



UNIDAD AZCAPOTZALCO

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**INFLUENCIA DEL POTENCIAL, CONCENTRACIÓN Y pH EN EL
FOSFATIZADO ELECTROQUÍMICO Y SU CAPACIDAD COMO INHIBIDOR
DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1018.**

TESIS

para obtener el grado de
**MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA
DE LOS MATERIALES**

Presenta:

ING. IND. MIGUEL ANGEL ALVARADO GARCÍA

Director:

DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVÉ
Departamento de Materiales UAM-Azc

Director:

Dr. Jorge Iván Aldana González
ESIQIE-IPN

Agradecimientos

A mis padres:

Fernando Alvarado Nieto y Gloria García Hernández les agradezco por todas y cada una de sus palabras de aliento, por apoyarme incondicionalmente en ésta etapa de mi vida, siempre pendientes y preocupados por mí, los amo.

A mis hermanas y hermano:

Ara, Elvia, Reyna, Ivan, gracias por alentarme y no dejar que me rinda, gracias por creer en mí, también creo en ustedes y siempre contarán conmigo, los amo.

A mis sobrinas y sobrinos:

Fany, Estrella, Bella, mis nenas preciosas, Emi, mi guerrero, Derek latoso y Jony, que siempre estás ahí y me deseas a diario un buen día, los amo.

Muchas gracias a mis asesores Dr. Manuel E. Palomar Pardavé, Dr. Jorge Iván Aldana González por tener una paciencia infinita y su gran apoyo.

Gracias al Departamento de Materiales “Área de Ingeniería de Materiales” de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto y a los Doctores, Silvia, Gerardo y Mario por siempre preguntar y ayudar con el proyecto.

Gracias a la Coordinación de estudios de posgrado del área de Materiales y a todas las maravillosas personas del Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) por ayudarme y por darme su apoyo siempre que lo necesité y por todas las facilidades otorgadas para el uso de los equipos.

Reyna, Isaac, Christian mis buenos amigos, ustedes también forman parte de esto, siempre preguntando por mis avances e interesándose siempre por lo que hago, los quiero.

Gracias a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional y al IMP por el apoyo con la caracterización SEM y EDX.

Se expresa la gratitud al CONACYT por la beca recibida para realizar estudios de Maestría durante el periodo 2014-2016.

Resumen

Se llevó a cabo un estudio del proceso de fosfatizado electroquímico de acero AISI SAE 1018, mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Los estudios se realizaron en una disolución acuosa de H_3PO_4 concentrado a temperatura ambiente. El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente relacionados con la formación de la película de FePO_4 a diferentes potenciales aplicados, se efectuó mediante ajustes no lineales a los datos experimentales, empleando modelos de nucleación y crecimiento descritos por Palomar-Pardavé y col. (J. Solid State Electrochem. 17 (2013) 459-466), esto, permitió obtener información para describir los mecanismos de nucleación y crecimiento de la película de fosfatizado formada. Se determinó que la respuesta cronoamperométrica corresponde a una suma de 4 contribuciones, relacionadas con la adsorción de iones fosfato, disolución de Fe, crecimiento 2D de una película conductora de $\text{FePO}_4(\text{s})$ y el crecimiento 3D de esta misma película con características menos conductoras. Esto permitió el cálculo de la densidad de carga relacionada con cada contribución. Se evaluó la corrosión de un acero al carbono en un medio de ácido Sulfúrico 1M mediante la técnica de Resistencia a la polarización, encontrando que la velocidad a la corrosión y la morfología de la película formada dependen del potencial aplicado.

Posteriormente de acuerdo al diagrama de predominio de especies y los diagramas de Pourbaix, se realizaron estudios del proceso de fosfatizado electroquímico para el mismo acero, mediante técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Los estudios se realizaron en una disolución acuosa de H_3PO_4 3.05 M, $\text{pH}=4$, a temperatura ambiente. Para el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente relacionados con la formación de la película de FePO_4 se hicieron variaciones a diferentes potenciales, observando que existe la formación directa de la película de FePO_4 sin pasar por otras especies.

Índice

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | 2 |
| Resumen | 4 |
| Índice de Figuras | 7 |
| Capítulo I. Introducción y Antecedentes | 9 |
| I.1 Introducción | 10 |
| I.1.1 Revestimientos de conversión química | 11 |
| I.1.2 Fosfatizado | 11 |
| I.1.3 Antecedentes y estado del arte | 12 |
| I.2 Objetivo General | 15 |
| I.3 Objetivos Específicos | 15 |
| I.4 Hipótesis | 16 |
| I.5 Justificación | 16 |
| Capítulo II. | 17 |
| Mecanismo de Electrocrystalización de fosfatizado electroquímico | 17 |
| II.1 Introducción | 18 |
| II.3 Metodología experimental | 18 |
| II.3.1. Reactivos, materiales y equipo | 18 |
| II.3.2 Preparación de electrodos de trabajo y celda electroquímica | 19 |
| II.3.3 Fosfatizado electroquímico | 20 |
| II.3.4 Caracterización de las películas de fosfato de hierro formadas. | 21 |
| II.4 Resultados y Discusión. | 21 |
| II.5 Caracterización SEM y EDX de muestras fosfatizadas | 32 |
| II.6 Evaluación de la corrosión de un acero al carbono | 34 |
| Capítulo III. | 36 |
| Fosfatizado electroquímico, realizando variaciones en pH y concentración de fosfatos | 36 |
| III.1 Introducción | 37 |
| III.2 Procedimiento experimental | 37 |

| | |
|---|----|
| III.2.1 Preparación de solución pH=4 | 37 |
| III.2.2 Preparación de electrodos de trabajo y celda electroquímica | 38 |
| III.3 Resultados y discusión | 39 |
| IV Conclusiones | 43 |
| V Perspectivas | 44 |
| VI Productos de la investigación | 44 |
| VI.1 Presentación en Congreso Nacional | 44 |
| VII Referencias. | 45 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Secciones cruzadas del electrodo en el proceso de fosfatizado. Contribuciones a la corriente anódica global. | 17 |
| Figura 2. Transitorio potencioestático de corriente obtenido en el proceso de fosfatizado, en el cual se muestran las contribuciones individuales de corriente. | 17 |
| Figura 3. Celda electroquímica típica de tres electrodos para el sistema Acero AISI SAE 1018/H ₃ PO ₄ . | 19 |
| Figura 4. Voltamperograma cíclico para el sistema acero AISI SAE 1018 / H ₃ PO ₄ en solución acuosa. El barrido de potencial inició en -400 mV en la dirección positiva a una velocidad de 5 mVs ⁻¹ , en donde se muestran dos picos de oxidación durante el barrido de potencial en la zona anódica y oscilaciones de corriente en la dirección catódica. 19 | 21 |
| Figura 5. Diagrama de zonas de predominio (DZP) que involucran al hierro y que depende del potencial aplicado. 19 | 21 |
| Figura 6. Familia de voltamperogramas a)- b) velocidades bajas de barrido de potencial de 1-20 mVs ⁻¹ , c)- d) velocidades medias de barrido de potencial de 20-100 mVs ⁻¹ , e)- f) velocidades altas de barrido de potencial de 100-200 mVs ⁻¹ , obtenidos para el sistema acero AISI SAE 1018/H ₃ PO ₄ en solución acuosa con una ventana de potencial de -400 mVs ⁻¹ a 800 mVs ⁻¹ comenzando en dirección positiva. 20 | 22 |
| Figura 7. Comparación de los transitorios de corriente potencioestática obtenidos durante el fosfatizado de muestras de acero AISI SAE 1018 a diferentes potenciales, como se indica en la figura. En todos los casos, el pulso de potencial comenzó en el valor de Eoc. | 23 |
| Figura 8. Comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (—) obtenidos durante el fosfatado del acero AISI SAE 1018 a diferentes valores de potencial (E): a) 890 mV, b) 895 mV, c) 910 mV y d) 940 mV, y sus respectivos transitorios teóricos (oooo) obtenidos mediante ajuste no lineal de la ecuación (10) con los datos experimentales. Las contribuciones individuales (— —) a la ecuación (10) también se muestran en la figura. 25 | 27 |
| Figura 9. Comparación entre las contribuciones a) jad, b) jg, c) jd y d) jf de cada potencial estudiado. 27 | 30 |
| Figura 10. Densidad de carga (q) para cada una de las contribuciones de transitorio de corriente a) jad, b) jg, c)jd y d)jf; con E=890 mV. 29 | 31 |
| Figura 11. Imagen SEM y su correspondiente análisis EDX a un electrodo de acero AISI SAE 1018.a) sin fosfatizar y b) Fosfatizado, E=890mV por 50s, en solución H ₃ PO ₄ concentrada. | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 12. Imágenes SEM de la superficie de acero AISI SAE 1018 a) sin fosfatizar, 10 000x, b) fosfatizada, 20 000x y c) sin fosfatizar, 50 000x, d) fosfatizada, 50000x. 31 | 33 |
| Figura 13. Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1045 en un medio de Ácido Sulfúrico 1M, para diferentes valores de potencial en el fosfatizado electroquímico. 32 | 34 |
| Figura 14. Diagrama de Pourbaix (E-pH), considerando las especies presentes en el sistema Acero AISI SAE 1018/ H ₃ PO ₄ 35 | 37 |
| Figura 15. Voltamperograma cíclico para el Sistema acero AISI SAE 1018 / H ₃ PO ₄ , [3.05M] y pH=4.0 en solución acuosa. El barrido de potencial inició en -700 mV hasta 400mV a una velocidad de 20 mVs ⁻¹ , en donde se muestran un pico de oxidación durante el barrido de potencial en la zona anódica. 37 | 39 |
| Figura 16. Comparación entre voltamperogramas lineales obtenidos para el sistema acero AISI SAE 1018 / H ₃ PO ₄ para diferentes valores de pH, ventana de potencial de -800 mV a 800mv, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ . 38 | 40 |
| Figura 17. Diagramas de zonas de predominio para el Sistema 1) Acero AISI SAE 1018/ H ₃ PO ₄ concentrado y el obtenido con el Sistema (2) Acero AISI SAE 1018/ H ₃ PO ₄ con [3.05M] y pH=4. 40 | 40 |
| Figura 18. Comparación entre transitorios potencioestáticos de densidad de corriente. Sistema 1) Fosfatizado electroquímico en un medio H ₃ PO ₄ concentrado, aplicando un potencial de 890 mV (línea azul) y Sistema 2) Fosfatizado electroquímico en un medio H ₃ PO ₄ pH=4, aplicando un potencial de -100 mV (línea roja). 41 | 41 |

Capítulo I. Introducción y Antecedentes

I.1 Introducción

Los materiales metálicos desempeñan un papel sumamente importante para la civilización. Se han buscado alternativas y sustitutos de los metales, pero éstos siguen jugando un papel protagónico en la fabricación y construcción y seguirán siéndolo durante mucho más tiempo.

Las propiedades que poseen los metales y aleaciones tales como las propiedades mecánicas, bajo costo, su capacidad para ser moldeados y para ser reciclados, es causa de la dependencia hacia ellos [1]. Sin embargo al estar expuestos a diferentes medios, estos materiales tienen la tendencia a corroerse y como consecuencia de este fenómeno se generan pérdidas económicas y de recursos [2].

Los métodos de prevención de la corrosión son muy variados y se pueden clasificar en general como:

Modificación del metal (por aleación y / o modificación de la superficie);

Modificación del ambiente; y

Protección catódica y anódica.

El método de protección para la corrosión más utilizado, es el aleado con otros elementos que mejoran sus propiedades relevantes; otros métodos modifican la superficie y son más económicos que alear y es de los más utilizados. Existen diversos métodos para la modificación de la superficie, que implican la formación de una barrera física para proteger el metal de su entorno corrosivo. Esto se puede lograr por métodos tales como:

1. Deposición física de vapor;
2. Deposición química de vapor;
3. Implantación de iones;
4. Tratamiento con láser;
5. Deposición por pulverización térmica, pulverización de plasma y los métodos de arco;
6. Nitruración;
7. Carburación;
8. Entre otros.

O a través de técnicas más convencionales, tales como:

9. Recubrimientos;
10. Procesos de anodización;

11. Revestimientos de conversión química.

Los métodos (1-7) son generalmente más costosos, ya que están destinados para aplicaciones especializadas e implican el uso de técnicas sofisticadas; los últimos métodos (8-10) son más económicos y tienen un espectro más amplio de aplicaciones finales [1].

