C. En la Tabla 4.8 es posible apreciar el cambio de los potenciales de corrosión, la corriente y la velocidad de corrosión, obtenidos en las pruebas de polarización potencioestáticas.

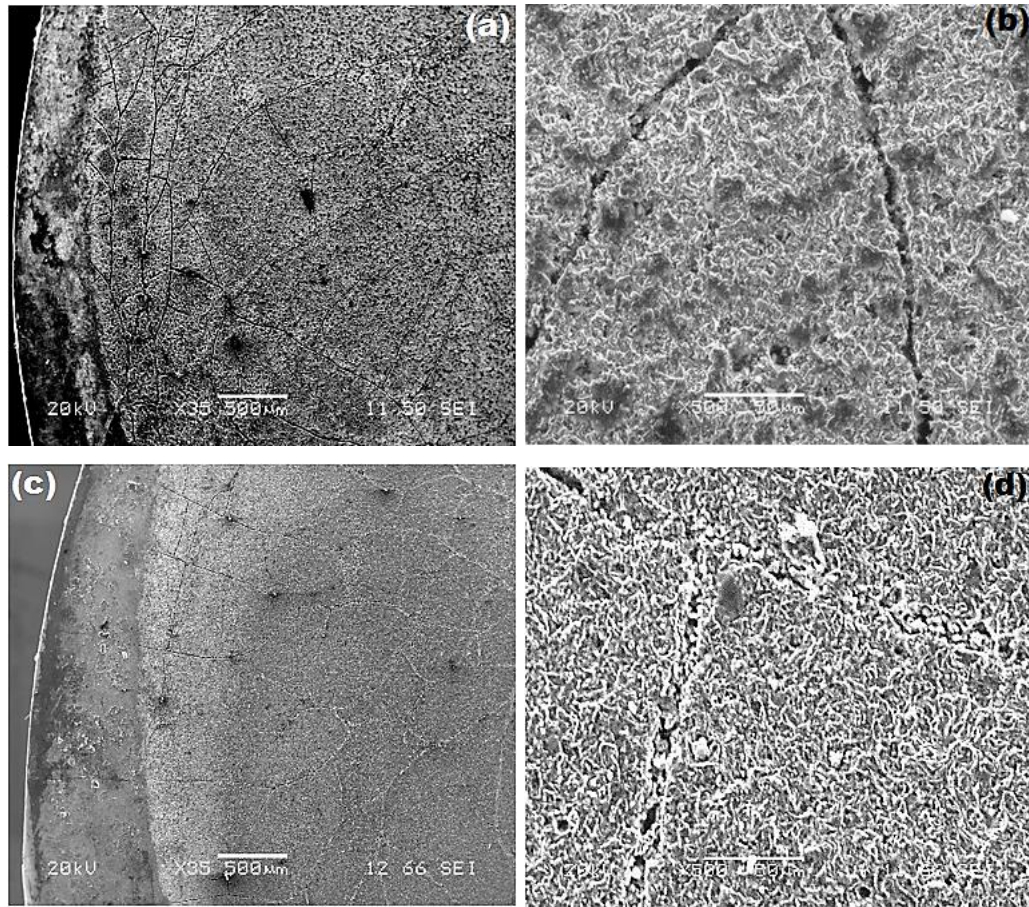
**Tabla 4.8. Resultados obtenidos de las pruebas de polarización lineal.**

Tratamiento	Patrón		B4950		B6T1050	
	1mA/cm <sup>2</sup>	10mA/cm <sup>2</sup>	1mA/cm <sup>2</sup>	10mA/cm <sup>2</sup>	1mA/cm <sup>2</sup>	10mA/cm <sup>2</sup>
<b>E<sub>corr, calc</sub></b> <b>(V)</b>	0.00803	0.02312	0.0034	0.00232	0.00438	7.25E-04
<b>i<sub>corr</sub></b> <b>(A)</b>	0.00494	0.00562	0.00499	0.00746	0.0061	0.01461
<b>Velocidad de Corrosión</b> <b>(mm/año)</b>	84.7595	96.4175	85.6638	128.076	104.821	250.864
<b>Resistencia a la polarización</b> <b>(Ω)</b>	142.487	4885.73	475.104	168.266	97.6911	10.9578
<b>E<sub>inicial</sub></b> <b>(V)</b>	6.10E-04	0.00153	6.10E-04	4.58E-04	0.00168	4.58E-04
<b>E<sub>final</sub></b> <b>(V)</b>	0.01129	0.06348	0.07217	0.00793	0.02197	0.00259

De acuerdo a los datos obtenidos, la muestra de acero AISI H13 sin tratamiento registró los valores de potencial de corrosión más bajo y obteniendo el más alto con la muestra de acero AISI H13 borurado y templado a 6 horas. Los valores de la corriente de corrosión son mayores en el caso de la muestra con mayor tiempo de exposición y temperatura.

#### **4.17.4. Análisis microestructural**

Con el fin de evaluar la morfología de la superficie corroída Figura 4.37, donde se observan microgrietas en revestimiento en ambas muestras. El material borurado efectivamente elevó su resistencia a mayor temperatura y tiempo de exposición.



**Figura 4.37. Micrografía de acero AISI H13 sometido a corrosión por lluvia ácida:**  
*(a) y (b) borurado-templado a 950°C a 4 horas; (c) y (d) borurado-templado a 6 horas a 1050°C.*

