

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DESARROLLO DE CAPAS ANÓDICAS SOBRE ACERO
INOXIDABLE 304L**

POR

LAURA PATRICIA DOMÍNGUEZ JAIMES

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

ENERO, 2019

DESARROLLO DE CAPAS ANÓDICAS SOBRE ACERO INOXIDABLE 304L

Aprobación de la tesis

Dr. Juan Manuel Hernández López.

Presidente

Dra. Anabel Álvarez Méndez.

Secretario

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Vocal

Dra. María Araceli Hernández Ramírez.

Subdirectora de estudios de posgrado

DESARROLLO DE CAPAS ANÓDICAS SOBRE ACERO INOXIDABLE 304L

Revisión de la tesis

Dr. Juan Manuel Hernández López

Asesor

Dra. Margarita Loredo Cancino

Comité

Dra. Anabel Álvarez Méndez

Comité

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Comité

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada y al Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por la oportunidad de ampliar mis horizontes académicos.

Al Dr. Juan Manuel Hernández López, por el tiempo dedicado en la dirección del proyecto y por los conocimientos compartidos con profesionalismo, sencillez y paciencia.

Al grupo de investigación COPROMAT del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), por la hospitalidad y guía recibida durante la estancia; en especial a la Dra. María Ángeles Arenas V. por la permanente asesoría en el transcurso del presente trabajo.

A la Dra. Anabel, la Dra. Astrid Iriana Sánchez V. y la Dra. Margarita Loredo C. por las contribuciones realizadas al proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Aceros Inoxidables: Características generales.....	5
1.2. Corrosión en aceros inoxidable.....	7
1.2.1. Corrosión por picadura (Pitting):.....	8
1.2.2. Corrosión en resquicios (Crevice).....	10
1.3. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión.....	11
1.3.1. Técnicas de corriente continua: Curvas de polarización.....	11
1.4. Tratamientos superficiales.....	14
1.4.1. Anodizado.....	16
1.4.1.1. Mecanismos de crecimiento de las capas anódicas.....	17
1.4.1.2. Anodizado en materiales ferrosos.....	20
2. APORTACIÓN CIENTÍFICA	23
3. HIPÓTESIS	23
4. OBJETIVOS	24
4.1. General.....	24
4.2. Específicos.....	24
5. METODOLOGÍA	25
5.1. Caracterización del material.....	25
5.2. Preparación superficial.....	25
5.3. Tratamiento de anodizado.....	26
5.3.1. Electrolito con fluoruros.....	26
5.3.2. Electrolito libre de fluoruros.....	27

5.4. Caracterización de las capas anódicas.....	28
5.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	28
5.4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	28
5.4.3. Espectrometría Raman.	28
5.4.4. Ensayos electroquímicos de corriente continua.	29
5.4.5. Prueba de adherencia mecánica.....	29
6. RESULTADOS	30
6.1. Caracterización del material.	30
6.2. Preparación superficial.	32
6.3. Tratamiento de anodizado en aluminato de sodio (NaAlO_2).....	38
6.4. Tratamiento de anodizado en silicatos (Na_2SiO_3)	43
6.5. Efecto de la concentración de H_2O	48
6.5.1. Análisis Espectroscopia Raman	51
6.5.2. Análisis Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).	52
6.5.3. Curvas de polarización.....	55
6.5.4. Prueba de adherencia.....	57
6.6. Disposición de residuos generados	58
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de corrosión por picadura en el acero.	9
Figura 2. Esquema del proceso de corrosión por resquicio en el acero.....	10
Figura 3. Curva de polarización para un material con comportamiento activo-pasivo.	13
Figura 4. Tratamientos de modificación superficial en aceros inoxidable.....	14
Figura 5. Morfologías obtenidas mediante anodizado.....	16
Figura 6. Curvas de anodizado en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. Etapas del crecimiento de Al_2O_3 en aluminio	18
Figura 7. Arreglo experimental para el tratamiento de anodizado.....	26
Figura 8. Microestructura del sustrato (AISI 304L) e imagen de las inclusiones de MnS por SEM con electrones retrodispersados.....	31
Figura 9. Acabado superficial obtenido por desbaste mecánico (DM) y electropulido (EP)	32
Figura 10. Topografía y perfiles de la superficie obtenido con desbaste mecánico y electropulido.....	33
Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámicas de los acabados superficiales en 0.3 M NaCl a 25°C.	34
Figura 12. Curva potenciodinámica (i vs. V) en etilenglicol / 0.1 M NH_4F / 0.1 M H_2O a 5°C sobre AISI 304L con diferentes acabo superficial.	36
Figura 13. Imágenes SEM de las capas anódicas crecidas en etilenglicol / 0.1 M NH_4F / 0.1 M H_2O a 50 V y 5°C sobre AISI 304L desbastada mecánicamente y electropulida.....	37
Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas para tratamientos de anodizado sobre los acabos superficiales en 0.3 M NaCl a 25°C.....	38
Figura 15. Tratamientos de anodizado realizado en glicerol / 0.3 M $NaAlO_2$ y 10-50–10% $_{v/v}$ H_2O durante 30 min a 10-20 mA/cm ²	39
Figura 16. Imágenes del precipitado formado durante los tratamientos con $NaAlO_2$	40

Figura 17. Imágenes SEM del anodizado realizado en glicerol / 0.3 M NaAlO ₂ / 10% _{ov/v} H ₂ O durante 30 min a 20 mA/cm ²	42
Figura 18. Curvas de polarización potenciodinámicas para los tratamientos galvanostáticos con NaAlO ₂ en 0.3 M NaCl a 25°C.....	42
Figura 19. Tratamiento de anodizado realizado en glicerol / 0.1 M Na ₂ SiO ₃ / 2.5% _{ov/v} H ₂ O durante 15 min a 5-10-20 mA/cm ²	44
Figura 20. Imágenes SEM del anodizado realizado en glicerol / 0.1 M Na ₂ SiO ₃ / 2.5% _{ov/v} H ₂ O durante 15 min a 20 mA/cm ²	45
Figura 21. Análisis EDS del anodizado realizado en glicerol / 0.1 M Na ₂ SiO ₃ / 2.5% _{ov/v} H ₂ O durante 15 min a 20 mA/cm ²	45
Figura 22. Curvas de polarización para los tratamientos galvanostáticos con Na ₂ SiO ₃ en 0.3 M NaCl a 25°C.....	46
Figura 23. Evolución de las capas anódicas en glicerol y 0.05 M NaAlO ₂ , variando la concentración de H ₂ O.	48
Figura 24. Imágenes SEM del anodizado realizado en glicerol / 0.05 M NaAlO ₂ y 1.0-2.5% _{ov/v} de H ₂ O durante 400 s a 20 mA/cm ²	50
Figura 25. Análisis EDS del anodizado realizado en glicerol / 0.05 M Na ₂ SiO ₃ / 1.7% _{ov/v} H ₂ O durante 400 s a 20 mA/cm ²	51
Figura 26. Espectroscopia Raman realizada en glicerol / 0.05 M Na ₂ SiO ₃ durante 400 s a 20 mA/cm ² en 1.0-2.5% _{ov/v} H ₂ O.....	52
Figura 27. Espectroscopia XPS realizada en glicerol / 0.05 M Na ₂ SiO ₃ durante 400 s a 20 mA/cm ² en 1.0 – 2.5% _{ov/v} H ₂ O y deconvoluciones Fe, Cr, Si y O.....	53
Figura 28. Curvas de polarización potenciodinámicas para los tratamientos a diferentes concentraciones de H ₂ O en 0.3 M NaCl a 25°C.....	55
Figura 29. Imágenes de las capas anódicas después de la prueba de adherencia.	57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición base y características de los diferentes tipos de aceros inoxidables.....	6
Tabla 2. Condiciones para los tratamiento de anodizado con NaAlO_2	27
Tabla 3. Condiciones para los tratamiento de anodizado con Na_2SiO_3	27
Tabla 4. Análisis químico del sustrato.	30
Tabla 5. Parámetros electroquímicos de los acabos superficiales obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 11.	35
Tabla 6. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 14.	37
Tabla 7. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 18.	43
Tabla 8. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 22.	47
Tabla 9. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 28.	56

RESUMEN

Laura Patricia Dominguez Jaimes Fecha de graduación: 27 de enero 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de la investigación: DESARROLLO DE CAPAS ANÓDICAS SOBRE
ACERO INOXIDABLE 304L.

Número de páginas: 69

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Procesos Sustentables

El anodizado es uno de los procesos de protección y modificación superficial más empleados en los últimos años para la formación de capas de óxido en diferentes metales. Este tratamiento ha sido estudiado en titanio, aluminio y magnesio, sin embargo, el crecimiento de películas anódicas sobre materiales ferrosos ha generado gran interés en la actualidad, básicamente por extender su gama de aplicaciones a campos tecnológicos antes poco explorados como fotocatalisis, tratamiento de agua, sensores y mitigación de problemas de corrosión. Dentro de los materiales ferrosos, el acero inoxidable (AISI 304L) es ampliamente utilizado en la industria y los tratamiento de anodizado se realiza, generalmente, en soluciones de naturaleza orgánica, bajas concentraciones de H_2O y en presencia de fluoruros, particularmente NH_4F , el cual resulta ser tóxico para la salud humana y el medio ambiente.

Por lo tanto, el presente trabajo estudió el crecimiento y estabilidad química de las capas anódicas en medios orgánicos libres de fluoruros empleando $NaAlO_2$ y Na_2SiO_3 , además de la variación en la concentración de H_2O (1.0-2.5% $_{ov/v}$) como factor clave para la uniformidad y evolución de las películas de óxido. Las capas obtenidas se caracterizaron mediante: técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de

energía de rayos X (EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Raman y ensayos electroquímicos de corriente continua.

Los resultados indican que las capas anódicas crecidas en NaAlO_2 son solubles e inducen un comportamiento activo del sustrato, mientras que los tratamientos en electrolitos de Na_2SiO_3 muestran la formación de películas de óxido al emplear concentraciones bajas de H_2O . Los análisis de XPS y Raman revelan que las capas anódicas están conformadas principalmente por óxidos, hidroxidos y oxihidroxidos de Fe, Cr y Si, sin embargo, se identifica la presencia de Ni en los tratamientos realizados a concentraciones $\leq 1.7\%_{\text{v/v}}$ H_2O , el cual es responsable de mejorar la respuesta electroquímica frente al fenómeno de corrosión.

Firma del asesor:

Dr. Juan Manuel Hernández López.

1. INTRODUCCIÓN

La industria siderúrgica ha experimentó grandes transformaciones tecnológicas y económicas desde la revolución industrial, ejemplo de esto fue la sustitución en gran medida de hierro por acero para la fabricación de herramientas y maquinaria de la época. Desde entonces, el acero ha sido utilizado en distintas aplicaciones, tales como arquitectónicas, militares, biomédicas, así como en la industria petrolera, química, aeroespacial, energética y de procesos por mencionar algunas [1].

Históricamente, la producción de acero es considerada como indicador de la prosperidad de un país y este sentido, la industria siderúrgica mexicana constituye un pilar fundamental para el desarrollo de la economía nacional, puesto que, la integración de este sector a las cadenas productivas representó el 6.9% del PIB industrial y 12.9% del PIB manufacturero en el año 2017, alcanzando una producción neta de 19.9 millones de toneladas anuales. Estas cifras posicionan a México como el décimo cuarto país con mayor producción de acero en el mundo y el segundo a nivel de América Latina, según lo afirma la Asociación Mundial del Acero (*World Steel Association*) y la Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero (*CANACERO*) [2, 3].

En las últimas décadas, el progreso de la industria siderúrgica se ha visto favorecido por el desarrollo de diferentes tipos de aceros debido a la incorporación de elementos aleantes que modifican las propiedades del material y expanden sus campos de aplicación. Sin embargo, esta industria se encuentra en un constante esfuerzo por reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y el elevado consumo energético que genera la producción de nuevos aceros. Datos estadísticos confirman que en promedio se emiten 1.9 toneladas de CO₂ por cada tonelada de acero producido y según la Agencia Internacional de Energía, las emisiones de CO₂ generadas por la industria del hierro y el acero representa aproximadamente el 6.7% de las emisiones

mundiales totales [4]. Lo anterior ha motivado la búsqueda de alternativas para funcionalizar los aceros y prolongar el tiempo de vida útil de las piezas metálica.

Dentro de la familia de los aceros, los aceros inoxidable son ampliamente utilizados por la resistencia que poseen para operar en diferentes ambientes [5-7], demostrando mayor durabilidad que un acero convencional. Sin embargo, uno de los principales problemas durante su operación está asociado al fenómeno de corrosión, el cual continúan existiendo pese a los numerosos esfuerzos realizados por la ciencia y la ingeniería para mitigarlos.

Desde el punto de vista económico se estima que el costo global de la corrosión es de \$2.5 billones USD anuales, lo que equivale a casi el 3.4% del PIB mundial [8]. Estos costos, además de comprender los ocasionados por la sustitución de estructuras corroídas, incluyen los gastos generados por la interrupción en el funcionamiento de operaciones, averías de equipos e infraestructura adyacente y mantenimientos preventivos. Ahora bien, en términos ambientales, el derroche de recursos naturales que causa el deterioro y sustitución del material es desmesurado [9], además, los daños ecológicos que puede desencadenar la falla de los materiales que presentan este fenómeno, pueden provocar daños irremediables llegando incluso a damnificar fauna y flora circundante.

Actualmente, los métodos de modificación superficial representan una de las tecnologías de vanguardia más llamativas para solventar los problemas de corrosión en aceros. Se destacan algunos tratamientos con plasma, bombardeo iónico y anodizado que mejoran las propiedades de resistencia, sin embargo, el proceso de anodizado es uno de los más comunes en la industria y ha permitido funcionalizar la superficie del material para ampliar la gama de aplicaciones a campos tecnológicos antes poco explorados como fotocatalisis, tratamiento de agua y desarrollo de sensores.