I.1.1 Revestimientos de conversión química

Son procesos en los que se generan revestimientos en la superficie metálica, como resultado de reacciones químicas o electroquímicas [3]. Las películas que se forman son parte integral de la superficie del metal ya que ocurren por medio de reacciones entre la superficie metálica y su inmersión en una solución. En estos revestimientos, el sustrato metálico aporta iones que integran parte de la película protectora resultante. Estas películas también sirven como bases de absorción para mejorar la adhesión de las pinturas, acabados decorativos, para operaciones de formado en frío. Este tipo de revestimientos son preferibles debido a su naturaleza adherente y a la alta velocidad con la que se forma [1, 3, 4].

Cuando la superficie del metal es tratada con una solución de ácido fosfórico, se forman las capas de fosfato. Las películas de fosfato son aplicadas a hierro, acero, zinc, aluminio y otras aleaciones. Estas películas se forman por la disolución del metal base y la precipitación de las películas de fosfato. Los procesos de recubrimiento de conversión química se conocen como fosfatizado, cromado, anodizado, por mencionar algunos [5].

I.1.2 Fosfatizado

El fosfatizado es un método de conversión química, que es más utilizado en la industria metalmeccánica y automotriz [6]. El proceso de tratamiento, consiste en formar películas de FePO_4 en diferentes sustratos, generalmente en aceros al carbono [7, 8], con el propósito de brindar una mejor resistencia contra la corrosión, resistencia al desgaste, así como una excelente adherencia de pinturas, lacas, caucho, y propiedades lubricativas en la superficie y así reducir la fricción durante procesos de maquinado en frío, etc. [7, 9]. El fosfatizado de acero por inmersión se realiza generalmente exponiendo la superficie del acero en ácido fosfórico [10] y aumentando la temperatura de los baños por arriba de 70-80°C.

Estos recubrimientos están compuestos de productos generados de la corrosión debido a reacciones químicas o electroquímicas. Estos productos tienden a formar una barrera protectora en el sustrato metálico, disminuyendo la superficie activa en la base del metal; de tal modo que retrasa el transporte de especies oxidantes y agresivas. Haciendo que el recubrimiento inhiba la formación de la corrosión [5].

Existen recubrimientos de fosfato en donde se utilizan baños de fosfatizado como un pretratamiento para el acero, tales como zinc-fosfato, zinc-manganeso, zinc-calcio-fosfato y hierro-fosfato [8]. Aunque en algunas investigaciones se plantean que la disolución de zinc durante el proceso de fosfatizado afecta negativamente en la resistencia a la corrosión de la película de fosfato formada [9].

Otras investigaciones sobre fosfatizado se llevaron a cabo mediante técnicas químicas, en las que se trabajó con temperaturas relativamente altas, además de la adición de diferentes aceleradores, y de iones de Mn^{2+} y Ni^{2+} que proporcionaron una mayor resistencia a la corrosión y aceleradores como el ácido fórmico o nítrico, aumentaron la velocidad de corrosión del sustrato, por lo que se formó una mayor cobertura en la superficie [8, 9].

Los recubrimientos de fosfato con un espesor de 1-10 μm no proporcionan una protección completa por sí solos y el proceso es mayormente utilizado como pretratamiento antes de pintar [10]. El propósito de esta investigación es realizar fosfatizado electroquímicamente, esto es, controlando la velocidad de corrosión mediante un gradiente de potencial que se aplicará en la celda sin utilizar y/o adicionar iones metálicos o aceleradores; así mismo se trabajará a temperatura ambiente, para simplificar el procedimiento experimental.

I.1.3 Antecedentes y estado del arte

Durante más de un siglo se ha estudiado el uso de recubrimientos fosfatizados para la protección de las superficies de acero; en 1869 se le concedió la Patente Británica 3119 a William Alexander Ross [1, 11] por ser el primer recubrimiento de tipo fosfato, en el que se propuso sumergir acero en ácido fosfórico para evitar su oxidación [12].

En 1906 se le otorgó la patente británica 8667 a Coslett por desarrollar revestimientos de fosfato a los cuales se les llamó "Coslettizing" basado en un baño en ácido fosfórico acuoso, el cual se utilizó para retrasar la aparición de la corrosión en superficies ferrosas [11].

En el siglo XX se desarrollaron diferentes procesos para realizar el fosfatizado, centrados en mejorar la calidad y estar a la par con las necesidades que iban surgiendo durante ese periodo, tal y como sucedió durante los años 50's en donde surgió el fosfatado cristalino [13] y tal fue su auge, que la industria automovilística y otras muchas industrias metalmeccánicas implementaron dichos procesos de fosfatizado en los años 60's y 70's, siendo un proceso muy eficiente en su época.

Aunque la mayoría de estas investigaciones están basadas en procesos químicos en los cuales se debe aumentar la temperatura de la disolución debido a que el proceso de fosfatizado en este caso está limitado por la velocidad de corrosión del acero.

La primera persona en considerar el fosfatizado como un proceso electroquímico fue W. Machu [14], argumentando que la precipitación ocurre en las zonas catódicas debido a la descarga de iones hidrogeno por una variación de pH, explicando la cinética del proceso y la influencia de utilizar modificadores y la preparación de las muestras.

Durante el desarrollo de la investigación realizada por Vázquez-Coutiño [15] muestras de acero con diferentes contenidos de carbono fueron fosfatizadas electroquímicamente, potenciodinámica y potencioestáticamente, en una solución concentrada de H_3PO_4 (Figura 1). Con técnicas de salto de potencial se estudió la cinética y el proceso de electrocristalización de la película; encontrando que todas las muestras siguen el mismo mecanismo en la formación de la película anódica, en las que se identificaron cuatro contribuciones a la corriente global ($J(t)$); tales como, $J_{ad}(t)$, la densidad de corriente debida a la adsorción de H_3PO_4 , $J_d(t)$, la densidad de corriente involucrada en la disolución del hierro del electrodo de acero en aquellas zonas que no fueron cubiertas aún por la película de fosfato de hierro, $J_g(t)$, la contribución a la densidad de corriente debida a la nucleación 2D y al crecimiento de la capa adsorbida conductora de fosfato de hierro; y $J_f(t)$, la corriente debida al crecimiento de la capa pasiva inducida por la electrocristalización de hierro metálico y el transporte de $Fe(II)$ resultantes a través de la película de fosfato de hierro (Figura 2). Se encontró que es posible establecer el potencial al cual la película comenzará a formarse, en función del contenido de carbono de las muestras, es decir, que el contenido de carbono puede afectar tanto los valores de los parámetros cinéticos como la morfología final de la película de $FePO_4$ [6].

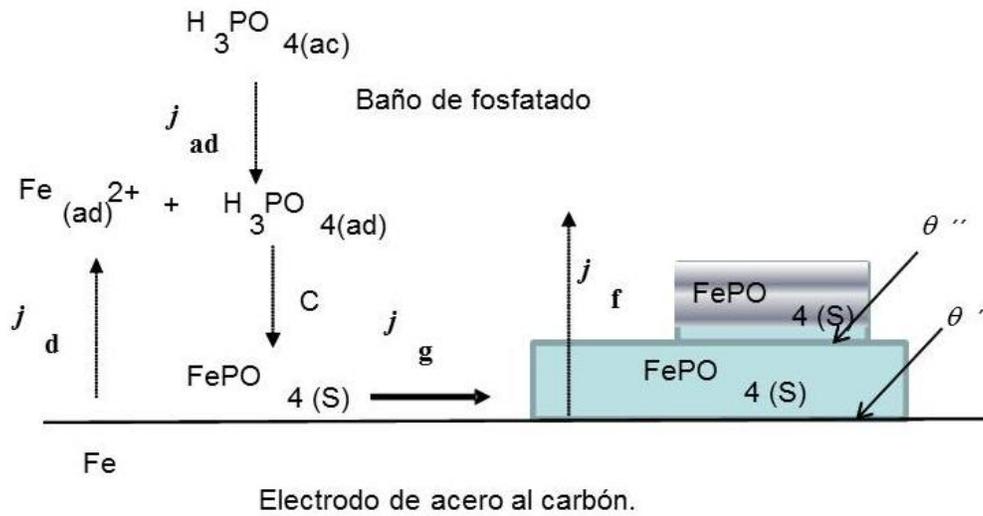


Figura 1. Secciones cruzadas del electrodo en el proceso de fosfatizado. Contribuciones a la corriente anódica global [6].

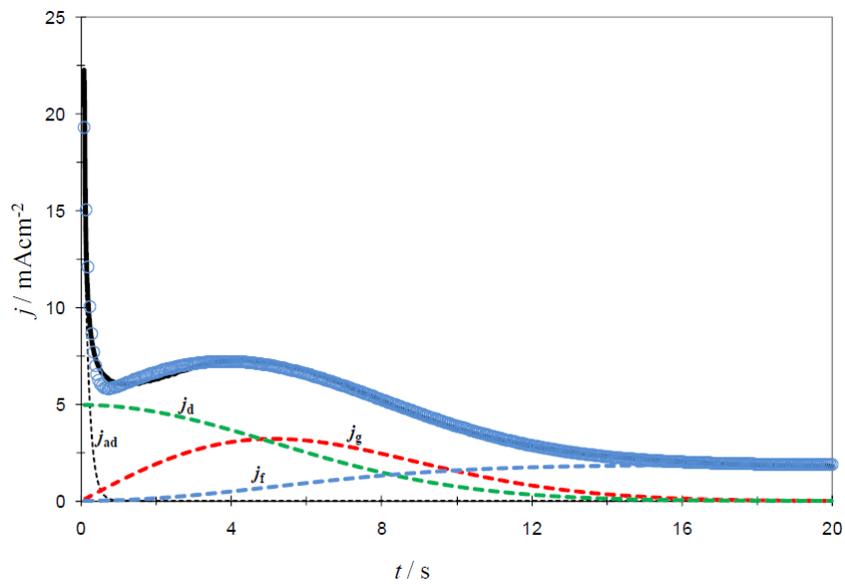


Figura 2. Transitorio potenciostático de corriente obtenido en el proceso de fosfatizado en un acero AISI SAE 1045, $E=0.8$ V, en el cual se muestran las contribuciones individuales de corriente [6].

I.2 Objetivo General

Caracterizar el proceso de formación electroquímica de fosfato de hierro sobre acero AISI SAE 1018 mediante la determinación de su mecanismo y cinética de formación bajo diferentes condiciones experimentales, así como la capacidad de inhibir el proceso de corrosión en el acero AISI SAE 1018.

I.3 Objetivos Específicos

- Estudiar el proceso de fosfatizado electroquímico del acero AISI SAE 1018, mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC), voltamperometría lineal (VL) y cronoamperometría (CA).
- Determinar la influencia de la modificación del pH de acuerdo al diagrama de zonas de predominio de especies (DZP) y la influencia de la concentración de fosfatos en el proceso de fosfatizado.
- Describir el proceso de nucleación y crecimiento de la película de fosfato de hierro a partir de ajustes no lineales de modelos físico-matemáticos a los datos experimentales.
- Analizar la influencia de la variación del potencial aplicado, pH y la concentración de fosfato, en la película de fosfato generada.
- Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), las películas formadas.
- Evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión en medio ácido las películas formadas, a partir de la técnica de Resistencia a la polarización (R_p).

I.4 Hipótesis

Es posible analizar cualitativa y cuantitativamente, la cinética de formación y el crecimiento de los núcleos de fosfato de hierro en acero al carbón tipo AISI SAE 1018, mediante análisis potenciodinámicos y potencioestáticos y obtener una morfología superficial que tiene influencia en la inhibición de la corrosión.

I.5 Justificación

El fosfatizado es un pretratamiento que se aplica a metales y aleaciones, utilizado para el tratamiento de superficies y el acabado de materiales ferrosos o no ferrosos, puesto que el proceso es económico, se ha visto que es el método más utilizado en la industria metalmeccánica, para brindar al metal un revestimiento que protege contra la corrosión, el desgaste y como excelente adherente de pintura.

En la literatura se reporta que durante el fosfatizado químico (por inmersión), se requiere trabajar a altas temperaturas de operación que van desde 70 hasta 120 °C. Con la crisis energética actual, existen problemas con esta operación; ya que su demanda de energía es muy elevada, lo que consecuentemente eleva los costos de producción. Razón por la cual en las investigaciones actuales se requiere trabajar con bajas temperaturas (ambiente) durante el proceso de fosfatizado y que la velocidad de corrosión sea controlada, para así reducir costos.

En el desarrollo de esta investigación se pretende formar películas de fosfatizado en la superficie de aceros y estudiar la influencia que tiene la variación de factores como pH, potencial, concentración de fosfatos, en la formación de fosfatizado de aceros, trabajando a temperatura ambiente, mediante técnicas electroquímicas.

Capítulo II.