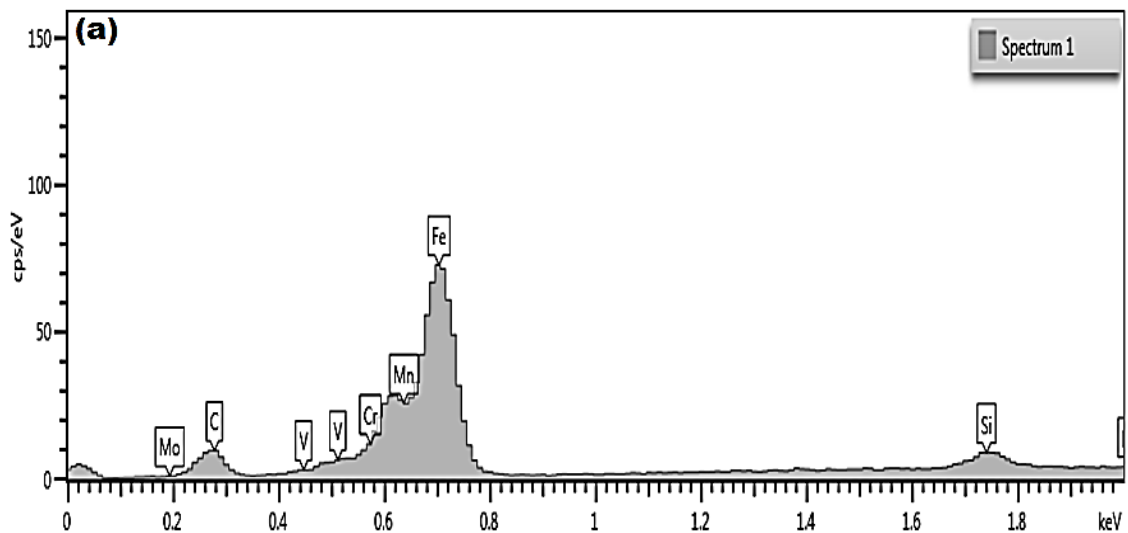
En la micrografía de la Figura 4.37, se observa que la microestructura de las muestras en el caso del acero borurado-templado a un mayor tiempo de exposición y temperatura, presenta un 85% de contenido de martensita, respecto a la muestra borurada sin temple la cual presenta martensita con alto contenido de austenita retenida, lo cual explica el aumento de 1.5 de la 5 nanodureza obtenida, sumado a esto el tamaño de grano de la muestra sin temple es menor, lo cual explica el aumento de la velocidad de corrosión dado que a medida que se presente un mayor número de microgrietas se favorece el ataque del electrolito en la superficie y la corrosión se facilita por la ruptura de capa.

El acero AISI H13 borurado y templado presenta una mayor resistencia a la corrosión, en tiempos de exposición cortos, la fracturas presentes en el material templado observadas en

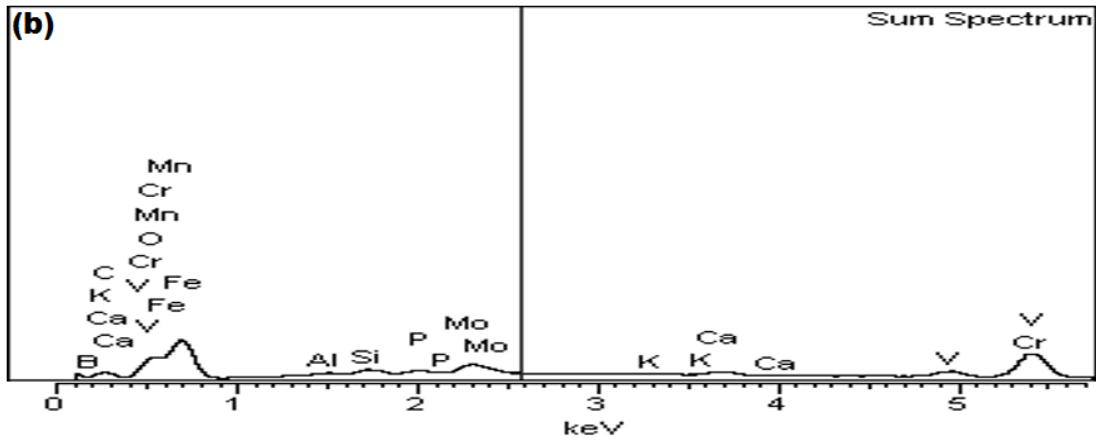
las microfografías provocó el incremento en la velocidad de corrosión, el tratamiento de borurado y posterior templado ocasionó la presencia de fisuras la superficie del material que al ser posteriormente sometido a las pruebas de corrosión aumentaron la posibilidad de ser atacado por el electrolito aumentando de esta forma la velocidad de corrosión y presentando una significativa disminución de la resistencia a la polarización.

#### ***4.17.5. Mapeo elemental***

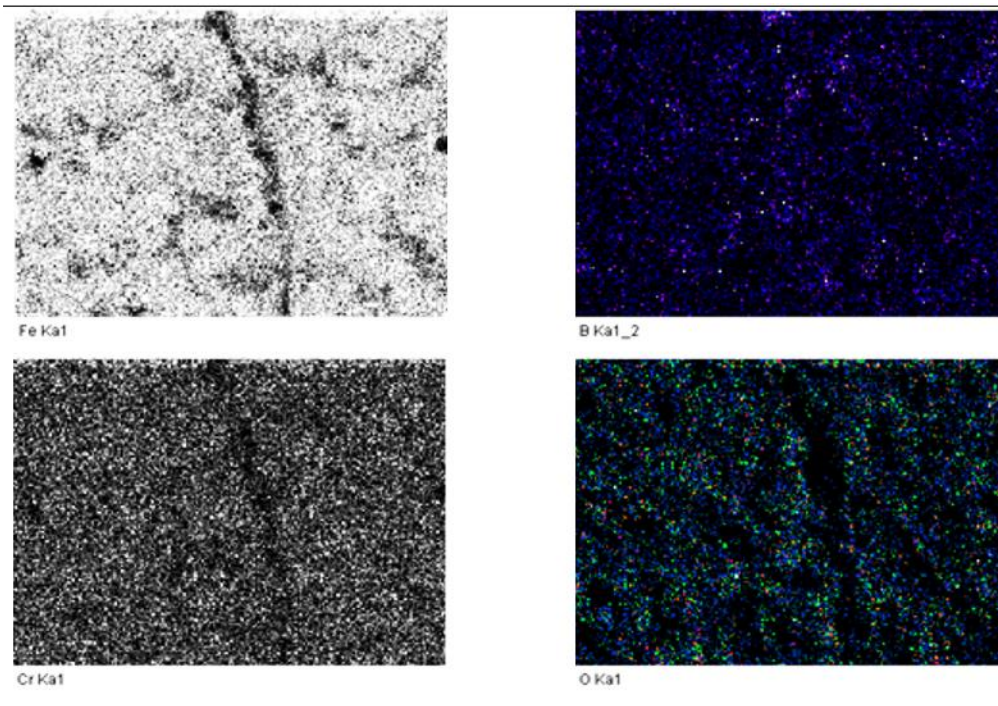
Una vez realizada las pruebas de corrosión se procedió a efectuar el mapeo elemental de las muestras con el fin de analizar los elementos presentes en las muestras. A continuación, se presenta la comparativa de las muestras antes y después de las pruebas de corrosión (ver Figuras 4.38, 4.39, 4.40 y 4.41).