Finalmente, la complejidad de los aspectos asociados al proceso corrosivo en aceros inoxidable continua atrayendo más competencias de I+D (*Investigación y desarrollo*) que requiere una sinergia entre la ciencia y la industria

para combatir la corrosión mediante tratamientos sustentables que minimicen los potenciales impactos ambientales y satisfagan las exigencias que demanda la sociedad actual [10].

1.1. Aceros Inoxidables: Características generales.

Los aceros inoxidables son aleaciones base de hierro que presentan un contenido máximo de 1.2% en peso de carbono y un mínimo de 10.5% en peso de cromo [1]. La presencia de cromo como principal elemento aleante le otorga al material su característica más representativa, la alta resistencia a la corrosión, ya que al ser expuesto a la mayoría de los ambientes oxidantes se favorece la formación espontánea de una película pasiva, rica en óxido de cromo (Cr_2O_3) que impide la acción de agentes corrosivos. Sin embargo, la estabilidad de dicha capa puede estar comprometida al someter el material a un entorno altamente agresivo, como elevadas temperaturas o presencia de humedad y erosión que promueven diferentes mecanismos de corrosión causando fallas estructurales inesperadas, pérdidas económicas y problemas ambientales [10].

Además de cromo, los aceros inoxidables contienen otros elementos aleantes como níquel, manganeso, molibdeno, cobre, titanio, silicio, niobio, aluminio, azufre y selenio para cumplir con requerimientos específicos [11]. La incorporación de estos elementos está fuertemente relacionada con la formación específica de una microestructura y, por ende, con las propiedades del material.

Existen tres tipos principales de microestructuras que permiten clasificar a los aceros inoxidables en cinco categorías: (1) Aceros inoxidables ferríticos, (2) Aceros inoxidables austeníticos, (3) Aceros inoxidables martensíticos, (4) Aceros inoxidables dúplex, (5) Aceros inoxidables endurecidos por precipitación [12]. Las principales diferencias en la composición y propiedades de estos aceros se muestran en la Tabla 1.

De entre los aceros inoxidables, la familia austenítica es la más empleada en diversas industrias por poseer alta ductilidad, sobresaliente maleabilidad,

buenas propiedades mecánicas tanto en condiciones criogénicas como altas temperaturas, y elevada resistencia a la corrosión en una amplia gama de ambientes agresivos, excepto en los entornos con presencia de cloruros [13].

Tabla 1. Composición base y características de los diferentes tipos de aceros inoxidables. [10].

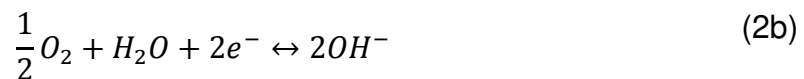
TIPO	COMPOSICIÓN BASE	PROPIEDADES PRINCIPALES
Martensíticos	Cr: 10.5% - 18% C: hasta 1.2%	Magnético Moderada resistencia a la corrosión Pueden ser templados Alta resistencia mecánica Frágil Alta dureza
Ferríticos	Cr: 10.5% - 30% C: hasta 0.12%	Magnético Buena resistencia a la corrosión No son templables Dúctiles
Austeníticos	Cr: 18% - 26% Ni: 8% - 20% C: 0.03% - 0.08%	No magnéticos Excelente resistencia a la corrosión No son templables Dúctiles Funcionales en temperatura extremas Aleaciones ternarias de Fe-Cr-Ni
Dúplex	Cr: 18% - 26% Ni: 4.5% - 6.5%	Magnético Combinación de fase austenita y ferrita Contiene Mo para mejorar la resistencia a la corrosión por picadura
Endurecidos por precipitación	Cr: 12% - 18% Ni: 4% - 9%	Magnético Buena resistencia a la corrosión Adición de aleantes como Mo, Ti, N, Cu, Al, Ta, Nb, B, V.

Según la clasificación asignada por el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI por sus siglas en inglés), los aceros inoxidables austeníticos corresponden generalmente a la serie 200 y 300. Particularmente, el acero

inoxidable AISI 304L es uno de los más comunes en el mercado y utilizados en la industria por sus múltiples propiedades y bajo precio [14].

1.2. Corrosión en aceros inoxidable.

La corrosión, en el sentido más amplio, es un fenómeno natural que causa deterioro continuo a través del tiempo de un material debido a una reacción química o electroquímica con el medio ambiente circundante. El fenómeno de corrosión involucra, al menos, dos reacciones parciales: una semirreacción anódica correspondiente a la oxidación del metal (Reacción 1) y otra semirreacción catódica asociada al medio ya sea la liberación de hidrógeno en medios ácidos o reducción de oxígeno en medios neutros o básicos (Reacción 2).



Los procesos de corrosión se pueden clasificar en dos grandes categorías: corrosión generalizada y corrosión localizada. La primera de ellas es la forma más simple de corrosión ya que se caracteriza por pérdidas uniformes en la superficie de la aleación expuesta debido a un ataque o disolución química que reduce el espesor de forma constante permitiendo el remplazo de las piezas antes de que estas fallen por causas mecánicas. En los aceros inoxidables, este tipo de corrosión ocurre cuando la capa pasiva no es estable y el medio es altamente agresivo como ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico o nítrico [10], sin embargo, en los aceros inoxidables austeníticos la forma de corrosión más típica es la corrosión localizada. En este tipo de corrosión, solamente una pequeña área del material es afectada y el deterioro de la pieza se da por debajo de la superficie

haciendo imperceptible el daño ocasionando y por ende actuar para evitar posibles fallos.

Si bien la capa pasiva de los aceros inoxidable austeníticos tiene la capacidad de regenerarse cuando ha sido dañada, la velocidad de repasivación puede verse afectada por el contacto con el entorno e intensificar la susceptibilidad a varias formas de ataque localizado, tales como agrietamiento por corrosión bajo tensión, corrosión intergranular, corrosión por picadura y corrosión en resquicios, siendo las dos últimas las que afectan en mayor medida a esta familia de aceros [15].

1.2.1. Corrosión por picadura (Pitting):

La corrosión por picaduras es frecuente en materiales que poseen alta resistencia a la corrosión por su condición pasivable, como los aceros inoxidable. Esta consiste en la formación de pequeños agujeros o pozos microscópicos sobre la superficie que se propagan con el tiempo, por debajo de estos, hasta causar la falla inminente del material.

Diversos modelos han sido propuestos con el propósito de explicar el mecanismo de corrosión por picadura en los aceros inoxidable [16], enmarcando el proceso en dos etapas fundamentales: Nucleación y propagación. La etapa de nucleación tiene lugar cuando la capa pasiva del acero presenta una ruptura local incentivada por la existencia de aniones agresivos en el entorno, discontinuidades o defectos que dan inicio a una pequeña picadura. Como principales aniones agresivos se encuentran el Cl^- , F^- , I^- y Br^- , siendo el ion cloruro el que mayor repercusión, debido a su abundancia.

La participación del ion Cl^- en el deterioro de la capa de óxido pasiva y el inicio de la picadura, puede darse por tres mecanismos diferentes. El primero es la *adsorción* de los aniones en sitios altamente energéticos que desplaza el oxígeno presente en la capa y causa debilitamiento de la red metálica formando complejos con los aniones agresivos; el segundo es la *penetración* hacia la interfase óxido/metal bajo la influencia de un campo eléctrico para desplaza

cationes creando vacantes o intercambiando iones O^{2-} u OH^- ; y el tercero es la *migración* directa de los cloruros hacia el interior de la aleación por la existencia de defectos, dislocaciones o ruptura mecánica de la capa.

Una vez originada la picadura comienza la etapa de crecimiento o propagación hacia el interior del material. El fondo del agujero actúa como zona anódica donde se manifiesta una acumulación de iones Cl^- que aumenta la acidez del sitio de reacción y facilita la disolución de iones metálicos. La otra parte de la capa pasiva no afectada por la picadura actúa como zona catódica donde los electrones liberados durante la disolución son empleados para la reducción del oxígeno. La Figura 1 muestra el esquema del proceso durante la corrosión por picadura en el acero.

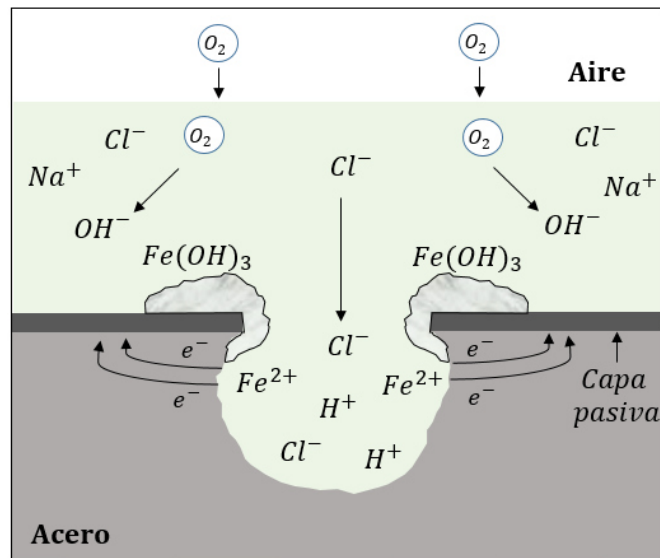


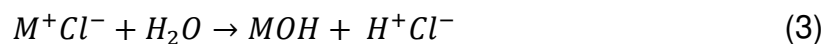
Figura 1. Esquema del proceso de corrosión por picadura en el acero.

El crecimiento de la picadura se ve influenciado por la velocidad de disolución ya que al ser menor el área anódica que área catódica, la densidad de corriente será mayor en el fondo de la picadura lo que desencadena su rápida propagación hacia el interior de la capa, además, la ausencia de oxígeno en la profundidad de la picadura impide cualquier tentativa de reconstrucción de la película pasiva.

1.2.2. Corrosión en resquicios (Crevice)

La corrosión por resquicio está directamente asociada con pequeños volúmenes de medios corrosivos estancados en espacios confinados como grietas, uniones o intersticios o áreas de solape, lo que favorece la formación de una pila de aireación diferencial.

El inicio de la corrosión en resquicios en aleaciones pasivables, se da con la disolución del metal sobre toda la superficie incluyendo el resquicio, y la reducción de iones oxígeno a hidróxidos (Reacción 1 y 2b). Sin embargo, después de un tiempo el oxígeno del resquicio se agota y ante la dificultad de renovar el electrolito se forma una celda electroquímica con un potencial en el interior del resquicio más activo comparado con la zona aireada que mantiene la pasividad de la capa. Como la reacción de disolución del metal continua, se produce iones M^+ en exceso favoreciendo la migración de iones Cl^- de la zona externa al interior del resquicio para mantener la electroneutralidad de la zona, Figura 2. Lo anterior ocasiona un aumento de los iones metálicos como de los iones Cl^- , los cuales reaccionan con el agua y liberando protones ácidos y formando productos de corrosión (Reacción 3).



Estos productos de hidrólisis son los responsables de disminuir el pH dentro del resquicio y aumentar la rapidez de disolución del metal hasta ocasionar fallos irreparables [17].

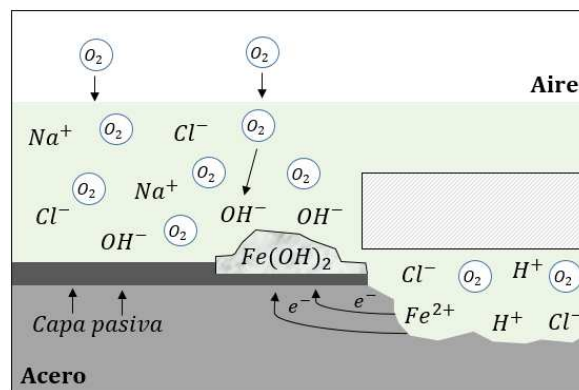


Figura 2. Esquema del proceso de corrosión por resquicio en el acero.

En conclusión, ambos fenómenos corrosivos (picadura y resqueio) se encuentran especialmente favorecidos cuando existen elevadas concentraciones de aniones agresivos, como iones Cl^- y valores bajos de pH. Sin embargo, para la corrosión por resqueio es indispensable la presencia de oxígeno disuelto en el electrolito, como pre-requisito para el inicio de las reacciones catódicas y la formación de la pila diferencial de aireación.

Otros factores como el acabado superficial, la presencia de impurezas e inclusiones, la microestructura y la composición del acero son críticos en el proceso de la corrosión localizada. Particularmente, en los aceros inoxidables austeníticos, la mayoría de los eventos de picaduras ocurren alrededor de inclusiones de MnS , incluso en ambientes con baja concentración de Cl^- [18].

1.3. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión.

Una de las formas para identificar y cuantificar el fenómeno corrosivo consiste en emplear técnicas electroquímicas que interrumpan el equilibrio existente en el sistema de estudio, con el propósito de predecir su comportamiento en el tiempo.