Mecanismo de
Electrocristalización de
fosfatizado electroquímico

II.1 Introducción

En este capítulo se estudió el proceso de fosfatizado electroquímico mediante técnicas potenciodinámicas como voltamperometría cíclica (VC) y potencioestáticos mediante cronoamperometría (CA), ambos en presencia de una solución de H_3PO_4 (85%); se analizaron los voltamperogramas mediante diagramas de zonas de predominio de especies del sistema y se identificaron los potenciales ideales para la formación de la película de fosfato de hierro, estos potenciales se fijaron para cada uno de los transitorios potencioestáticos de corriente y se analizaron mediante ajustes no lineales con modelos físico-matemáticos de nucleación y crecimiento a los datos experimentales. Se calculó la Densidad de carga para cada potencial y para cada contribución asociada a la densidad de corriente del proceso global de formación. Se caracterizó a las películas formadas mediante Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Se realizó la evaluación de la corrosión en un medio 1 M de ácido Sulfúrico, mediante técnicas de Polarización potenciodinámica mediante análisis de campo bajo, encontrando la resistencia a la polarización.

II.3 Metodología experimental

II.3.1. Reactivos, materiales y equipo

- Ácido Fosfórico (Sigma-Aldrich, 85%)
- Fosfato de Sodio Tribásico dodecahidratado (Sigma-Aldrich)
- Electrodo de trabajo: Acero AISI SAE 1018
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl (NaCl 3 M, BASi)
- Contraelectrodo: barra de grafito (Sigma-Aldrich) mm de \varnothing x 150 mm de largo, 99.99%, baja densidad)
- Potencioestado/Galvanostato PARC 273 conectado a una PC utilizando el software ECHM.

- pHMETRO Mettler –Toledo

II.3.2 Preparación de electrodos de trabajo y celda electroquímica

Se cortaron probetas cilíndricas de acero AISI SAE 1018 con bajo contenido de carbono (Tabla I), con medidas de 6 cm de longitud, posteriormente se encapsularon en baquelita con la finalidad de controlar el área superficial, la cual fue de 1.27cm^2 (área geométrica). La superficie expuesta, se sometió a desbaste con lijas de 600 y 1000 grit. El estudio se realizó mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Se trabajó con una celda convencional de tres electrodos, se utilizó el acero AISI SAE 1018 como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de Ag/AgCl y como contraelectrodo una barra de grafito, en un medio electrolítico concentrado de H_3PO_4 al 85% v/v.

Tabla I. Composición química nominal del acero al carbono AISI SAE 1018 (% en peso).

| AISI | C | Mn | Si | P (max.) | S (max.) | Fe |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|---------|
| 1018 | 0.15-0.20 | 0.60-0.90 | 0.15-0.35 | 0.04 | 0.05 | Balance |

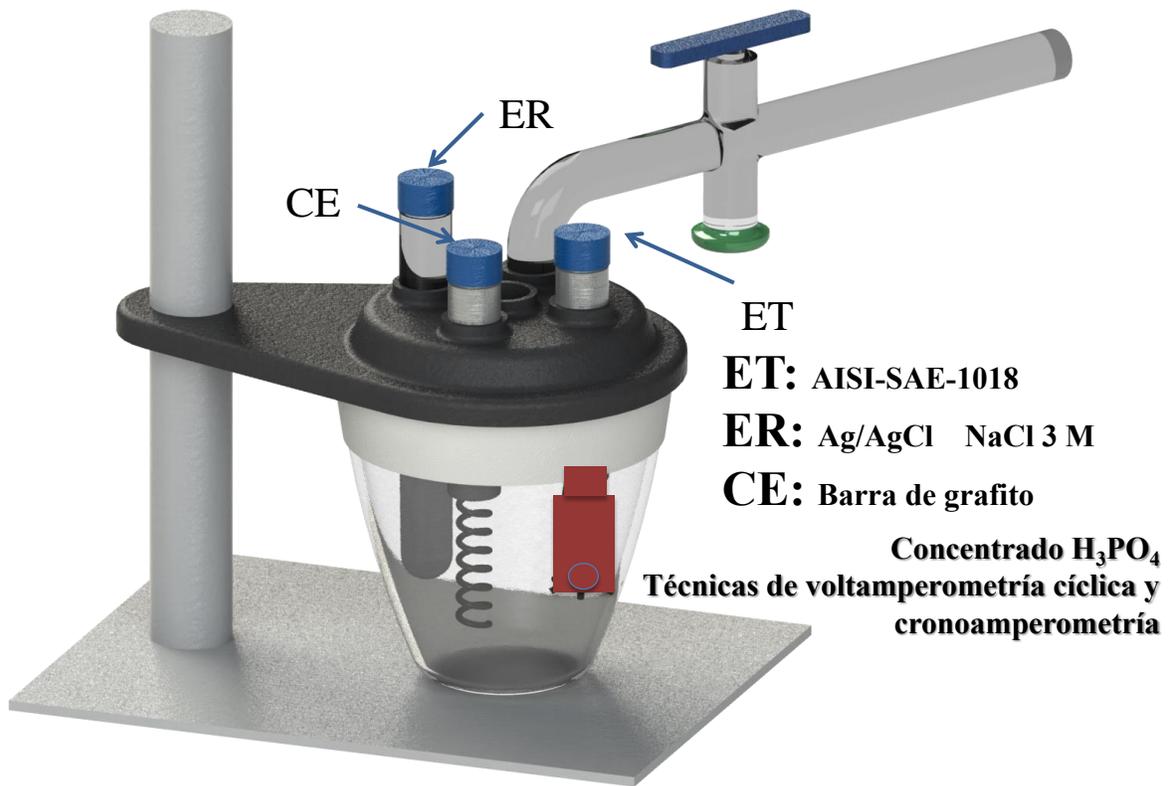


Figura 3. Celda electroquímica típica de tres electrodos para el sistema Acero AISI SAE 1018/ H_3PO_4

II.3.3 Fosfatizado electroquímico

Se utilizó un potenciostato/galvanostato PARC 273, conectado a una PC, para la realización de las técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas utilizando el software ECHM, para controlar el potencial del electrodo de trabajo en la celda electroquímica y producir el fosfatizado del acero. Se emplearon las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC); se realizaron barridos de potencial en la dirección anódica y catódica, los resultado obtenidos permitieron determinar las zonas de potencial a estudiar durante las técnicas de cronoamperometría (CA), obteniendo transitorios potencioestáticos de corriente, y

poder determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de la película formada. Durante las pruebas potencioestáticas, el pulso de potencial comenzó en E_{oc} (Potencial de corriente abierta) hasta los diferentes potenciales E.

II.3.4 Caracterización de las películas de fosfato de hierro formadas.

Las películas de fosfato de hierro formadas durante el proceso de oxidación en el sistema Acero AISI SAE 1018/ H_3PO_4 fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), así mismo se realizó un análisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) para identificar los elementos presentes en la película formada.

II.4 Resultados y Discusión.

La Figura 4 muestra el voltamperograma cíclico obtenido para el sistema acero AISI SAE 1018 en una solución concentrada de H_3PO_4 al (85%); se realizó el barrido en dirección anódica partiendo de -400 mV hasta 800 mV, en este potencial se invirtió el sentido del barrido hasta -400mV. En el voltamperograma se observa un incremento en la corriente (I) relacionado con el proceso de oxidación del Fe alcanzando un máximo en -50 mV, el cual se relaciona con la formación de especies solubles Fe (II), Fe^{2+} y $FeH_2PO_4^{4+}$, al continuar el barrido se observa otro incremento en la corriente (II) en 300 mV debido a la formación de una capa pasiva de productos de corrosión sobre la superficie del acero, dicha capa está compuesta de $FePO_4 \cdot 2H_2O(C)$, tal y como se muestra en la Figura 5 que representa el Diagrama de zonas de predominio para dichos potenciales estudiados. En el barrido de potencial en la dirección catódica se observan oscilaciones de corriente, que fueron estudiadas con anterioridad, encontrando que un gráfico de recurrencia visual exhibió una estructura fractal correspondiente a dichas oscilaciones [16].

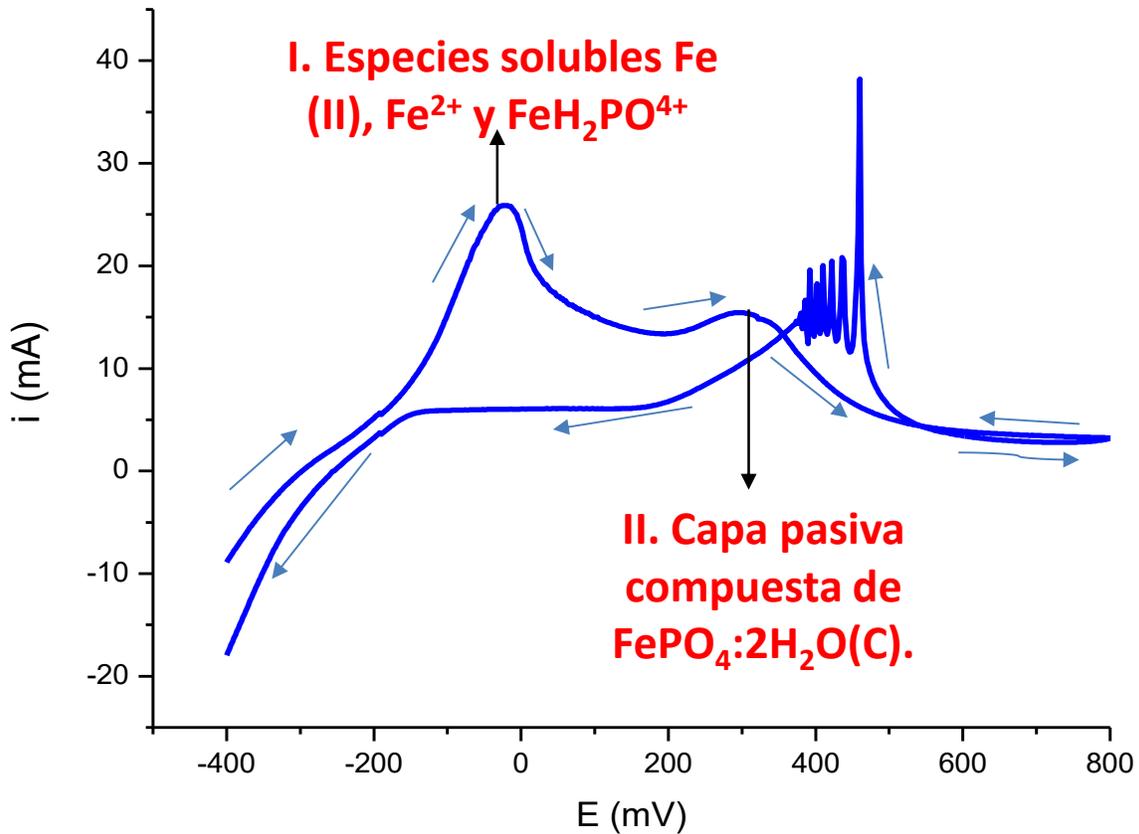


Figura 4. Voltamperograma cíclico para el sistema acero AISI SAE 1018 / H_3PO_4 en solución acuosa. El barrido de potencial inició en -400 mV en la dirección positiva a una velocidad de 5 mVs^{-1} , en donde se muestran dos picos de oxidación durante el barrido de potencial en la zona anódica y oscilaciones de corriente en la dirección catódica.

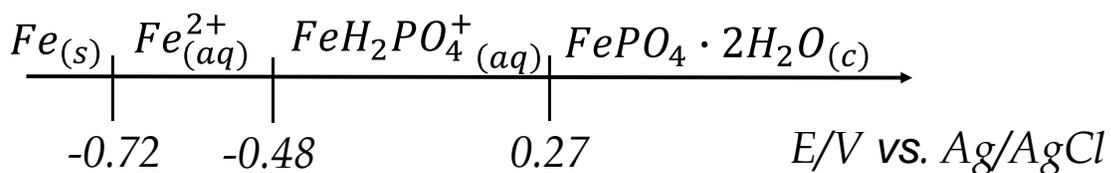


Figura 5. Diagrama de zonas de predominio (DZP) que involucran al hierro y que depende del potencial aplicado.

La Figura 6 presenta familias de voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema acero AISI SAE 1018 / H_3PO_4 al imponer diferentes velocidades de barrido de potencial. En todos los casos se observa la formación de dos picos de corriente anódicos cuya intensidad depende de la velocidad de barrido.