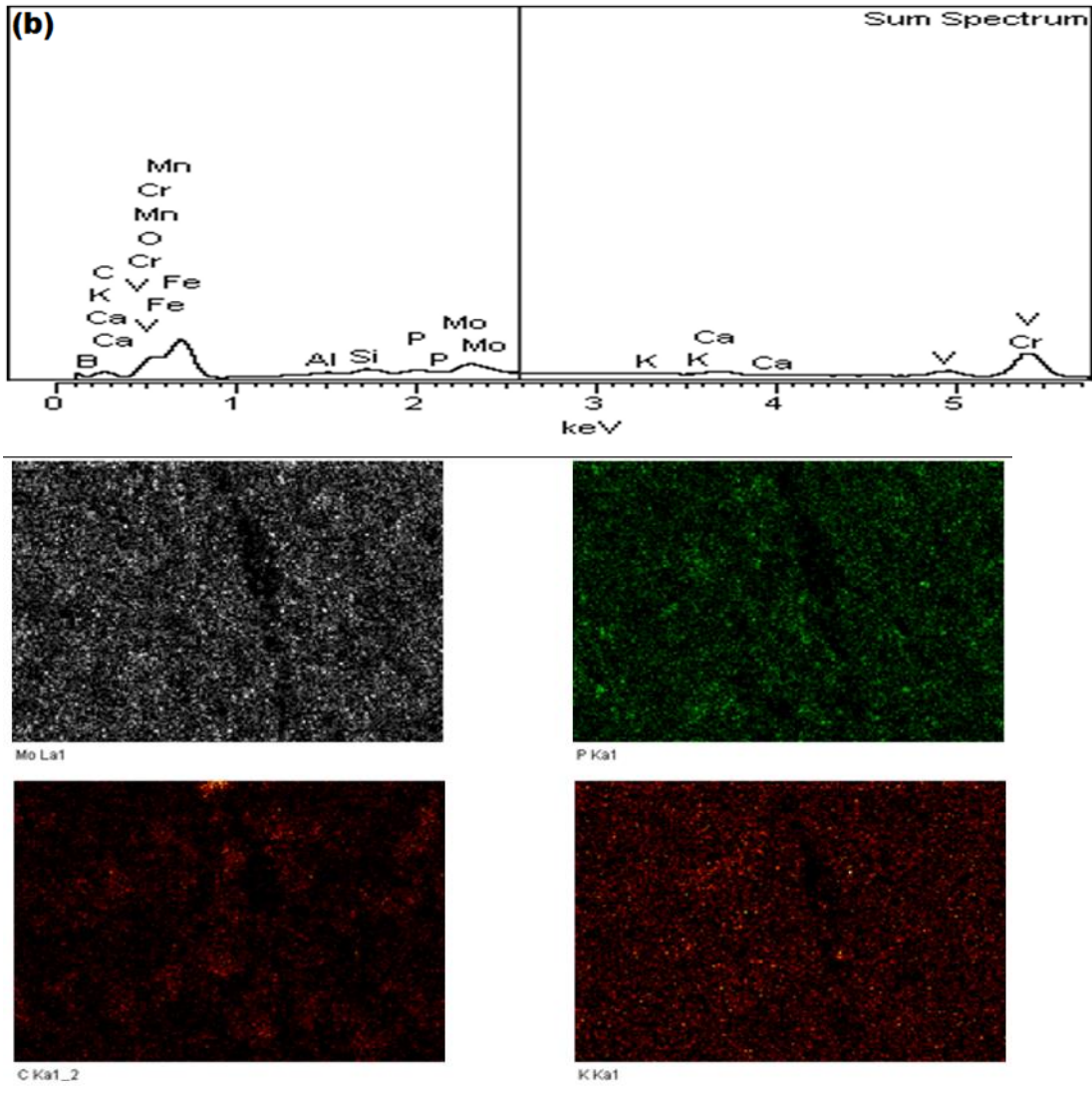






*Figura.4.38. Mapeo elemental presente en acero AISI H13 borurado a 4 horas y templado a 950C, (a) inicial, (b) posterior, a prueba electroquímica a 72 horas de inmersión en electrolito tipo lluvia ácida.*





*Figura 4.39. Elementos presentes en la muestra posterior a prueba electroquímica a 72 horas de inmersión en electrolito tipo lluvia ácida en acero AISI H13 borurado a 4 horas y templado a 950C.*