1.3.1. Técnicas de corriente continua: Curvas de polarización

Las curvas de polarización son una de las técnicas más empleadas para determinar la cinética del proceso de corrosión. Como se explicaba anteriormente, en el fenómeno de corrosión existe producción de cationes M^{n+} y electrones (Reacción 1) que generan una corriente anódica positiva responsable de la corrosión metálica. Sin embargo, la semirreacción catódica (Reacción 2) consume los electrones liberados y produce una corriente negativa para mantener la electroneutralidad del proceso.

$$I_a > 0 \quad (3)$$

$$I_c < 0 \quad (4)$$

De tal manera que para el proceso de corrosión existe un equilibrio cumpliendo la siguiente igualdad:

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (5)$$

$$I_t = I_a + I_c = 0 \quad (6)$$

Este equilibrio no permite conocer cual es el mecanismo controlante en la corrosión y, por lo tanto, se hace necesario una perturbación del sistema a través de un proceso de polarización para estimar adecuadamente el fenómeno corrosivo. Los ensayos de polarización inician normalmente con el registro del potencial de circuito abierto de corrosión, E_{corr} , que por definición se conoce como el potencial de equilibrio que adquiere un metal o aleación determinado al estar sumergido en una solución específica y la densidad de corriente asociada al potencial de corrosión se conoce como densidad de corriente de corrosión, i_{corr} . La polarización o movimiento del potencial con respecto a E_{corr} , consiste en aplicar una diferencia de potencial (ΔE) que rompa el equilibrio y permita medir la fluctuación de la corriente asociada a dicha perturbación.

La polarización puede ser tanto en sentido negativo como positivo del E_{corr} . Si el desplazamiento del potencial se realiza hacia valores inferiores, se obtiene una curva de polarización catódica debido al dominio de las reacciones de reducción sobre la superficie del metal inmerso. Por el contrario, si se impone una polarización positiva, por encima del potencial de corrosión, empieza a dominar las reacciones de oxidación favoreciendo la disolución del metal y suprimiendo la reducción de especies, obteniendo así, una curva de polarización anódica.

La superposición de las dos curvas permite la obtención de las denominadas curvas de Evans-Tafel las cuales han sido empleadas para el análisis y determinación de los parámetros cinéticos de reacción entre el material y el medio. La Figura 3 representa una curva de polarización típica para un material pasivo, como son los aceros inoxidable.

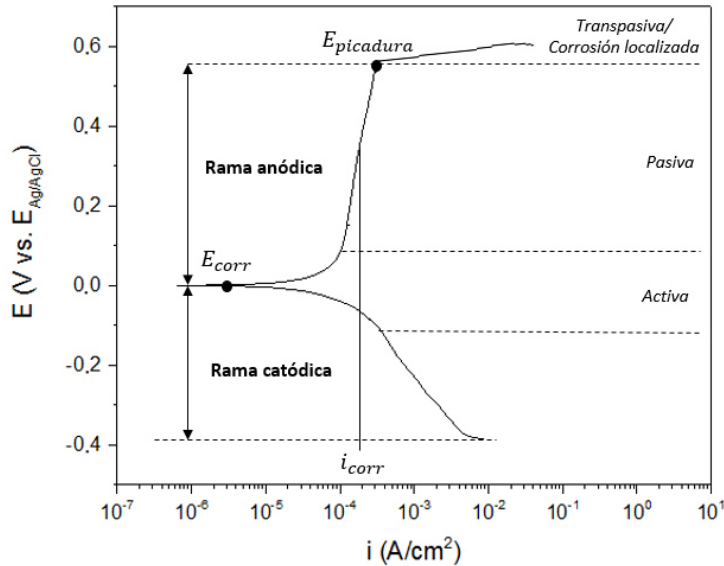


Figura 3. Curva de polarización para un material con comportamiento activo-pasivo.

La curva de la rama anódica descrita en el diagrama de la Figura 3 se divide principalmente en 3 zonas como consecuencia de diferentes procesos que ocurren:

1. *Zona activa:* La velocidad de disolución aumenta rápidamente con el incremento del potencial como respuesta a la formación de cationes.
2. *Zona pasiva:* La velocidad de disolución desciende bruscamente para mantener un valor mínimo y constante en un rango amplio de potencial, como consecuencia de la formación de una capa delgada de óxido en la superficie del metal.
3. *Zona transpasaiva/corrosión localizada:* Es posible la existencia de dos fenómenos en esta zona debido a la modificación de la capa pasiva formada previamente. El primer fenómeno se origina por la oxidación de los productos que conforman la capa, los cuales cambian su valencia a una mayor para dejar de ser compuestos estables en el medio y se torna solubles regresando el comportamiento activo al material; y el segundo fenómeno ocurre por la degradación localizada de la capa dando lugar a corrosión localizada lo que explica el aumento brusco en la densidad de corriente cuando se supera el valor del potencial de picadura ($E_{picadura}$).

Por lo tanto, la presencia de la zona pasiva indica un cambio en el mecanismo de corrosión, el cual pasa de tener un control activacional a ser controlado por la resistencia óhmica que genera la capa de óxido, y la lectura de la línea vertical que se forma en la zona pasiva determina la i_{corr} para los materiales pasivos.

1.4. Tratamientos superficiales

En los últimos años, la ingeniería de superficie ha incursionado en tratamientos de modificación física, química, mecánica y/o microestructural sobre la superficie de los materiales, con el propósito de desarrollar propiedades diferentes a las presentadas en el material másico. Así mismo, los esfuerzos se han centrado en procurar que los procesos de funcionalización superficial sean económicos y amigables con el medio ambiente.

A pesar de la resistencia intrínseca que presentan los aceros inoxidable y en especial el acero inoxidable austenítico a la corrosión, es indispensable minimizar la susceptibilidad al ataque localizado cuando son sometidos a ambientes altamente agresivos de trabajo. La gama de tratamientos superficiales realizados hasta la fecha es numerosa una clasificación de estos se puede observar en la Figura 4.

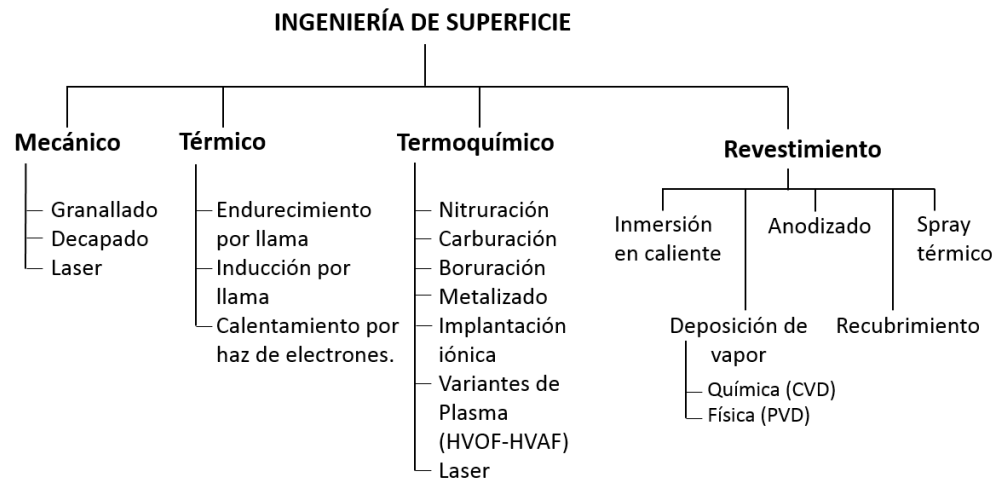


Figura 4. Tratamientos de modificación superficial en aceros inoxidables [10].

Recientemente, los tratamientos superficiales con láser y recubrimientos cerámicos son los más utilizados en aceros inoxidable austeníticos. Estos tratamientos tienen en común que el recubrimiento depositado funciona como una barrera protectora sobre la superficie de acero que puede atenuar el flujo de corriente y disminuir la velocidad de corrosión del sustrato.

Entre los métodos de recubrimientos cerámicos se destaca el depósito de películas de óxidos como TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , ya que ofrecen mayor resistencia a la corrosión, poseen baja conductividad y mejoran propiedades tribológicas, especialmente a temperatura elevada [19].

Existen varias técnicas para la deposición de películas sobre el sustrato metálico, como la deposición química de vapor (CVD) [20], la deposición física en fase de vapor (PVD) [21], el método sol-gel [22, 23], pulverización por plasma [24], pulverización a alta velocidad (*HVOF - High velocity oxygen fuel and HVAF - High velocity air fuel*) [25-27] y recientemente los tratamiento de anodizado [28, 29].

En el sector industrial, los tratamientos por HVOF o HVAF son ampliamente utilizados, ya que se obtienen recubrimientos densos con elevada resistencia al desgaste mecánico (desgaste erosivo y abrasivo) y químico (corrosión) ampliando el tiempo de vida útil de las piezas metálicas e incluso permite restaurar con facilidad las piezas ya degradadas durante su servicio. Esta técnica consiste en impactar partículas de elementos protectores a altas velocidades contra el sustrato formando capas densas de óxidos de baja porosidad, alta dureza y alta adherencia al metal [30]. Sin embargo, los costos que implica la instalación, los insumos y la formación de personal cualificado son elevados, lo que ha despertado un gran interés en el empleo de tratamientos más económicos y fáciles de implementar y es aquí donde el proceso de anodizado puede surgir como una alternativa prometedora para reemplazar los procesos convencionales debido a la simplicidad, fiabilidad, alta reproducibilidad y bajo costo [31], además que permite la obtención de capas de óxido con diferentes morfologías sobre la superficie de los materiales ferrosos.

1.4.1. Anodizado.

La técnica de anodizado consiste en el crecimiento controlado de una capa de óxido protectora sobre la superficie de piezas metálicas mediante un proceso electrolítico. Se realiza en una celda electrolítica la cual consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) sumergidos en el electrolito y conectados a un circuito eléctrico externo que genera una diferencia de voltaje o corriente favoreciendo el crecimiento de la película de óxido sobre la superficie del metal de interés ubicado en el ánodo. Comúnmente, los materiales más empleados como cátodos son grafito, acero inoxidable y platino.

Los metales que tiene mayor número de investigaciones sobre capas de óxido generadas mediante el proceso de anodizado son aluminio, titanio y magnesio. En estos materiales se ha identificado dos tipos generales de morfologías: capa barrera y capa porosa o dúplex (Figura 5).

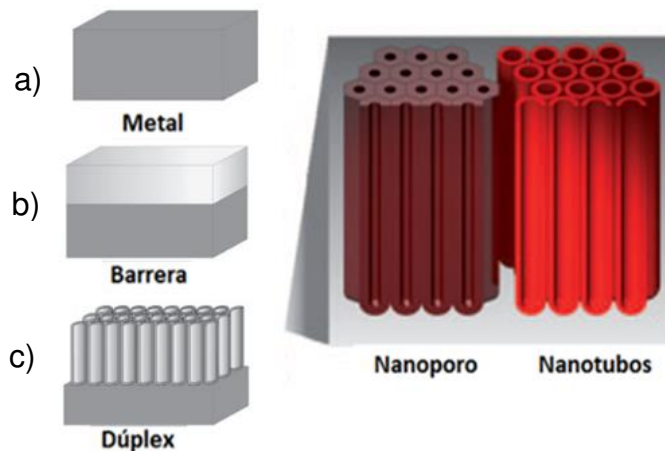


Figura 5. Morfologías obtenidas mediante anodizado. a) Metal sin tratamiento. b) Capa barrera. c) Capa dúplex [32].

El proceso de formación de las capas de óxido es consecuencia de un fenómeno tanto electroquímico como químico, el cual permite en los primeros instantes la formación de una película de óxido compacta por la reacción de los iones del metal con los iones O^{2-} presentes en el electrolito y el elevado voltaje o corriente aplicado. Dicha capa crece en la intercara metal-óxido pero a medida

que la película de óxido se hace más gruesa, aumenta la resistencia eléctrica y limita el flujo de iones y electrones condicionando el espesor del óxido (Figura 5b) [33]. Al mismo tiempo, el crecimiento de la capa está acompañado por un fenómeno puramente químico que permite la disolución parcial del óxido y genera puntos de ataque localizados en la superficie de la capa barrera, particularmente cuando el electrolito usado contiene flúor (Figura 5c). La formación de estas cavidades ocasiona una modificación del campo eléctrico favoreciendo la disolución en el centro de estas y el crecimiento en las áreas contiguas, de tal forma que se reduce el espesor de la capa barrera y se prolonga el tamaño del óxido generado, obteniendo estructuras nanoporosas o en su defecto si, además existe disolución entre las cavidades definiendo un pared interna y externa se denominan estructuras nanotubulares

La morfología y composición de las capas anódicas puede modificarse en función de diferentes parámetros del proceso como la naturaleza y composición del electrolito, temperatura del baño, tiempo de tratamiento, voltaje/corriente aplicado, entre otros [34].

1.4.1.1. Mecanismos de crecimiento de las capas anódicas.

Muchos de los principios descritos para la formación de nanoestructuras durante el tratamiento de anodizado han sido reportados en diferentes metales [35-38]. Sin embargo, el mejor sistema investigado hasta ahora para el crecimiento autoorganizado de óxido poroso es la alúmina (Al_2O_3). Sus mecanismos se pueden extender al crecimiento de tubos o poros en otros metales, teniendo en cuenta algunas diferencias específicas del metal y las condiciones del proceso [32].

La formación de la película porosa puede ocurrir mediante la aplicación de una perturbación galvanostática o potenciostática en el tiempo. La Figura 6 muestra las curvas típicas de anodizado en las cuales se pueden establecer una serie de etapas generales.

En el proceso de anodizado potencioestático (Figura 6a), se evidencia un descenso acelerado en la densidad de corriente en los primeros instantes del proceso, como respuesta al crecimiento de un óxido compacto y muy adherente sobre la superficie del metal. El mecanismo de crecimiento está controlado por un proceso de migración iónica cooperativa que permite el engrosamiento paulatino de la capa barrera inicial y consecuentemente, un aumento de la resistencia del circuito de anodizado limitando el flujo de iones y electrones de tal manera que condiciona el espesor final del óxido (Etapa I) [33].