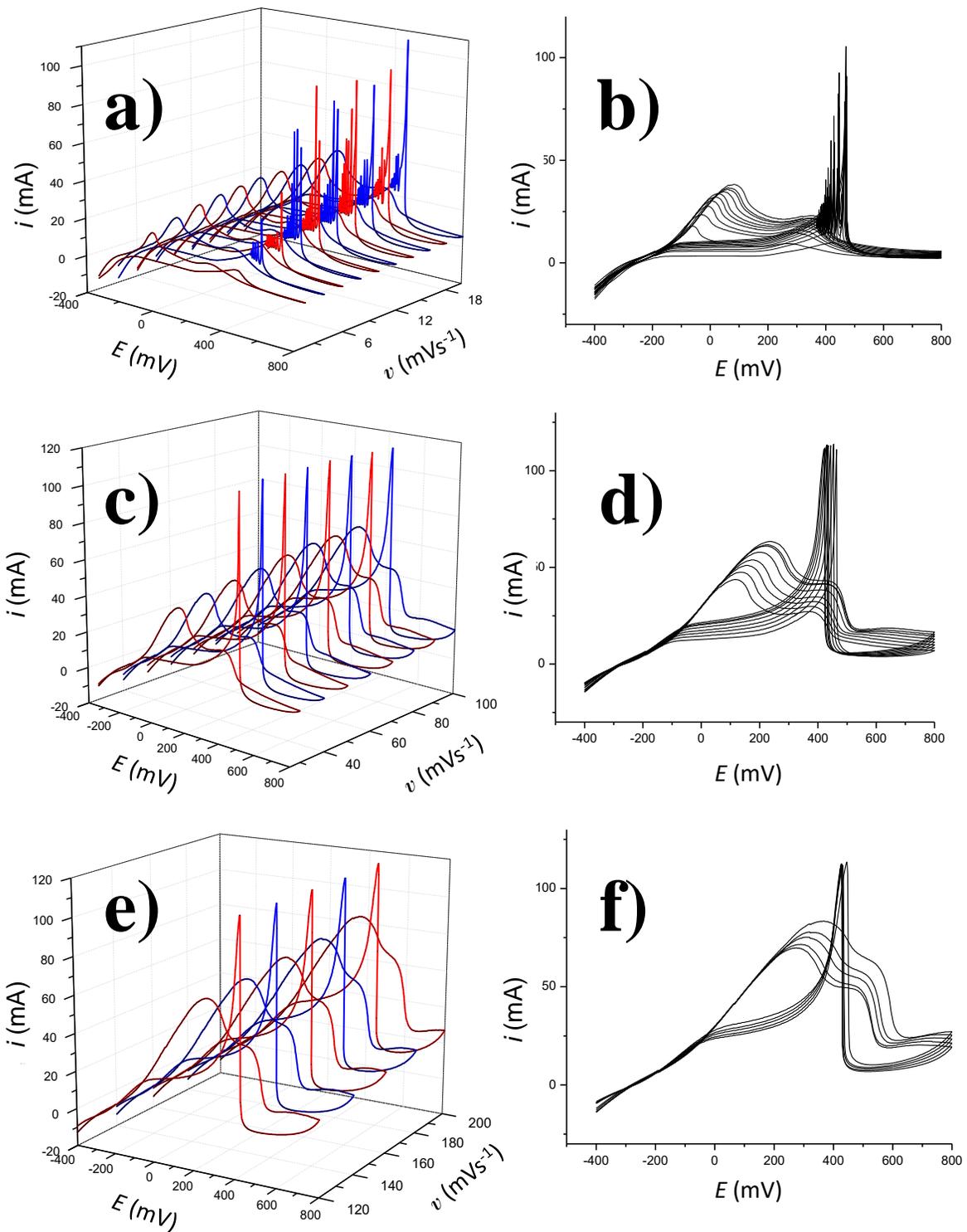


Figura 6. Familia de voltamperogramas a)- b) velocidades bajas de barrido de potencial de $1\text{-}20\text{ mVs}^{-1}$, c)- d) velocidades medias de barrido de potencial de $20\text{-}100\text{ mVs}^{-1}$, e)- f) velocidades altas de barrido de potencial de $100\text{-}200\text{ mVs}^{-1}$, obtenidos para el sistema acero AISI SAE 1018/ H_3PO_4 en solución acuosa con una ventana de potencial de -400 mVs^{-1} a 800 mVs^{-1} comenzando en dirección positiva.

En la Figura 7 se presentan los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos durante el fosfatizado electroquímico para diferentes valores de potencial. Dichos transitorios fueron similares a los observados durante la formación electroquímica de fosfatizado electroquímico en muestras de acero con tres contenidos diferentes de carbono en un medio de ácido fosfórico concentrado [6]. El análisis de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente experimentales se basan en los modelos propuestos por Palomar-Pardavé *et al* [17-22].

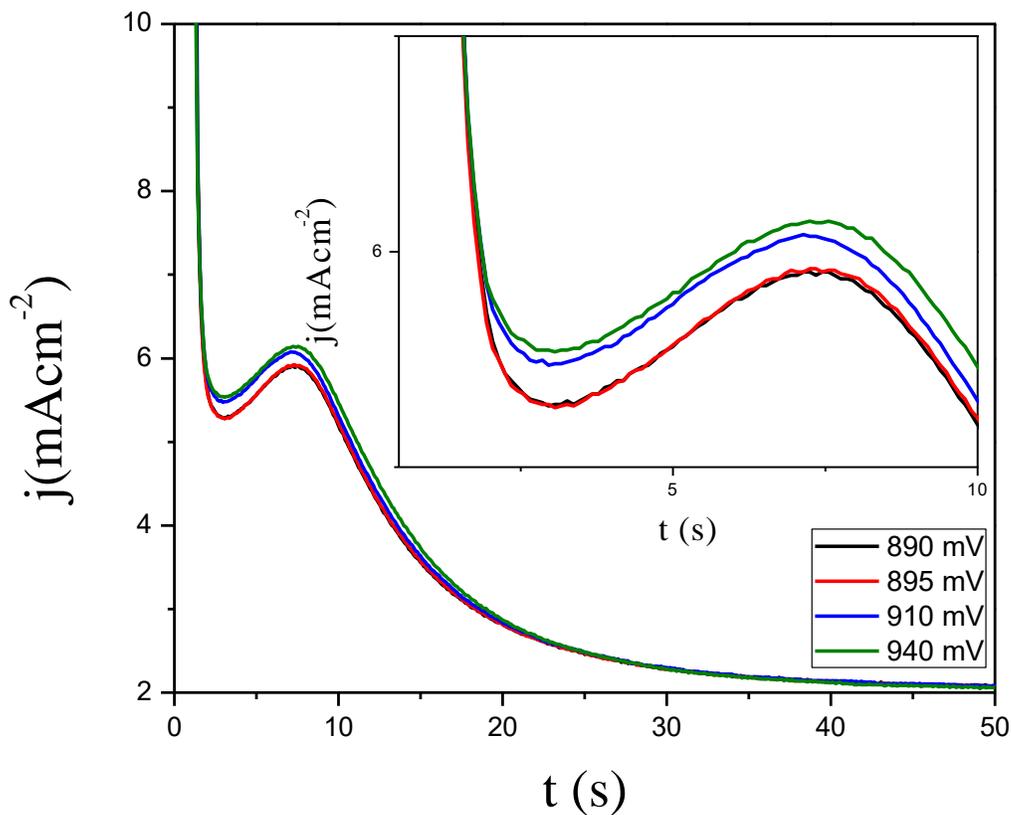


Figura 7. Comparación de los transitorios de corriente potencioestática obtenidos durante el fosfatizado de muestras de acero AISI SAE 1018 a diferentes potenciales, como se indica en la figura. En todos los casos, el pulso de potencial comenzó en el valor de E_{oc} .

El mecanismo de electrocristalización del $\text{FePO}_4(\text{s})$ sobre las superficies de los electrodos de acero puede describirse por la ecuación propuesta por Palomar-Pardavé *et al* [17-22]:

$$j(t) = j_{ad}(t) + j_d(t) + j_g(t) + j_f(t) \quad (1)$$

Dónde: $j_{ad}(t)$ es la contribución asociada al proceso de Langmuir de adsorción-desorción de las moléculas de H_3PO_4 , $j_g(t)$ es la contribución debida al proceso de nucleación instantánea con un crecimiento 2D limitado por la incorporación de *ad-átomos*; $j_d(t)$, es la contribución debida a la disolución del hierro en lugares que no han sido cubiertos por la película de $FePO_4 \cdot 2H_2O(c)$, y $j_f(t)$ representa la disolución del metal de hierro y la difusión de los iones Fe^{2+} a través de la película de $FePO_4 \cdot 2H_2O(c)$.

$j_{ad}(t)$ está dada por la ecuación (2) en [23]:

$$j_{ad}(t) = P_1 \exp(-P_2 t) \quad (2)$$

Dónde: $P_1 = P_2$, Q_{ad} y Q_{ad} ($mCcm^{-2}$) es la densidad de carga debida al proceso de adsorción.

La corriente $j_g(t)$ la cual es debida a la nucleación instantánea con crecimiento 2D limitado por la incorporación de *ad-átomos*, puede ser expresada por la ecuación (3) en [17, 18]:

$$j_g(t) = P_3 t \exp(-P_4 t^2) = q_g \frac{d\theta}{dt} \quad (3)$$

Donde θ' es el grado de cubrimiento de la película conductora de $FePO_4 \cdot 2H_2O(c)$, q_g ($mCcm^{-2}$) es la densidad de carga involucrada en la formación de la primera monocapa de $FePO_4 \cdot 2H_2O(c)$. P_3 y P_4 están dadas por:

$$P_3 = 2\pi n F M h N_0 k_g^2 \rho^{-1} \quad (4)$$

$$P_4 = \pi M^2 N_0 k_g^2 \rho^{-2} \quad (5)$$

Donde, M y ρ corresponden a la masa molecular y la densidad del depósito, respectivamente, N_0 es el número de sitios activos para la nucleación sobre la superficie del electrodo, h es el espesor del depósito, n es el número de electrones transferidos durante la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday y k_g es la constante de velocidad específica para el crecimiento paralelo a la superficie del electrodo.

El término $j_d(t)$ es proporcional a $(1 - \theta')$, la fracción de la superficie del electrodo de acero libre de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$, y puede ser expresado por:

$$j_d(t) = j_d^0(1 - \theta') \quad (6)$$

Dónde: j_d^0 es la densidad de corriente inicial debida a la oxidación del hierro sobre la superficie de acero 'desnuda'.

El término $j_f(t)$ resulta del hecho de que en las etapas de crecimiento iniciales, la delgada capa de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$ se comporta como un conductor iónico que permite la migración de iones de Fe^{2+} . Esos cationes contribuyen al crecimiento de la capa de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$ en la interfase $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$ /solución a través de la precipitación química, cuando la concentración de los iones Fe^{2+} adyacentes al electrodo excede la concentración de sobresaturación. En lo que se refiere al cubrimiento de la superficie del acero por $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$, se deben distinguir dos dominios diferentes, el relacionado con θ' ($0 \leq \theta' \leq 1$), y otro relacionado con θ'' , la superficie cubierta por la capa pasiva $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$ ($0 \leq \theta'' \leq \theta'$), de modo que $j_f(t)$ se expresa mediante:

$$j_f(t) = 2Fk_f(\theta' - \theta'') \quad (7)$$

Donde k_f es la constante heterogénea asociada al crecimiento de la capa pasiva de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$ en la interfase $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)/\text{solución}$. La ecuación (7) sugiere un incremento en $j_f(t)$ con el grado de cubrimiento de la superficie por la capa conductora y un decremento en $j_f(t)$ producido por θ'' , esto es, por el cubrimiento de la superficie debido a una capa pasivante verdadera. La velocidad de bloqueo de la superficie debida a la capa pasiva θ'' puede ser expresada tentativamente en forma lineal por:

$$\frac{d\theta''}{dt} = k_f(\theta' - \theta'') \quad (8)$$

Del parámetro P_4 y la ecuación (3) es posible estimar el cubrimiento del electrodo como una función del tiempo (θ') con la primera capa conductora de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$, formada potencioestáticamente usando la ecuación (9).

$$\theta'(t) = 1 - \exp(-P_4 t^2) \quad (9)$$

Una forma parametrizada de la ecuación (1) es la ecuación (10):

$$j(t) = P_1 \exp(-P_2 t) + P_3 t \exp(-P_4 t^2) + P_5 (\exp(-P_4 t^2)) + P_6 (\exp(-P_7 t^2) - \exp(-P_4 t^2)) \quad (10)$$

Con $P_5 = j_d^0$, $P_6 = 2Fk_f$ y $P_7 = \pi M^2 N_0'' k_g''^2 \rho^{-2}$, donde N_0'' y k_g'' corresponden a la segunda capa pasiva formada de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(c)$.

La figura 8 muestra una comparación de los transitorios de corriente potencioestáticos obtenidos para diferentes valores de E, junto con los transitorios teóricos generados mediante un ajuste no lineal de los datos experimentales de acuerdo con la ecuación (10).