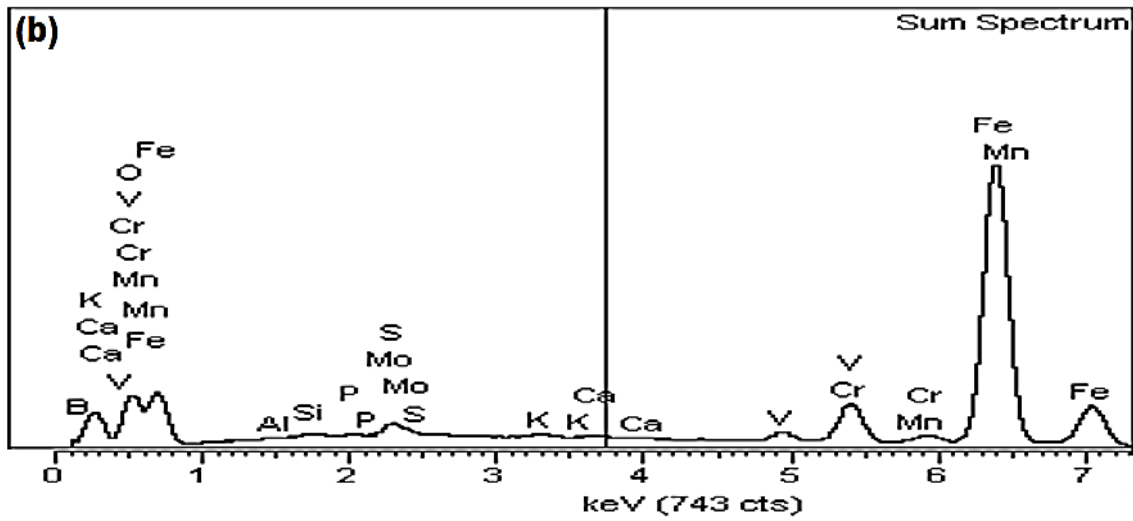
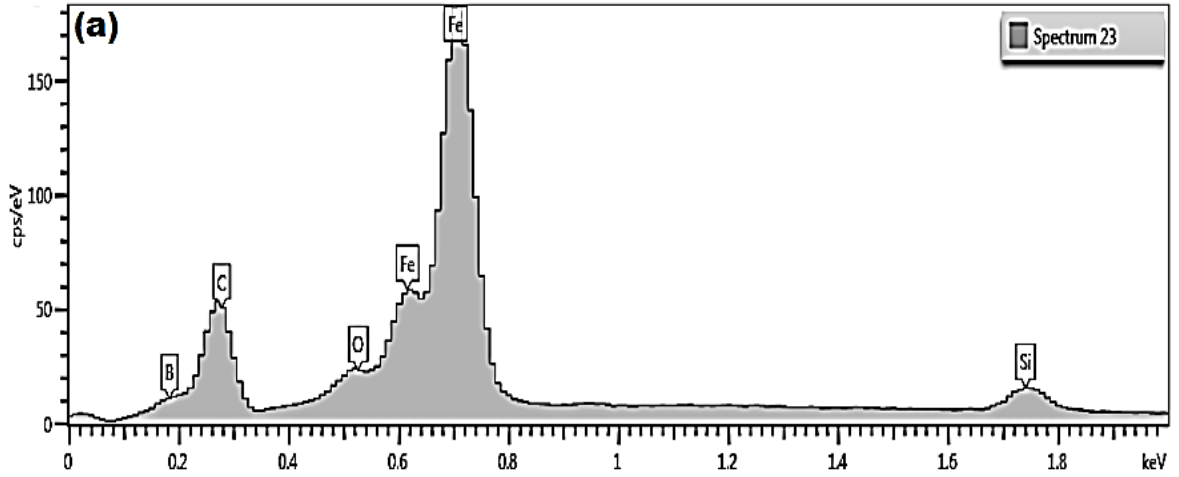
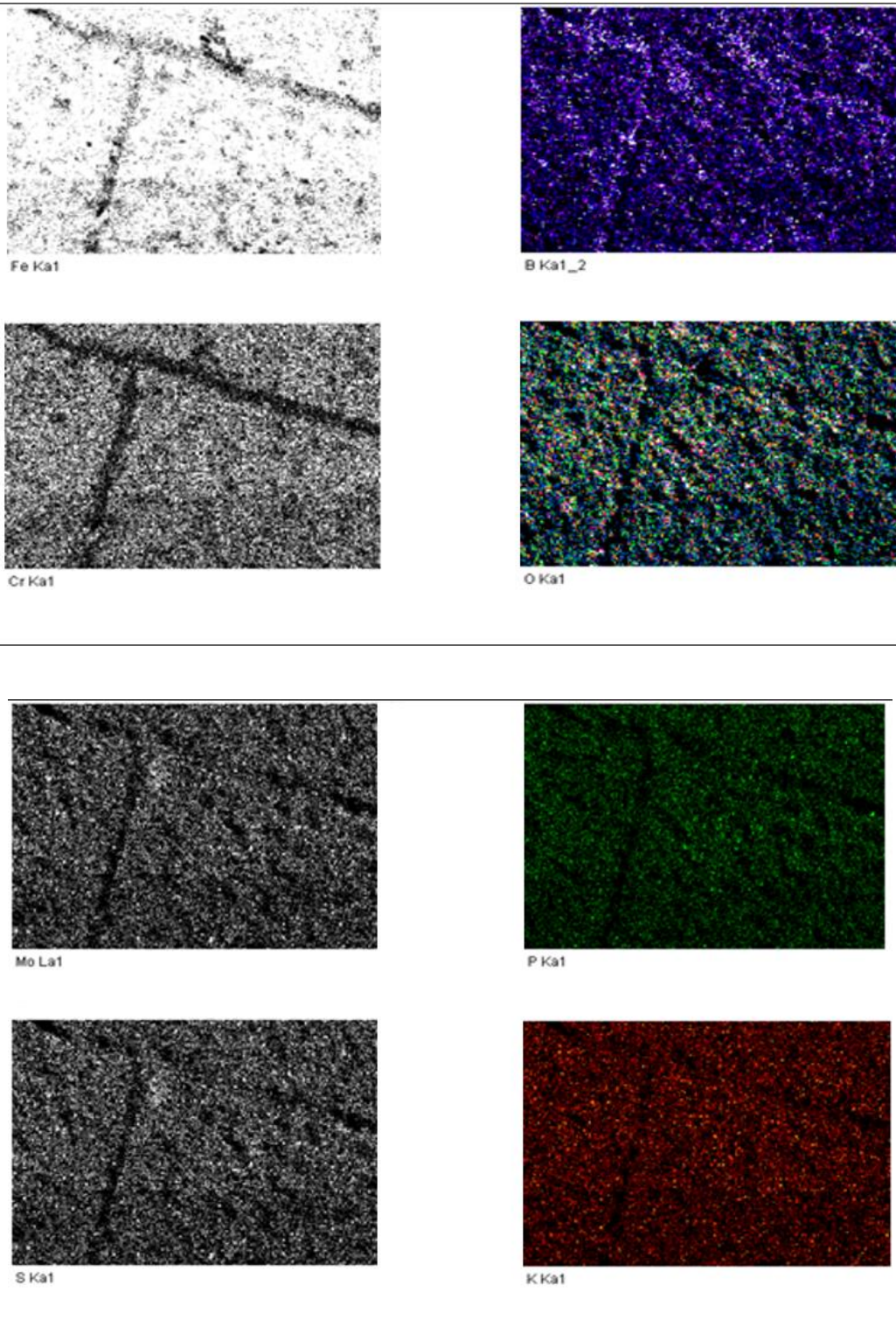


Figura 4.40. Mapeo elemental presente en acero AISI H13 borurado a 6 horas y templado a 1050°C, (a) inicial, (b) posterior a prueba electroquímica a 72 horas de inmersión en electrolito tipo lluvia ácida.



*Figura 4.41. Elementos presentes en la muestra posterior a prueba electroquímica a 72 horas de Inmersión en electrolito tipo lluvia ácida en acero AISI H13 borurado a 6 horas y templado a 1050°C.*

De acuerdo a las gráficas de las Figura 4.40 y 4.41 se observa que el boro se encuentra presente en el acero AISI H13 en ambas muestras, siendo mayor su concentración en el acero borurado a 6 horas y templado a 1050°C. En ambas muestras se presenta elementos como potasio, fósforo, calcio y azufre, los cuales presentan una mayor tendencia a formar compuestos con el B ya que este es más electronegativo que el Fe, de manera que se forma una capa protectora en la superficie que protege al acero AISI H13 siendo beneficio en ambas muestras boruradas ante un medio corrosivo agresivo como el electrolito empleado. En el caso del acero borurado y templado a 1050°C se observa oxígeno presente en ambas muestras, lo cual es resultado del procedimiento efectuado sin atmósfera controlada, de manera que el borurado con un tratamiento de templado no es beneficio bajo la presencia de oxígeno circundante en el tratamiento termoquímico.