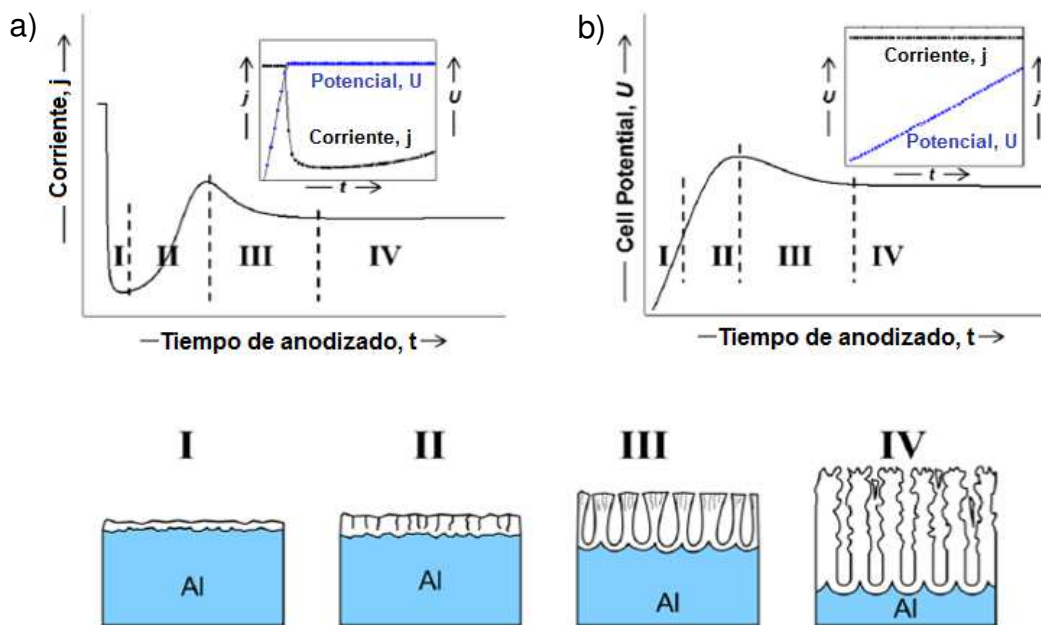


Figura 6. Curvas de anodizado en a) condiciones potencioestáticas y b) galvanostáticas; c) Etapas del crecimiento de Al_2O_3 en aluminio [39].

Una vez formada la capa barrera, el campo eléctrico se concentra en las imperfecciones existentes o generadas en la superficie, como los defectos o agrietamientos, originando cavidades porosas en la interfaz óxido-electrolito (Etapa II) que desencadena un aumento local de la densidad de corriente por la disminución de la resistencia que ahora ejerce la capa porosa. La disolución asistida por el campo eléctrico en los primeros poros localizados favorece la propagación de estos a través de la capa y la difusión rápida del electrolito. El incremento en la migración iónica del proceso aumenta la densidad de corriente

hasta asegurar que la superficie quede completamente cubierta de poros, a pesar de no ser uniformes (Etapa III).

Finalmente, el proceso de crecimiento de poro alcanza un estado estacionario como resultado del equilibrio que existe entre el crecimiento de óxido preferencialmente en la intercara metal-óxido y el proceso de disolución en la interfase óxido-electrolito (Etapa IV). En esta etapa, la densidad de corriente permanece constante y favoreciendo el auto-ordenamiento de los poros debido al campo eléctrico generado en los poros [36].

Por otra parte, cuando el proceso de anodizado se realiza en condiciones galvanostáticas (Figura 6b) se evidencia un incremento del potencial con respecto al tiempo a medida que se forma la capa de óxido. La progresión de las etapas del anodizado son similares a las descritas en condiciones potencioestática (Etapas I-IV) [39].

Para la mayoría de las condiciones de anodizado, se ha informado la incorporación de aniones presentes en el electrolito a las capas de óxido durante el tratamiento de anodizado, siendo la presencia de compuestos ricos en flúor un pilar fundamental en el desarrollo de morfologías nanoporosa y nanotubulares.

En este sentido al incorporarse los iones F^- , en las capas anódicas estos se concentran en mayor medida en la intercara metal-óxido debido a la alta movilidad de estos iones, a diferencia de otros iones presentes., de hecho se ha estimado que la velocidad de migración del ion F^- es dos veces mayor comparada con la rapidez del ion O^{2-} , favoreciendo la formación de oxi fluoruros y fluoruros del metal en la interfaz óxido/metal [40]. Se han hecho esfuerzos en mitigar el uso de estos compuestos, un ejemplo de ello es el trabajo de Hahn *et al.* [41] quienes demostraron que aunque se puede formar capas de óxido en condiciones muy específicas usando electrólitos que contienen cloruros, el ordenamiento y la obtención de capas nanoestructuradas es muy inferior comparado con los obtenidos en los electrolitos de fluoruros.

1.4.1.2. Anodizado en materiales ferrosos

En las últimas décadas, numerosos estudios han sido reportados sobre la modificación superficial por anodización de diferentes metales, tales como Al, Ti y Mg. Un claro ejemplo de esto, es el desarrollo de alúmina porosa [39, 42] y nanotubos de TiO₂ [43] que presentan espesores y características definidas dependiendo de las condiciones de crecimiento. Sin embargo, el crecimiento de películas anódicas sobre materiales ferrosos ha generado gran interés en la actualidad, básicamente por extender su gama de aplicaciones a campos tecnológicos antes poco explorados como fotocatálisis, tratamiento de agua, sensores, remediación ambiental y mitigación de problemas de corrosión [44].

Sin embargo, la fabricación de capas de óxido de hierro mediante el proceso de anodizado no ha sido una tarea fácil, incluso en electrolitos orgánicos que contienen flúor, donde para el titanio se han reportado eficiencias cercanas al 100%, ya que el total de la carga eléctrica que pasa por el sistema es empleada para la generación de las capas de óxido [45].

A pesar de esto, los primeros intentos en el crecimiento de estructuras ordenadas en materiales ferrosos mediante anodizado se realizaron sobre láminas metálicas de hierro puro. En el año 2006, Prakasam *et al.* [46] fueron los pioneros en obtener capas nanoporosas autoordenadas usando como electrolito una solución de HF, NH₄F, HNO₃ y glicerol. Posteriormente, Albu *et al.* [47] en el año 2009 reportaron la transición de la morfología nanoporosa a una estructura nanotubular al aumentar la temperatura del proceso de 293 a 313 K en un electrolito de NH₄F y etilenglicol. La estrecha relación de la temperatura del baño y la concentración de fluoruro en la velocidad de crecimiento de la matriz de nanotubos es reportada por LaTempa *et al.* [48] en el mismo año.

Estos esfuerzos permitieron centrar la optimización de las condiciones del proceso de anodizado con el fin de obtener capas nanotubulares altamente ordenadas y gruesas, tal y como lo mostro Habazaki *et al.* [49] quienes en 2010 reportaron que la disminución en la concentración de H₂O es un factor clave para la formación y evolución de estructuras nanoporosas. Así mismo, Rangaraju *et*

al. [44] indicaron la formación de una capa doble de óxido de hierro con morfologías diferentes mediante un procedimiento de anodización realizado en dos etapas a potenciales diferentes (20V y 50V) y con variaciones en la concentración del electrolito (Etilenglicol, NH_4F , H_2O , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

Estos estudios junto con otros reportados en la literatura, permitieron que el grupo de Habazaki H. definiera como los factores más importantes en la generación de capas anódicas sobre materiales ferrosos: la densidad de corriente o voltaje aplicado, la naturaleza y la concentración de H_2O en el electrolito son los parámetros más influyentes para definir la morfología, espesor y composición de las capas de óxido [50].

Sin embargo, uno de los parámetros poco estudiado es el tiempo de anodizado siendo Xie *et al.* [45] en 2014, quienes reportan su influencia en el comportamiento del crecimiento de la capa anódica permitiendo proponer un posible modelo que explica el mecanismo de formación de las nanoestructuras crecidas en NH_4F y etilenglicol, similar a los ya reportados en capas obtenidas sobre titanio.

Estas investigaciones permitieron los primeros acercamientos al desarrollo de capas anódicas en los aceros inoxidable por su similitud composicional. Así, en el año 2012, Kure *et al.* [29] informaron la obtención de películas de óxido nanoporoso con espesor mayor a $1\ \mu\text{m}$ en acero inoxidable 304 aplicando una densidad de corriente de $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ en una solución de etilenglicol, H_2O y NH_4F . En estos estudios, la adición de fluoruro al electrolito fue un factor clave para promover la reacción de oxidación/disolución. Un año más tarde, Klimas *et al.* [28] señalaron que no es posible formar capas nanoporosas ordenadas en acero inoxidable 304 cuando el contenido de H_2O en la solución glicerol / NH_4F es mayor a 3%_{ov/v} ya que incrementa la rapidez de disolución química en lugar favorecer el mecanismo de formación. Finalmente, en el año 2015 Habazaki *et al.* [51] informaron el crecimiento de películas de óxido en acero inoxidable AISI 304, AISI 430 e Fe puro mediante la técnica de anodizado en electrolitos similares.

Es de resaltar que la literatura hace especial énfasis en la presencia de NH_4F para favorecer la formación de nanoestructuras bien definidas sobre materiales ferrosos catapultando el uso de este compuesto en los tratamientos de anodizado. Recientemente, se han realizado algunos estudios en materiales ferrosos que sustituyen los fluoruros para la obtención de capas anódicas, por ejemplo Scheffel *et al.* [52] en el año 2014, obtienen estructuras porosas en acero inoxidable AISI 430 mediante anodizado usando un electrolito comercial compuesto por CrO_3 y H_2SO_4 , y en el año 2016 dos años después Asoh *et al.* [53] informan el crecimiento de películas anódicas nanoporosas añadiendo H_2O_2 como oxidante a un electrolito de H_2SO_4 en acero inoxidable 304, sin embargo, el uso de compuestos químicos como H_2SO_4 y CrO_3 resultan ser altamente tóxicos para la salud humana y el ambiente, al igual que los fluoruros.

Razón por la cual, el presente trabajo indaga sobre el crecimiento de capas de óxido en medios libres de fluoruros con diferentes concentraciones de H_2O , empleando compuestos menos nocivos ambientalmente como lo son el aluminato y silicato de sodio ($\text{NaAlO}_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$), para promover la formación de estructuras morfológicas capaces de proporcionar protección contra la corrosión en aceros inoxidables.

2. APORTACIÓN CIENTÍFICA

La formación de capas de óxido nanoestructuras sobre sustratos de acero inoxidable (AISI 304L) en electrolitos orgánicos libres de fluoruros mediante un proceso de anodizado convencional, como tratamiento alternativo para mitigar los problemas de corrosión en presencia de cloruros.

3. HIPÓTESIS

El uso de aluminato de sodio (NaAlO_2) y silicato de sodio (Na_2SiO_3) en electrolitos orgánicos favorecerá el crecimiento de capas anódicas sobre acero inoxidable 304L mediante la atenuación de los mecanismos de disolución y la incorporación de los iones presentes en el medio durante el proceso de anodizado, mejorando la adherencia y la respuesta electroquímica.

4. OBJETIVOS

4.1. General

Desarrollar capas de óxido mediante el proceso de anodizado sobre acero inoxidable AISI 304L que resulten resistentes a la corrosión y presenten buenas propiedades de adherencia al sustrato.

4.2. Específicos

- Estudiar el efecto del acabado superficial en la generación de capas anódicas.
- Obtener capas anódicas sobre acero inoxidable AISI 304L empleando NaAlO_2 o Na_2SiO_3 en electrolitos orgánicos, variando el estímulo aplicado (Densidad de corriente (i) o Voltaje (V)), la concentración de H_2O y el tiempo del tratamiento.
- Caracterizar las capas crecidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y curvas de polarización para el estudio de la estabilidad química.
- Evaluar las propiedades de adherencia de la capa de óxido al sustrato.

5. METODOLOGÍA.

5.1. Caracterización del material.

Se utilizaron probetas cilíndricas de acero inoxidable AISI 304L de 22 mm de diámetro y 5 mm de espesor. La composición química del material se analizó usando la técnica instrumental de Espectrometría de emisión óptica por chispa con analizador elemental para el contenido de carbono y azufre, y se realizó un análisis metalográfico mediante ataque químico según la norma ASTM E407-13 (10 g ácido oxálico en 100 mL de agua destilada) para revelar la microestructura del sustrato.

5.2. Preparación superficial.

Se realizaron dos pretratamientos para determinar el acabado superficial del sustrato previo al crecimiento de capas anódicas para los electrolitos propuestos, los cuales consistieron en (1) desbastar mecánicamente (DM) las muestras con una secuencia de lijas de carburo de silicio de diferente numerología (No.120-2000) y (2) electropulir (EP) el metal a 20 V, después del desbaste mecánico, empleando una solución de ácido perclórico al 60% y etilenglicol (relación 1:10 en volumen) durante 20 min, por debajo de 5°C. Luego se llevó a cabo un proceso de limpieza lavando todas las muestras con agua destilada y etanol.

La topografía de las muestras se analizó usando un microscopio interferométrico confocal de *Sensofar* modelo *PLμ2300* operado a 20×, que permitió efectuar medidas de rugosidad media lineal (*Ra*) sobre cada superficie. Además, se realizaron ensayos electroquímicos para caracterizar cada acabado superficial, antes de realizar el tratamiento de anodizado.

5.3. Tratamiento de anodizado.

El proceso de anodizado se realizó en una celda de dos electrodos usando las muestras de AISI 304L como ánodo y un electrodo de platino como cátodo, separados a una distancia aproximada de 1.5 cm y conectados a una fuente de potencia, como se observa en la figura 7. Se emplearon dos tipos diferentes de electrolito: soluciones que contenían NH_4F (apartado 5.3.1.) para determinar la influencia del acabado superficial, y electrolitos libres de fluoruros (apartado 5.3.2.) para analizar la formación y el crecimiento de capas anódicas. Sin embargo, independientemente de la composición del electrolito usado, se fijó una relación de volumen de 38 mL de solución por cada cm^2 anodizado.