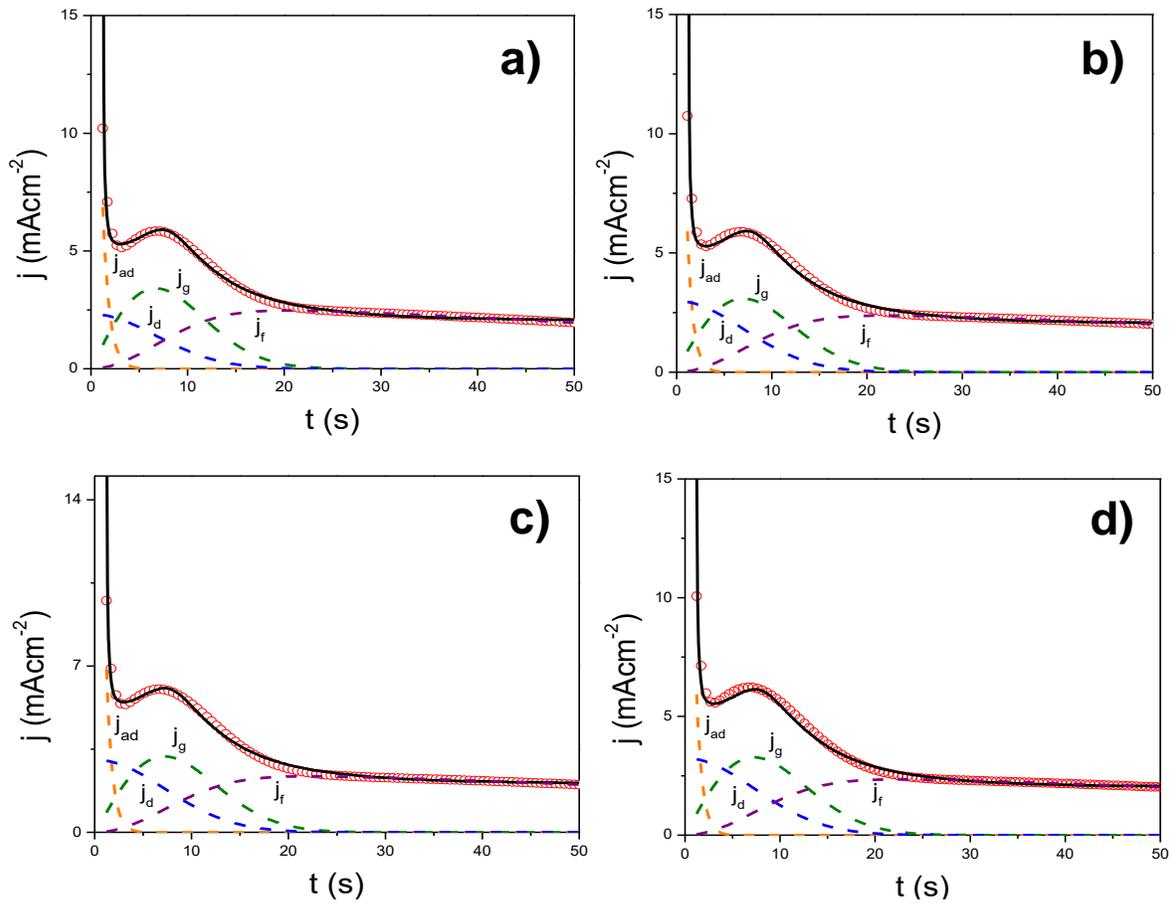


Figura 8. Comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (—) obtenidos durante el fosfatado del acero AISI SAE 1018 a diferentes valores de potencial (E): a) 890 mV, b) 895 mV, c) 910 mV y d) 940 mV, y sus respectivos transitorios teóricos (oooo) obtenidos mediante ajuste no lineal de la ecuación (10) con los datos experimentales. Las contribuciones individuales (— —) a la ecuación (10) también se muestran en la figura.

En la figura 8, se puede ver que la contribución de j_g , que describe el crecimiento 2D es muy importante a tiempos cortos, en particular en los alrededores de la corriente máxima, y que j_f , asociada al crecimiento 3D, es la más importante de las contribuciones a tiempos largos. De igual manera se observa que en todos los casos se nota la presencia de una corriente de decaimiento, antes de la formación de la corriente máxima, lo cual ha sido asociado a un proceso de adsorción. Puede observarse que el modelo propuesto por Palomar-Pardavé *et al.* [17-19, 21, 22],

permite llevar a cabo la simulación a los datos experimentales, obteniéndose buenos resultados. La Tabla II presenta los valores de los parámetros que se ajustan mejor a los transitorios potencioestáticos obtenidos durante la formación de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ sobre las diferentes potenciales considerados.

Tabla I1. Influencia del potencial sobre los parámetros que se ajustan mejor a los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales mostrados en la Figura 4, obtenidos mediante un ajuste no lineal de la ecuación (10) con los datos experimentales.

| E | P ₁ | P ₂ | P ₃ | P ₄ | P ₅ | P ₆ | 10 ⁵ P ₇ |
|------|---------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| / mV | /mAcm ⁻² | /s ⁻¹ | /mAcm ⁻² s ⁻¹ | /s ⁻² | /mAcm ⁻² | /mAcm ⁻² | /s ⁻² |
| 890 | 40.49 | 1.45 | 0.84 | 0.01 | 2.32 | 2.62 | 11.70 |
| 895 | 41.89 | 1.60 | 0.72 | 0.01 | 3.00 | 2.50 | 8.51 |
| 910 | 41.95 | 1.61 | 0.74 | 0.01 | 3.05 | 2.50 | 8.43 |
| 940 | 43.05 | 1.62 | 0.74 | 0.01 | 3.24 | 2.46 | 7.98 |

La Figura 9 muestra la comparación de las densidades de corriente individuales que componen a cada transitorio potencioestático obtenida a diferentes potenciales y la Figura 10 se observa la variación temporal de la densidad de carga asociada a cada contribución para el transitorio obtenido 890 mV. En la Tabla III se enlistan los valores para la Densidad de carga de cada contribución, obtenida por integración de las curvas mostradas en la Figura 10, para cada transitorio generado a diferente potencial. En la Tabla IV se muestra la importancia relativa de cada una de las contribuciones; que en todos los casos la contribución que aporta el mayor porcentaje es la asociada con el crecimiento 3D de la película de $\text{FePO}_4(\text{s})$.

Tabla III. Contribuciones a la Densidad de Carga individual para el proceso de fosfatizado a diferentes valores de potencial.

| E | q (mCcm⁻²) | | | |
|----------|------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | mV | j_{ad} | j_g | j_d |
| 890 | 4.74 | 37.05 | 16.67 | 97.29 |
| 895 | 3.70 | 35.50 | 22.93 | 94.35 |
| 910 | 4.25 | 36.80 | 23.62 | 93.63 |
| 940 | 3.70 | 38.66 | 25.54 | 93.09 |

Tabla IV. Importancia relativa de las Contribuciones a la carga individual del proceso global.

| E | q (%) | | | |
|----------|--------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | mV | j_{ad} | j_g | j_d |
| 890 | 3.04 | 23.79 | 10.70 | 62.47 |
| 895 | 2.37 | 22.67 | 14.66 | 60.31 |
| 910 | 2.69 | 23.24 | 14.92 | 59.15 |
| 940 | 2.28 | 24.02 | 15.87 | 57.84 |

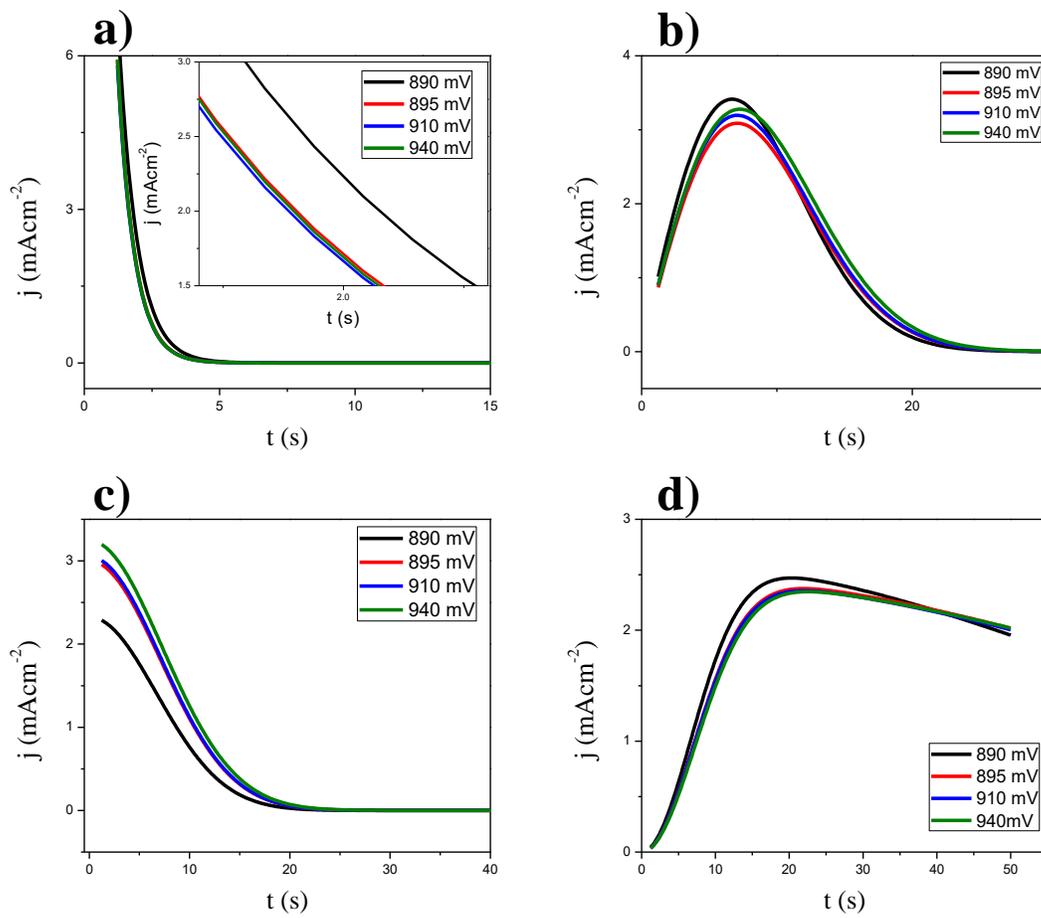


Figura 9. Comparación entre las contribuciones a) j_{ad} , b) j_g , c) j_d y d) j_f de cada potencial estudiado.

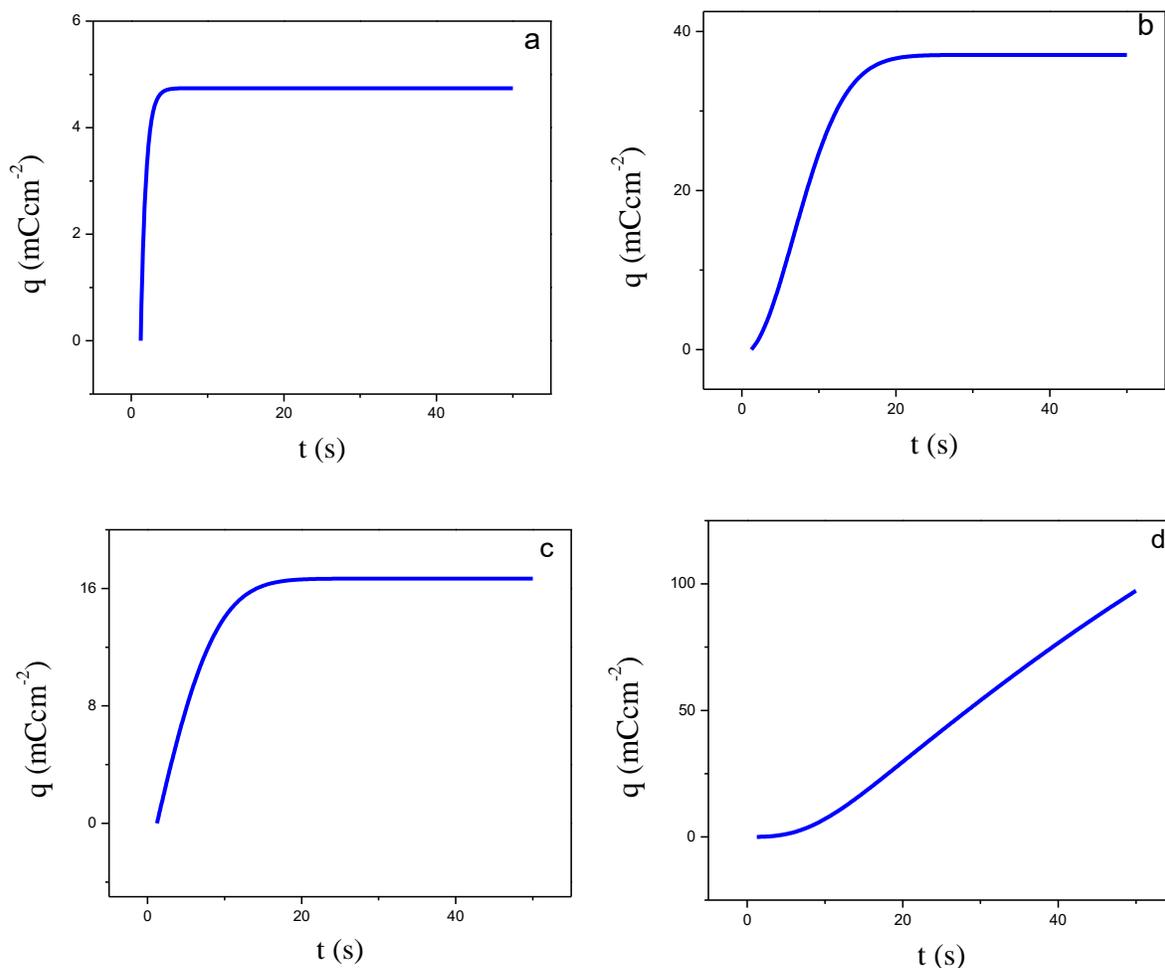


Figura 10. Densidad de carga (q) para cada una de las contribuciones de transitorio de corriente a) jad, b) jg, c)jd y d)jf; con $E=890$ mV.