## ***CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES***

En este trabajo, el acero AISI H13 se endureció a través del tratamiento termoquímico de borurización en el rango de temperatura de 1123-1273 K durante un tiempo de exposición variable que oscila entre 2 y 8 h. Los puntos finales derivados del presente trabajo son los siguientes:

- Las capas de Fe<sub>2</sub>B se formaron en acero AISI H13. Este resultado fue confirmado por el análisis de XRD.
- La cinética de crecimiento de las capas de Fe<sub>2</sub>B siguió una ley de crecimiento parabólico con la presencia de un tiempo de incubación de boruro independiente de la temperatura del proceso.
- Se propuso un modelo cinético simple para estimar el coeficiente de difusión de boro en Fe<sub>2</sub>B con dependencia en el tiempo.
- Se estimó un valor de la energía de activación para el acero AISI H13 se estimó en 232.717 kJ mol<sup>-1</sup>.
- Se propuso una ecuación para estimar el espesor de la capa borurada Fe<sub>2</sub>B en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura).
- Se validó el modelo de difusión a través de la comparación de los espesores experimentales de la capa de Fe<sub>2</sub>B con los pronosticados por la ecuación (4.6) Se observó una buena aproximación.

Asimismo, para el estudio de corrosión, sobre la superficie del acero AISI H13 se logró la formación de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B en la capa superficial formada por el tratamiento termoquímico, verificando su presencia mediante microscopía de barrido electrónico y mapeo elemental, asegurando que el boro se encuentra presente en las muestras con los tratamientos térmicos de 950°C a 4 horas y 1050°C por 6 horas y templado. Respecto al análisis de nano-dureza, el acero AISI H13 presenta una dureza en el rango de 2.452 a 3.432GPa, mediante el tratamiento termoquímico se logró una dureza de 6.5GPa en la muestra borurada a 4 horas a

950°C y un incremento de 10 GPa en el acero borurado a 6 horas a 1050°C y templado, lo que equivale a un incremento de 1.9 y 2.31 veces respectivamente. Así mismo en el material borurado y templado se registró un incremento de la nanodureza 1.5 veces en la fase FeB y 1.34 en la fase Fe<sub>2</sub>B en la muestra de Acero AISI H13 borurado-templado a 6 horas con respecto a la muestra borurada a 4hrs.

Cabe señalar, que una de las características importantes del acero AISI H13 es que es un acero que se temple al aire, en el procedimiento las probetas se encuentran al interior del contenedor sumergidas en el polvo de boro y cuando se retira este del horno el enfriamiento es más lento, por lo que se procedió a retirar de manera más eficiente las probetas del contenedor y se enfrió por aire forzado al material para lograr el temple. Los resultados de la prueba de nanodureza indican un incremento de la dureza en ambas fases en el acero borurado con este tipo de enfriamiento que, con respecto a las piezas no templadas, adicional a esto en la microestructura del material borurado-templado se observa martensita en un 85% de transformación, mientras que la microestructura de las muestras sin temple presenta martensita con alto contenido de austenita retenida.

Una de las técnicas de pruebas electroquímicas más utilizadas en el estudio de la corrosión, es la prueba de Resistencia a la Polarización Lineal (LRP), donde se perturba el sistema por medio de una señal de voltaje directo y se obtienen como respuesta la variación de corriente, mediante la cual fue posible obtener la velocidad de corrosión entre las muestras. Se llevó a cabo las pruebas a corriente directa y mediante dos diferentes intensidades de corrientes 1 mA y 10 mA, con lo que fue posible evaluar durante un período de 72 horas los cambios de potencial y corriente, así mismo evaluar el fenómeno de pasivación generado en la superficie del material borurado. Los datos obtenidos de la prueba de polarización lineal estática, mostraron que los valores de la intensidad de corriente se elevaron respecto a la muestra sin borurar así mismo respecto a las muestras boruradas en general a mayor temperatura y tiempo de exposición con temple, el recubrimiento de boro sumado al tratamiento de temple mejoró la resistencia del acero AISI H13, esto debido a la formación de boruros que protegen la superficie formando una capa pasiva, en primer término por la influencia de los elementos

de aleación principalmente el cromo el cual participa en las reacciones anódicas, incrementando la resistencia a la corrosión de acero AISI H13, en segundo término la gran cantidad de aniones presentes en el electrolito representaron un medio sumamente agresivo, lo cual sumado al agrietamiento de la superficie borurada posiblemente ocasionada por el templado, aceleró la corrosión de las muestras con tratamiento, presentando una resistencia menor a la esperada, presentando un mecanismo de corrosión por agrietamiento y ligera picadura este siendo presente en la superficie tratada .

Por otro lado, se infiere que debido a la formación de microgrietas en la capa borurada, sumado a la presencia de una superficie con una elevada rugosidad y microporosidad, produjo que la velocidad de corrosión se incrementara y redujera la vida útil. Lo anterior posiblemente fue ocasionado por la falta de una atmósfera controlada, la cual implicó la presencia de oxígeno en el tratamiento, es un factor determinante en el decremento en la presencia de defectos en la superficie y rugosidad de las capas formadas en la superficie.

En conclusión, en el tratamiento de borurado requiere que sea efectuado bajo condiciones de atmósfera controlada, así mismo al realizar el temple del material borurado no se efectuó un revelado de esfuerzos posterior, para la liberación de esfuerzos y con ello minimizar la presencia de agrietamientos que pudieran influenciar en la pérdida de resistencia a la corrosión. Así mismo el tratamiento de templado se debe optimizar con el fin de asegurar que las muestras al interior del contenedor alcancen las temperaturas adecuadas. Las pruebas de corrosión de acuerdo al equipo con el que se cuenta son limitadas, por lo que se debe considerar la realización la evaluación de resistencia a la corrosión a través de las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica, ruido electroquímico e impedancia electroquímica.