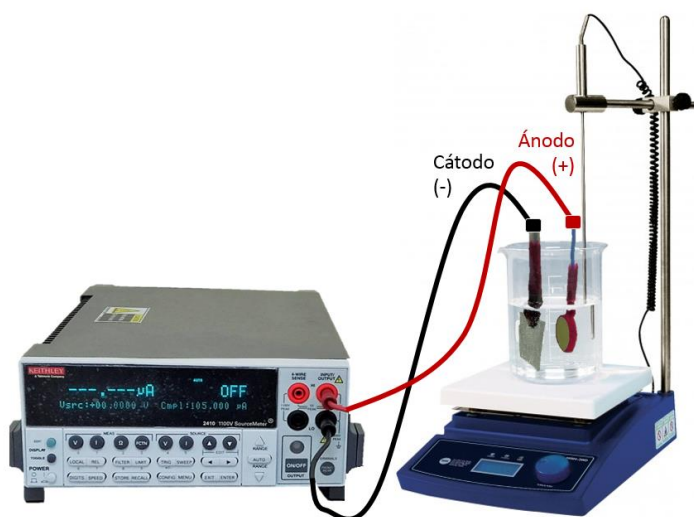


Figura 7. Arreglo experimental para el tratamiento de anodizado.

Al finalizar cada tratamiento, las muestras se lavaron adecuadamente con agua destilada y etanol, para eliminar los iones remanentes, se secaron con aire y se depositaron en desecadores para ser caracterizadas.

5.3.1. Electrolito con fluoruros.

Los tratamientos de anodizado se realizaron en condiciones potencioestáticas de 50 V usando una solución de 0.1 M NH_4F y etilenglicol que contenía 0.1 M H_2O durante 60 min a 5°C para obtener capas anódicas. Las capas formadas se caracterización por microscopía electrónica de barrido y se realizaron curvas de polarización para determinar si existía una influencia en la

respuesta electroquímica debido a un efecto del acabado superficial para determinar el acabado superficial más apropiado.

5.3.2. Electrolito libre de fluoruros.

Los tratamientos de anodizado se realizaron en condiciones galvanostáticas usando glicerol como electrolito en presencia de NaAlO_2 o Na_2SiO_3 y H_2O , a temperatura ambiente. La Tabla 2 muestra las condiciones realizadas usando NaAlO_2 como soluto y la Tabla 3 las condiciones empleadas para los tratamientos en con Na_2SiO_3 .

Tabla 2. Condiciones para los tratamientos de anodizado con NaAlO_2 .

[] NaAlO_2	[] H_2O	Densidad de corriente (i)	Área	Tiempo
0.3 M	100% _{v/v}	10 mA/cm ²	0.283 cm ²	30 min
		20 mA/cm ²		
	50% _{v/v}	10 mA/cm ²		
		20 mA/cm ²		
	10% _{v/v}	20 mA/cm ²	0.758 cm ²	
		10 mA/cm ²	1.539 cm ²	

Tabla 3. Condiciones para los tratamientos de anodizado con Na_2SiO_3 .

[] Na_2SiO_3	[] H_2O	Densidad de corriente (i)	Área	Tiempo
0.1 M	2.5% _{v/v}	5 mA/cm ²	1.539 cm ²	15 min
		10 mA/cm ²		
		20 mA/cm ²	0.758 cm ²	
0.05 M	1.0% _{v/v}	20 mA/cm ²	0.758 cm ²	6 min
	1.5% _{v/v}			
	1.7% _{v/v}			
	2.0% _{v/v}			
	2.5% _{v/v}			

5.4. Caracterización de las capas anódicas.

La caracterización de adherencia morfológica, composición y estabilidad química de las capas de óxido se llevaron a cabo mediante diferentes técnicas.

5.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

La caracterización morfológica de las capas anódicas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FEG-SEM) utilizando el instrumento *Philips JSM6500F*, equipado con una microsonda para realizar microanálisis semicuantitativos elemental por dispersión de energías de rayos-X (EDS). Se empleó una tensión de aceleración de 15 keV para el análisis por dispersión de energías y 7 keV para la toma de imágenes usando electrones secundarios y/o retrodispersados. El software empleado para evaluar los espectros fue el *Inca Energy Oxford Instruments Analytical*.

5.4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

El análisis elemental de las películas anódicas en la superficie se realizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) usando el equipo *K-ALPHA Surface Analysis* de la compañía *Thermo Scientific* con radiación k_{α} monocromada de Aluminio ($h\nu = 1486.6$ eV) a 12 kV y 40 watts de potencia en un área ovalada de 400 μm de diámetro y ángulo relativo de incidencia de 30°. Los espectros XPS se obtuvieron usando el modo de ventanas pequeñas con 0.1 eV/paso y energía de paso 50 eV. La calibración de las energías de enlace se realizó con respecto al carbono (C1s a 284.8 eV) y los datos de los espectros se trataron con el sistema de datos *Thermo Scientific™ Advantage* para análisis de superficies.

5.4.3. Espectrometría Raman.

Los espectros de Raman se realizaron usando un equipo *DRX Raman Thermo Scientific* de marca con un láser de HeNe ($\lambda = 633$ nm) con potencia de 2 mW como fuente de excitación. Cada espectro se registró mediante la acumulación de 10 exploraciones y 50 scans comprendidos en un intervalo entre 50 - 1500 cm^{-1} .

5.4.4. Ensayos electroquímicos de corriente continua.

Se realizaron curvas potenciodinámicas empleando un potenciostato *Gamry Reference 600* y una configuración de celda electroquímica de tres electrodos. Se usaron las muestras de AISI 304L para analizar como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo, responsable de la recolección de corriente. Las mediciones se realizaron por triplicado en una disolución acuosa que contenía 0.3 M de NaCl a temperatura ambiente.

En cuanto al desarrollo de la prueba electroquímica, las muestras se sumergieron inicialmente en el electrolito durante 900 s para estabilizar y medir el potencial de circuito abierto (OCP). Posteriormente, se realizó un barrido de potenciales en dirección anódica desde un valor de 300 mV por debajo del OCP hasta un potencial de 1 V con respecto al electrodo de referencia usando una velocidad de polarización de 0.16 mV/s.

5.4.5. Prueba de adherencia mecánica.

La adhesión de las capas anódicas crecidas sobre acero inoxidable 304L se evaluó mediante la norma ASTM D3359 [54] usando la cinta *3M 470 electroplating tape* (88.96 N de resistencia a la tracción). La cinta fue ubicada sobre el área anodizada y se aseguró el contacto pasando una goma/borrador para adherir mejor la cinta a la superficie. Después de 90 ± 30 s de la aplicación, se retiró la cinta rápidamente manteniendo un ángulo de 180° con respecto a la superficie del metal. Las imágenes macroscópicas de la superficie se tomaron antes y después de la prueba de adherencia y se evaluó cualitativamente el desprendimiento de la capa anódica. La prueba se realizó por triplicado sobre las muestras analizadas.

6. RESULTADOS

6.1. Caracterización del material.

La composición química del sustrato obtenida por espectrometría de emisión óptica con chispa se muestra en la Tabla 4. Los valores en porcentajes máxicos se encuentran por debajo de los límites permisibles de la norma ASTM A276-06 [55], indicando que el material utilizado cumple los estándares. A pesar de no existir un rango específico en la norma para la composición de elementos aleantes, es aceptado que la incorporación de estos en los materiales metálicos juega un papel crucial para el mejoramiento de las propiedades del sustrato. Se informa que la adición de pequeñas cantidades de Mo [56, 57] y Cu [58, 59] favorece la resistencia a la corrosión en aceros inoxidable debido a la tendencia que presentan para oxidarse y depositarse en la superficie del material, suprimiendo la disolución activa del Fe y favoreciendo el incremento de los valores del $E_{picadura}$.

Tabla 4. Análisis químico del sustrato.

Elemento	% Masa AISI 304L	
	Norma ASTM A276-06	Muestra analizada
C	0.03	0.03 ± 0.001
Cr	18.00 – 20.00	18.30 ± 0.06
Ni	8.00 – 12.00	8.11 ± 0.04
Si	0.75	0.27 ± 0.01
Mn	2.00	1.52 ± 0.02
P	0.045	0.036 ± 0.001
S	0.03	0.016 ± 0.001
Mo	---	0.365 ± 0.007
Cu	---	0.51 ± 0.01
Co	---	0.18

El análisis metalográfico se observa en la Figura 8a, el cual revela una microestructura típica de los aceros austeníticos con diferentes tamaños de grano equiaxiales y formas poligonales, sin embargo, se observa un exceso de

precipitados dentro de los granos y en los límites, como posible contaminación del material. Por microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados y análisis EDS, Figura 8b, se ha determinado la presencia de Mn y S en los precipitados formados.

La presencia de estos elementos sugiere la formación MnS, el cual es reconocido como una de las principales causas de corrosión localizada en aceros inoxidable, ya que la disolución de los sulfuros da lugar a la formación de sulfatos, azufre elemental, tiosulfato e incluso ácido sulfhídrico, como lo ha reportado Gupta *et al.* [18].

Se considera que las discontinuidades de la capa pasiva, causadas por las partículas de MnS, son las responsables del inicio de picaduras. Ryan *et al.* [60] proponen la formación de una zona reducida en Cr alrededor de las partículas de MnS que favorece la corrosión localizada en esta región. De hecho, esta zona agotada en Cr fue detectada muy temprano por Szummer *et al.* [61].

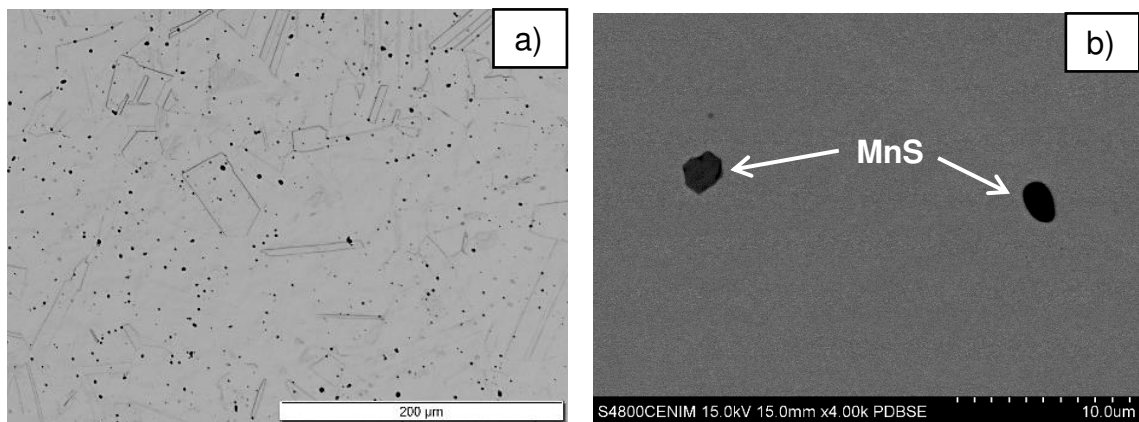


Figura 8. a) Microestructura del sustrato (AISI 304L). b) Imagen de las inclusiones de MnS por SEM con electrones retrodispersados.

Así mismo, el tamaño y la composición de las inclusiones son importantes para el desarrollo de los mecanismos de corrosión. Jun *et al.* [62] trabajando en aceros inoxidable 304 expuestos a 0.6 M de NaCl reportaron que las partículas de MnS con tamaños inferiores a 300 nm no causa corrosión por picaduras. En este sentido las partículas de MnS presentes en el material tienen un tamaño aproximado de 2 μm , Figura 8b. Lo anterior significa que los precipitados de MnS

presentes en el metal empleado favorecen el fenómeno de corrosión por picadura y son los responsables de una disminución en el potencial de picadura como lo reporta Newman *et al.* [63]

6.2. Preparación superficial.

Los acabados superficiales obtenidos después de los pretratamientos se muestran en la Figura 9.

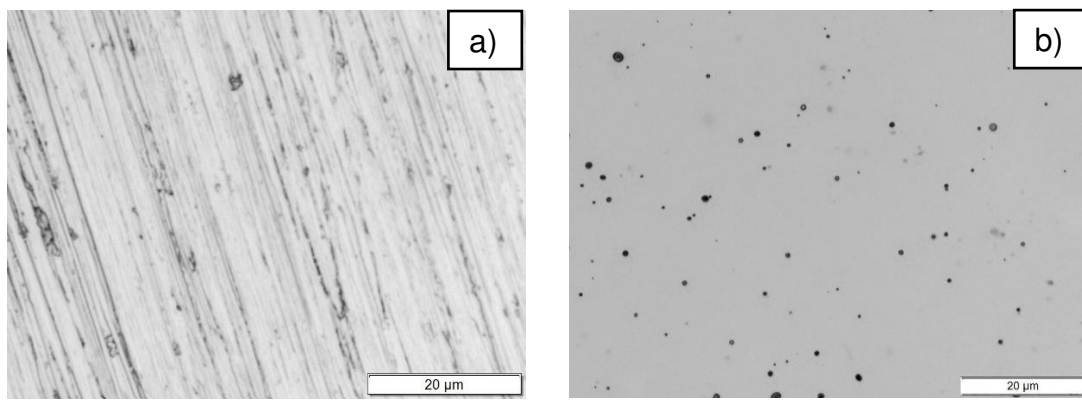


Figura 9. Acabado superficial obtenido por a) desbaste mecánico (DM) y b) electropulido (EP).