II.5 Caracterización SEM y EDX de muestras fosfatizadas

En la Figura 11 muestra una imagen SEM de a) la superficie de un electrodo AISI SAE 1018 antes de la inmersión en una solución acuosa de H_3PO_4 , así como su correspondiente análisis EDX, en la misma figura se muestra la imagen SEM b) de la superficie después de la inmersión en solución, en donde se aplicó un potencial

de 890 mV durante 50s, así como su respectivo análisis EDX, a una magnificación de 1000x; en dichas imágenes se observa que existe la modificación de la superficie del acero, encontrando que el fosfato (P) está presente, de acuerdo al espectro EDX, en donde se aprecia un pico a aproximadamente 2.0 KeV que indica la presencia de dicho elemento.

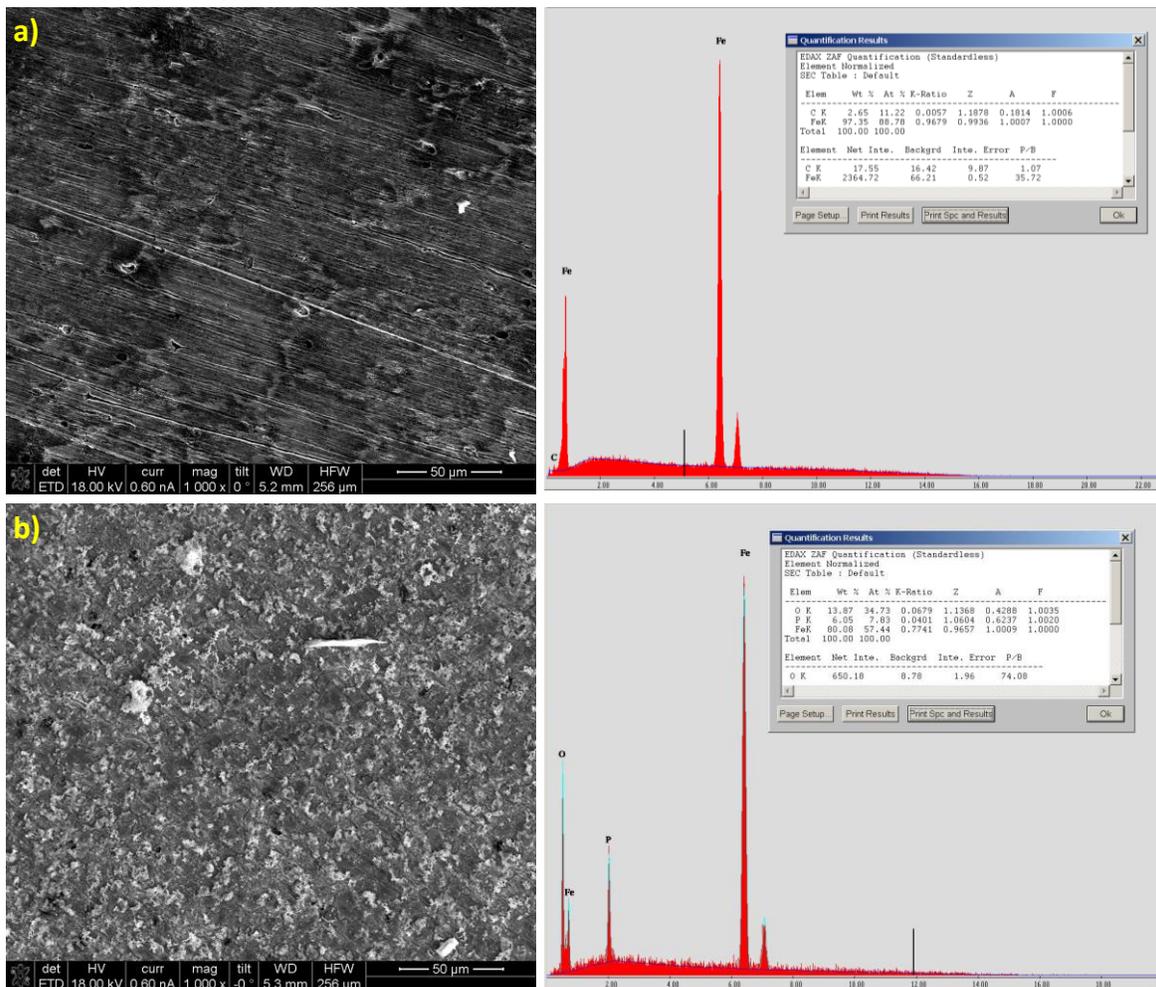


Figura 11. Imagen SEM y su correspondiente análisis EDX a un electrodo de acero AISI SAE 1018. a) sin fosfatizar y b) Fosfatizado, E=890mV por 50s, en solución H₃PO₄ concentrada.

En la Figura 12 se muestran imágenes SEM para el electrodo de acero antes y después de la inmersión en solución acuosa H₃PO₄ a diferentes magnificaciones. A partir de las imágenes podemos observar la formación de una película, así como la formación de cristales de hierro que cubren la superficie del electrodo.

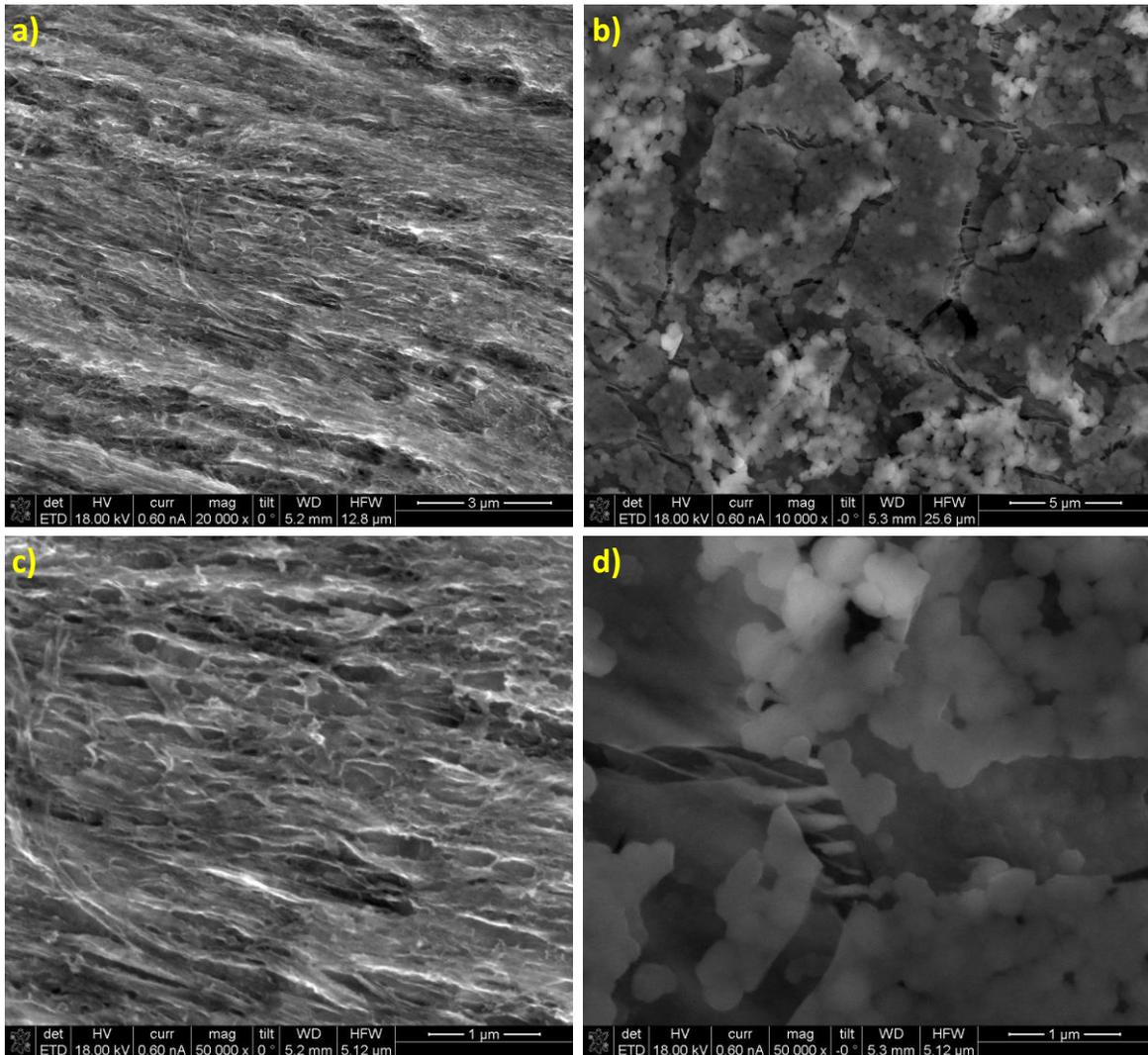


Figura 12. Imágenes SEM de la superficie de acero AISI SAE 1018 a) sin fosfatizar, 10 000x, b) fosfatizada, 20 000x y c) sin fosfatizar, 50 000x, d) fosfatizada, 50000x.

II.6 Evaluación de la corrosión de un acero al carbono

Se realizó la evaluación de la corrosión de un acero 1045 en medio de ácido sulfúrico 1M mediante la técnica de resistencia a la polarización. Los datos son el

promedio de tres evaluaciones y la barra es la desviación estándar. Se puede ver que al imponer diferentes potenciales durante el fosfatizado potenciodinámico del acero, la superficie cambia de estar sin recubrimiento (a potenciales más negativos) hasta diferentes morfologías mostradas, en la Figura 13, al ir imponiendo el potencial en la zona donde claramente se ve la formación del fosfato de hierro (en ácido fosfórico concentrado). Se nota que el recubrimiento obtenido a un potencial más positivo (Figura 13 c) es al que le corresponde la mayor resistencia a la polarización y por lo tanto la menor velocidad de corrosión, sobretodo comparada con el acero sin recubrir (Figura 13 a). La diferencia entre los dos aceros fosfatizados es debida a que a potenciales más positivos el recubrimiento está formado por cristales compactos mientras que a menores potenciales la estructura es un poco porosa (Figura 13 b).