## ***BIBLIOGRAFÍA***



- 1.- Berrocal-Bravo, M. J. and Altamiranda-Percy, E. D., (2013). *Evaluación de la eficiencia inhibidora de corrosión del extracto acuoso de aguacate* (Tesis de Licenciatura). Universidad de Cartagena. Facultad de Ingeniería.
- 2.- Davis, J. R., (2002), *Boriding, in Surface hardening of Steels – Understanding the basics*, Ohio: ASM International; 213–226.
- 3.- Sinha, A. K., (1991), *Boriding (Boronizing). Heat Treatment*, Vol. 4, ASM Handbook. Ohio: ASM International; 437–447.
- 4.- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. and Mittemeijer, E. J., (1989), *Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics*, J. Mater. Res., 4; 1354-1370.
- 5.- Camera Nacional de la Industria del Hierro y el Acero, (2015). *Infografía de la industria del acero en México 2016*. <http://www.canacero.org.mx/>
- 6.- Tavakoli, H.; Mousave- Khoie, S. M. (2010). *An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion*. Mat. Chem. Phys. (124) 1134-1138.
- 7.- Stewart, K., (1997), *Boronizing Protect Metals against Wear*, Adv. Mater. Process, 155(3).
- 8.- Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y., (1999), *Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304*, Surf. Coat. Technol., 112; 71-75.
- 9.- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N., (2001), *Boriding in a fluidized bed reactor*. Mater. Lett., Facultad de ingeniería 2016, 67(3); 303-311.
- 10.- Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D. N., (2002), *Boriding of Nickel in a fluidized bed reactor*, Mater. Res. Bull., 37; 512-522.
- 11.- Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D. N., (2002), *Boride coatings on nonferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties*, Sci. Technol. of Surf. Sci., 200; 203-218.
- 12.- Batsch, K. & Leonhardt, A., (1999), *Formation of iron boride layers on steel by d.c.- plasma boriding and deposition processes*, Surf. Coat. Technol., 116-119; 386-390

- 13.- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. and Mittemeijer, E. J., (1989), *Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics*, J. Mater. Res., 4; 1354-1370.
- 14.- Kariofillis, G.K; Kiourtsidis, G.E.; Tsiapas, D.N. (2006). *Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel*. Surf. Coat. Tech. (201) 19-24.
- 15.- Cabeo, E.R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. -T. & Hoppe, S., (1999), *Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed d.c. glow discharge*, Surf. Coat. Technol. 116-119; 229-233.
- 16.- Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D. L., Wei, R. & Vajo, J. J., (1998), *Ion implantation boriding of iron and AISI M2 steel using a high-current density, low energy, broad-beam ion source*, Surf. Coat. Technol., 103-104; 52-57
- 17.- Gidikova, N., (1999), *Vanadium boride coatings on steel*, Mater. Sci. Eng. A, 278; 181-186.
- 18.- Kaddam, M., Ortiz-Domínguez, M., Campos-Silva, I. and M-Trinidad J., (2010), *A simple model for the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B iron boride on pure substrate*, Applied Surface science 256; 3128-3132.
- 19.- Kulka, M. & Pertek, A., (2003), *Microstructure and properties of boride 41Cr4 steel after surface modification with re-melting*, Appl. Surf. Sci., 214; 278-288.
- 20.- Lee, S. Y., Kim, G.S & Kim, B.-S., (2004), *Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment*, Surf. Coat. Technol., 177-178; 178-184.
- 21.- Lei, T. C., Jiang, B. L. and Liu, W., (1990), *Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon Steel AISI 1020*, Material Chemistry and Physics, 26; 445-454.
- 22.- Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D., (2002), *Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties*, Appl. Surf. Sci., 200; 203-218.
- 23.- Bourithis, L. & Papadimitriou, G. D., (2003), *Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties*, Mater. Lett., 157; 1835-1839

- 24.- Trejo-Rosales, J. L., (2006). *Estudio Electroquímico de una Molécula Orgánica como Inhibidor de Corrosión del Acero al Carbono en un Medio Ácido*. (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Física y Matemáticas. Departamento de Ciencia de Materiales.
- 25.- Morales-Marina, J., Esparza-Ferrera, P., Fernández-Suárez, G. and Varela-Molina A., (2011). *Curso teórico y práctico de introducción a la corrosión metálica*. Materiales didácticos universitarios.
- 26.- Berrocal-Bravo, M. J. and Altamiranda-Percy, E. D., (2013). *Evaluación de la eficiencia inhibidora de corrosión del extracto acuoso de aguacate* (Tesis de Licenciatura). Universidad de Cartagena. Facultad de Ingeniería.
- 27.- Gómez, F. and Alcaraz, D. (2004). *Manual básico para ingenieros*. Murcia, España: Universidad de Murcia; 62-65.
- 28.- Flores de los Ríos, J. P., (2016). *Comportamiento de inhibidores “verdes” en la corrosión de acero 1018 en medios ácidos*. (Tesis Doctoral). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Chihuahua. Chih.
- 29.- Castillo-Valdes, J. and Tiznado-Urbina, A., (2015). *Caracterización del desgaste y resistencia a la corrosión de un recubrimiento de acero inoxidable proyectado térmicamente*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Cd. Universitaria.
- 30.- Ávila J., y Genescá J., (1996). *Más Allá de la Herrumbre*, Editorial, Fondo de Cultura Económica 2a Reimpresión México.
- 31.- Otero-Huerta, E., (2000). *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial Síntesis.
- 32.- Cruz-Islas, E., (2002). *Evaluación del Recubrimiento Metálico Zn-Al mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Difracción de Rayos X* (Tesis de Licenciatura), Poza Rica Hidalgo Veracruz.
- 33.- Lugo-Islas, G., (2010). *Evaluación de la corrosividad atmosférica aplicando la normativa ISO y los métodos electroquímicos (probetas planas cada estación del año)* (Tesis de Licenciatura), Poza Rica de Hidalgo Veracruz; 26-35.

- 34.- García-Inzunza, R., (2014). *Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Baja California. Instituto de Ingeniería Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería. Mexicali, B. C
- 35.- Monroy-Barreto, E. (2016). *Extractos líquidos naturales de Morinda Citrifolia y Aloe-Vera como posibles inhibidores de la corrosión en aceros industriales*. (Tesis de Licenciatura) Centro Universitario UAEM Valle de México.
- 36.- Genescá, J. (2002). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión*. J. (Eds).Técnicas electroquímicos para el control y estudio de la corrosión, México: Ciudad universitaria; 9-53.
- 37.- Meas, Y., (2012). *Técnicas Electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión*. Centro de Investigación y desarrollo en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico, Sanfandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.
- 38.- Rodríguez-Gómez, F. J., (2002). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión*. Resistencia a la Polarización. Dpto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM Ciudad Universitaria. 04510- México D.F. MÉXICO.
- 39.- Ramírez-Reyes, J. L., (2007). *Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión*. Ed. Instituto de Ingeniería, UV, Veracruz
- 40.- Mendoza-Flores, J., Durán-Roero, R. y Genescá-Llongueras, J., (2003). *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química UNAM.
- 41.- Mathew, M. T., Runa, M.J., Laurent, M., Jacobs, J.J., Rocha, L.A. and Wimmer, M.A., (2011). *Tribocorrosión behavior of CoCrMo alloy for hip prosthesis as a function of loads: A comparison between two testing systems*.
- 42.- Simoes, T. A., Bryant, M. G., Brown, Andy P., Milne, S. J., Ryan, M., Neville, A. and Brydson, R., (2016). *Evidence for the dissolution of molybdenum during tribocorrosión of CoCrMo hip implants in the presence of serum protein*.