La imagen de la superficie tratada por desbaste mecánico, Figura 9a, muestra las irregularidades de la superficie con presencia de líneas de lijado orientadas en la dirección del desbaste, característica típica de este acabado. En cuanto a la Figura 9b, se evidencia como el tratamiento de electropulido mejora la suavidad y homogeneidad de la superficie del metal, eliminando considerablemente las líneas de lijado y otorgando una superficie brillante y lisa. Sin embargo, las inclusiones de MnS en la superficie se disuelven preferentemente y se hace más evidente la formación de picaduras como lo reporta Habazaki *et al.* [64]

La obtención de un acabado superficial tipo espejo durante el tratamiento de electropulido, se debe principalmente a dos procesos: nivelación y brillo. Por un lado, la nivelación es el resultado de una diferencia en las velocidades de

disolución entre los picos y los valles de la superficie rugosa del metal, esto debido a la distribución no homogénea de la corriente y las condiciones de transferencia de masa global. Por otro parte, el brillo está asociado con la formación de una capa con alto contenido de sales sobre la superficie del electrodo que suprime la influencia de la orientación cristalográfica [65, 66].

Las imágenes topográficas y los perfiles obtenidos mediante microscopía confocal para los dos acabados superficiales se muestran en la Figura 10.

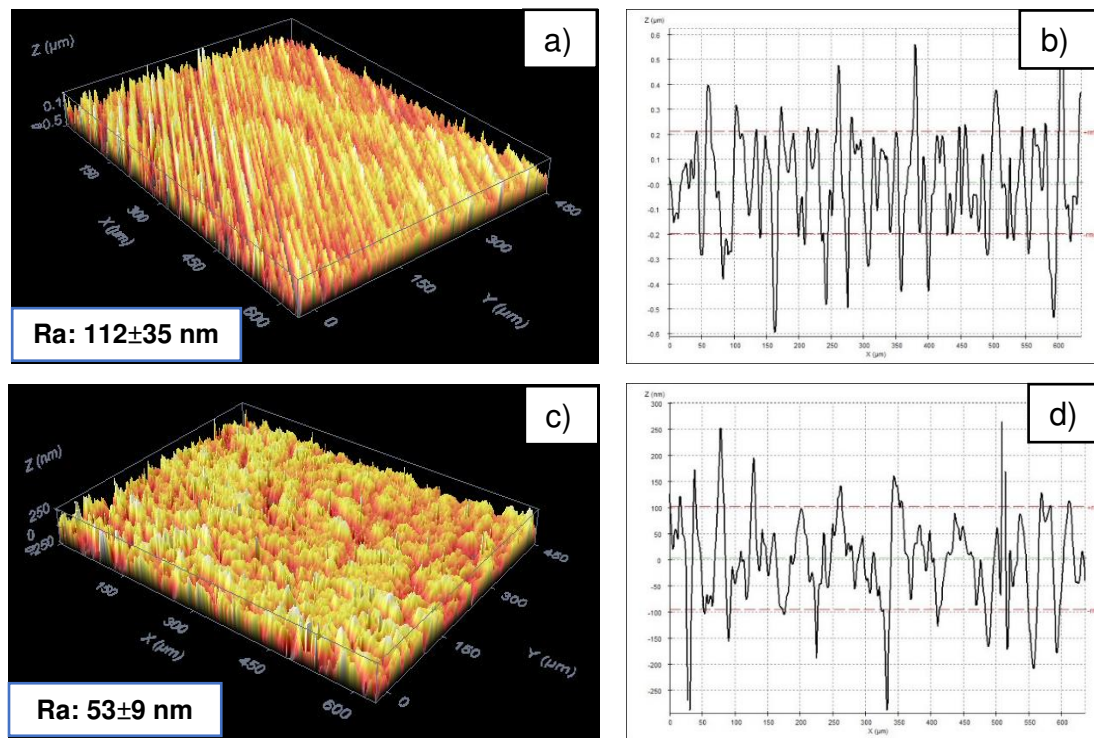


Figura 10. Topografía y perfiles de la superficie obtenido con a,b) desbaste mecánico y c,d) electropulido.

Para el análisis de la rugosidad media lineal (Ra) se tomaron 20 medición sobre cada acabado, sin embargo, solo se presente un perfil por superficie (Figura 10b-d). De acuerdo a las imágenes de la Figura 10a-c, es de esperar que la rugosidad de los tratamientos sea diferente. La superficie pretratada por desbaste mecánico exhibe una rugosidad media de 112 ± 35 nm, mientras que la rugosidad media en la superficie electropulida se redujo aproximadamente a la mitad.

Por otro lado, la respuesta electroquímica, evaluada mediante curvas de polarización potenciodinámica en la solución 0.3 M NaCl, para los diferentes pretratamientos superficiales, se presentan en la Figura 11. Los parámetros termodinámicos y cinéticos de corrosión, como el potencial de corrosión (E_{corr}), de picadura ($E_{picadura}$) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), se extrajeron de las curvas y se recopilan en la Tabla 5.

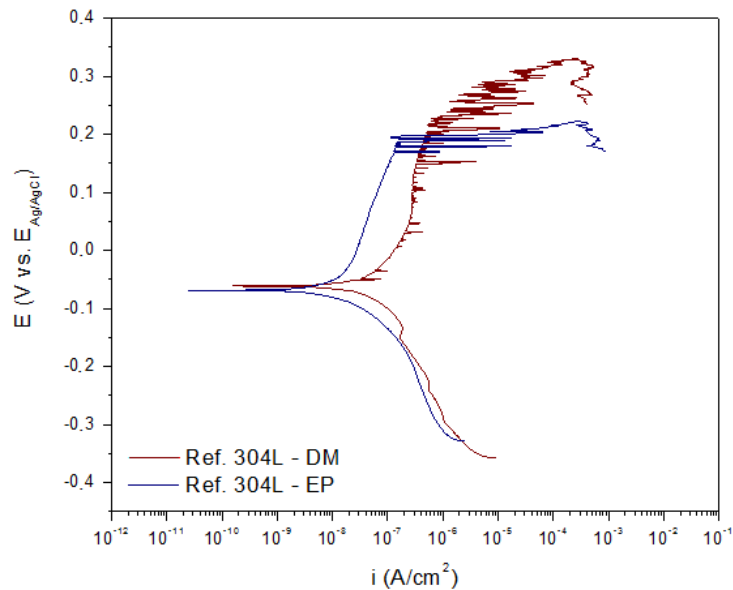


Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámicas de los acabados superficiales en 0.3 M NaCl a 25°C.

Ambas curvas describen el comportamiento típico de un material pasivo, con una rama anódica prácticamente vertical que permite determinar el valor de i_{corr} en cada una de las muestras. Sin embargo, la muestra desbastada mecánicamente presenta la formación de picaduras metaestables, favorecidas por la formación de zonas anódicas y catódicas, entre valles y picos de la superficie. Por otra parte, la muestra electropulida presenta una rama anódica más suave, con pocas picaduras metaestables asociada a una superficie con menos defectos.

A pesar de que las dos curvas evidenciaban valores similares para E_{corr} y $E_{picadura}$, el valor de i_{corr} es menor en las muestras sometidas al tratamiento de electropulido, lo que significa una mejor respuesta a la corrosión comparada con

las muestras desbastadas mecánicamente. La disminución en la i_{corr} después del electropulido puede atribuirse a la reducción del área superficial expuesta al medio corrosivo, ya que se disminuye la rugosidad.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos de los acabos superficiales obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 11.

	E_{corr} [mV]	$E_{picadura}$ [mV]	i_{corr} [A/cm ²]
<i>Ref 304L - DM</i>	-63.5 ± 2.1	248.6 ± 35.8	$2.18 \times 10^{-7} \pm 1.2 \times 10^{-7}$
<i>Ref 304L - EP</i>	-62.4 ± 8.4	190.2 ± 14.1	$6.4 \times 10^{-8} \pm 4.2 \times 10^{-9}$

La importancia de la obtención de superficies con menor rugosidad, previamente al tratamiento de anodizado, radica en favorecer un crecimiento uniforme y ordenado de las capas anódicas. Estudios previos realizados en metales puros como Ti [67], Al [35, 68] y Nb [69], determinaron que el electropulido es una etapa indispensable en el crecimiento homogéneo de dichas capas.

Sin embargo, para el caso de las aleaciones metálicas, es limitada la información reportada sobre la influencia del acabado superficial en la morfología de las capas de óxido, y aún más escasa, la información sobre la influencia de la respuesta electroquímica frente a la corrosión. Únicamente los grupos de Habazaki *et al.* [64], Martin *et al.* [70], Rangaraju *et al.* [44], reportan una relación entre la morfología de las películas de óxido y el acabo superficial tanto para el hierro puro como para aceros AISI 304 y AISI 304L.

En este orden de ideas, se realiza un proceso de anodizado usando etilenglicol que contiene 0.1 M NH₄F y 0.1 M H₂O como electrolito a 5°C para determinar la influencia del acabado superficial en el crecimiento de capas anódicas sobre las muestras estudias, así como, la respuesta electroquímica.

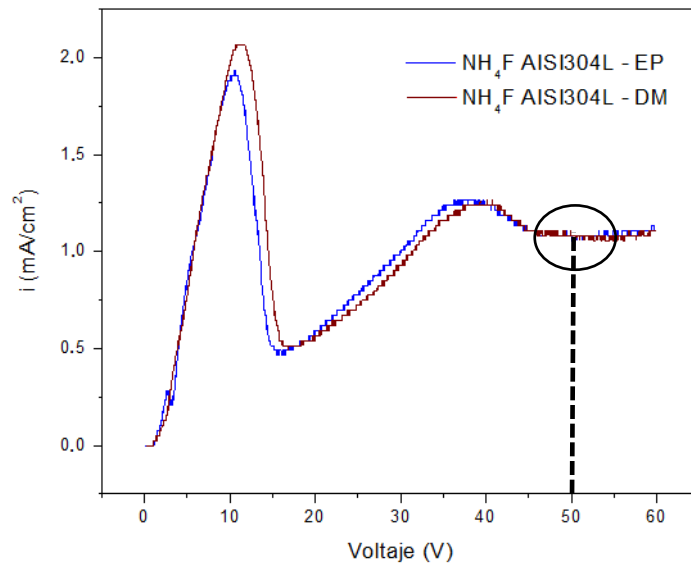


Figura 12. Curva potenciodinámica (i vs. V) en etilenglicol / 0.1 M NH₄F / 0.1 M H₂O a 5°C sobre AISI 304L con diferentes acabado superficial.

La Figura 12 muestra las curvas i vs. V de los aceros inoxidable 304L con diferente acabado superficial, para esto se realizó una curva de polarización potenciodinámica a una velocidad de barrido de 0.02 V/s. Ambas muestras revelan un pico de corriente a 10 V antes de alcanzar una densidad de corriente constante de aproximadamente 1.1 mA/cm². Los voltajes que se encuentran dentro en la zona de meseta son ideales para realizar los tratamientos de anodizado, ya que la capa pasiva se estabiliza y se permite el crecimiento controlado y uniforme de la capa. Siendo un potencial de 50V el elegido para el crecimiento de las capas anódicas.

Las micrografías electrónicas de barrido para el acero inoxidable 304L desbastado mecánicamente y electropulido se muestran en la Figura 13. La formación de capas anódicas del acero da como resultado la formación de películas de óxido nanoestructuras con espesores y tamaños de poro similares entre los pretratamientos superficiales.

Se observa que las capas anódicas presentan diámetro de poros en torno a los 50 nm y espesores de capa de ~500 nm para ambos casos.

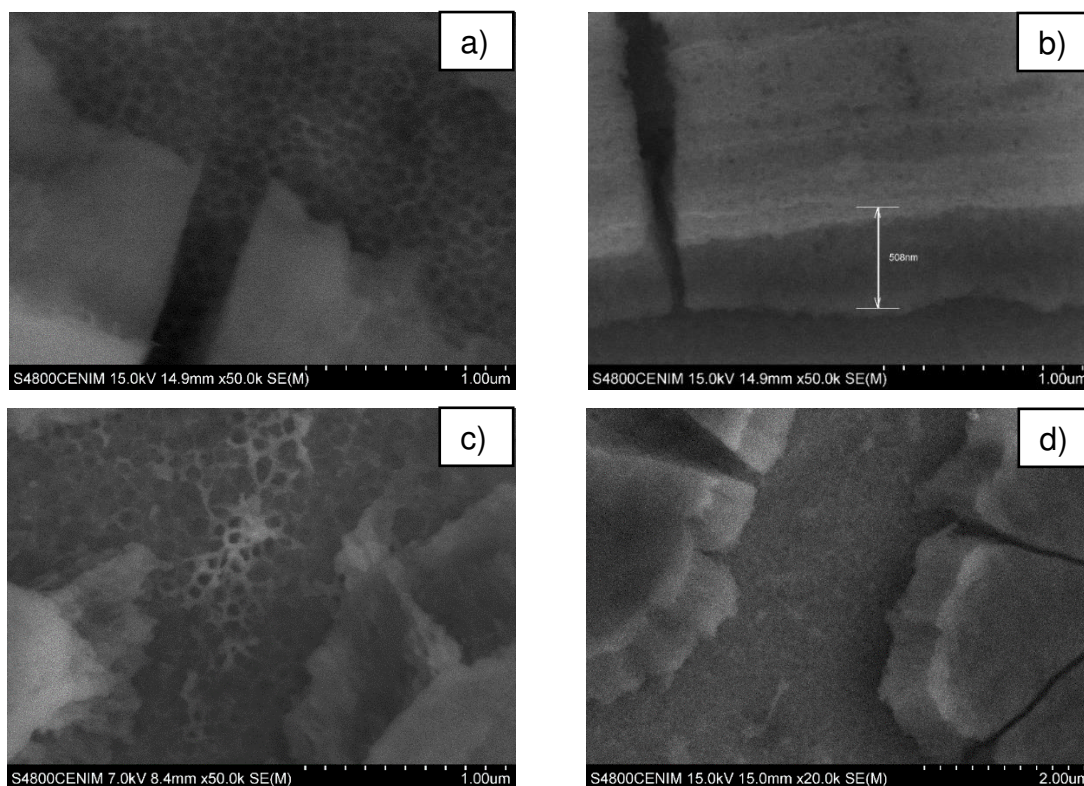


Figura 13. Imágenes SEM de las capas anódicas crecidas en etilenglicol / 0.1 M NH_4F / 0.1 M H_2O a 50 V y 5°C sobre AISI 304L a,b) desbastada mecánicamente y c,d) electropulida.