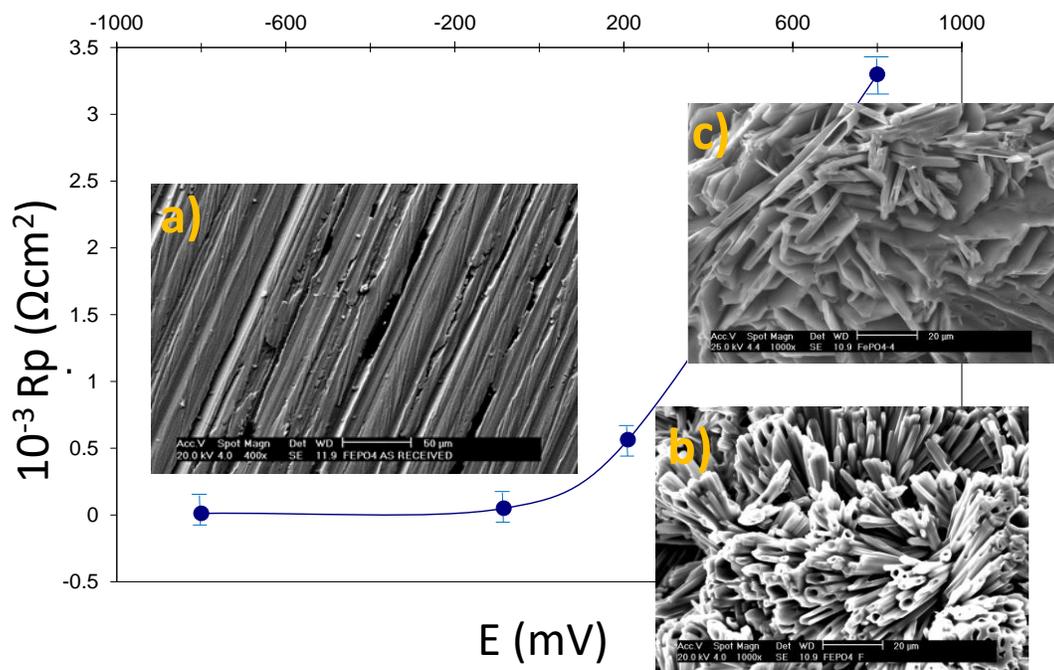


Figura 13. Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1045 en un medio de Ácido Sulfúrico 1M, para diferentes valores de potencial en el fosfatizado electroquímico.

Capítulo III.

Fosfatizado electroquímico,
realizando variaciones en pH y
concentración de fosfatos

III.1 Introducción

En este capítulo se presenta el estudio termodinámico en presencia de una disolución de H_3PO_4 (85%) en los términos de diagramas de predominio de especies (diagramas de Pourbaix) de tipo E-pH (Figura 14) [16] y de la concentración de fosfatos para el equilibrio considerado; así como los resultados de técnicas potenciodinámicas (VC) y potencioestáticas (CA) en forma de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente analizados a diferentes valores de Potencial (E).

III.2 Procedimiento experimental

III.2.1 Preparación de solución pH=4

Para todas las soluciones se prepararon utilizaron agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) obtenida de un equipo Milli-Q Millipore.

Para obtener el pH de trabajo en donde la especie de fosfato de hierro de interés predomina, se estudió el diagrama de Pourbaix de la Figura 14, encontrando que la especie predomina en un valor de pH=4.0.

Con la finalidad de obtener el pH óptimo en el sistema, se preparó una solución saturada de $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y se mantuvo en agitación constante.

El pH se calibró con una solución Buffer, pH=7, obteniendo una pendiente de 93.9% ($-55.57 \pm 0.2 \text{ mV/pH}$).

De la solución saturada se tomó una alícuota de 10 mL, pH=12.63, para adicionar H_3PO_4 concentrado, empleando diversos volúmenes (1-100 μL); entre cada adición se midió el valor de pH por triplicado hasta obtener el valor de pH= 4.0. En este valor de pH la concentración total de fosfatos es de 3.05 M.

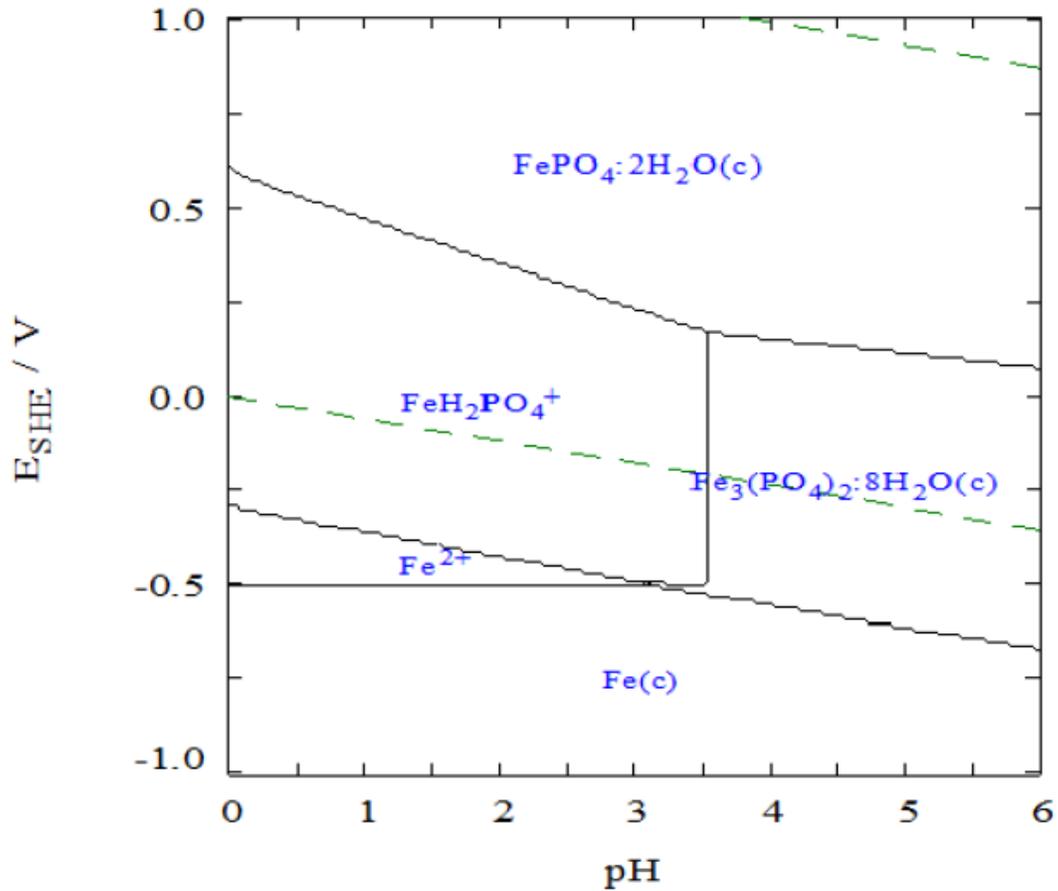


Figura 14. Diagrama de Pourbaix (E-pH), considerando las especies presentes en el sistema Acero AISI SAE 1018/ H₃PO₄ [16].

III.2.2 Preparación de electrodos de trabajo y celda electroquímica

Se cortaron probetas cilíndricas de acero AISI SAE 1018 con bajo contenido de carbono, con medidas de 6 cm de longitud, posteriormente se encapsularon en baquelita con la finalidad de controlar el área superficial, la cual tiene un área de 1.27cm² (área geométrica). La superficie expuesta, se sometió a desbaste con papel abrasivo de 320, 400 y 600 grit. Una vez realizado el desbaste se realizó el estudio mediante las técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas. Se trabajó con una celda convencional de tres electrodos, se utilizó el acero AISI SAE 1018 como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de

Ag/AgCl_{sat} y como contraelectrodo una barra de grafito, todos los experimentos se realizaron utilizando una solución electrolítica 3.05 M de fosfatos, pH=4.0.

III.3 Resultados y discusión

La Figura 15 muestra el voltamperograma cíclico obtenido para el sistema acero AISI SAE 1018 en una solución 3.05 M de H₃PO₄, pH=4. Se realizó un barrido de potencial en dirección anódica en una ventana de potencial de -700 mV hasta 400 mV; posteriormente se invirtió el sentido del barrido hasta -700 mV en donde se observó un pico de reducción, sin embargo este pico no es de interés para el proceso de fosfatizado.

En el voltamperograma (Figura 15) se observa un pico de oxidación, en -100 mV, el cual se relaciona con la formación de una capa pasiva de productos de corrosión sobre la superficie del acero, dicha capa está compuesta de Fe₃(PO₄)₂·8H₂O(C) de acuerdo a las especies presentes en el diagrama de Pourbaix (Figura 14).

En la Figura 16 se observan los voltamperogramas lineales obtenidos para los Sistemas (1) Acero AISI SAE 1018/ H₃PO₄ concentrado y (2) Acero AISI SAE 1018/H₃PO₄, 3.05 M, pH=4. Realizando el fosfatizado bajo las condiciones del Sistema 2, se encontró el potencial de oxidación en un valor de -100 mV, mientras que para el sistema 1, el pico anódico asociado a la formación de la capa pasiva, se situó en 350 mV, por lo que se puede concluir que al emplear un pH=4, el proceso de fosfatizado se ve favorecido energéticamente ya que necesita de menor energía para llevarse a cabo, lo que nos indica que la película de fosfato de hierro para el sistema 2 se forma directamente, sin pasar por diferentes especies solubles de hierro, tal y como se muestra en la Figura 17, en donde se presentan los DZP para ambos sistemas, obtenidos a partir del diagrama de Pourbaix del sistema, ahí se pueden apreciar las diferentes especies involucradas en cada Sistema.

En la Figura 16 se aprecian además de los picos de oxidación atribuidos a las capas pasivas, una disminución en la intensidad de corriente, para el voltamperograma del Sistema 2 la intensidad disminuye tal como se esperaría hasta mantenerse constante a partir de 5 mV, mientras que para el Sistema 1 la intensidad de corriente decae después del segundo pico de oxidación, sin embargo esta señal decrece de forma paulatina, lo cual puede deberse a la presencia de interacciones en la interface del electrodo.

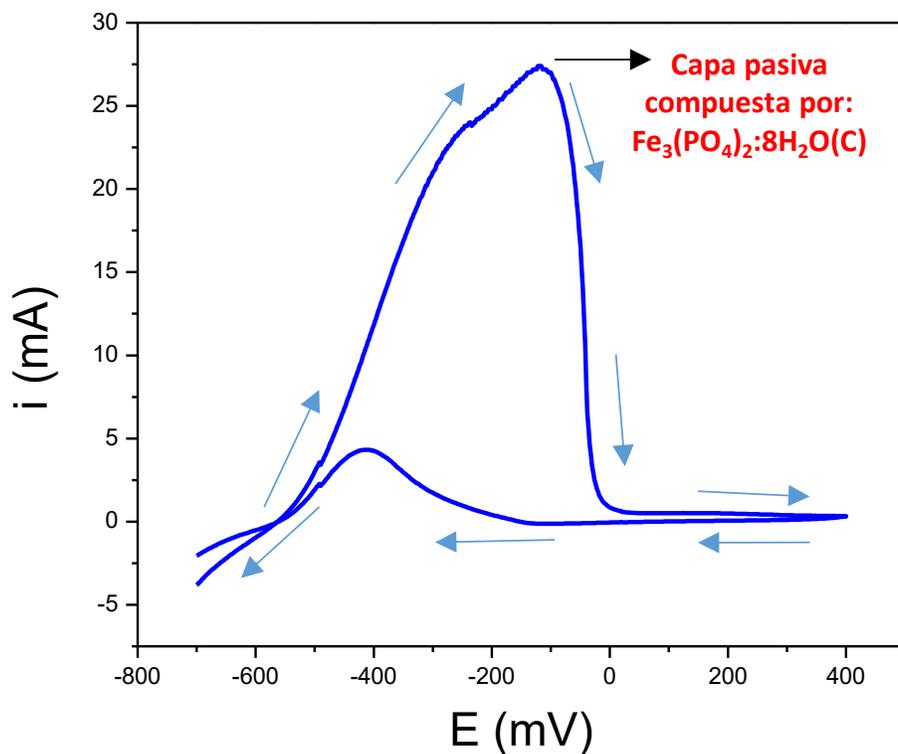


Figura 15. Voltamperograma cíclico para el Sistema acero AISI SAE 1018 / H₃PO₄, [3.05M] y pH=4.0 en solución acuosa. El barrido de potencial inició en -700 mV hasta 400mV a una velocidad de 20 mVs⁻¹, en donde se muestran un pico de oxidación durante el barrido de potencial en la zona anódica.