- 43.- Espada, L. y Sánchez, A., (1995), *Influencia de la lluvia ácida en la corrosión de los metales*, Departamento de Ingeniería Química Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales Universidad de Vigo, 145-171.
- 44.- Fernández-Guerrero, M., (2011). *Corrosión en la industria petrolera. Métodos de control de corrosión*. República Bolivariana de Venezuela. Universidad de Zulia. Facultad de Ingeniería. Centro de estudios de corrosión.
- 45.- Genescá, J. (2002). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión*. J. (Eds). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, México: Ciudad universitaria; 9-53.
- 46.- Gómez, F. and Alcaraz, D. (2004). *Manual básico para ingenieros*. Murcia, España: Universidad de Murcia; 62-65.
- 47.- Rodríguez-Gómez, F. J., (2002). *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión*. Resistencia a la Polarización. Dpto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM Ciudad Universitaria. 04510- México D.F. MÉXICO.
- 48.- Ramírez-Reyes, J. L., (2007). *Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión*. Ed. Instituto de Ingeniería, UV, Veracruz
- 49.- Lugo-Islas, G., (2010). *Evaluación de la corrosividad atmosférica aplicando la normativa ISO y los métodos electroquímicos (probetas planas cada estación del año)* (Tesis de Licenciatura), Poza Rica de Hidalgo Veracruz; 26-35.
- 50.- Gonzales-Fernández, J. A., (1989). *Control de Corrosión Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, Editorial C. S. I. C Madrid; 407-446.
- 51.- Raichev, R., Veleva, L. y Valdez, B., (2009), *Corrosión de metales y degradación de materiales; principios y prácticas de laboratorio*, Cinvestav-Mérida, Baja California, México.
- 52.- Andrade, C. y González, J. A., (2014), *Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras*, *Informes de la Construcción*, 398 (40);1-8.
- 53.- Buralla-Montal, E. (2012), *Estudio del Efecto de los Inhibidores de la Corrosión en Armaduras del Hormigón*. Escuela Técnica superior de Ingeniería de Edificación Universidad Politécnica de Valencia, Master en Edificación-Especialidad Tecnología.

- 54.- Andrade, C. y González, J. A., (1981), *Técnicas electroquímicas cuali y cuantitativas para medir los efectos de las adiciones sobre la corrosión de las armaduras*, Materiales de construcción, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- 55.- Castillo-Valdes, J. and Tiznado-Urbina, A., (2015). *Caracterización del desgaste y resistencia a la corrosión de un recubrimiento de acero inoxidable proyectado térmicamente*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Cd. Universitaria.
- 56.- Fernández-Guerrero, M., (2011). *Corrosión en la industria petrolera. Métodos de control de corrosión*. República Bolivariana de Venezuela. Universidad de Zulia. Facultad de Ingeniería. Centro de estudios de corrosión.
- 57.- González, J. A., (1984), *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Consejo superior de investigación científicas, Madrid, España.
- 58.- Ohanian, M., Díaz, V., Corengia, M. y Zinola, C. F., (2011), *Estudio de la corrosión galvánica en pares latón/acero inoxidable y latón/fundición de hierro*, Revista de Metalurgia, 47(4); 1-10.
- 59.- Polo, J. L., Luz, C, Cano, E y Batidas, J. M., (1999), *Estudio de impedancia de la corrosión de acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura*, Revista de Metalurgia, 35 (6); 1-11.
- 60.- Yang, Y., Qiao, L., Gao, Z and Yan, Y., (2016). *Study of wear-corrosion resistance of Co-based biomaterial*.
- 61.- Satri, V., (2011). *Green Corrosion Inhibitors*. Theory and Practice. New Yersey: Winston Revie.
- 62.- Mendoza, D. and Genescá. (2014). *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, Recuperado de <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- 63.- Mendoza-Flores, J., Durán-Roero, R. y Genescá-Llongueras, J., (2003). *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química UNAM.
- 64.- García-Inzunza, R., (2014). *Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Baja California. Instituto de Ingeniería Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería. Mexicali, B. C

- 65.- Cruz-Islas, E., (2002). *Evaluación del Recubrimiento Metálico Zn-Al mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Difracción de Rayos X* (Tesis de Licenciatura), Poza Rica Hidalgo Veracruz.
- 66.- Monroy-Barreto, E. (2016). *Extractos líquidos naturales de Morinda Citrifolia y Aloe-Vera como posibles inhibidores de la corrosión en aceros industriales*. (Tesis de Licenciatura) Centro Universitario UAEM Valle de México.
- 67.- Mathew, M. T., Runa, M.J., Laurent, M., Jacobs, J.J., Rocha, L.A. and Wimmer, M.A., (2011). *Tribocorrosión behavior of CoCrMo alloy for hip prosthesis as a function of loads: A comparison between two testing systems*.
- 68.- Simoes, T. A., Bryant, M. G., Brown, Andy P., Milne, S. J., Ryan, M., Neville, A. and Brydson, R., (2016). *Evidence for the dissolution of molybdenum during tribocorrosión of CoCrMo hip implants in the presence of serum protein*.
- 69.- Ávila J., y Genescá J., (1996). *Más Allá de la Herrumbre*, Editorial, Fondo de Cultura Económica 2a Reimpresión México.
- 70.- Garcés, L. F. y Hernández, M. L., (2004), *La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local*, Revista Lasallista de investigación, 1(2); 68-72.
- 71.- Castro-Guído, M. D. y García-Ruíz, A., (2005), *Investigación- acción en la enseñanza de problemas ambientales en secundaria: la lluvia acida*, Enseñanza de las ciencias, España, 2; 1-7.
- 72.- Chico, B., De la Fuente, D. y Morcillo, M., (2000), *Corrosión atmosférica de metales en condiciones climáticas extremas*, Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, 39(3); 329-332.
- 73.- Castaño, J. G., Botero, C. A. y Peñaranda, S., (2007), *Corrosión atmosférica del zinc en avientes exteriores e interiores*, Revista de Metalurgia, 43(2); 133-145.
- 74.- Garcés-Rodríguez, R. C., (2002), *Evaluación de la corrosión atmosférica del acero expuesto en diversas atmósferas (Tesis de Maestría)*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- 75.- López-Badilla, G., Tiznado-Vázquez, H., Soto-Herrera, G., De la Cruz-Hernández, W., Valdez-Salas, B., Schorr-Wiener, M. y Zlatev, R., (2011), *Corrosión de dispositivos electrónicos por contaminantes atmosféricos en interiores de plantas industriales de ambientes áridos y marinos*, Nova scientia, 3(5); 11-28.