Al analizar la respuesta electroquímica de las capas anódicas crecidas sobre acero inoxidable 304L, se observa que presentan valores análogos entre ellos para E_{corr} , $E_{picadura}$ e i_{corr} , Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 14.

	E_{corr} [mV]	$E_{picadura}$ [mV]	i_{corr} [A/cm^2]
Anodizado - DM	-186 ± 60.1	14 ± 24.0	$5.2 \times 10^{-7} \pm 3.22 \times 10^{-7}$
Anodizado - EP	-161 ± 55.8	5 ± 4.24	$7.55 \times 10^{-7} \pm 2.63 \times 10^{-7}$

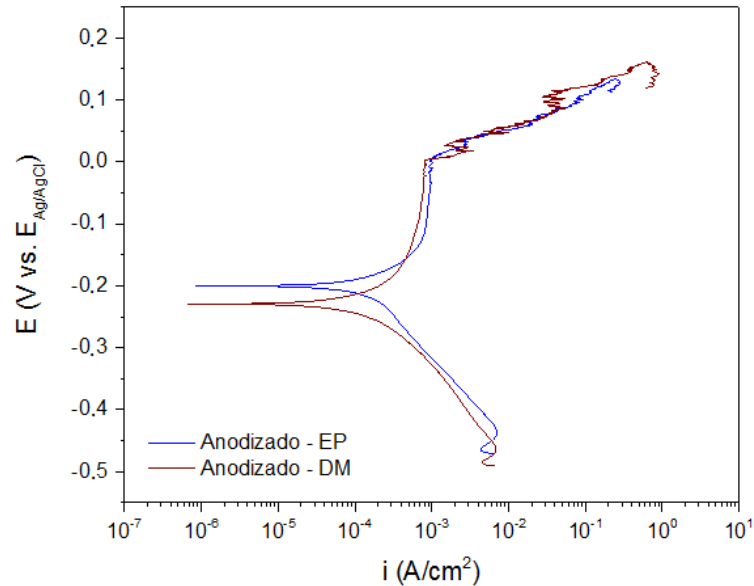


Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas para tratamientos de anodizado sobre los acabos superficiales en 0.3 M NaCl a 25°C.

Lo anterior permite inferir que el acabado superficial no influye en la respuesta electroquímica de las capas anódicas crecidas en medio con fluoruros, ya que se obtienen espesores y morfologías análogas. Por lo tanto, se hace conveniente continuar el desarrollo experimental con las muestras desbastadas mecánicamente para evitar el aumento de la carga ambiental con el uso de reactivos altamente contaminantes como lo es el ácido perclórico para el proceso de electropulido.

6.3. Tratamiento de anodizado en aluminato de sodio (NaAlO_2).

En una búsqueda de nuevos baños libres de cromo y flúor, se ha estudiado el empleo de NaAlO_2 en procesos electrolíticos sobre diferentes metales y aleaciones, por esta razón se realizaron tratamientos en condiciones galvanostáticas empleando una solución de glicerol que contenía 0.3 M NaAlO_2 y diferentes porcentajes volumétricos de H_2O (10-50-100%_{v/v}) durante 30 minutos.

Los procesos galvanostáticos se realizan con el propósito de asegurar un flujo constante de electrones y favorecer la oxidación del sustrato, de tal manera que se garantice la eyección de los iones que componen la aleación hacia la interfase metal/electrolito y posteriormente a lo largo de la capa de óxido formada. La Figura 15 muestra las imágenes macroscópicas de la superficie de los tratamientos realizados empleando una concentración de H₂O de 100%_{ov/v}, 50%_{ov/v} y 10%_{ov/v} a diferentes densidades de corriente 10 y 20 mA/cm².

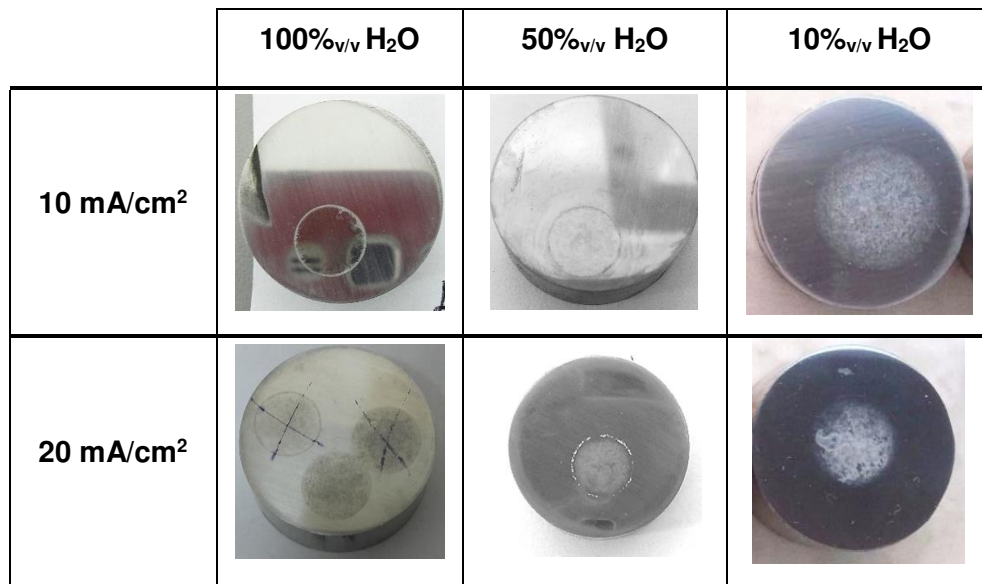


Figura 15. Tratamientos de anodizado realizado en glicerol / 0.3 M NaAlO₂ y 10 – 50 – 10%_{ov/v} H₂O durante 30 min a 10-20 mA/cm².

De manera general, los tratamientos muestran la formación de una película cuando la densidad de corriente aplicada era mayor, sin embargo, no fue posible la formación de capas uniformes y adherentes. En los tratamientos realizados a densidades de corriente de 10 mA/cm² y concentraciones de H₂O ≥ 50%_{ov/v}, no se obtiene la formación de capas anódicas, prácticamente la superficie del sustrato queda intacta ya que se evidencia el acabado superficial del metal. Esto significa que la densidad de corriente aplicada no es suficientemente alta para favorecer la oxidación del material en las condiciones estudiadas y que la adición de agua hace que el electrolito se vuelva más conductor, disminuyendo la resistencia del electrolito.

Así mismo, los anodizados realizados a 20 mA/cm^2 parecen tener un mayor efecto sobre las capas anódicas comparado con las muestras tratadas a 10 mA/cm^2 . Lo anterior concuerda con lo reportado por Ono *et al.* [71], quienes afirman que durante un proceso de anodizado convencional, el espesor de las capas se puede controlar directamente por la densidad de corriente aplicada. No obstante, la disminución de la concentración de H_2O parece ser más relevante en el crecimiento de las capas anódicas ya que se obtiene una capa más densa y con mejores propiedades de adherencia cuando se realizan los tratamientos a $10\%_{\text{v/v}}$ H_2O . Según Habazaki *et al.* [49], es posible la obtención de capas anódicas con morfología barrera más densas cuando la concentración de H_2O es menor en electrolitos orgánicos con NH_4F sobre hierro puro; además, sugieren mayor incorporación de las especies presentes en el electrolito a la capa cuando el contenido de H_2O es bajo.

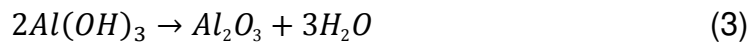
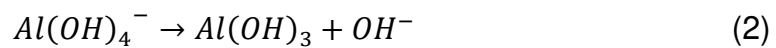
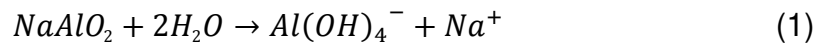


Figura 16. Imágenes del precipitado formado durante los tratamientos con NaAlO_2 .

Sin embargo, la baja eficiencia en la formación de las capas anódicas es común en todos los tratamientos y probablemente se deba a la dificultad de anclaje de la película formada con la superficie del metal. Como consecuencia de lo anterior, un precipitado color blanco se depositó sobre la superficie del material y en cátodo durante los anodizados en 0.3 M NaAlO_2 , Figura 16.

Dicho precipitado se debe únicamente a la descomposición y aglomeración de los compuestos de aluminato dentro del electrolito. El NaAlO_2 es un electrolito débil y su disociación origina iones aluminato relativamente inestables. En este sentido, Plumb *et al.* [72] utilizaron la técnica de Raman e IR

para concluir que existen dos especies de iones aluminatos: (1) $Al(OH)_4^-$, predominante entre un pH de 8-12 y (2) AlO_2^- , abundante en soluciones fuertemente alcalinas. Así mismo, Yerokhin *et al.* [73] reconocen que la principal especie portadora de aluminio en soluciones concentradas de $NaAlO_2$ es $Al(OH)_4^-$, y Cheng *et al.* [74] asocian la hidrólisis del $NaAlO_2$ y la descomposición de los iones aluminato en tratamientos de oxidación por micro-arcos (MAO), con las siguientes reacciones:



Sin embargo, para que exista la precipitación de Al_2O_3 (reacción 3), Cheng *et al.* [75] afirman que es necesario alcanzar temperaturas de $\sim 1200^\circ C$, evento que es imposible en un tratamiento de anodizado convencional. Por lo tanto, el precipitado formado es atribuido a la presencia de $Al(OH)_3$ (reacción 2) que fácilmente se deposita en el fondo de la celda como lo ha identificado Cheng *et al.* [76] en electrolitos que contiene $NaAlO_2$ y KOH .

Por otra parte, en la Figura 17 se muestran las imágenes de SEM para el tratamiento realizado a 20 mA/cm^2 y una concentración de $10\%_{v/v}$ H_2O . Las imágenes obtenidas corroboran la falta de uniformidad superficial, mencionaba anteriormente, a través de la visualización de zonas recubiertas y zonas desprovistas de capa anódica. Las zonas carentes de capa son el resultado de la evolución vertiginosa de burbujas finas que se forman con la liberación de oxígeno durante el proceso de anodizado que impiden el contacto con el electrolito y consecuentemente la formación de la capa, además de la disolución preferencial de los MnS.

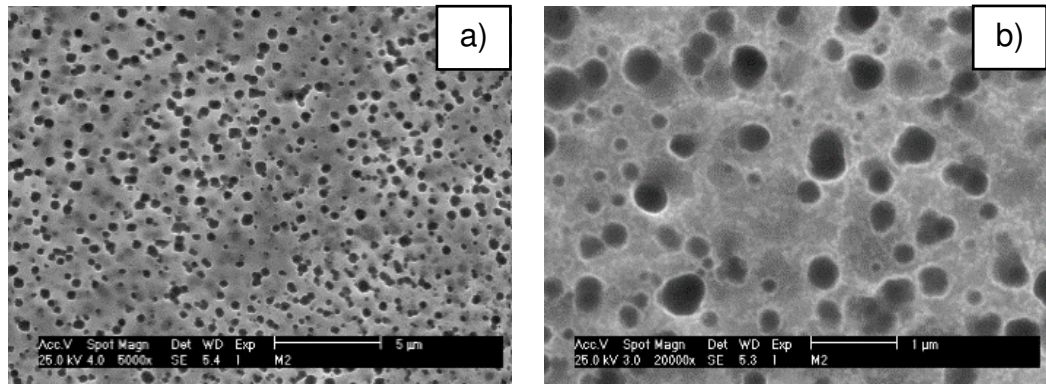


Figura 17. Imágenes SEM del anodizado realizado en glicerol / 0.3 M NaAlO_2 / 10% $_{\text{v/v}}$ H_2O durante 30 min a 20 mA/cm^2 .

Las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas para evaluar la resistencia a la corrosión de las capas anódicas obtenidas en NaAlO_2 se presentan en la Figura 18. Se observa que después del tratamiento, el material exhibe un comportamiento pseudopasivo en la rama anódica comparado con el sustrato y las curvas se desplazan hacia valores más negativos, tanto para E_{corr} como para E_{picadura} , lo que indica que aumenta la actividad química del sustrato y el inicio del proceso corrosivo ocurre antes que en el material de referencia, pero ambas en la misma magnitud, Tabla 7.

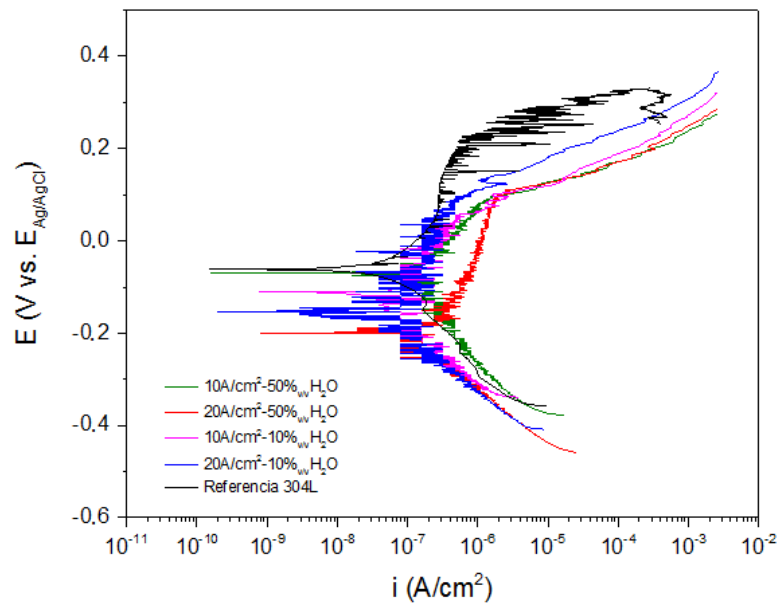


Figura 18. Curvas de polarización potenciodinámicas para los tratamientos galvanostáticos con NaAlO_2 en 0.3 M NaCl a 25°C .