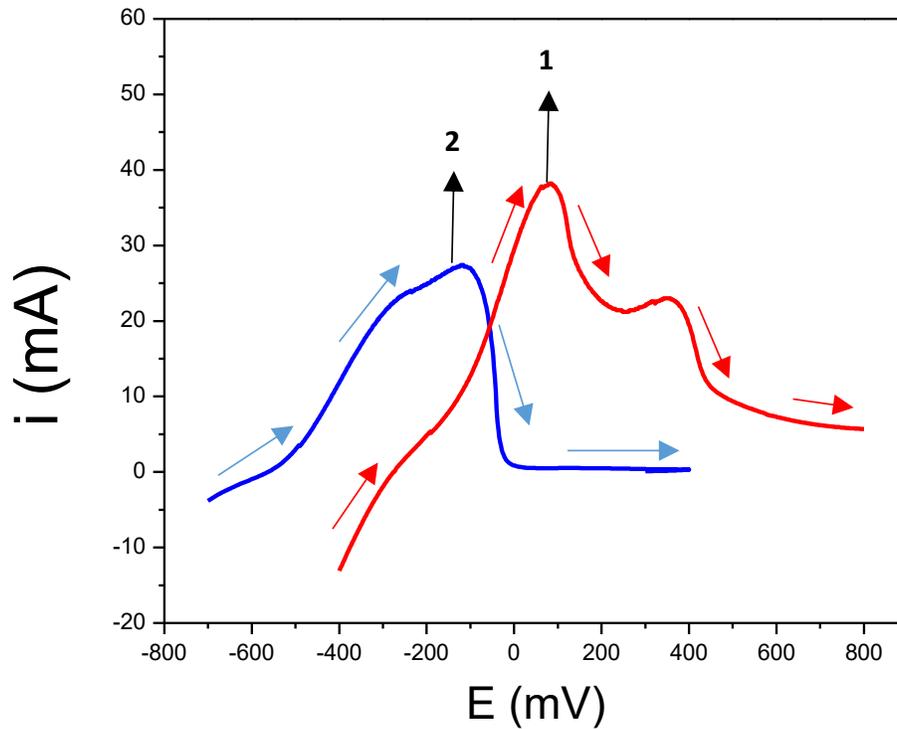
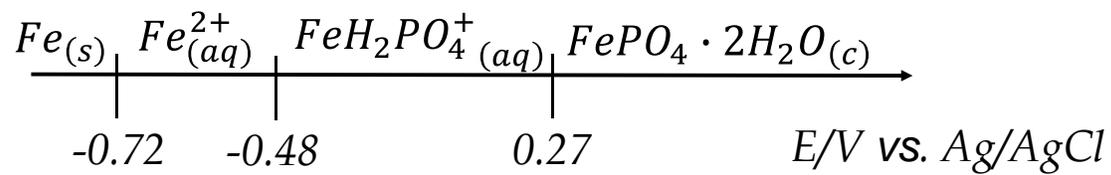


Figura 16. Comparación entre voltamperogramas lineales obtenidos para el sistema acero AISI SAE 1018 / H_3PO_4 para diferentes valores de pH, ventana de potencial de -800 mV a 800mV, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} .

Sistema 1



Sistema 2

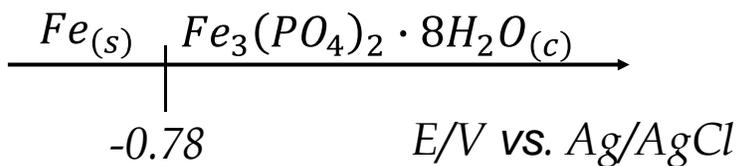


Figura 17. Diagramas de zonas de predominio para el Sistema 1) Acero AISI SAE 1018/ H_3PO_4 concentrado y el obtenido con el Sistema (2) Acero AISI SAE 1018/ H_3PO_4 con 3.05 M y pH=4.

En la Figura 18 se presentan los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos durante el fosfatizado electroquímico para diferentes valores de potencial en un medio H_3PO_4 concentrado (Sistema 1, línea azul), en donde la película de fosfato de hierro se forma a partir de 10s del proceso, aplicando un potencial de 890 mV y para el fosfatizado electroquímico en un medio H_3PO_4 , pH=4, aplicando un potencial de -100 mV. (Sistema 2, línea roja), en donde la formación de la película de fosfato de hierro se da a partir de 50s.

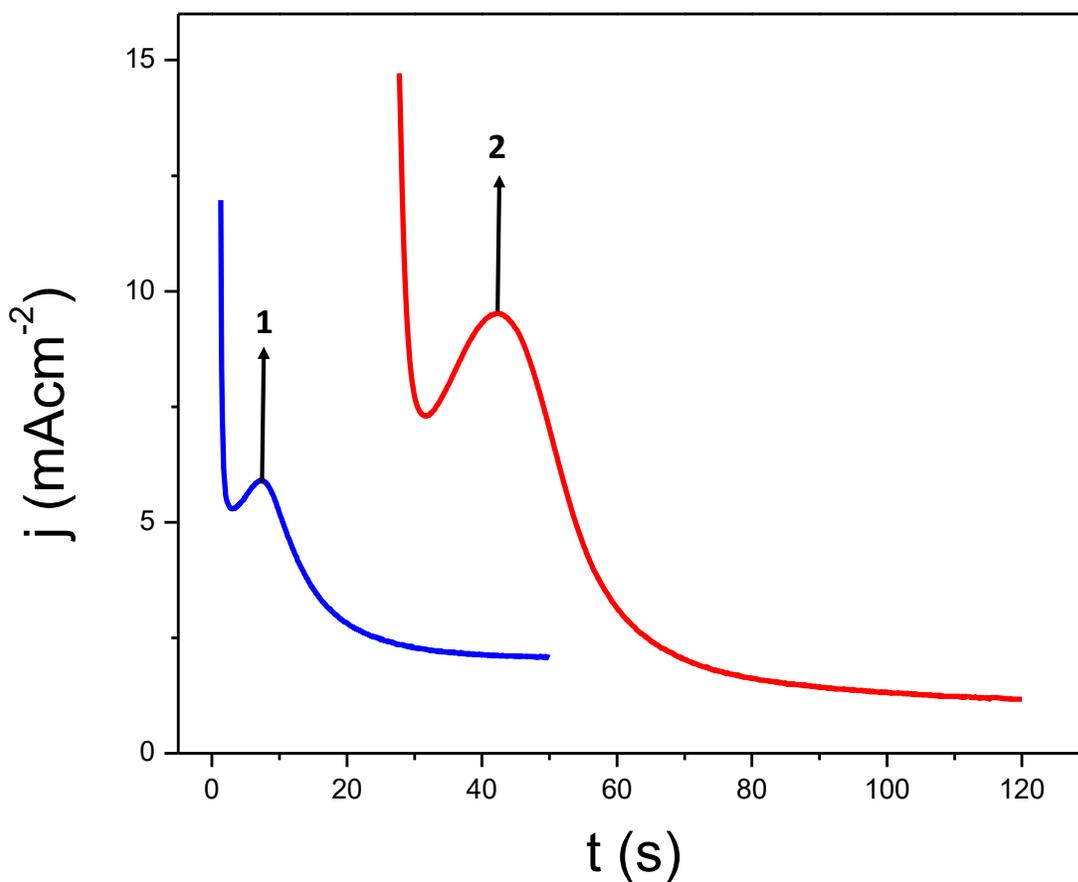


Figura 18. Comparación entre transitorios potencioestáticos de densidad de corriente. Sistema 1) Fosfatado electroquímico en un medio H_3PO_4 concentrado, aplicando un potencial de 890 mV (línea azul) y Sistema 2) Fosfatado electroquímico en un medio H_3PO_4 pH=4, aplicando un potencial de -100 mV (línea roja).

IV Conclusiones

Se caracterizó por primera vez, transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el fosfatizado electroquímico de aceros utilizando diferentes potenciales. Se encontró que en todos los casos la formación de la película de fosfatizado fue mediante la contribución simultánea de 4 procesos, siendo el relacionado con el crecimiento 3D de esta película el que contribuye con la mayor densidad de carga.

Se obtuvo una morfología superficial resultante en el proceso de fosfatizado electroquímico, encontrando que al aumentar el potencial, la resistencia a la polarización aumenta, por lo que la velocidad de corrosión para el sistema estudiado disminuye.

Se caracterizó por primera vez, transitorios potencioestáticos en el proceso de fosfatizado electroquímico realizando variaciones en pH y concentración de fosfatos, permitiendo pasar directamente de una fase sólida a otra, sin necesidad de pasar por otras fases, debido al estudio de los diagramas de Pourbaix y diagramas de zonas de predominio de especies que permitieron conocer el valor de pH ideal para poder hacer dichas variaciones.

V Perspectivas

Realizar estudios de Resistencia a la polarización para el sistema Acero AISI SAE 1018 / H_3PO_4 , pH=4, y caracterizar mediante SEM y EDX para observar la influencia que tiene la variación de pH y concentración de fosfatos en la morfología de la superficie generada y como corresponde esta morfología respecto a la inhibición a la corrosión.

VI Productos de la investigación

VI.1 Presentación en Congreso Nacional

M. A. Alvarado García, J. Aldana González, M. Romero Romo, M. Palomar Pardavé, **Influencia del potencial, en el fosfatizado electroquímico de acero AISI 1018**, Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Monterrey, Nuevo León, México, 30 Mayo - 03 Junio de 2016.

VII Referencias.

(1) Narayanan, T. S.: Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review. *Rev. Adv. Mater. Sci* 2005, 9, 130-177.

(2) Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.: *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th Edition: Ninth Edition, 2013.

(3) Kalpakjian, S.; Schmid, S. R.: *Manufactura, ingeniería y tecnología*; Pearson Educación, 2002.

(4) Schweitzer, P. A.: *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*; CRC Press, 2009.

(5) Schweitzer, P. A.: *Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring*; CRC press, 2006.

(6) Palomar-Pardavé, M.; Ramírez-Silva, M. T.; Vázquez-Coutiño, G. A.; Romero-Romo, M.; Herrera-Hernández, H.; de Oca-Yemha, M. G. M.: Electrocrystallization mechanism of iron phosphate coatings onto mild steel electrode surfaces. *J Solid State Electrochem* 2013, 17, 459-466.

(7) Gruss, B.: Iron phosphating. *Metal Finishing* 2010, 108, 33-37.

(8) Popić, J. P.; Jegdić, B. V.; Bajat, J. B.; Veljović, Đ.; Stevanović, S. I.; Mišković-Stanković, V. B.: The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. *Applied Surface Science* 2011, 257, 10855-10862.

(9) Shibli, S. M. A.; Chacko, F.: Development of nano TiO₂-incorporated phosphate coatings on hot dip zinc surface for good paintability and corrosion resistance. *Applied Surface Science* 2011, 257, 3111-3117.

(10) Bardal, E.: *Corrosion and protection*; Springer Science & Business Media, 2007.

(11) Electrochemical Conversion Coatings. In Encyclopedia of Tribology; Wang, Q. J., Chung, Y.-W., Eds.; Springer US, 2013; pp 918-918.

(12) Balassa, L.: Coating composition. Google Patents, 1941.

(13) Almeida, M.E.M., Guia sobre proteção anticorrosiva na indústria automobilística. Protap, 2000.

(14) Machu, W., Neve Hult. 1969, 14,4, 238.

(15) Coutiño, G. A. V.: Estudio del fosfatizado electroquímico de aceros mediante métodos electroquímicos, de análisis de sistemas dinámicos no lineales y de recurrencia visual y cuantitativa. Universidad Autónoma Metropolitana, 2013.

(16) Vázquez-Coutiño, G.A., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Herrera-Hernández, H., Ramírez-Silva, M.T.: Recurrence and Nonlinear System Dynamic Analysis of the Electrochemical Oscillations Recorded in the System Mild Steel/H₃PO₄. Int. J. Electrochem. Sci. 2012, 7, 11641-11654.

(17) Espinoza-Ramos, L.; Ramirez, C.; Hallen-Lopez, J.; Arce, E.; Palomar-Pardave, M.; Romero-Romo, M.: Electrochemical study of passive layer formation on lead-base alloys immersed in 5.31 M H₂SO₄ solution. Journal of the Electrochemical Society 2002, 149, B543-B550.

(18) Garfias-García, E.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M. T.; Morales, J.; Palomar-Pardavé, M.: Mechanism and kinetics of the electrochemical formation of polypyrrole under forced convection conditions. Journal of Electroanalytical Chemistry 2008, 613, 67-79.

(19) Sánchez-Rivera, A. E.; Vital-Vaquier, V. c.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M. a. T.; Palomar-Pardavé, M.: Electrochemical Deposition of Cetyltrimethylammonium Surface Hemimicelles at the Hg/0.1 M NaCl(aq) Interface. Journal of The Electrochemical Society 2004, 151, C666-C673.

(20) Palomar-Pardavé, M.; Scharifker, B. R.; Arce, E. M.; Romero-Romo, M.: Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 4736-4745.

(21) Palomar-Pardave, M.; González, I.; Batina, N.: New insights into evaluation of kinetic parameters for potentiostatic metal deposition with underpotential and overpotential deposition processes. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 3545-3555.

(22) Palomar-Pardavé, M.; Garfias-García, E.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M.; Batina, N.: Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold. *Electrochimica Acta* 2011, 56, 10083-10092.

(23) Mendoza-Huizar, L. H.; Robles, J.; Palomar-Pardavé, M.: Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002, 521, 95-106.