- 76.- Yu, L.G., Khor, K.A & Sundararajan, G., (2002), *Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique*, Surf. Coat. Technol., 157; 226- 230.
- 77.- Yan, P. X. & Su, Y. C., (1995), *Metal surface modification by B-C-N in a two temperature- stage process*, Mater. Chem. Phys., 39; 304-308.
- 78.- Kulka M. & Pertek, A., (2003), *Characterizacion of complex (B+C+N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel*, Appl. Surf. Sci., 218; 114-123.
- 79.- Pertek, A. & kulka, M., (2003), *Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel*, Surf. Coat technol., 173; 309-314.
- 80.- Dionicio, E., (1999), *Aplicaciones de los aceros inoxidable*, Revista del Instituto de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 3(2); 1-8.
- 81.- Rosas, M., (2016), *Evaluación de la resistencia a la corrosión de una aleación Co-Cr-Mo endurecida superficialmente por el proceso de borurización*. Tesis de Maestría, México, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional.
- 82.- Cerdán-Flores, J. C. H., (2007), *Corrosión del cobre por efecto del dióxido de nitrógeno y del dióxido de azufre en atmosfera con valor bajo de humedad relativa-estudio espectroscópico (Tesis de Licenciatura)*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo.
- 83.- Genescá, J. y Ávila, J., (1998), *Corrosión Atmosférica I. Agresividad potencial de la Atmósfera en ausencia de contaminantes*, Latin American Journal of Metallurgy and materials, 8(1); 51-62
- 84.- López-Badilla, G., González-Hernández, C. y Valdez-Ceballos, A., (2011), *Análisis de corrosión en MEM de la industria electrónica en ambientes árido y marino del noroeste de México*, Científica, ESIME Instituto Politécnico Nacional de México, 15(3); 145-150.
- 85.- Flores de los Ríos, J. P., (2016). *Comportamiento de inhibidores “verdes” en la corrosión de acero 1018 en medios ácidos*. (Tesis Doctoral). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Chihuahua. Chih.



- 86.- Castillo-Valdes, J. and Tiznado-Urbina, A., (2015). *Caracterización del desgaste y resistencia a la corrosión de un recubrimiento de acero inoxidable proyectado térmicamente*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Cd. Universitaria.
- 87.- Stewart, K., (1997). Boronizing Protects Metals Against Wear. *Adv. Mater. Process*; 23-25.
- 88.- Chatterjee-Fischer, R. (1989). Chapter 8 in Surface Modification Technologies. En T. Surdarshan, & J. Stiglich, *Surface Modification Technologies* (págs. 567-609). Viena, Austria: Marcel Dekker, Inc.
- 89.- Blanter, M., & Bosedin, N. (1955). Metalloved. Term. Obra. Met. Vol 6, 3-9.
- 90.- Samsonov, G., & Epik, A. (1966). En H. Hausner, *Coatings on High - Temperature Materials* (1 ed., Vol. Part I, págs. 7-111). Springer US.
- 91.- Faulkner, C. (April de 1999). Optimizing the Boriding Process. *Adv. Mater. Process.*, H43-H45.
- 92.- BorTec, G. (2002). *Boronizing, product*. Recuperado de <http://www.bortec.de/boronizing.htm>
- 93.- Dearnley, P. and Bell, T., (1985). *Engineering the surface with boron based materials*, Surf. Eng. 1(3); 203-217.
- 94.- Chatterjee-Fischer, R., (1986). *Time to Take a Look at Multicomponent Boriding*. *Met. Prog.*, 24, 25, 37.
- 95.- Chatterjee-Fischer, R., and Schaaber, O. (1976). Proceedings of Heat Treatment. *The Metals Society*, 27-30.
- 96.- Tsipas, D., Triantafyllidis, G. and Kiplagat, J., (1998). Degradation Behavior of Boronized Carbon and High Alloy Steels in Molten Aluminum and Zinc. *Matter. Lett.*; 128-131.
- 97.- Bravo, O. A. B. (2011). *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni: cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas* (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, México.
- 98.- Ehrenberg. (2013), Acero SISA P20 AISI P20 Tool Steel, México DF: Aceros SISA. Recuperado de: <http://sisal.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20P20.pdf>

- 99.- Ramírez Sandoval G., (2006). *Caracterización de grietas auto afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045* (Tesis de Maestría). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- 100.- González, M. F. C. (1999). *Boración de aceros* (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid, España.
- 101.- Guzmán, F. O. (2013). *Análisis de Aceros por Microscopia Óptica*. (Tesis de Ingeniería). Instituto Politécnico Nacional, México.
- 102.- H. Mehrer (2007). *Diffusion in Solids—Fundamentals, Methods, Materials, Diffusioncontrolled. Processes*, Springer Series in Solid-State Sciences.
- 103.- Palombarini G. and Carbucicchio M., (1987). *Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron*.
- 104.- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E., & Barron, M. A. (1997). Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Materials Science and Engineering, A 234-236*, 900–903.
- 105.- Ortiz Domínguez M., Hernández Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J., Keddám, M., & Campos Silva, I. (2010) A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers in AISI 4140 steel. *Kovove Mater.*, 48, 1–6.
- 106.- Ortiz Domínguez, M. (2013). *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- 107.- Tapia, Q. (2010). *Estimación de la cinética de crecimiento de los boruros FeB y Fe<sub>2</sub>B en aceros para herramienta de corte AISI M2* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.
- 108.- Uslu, H., Comert. M., Ipek. O., Ozdemir. & C. Bindal. (2005). Evaluation of borides formed on AISI P20 Steel. *Materials and Design*, 28 (2007), 55-6.
- 109.- Valued Customer. (2005), P20.doc, Ohio, US: Cincinnati Tool Steel Company. Recuperado de: [http://cintool.com/catalog/mold\\_quality/P20.pdf](http://cintool.com/catalog/mold_quality/P20.pdf)
- 110.- Vandér Voort, G. (1999). *Metallography Principles and Practice*. Ohio, EU: ASTM International Materials.

- 111.- Villa Velázquez Mendoza, C. I. (2009). *Estudio del agrietamiento tipo palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018*. (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, Méx.