Tabla 7. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 18.

	E_{corr} [mV]	$E_{picadura}$ [mV]	i_{corr} [A/cm^2]
Referencia 304L	-63.5	248.6	2.18×10^{-7}
$10 A/cm^2 - 10\%_{v/v} H_2O$	- 68.3	92.2	3.94×10^{-7}
$20 A/cm^2 - 10\%_{v/v} H_2O$	-199.1	98.1	9.86×10^{-7}
$10 A/cm^2 - 50\%_{v/v} H_2O$	-107.3	51.3	2.02×10^{-7}
$20 A/cm^2 - 50\%_{v/v} H_2O$	-155.3	93.3	1.86×10^{-7}

Este comportamiento puede ser atribuido a los poros observados en las imágenes de SEM. Según Yang *et al.* [77] indican que los poros de la superficie que están conectados directamente al sustrato disminuyen el rendimiento anticorrosivo, ya que funcionan como canales entre el material y el electrolito que favorece el desarrollo de los mecanismos de corrosión por picadura.

La disminución de las propiedades electroquímicas de las capas anódicas crecidas en $NaAlO_2$, puede estar asociada a la ausencia de una capa barrera estable en la intercara metal/óxido, como lo reportan Andrei *et al.* [77, 78] quienes sugieren que es necesaria la formación de una capa barrera de óxido de hierro, libre de Ni y Cr sobre la superficie de los aceros inoxidable austeníticos antes de los tratamiento de anodizado avanzados (MAO), para la obtención de capas anódicas sobre estos materiales en soluciones acuosas de $NaAlO_2$.

6.4. Tratamiento de anodizado en silicatos (Na_2SiO_3)

El silicato de sodio, como sustancia inofensiva para el medio ambiente, ha sido estudiado con el propósito de inhibir los efectos de la corrosión en varias

aleaciones empleado particularmente en tratamientos MAO. Por esta razón, se realizaron tratamientos en condiciones galvanostáticas, empleando una solución de glicerol que contenía 0.1 M Na_2SiO_3 y 2.5%_{v/v} H_2O durante 15 minutos. Las imágenes macroscópicas de los tratamientos se muestran en la Figura 19.

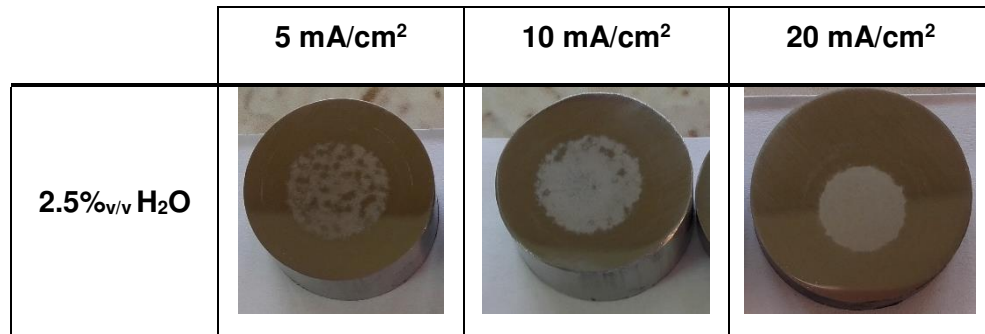


Figura 19. Tratamiento de anodizado realizado en glicerol / 0.1 M Na_2SiO_3 / 2.5%_{v/v} H_2O durante 15 min a 5-10-20 mA/cm².

Las muestras anodizadas muestran un aumento en la formación de capas anódicas conforme incrementa la densidad de corriente. El tratamiento realizado a 5 mA/cm² muestra una apariencia visual similar a los tratamientos con NaAlO_2 con varias zonas sin reacción debido al estancamiento de burbujas en la superficie del metal. Sin embargo, a medida que se aumenta la densidad de corriente se favorece las semireacciones de oxidación/reducción, acelerando el desprendimiento de las burbujas y la formación de una película de óxido más homogénea. Finalmente, para el tratamiento realizado 20 mA/cm² se aprecia un recubrimiento completamente uniforme y adherente, sobre la superficie del acero inoxidable. La Figura 20 muestra las imágenes de SEM para esta última condición.

En la Figura 20a se puede observar la formación de una película, que no posee una morfología definida, pero tiene presencia de pequeños cráteres, posiblemente originados por erupciones de la capa durante el proceso.

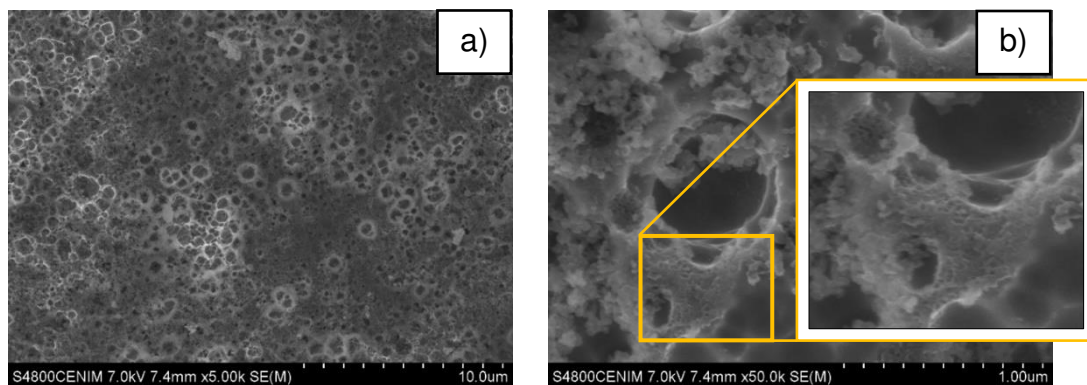
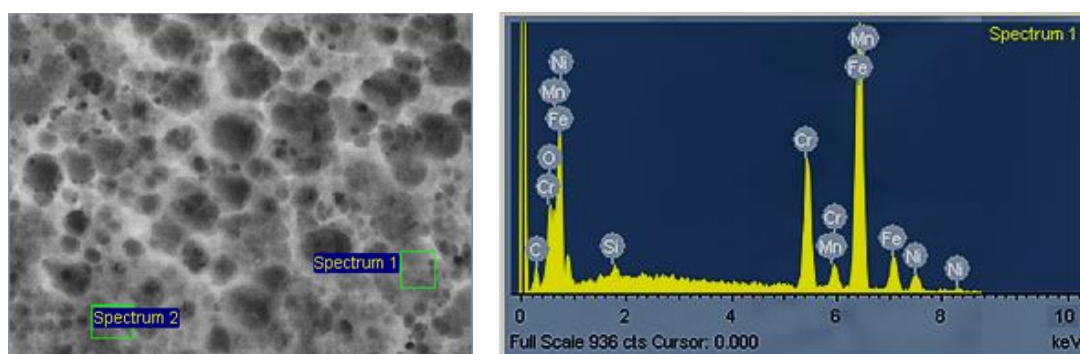


Figura 20. Imágenes SEM del anodizado realizado en glicerol / 0.1 M Na_2SiO_3 / 2.5%_{v/v} H_2O durante 15 min a 20 mA/cm².

A diferencia de los orificios obtenidos en NaAlO_2 , la Figura 20b evidencia que las cavidades presentan estructuras en su interior. Esto significa que existe la formación de una capa barrera que impide el contacto directo del metal con el medio circundante. Además, se alcanza a detectar un presunto ordenamiento nanoestructural en algunas zonas.



	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
<i>Spectrum 1</i>	4.18	3.05	0.61	17.85	1.83	64.95	7.53
<i>Spectrum 2</i>	4.38	3.05	0.69	17.83	2.50	62.63	8.93

Figura 21. Análisis EDS del anodizado realizado en glicerol / 0.1 M Na_2SiO_3 / 2.5%_{v/v} H_2O durante 15 min a 20 mA/cm².

Por otra parte, el análisis semicuantitativo de EDS de la capa anódica, Figura 21, muestra un cambio en la concentración de carbono a 4.28%_{op/p}. Varios autores afirman que la incorporación de carbono en las capas anódicas se debe

a la naturaleza orgánica del electrolito [28, 29, 49]. Igualmente, la concentración de silicio aumenta aproximadamente 2.5, incremento que Morlidge *et al.* [79] explican con la formación de un gel a base de sílice originada por la reacción entre los iones de silicato del electrolito y los iones H^+ producidos en el tratamiento de anodizado. Consecuentemente, Mato *et al.* [80] le otorgan al gel la propiedad de capa límite que favorece la movilidad de los iones silicato y permite incorporar especies en la capa anódica, tales como SiO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, Si^{4+} , que favorecen principalmente la formación de SiO_2 dentro de la capa anódica.

Así mismo, durante el tratamiento de anodizado, los iones de silicato compiten con los iones OH^- y O^{2-} para reaccionar con los cationes metálicos y formar óxidos o hidróxidos, los cuales pueden quedar retenidos en la estructura de la capa anódica, a medida que crece como una especie inmóvil o de baja movilidad, debido a su gran tamaño.

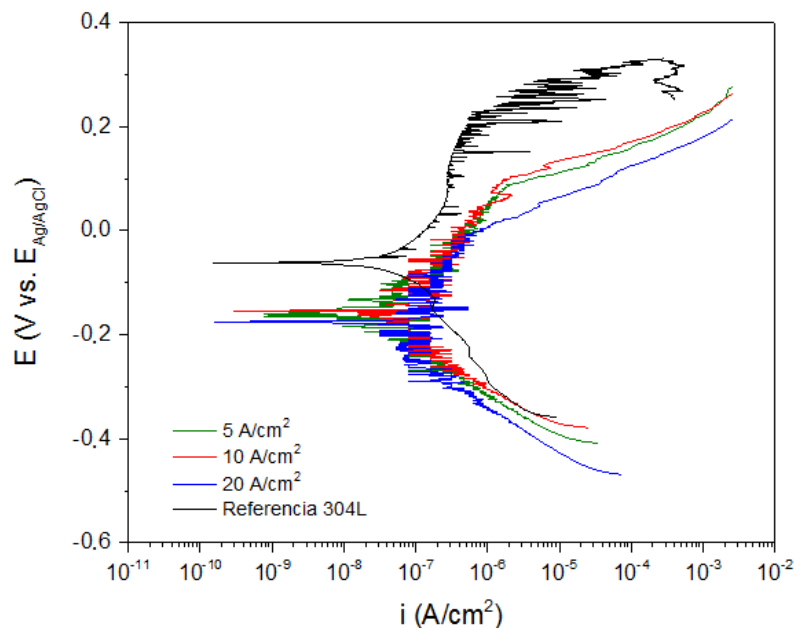


Figura 22. Curvas de polarización para los tratamientos galvanostáticos con Na_2SiO_3 en 0.3 M NaCl a 25°C.

Posteriormente, se realizaron ensayos potenciodinámicos sobre las capas crecidas en glicerol / 0.1 M Na_2SiO_3 / 2.5%_{v/v} H_2O , evaluadas a 0.3 M NaCl (Figura 22). En general, todos los tratamientos presentan un comportamiento

similar entre ellos, con valores cercanos de E_{corr} entorno (-163.0), i_{corr} alrededor de $(3.72 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2)$ y $E_{picadura}$ (60.26 mV). Lo anterior significa que independientemente de la densidad de corriente aplicada, la velocidad de disolución del material en el medio evaluado es igual y similar al sustrato. Sin embargo, las curvas de los tratamientos se desplazan a valores menos nobles comparados con la curva del material de referencia. Esta respuesta electroquímica resulta ser análoga al comportamiento estudiado en las capas obtenidas en el electrolito de NaAlO_2 . Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 22.

	E_{corr} [mV]	$E_{picadura}$ [mV]	i_{corr} [A/cm^2]
Referencia 304L	-63.5	248.6	2.18×10^{-7}
5 A/cm^2	-160	83.1	4.86×10^{-7}
10 A/cm^2	-154	104.3	3.57×10^{-7}
20 A/cm^2	-175	-6.6	2.74×10^{-7}

Por lo tanto, los tratamientos estudiados en Na_2SiO_3 no han mejorado la respuesta electroquímica del acero AISI 304L, sin embargo, la disminución de la concentración de H_2O comparado con los tratamientos realizados en NaAlO_2 ha favorecido un crecimiento más uniforme de la capa anódica, posiblemente causado por la atenuación de los mecanismos de disolución en los electrolitos orgánicos como lo menciona los estudios realizados por LaTempa et al. [48]. Así mismo, Klimas et al. [28] indican que en el acero inoxidable no es posible el crecimiento de capas anódicas en medios orgánicos con fluoruros cuando la concentración de H_2O supera el 3%_{v/v}, razón por la cual se plantó estudiar el

efecto de la variación de la concentración de H₂O para el crecimiento de capas anódicas en el medio de Na₂SiO₃.

6.5. Efecto de la concentración de H₂O.

La Figura 23 muestran los tratamientos anódicos realizados a 20 mA/cm² en una solución de glicerol y 0.05 M Na₂SiO₃ que contenía diferentes porcentajes volumétricos de H₂O (1.0-2.5%_{v/v}) durante 400 s.

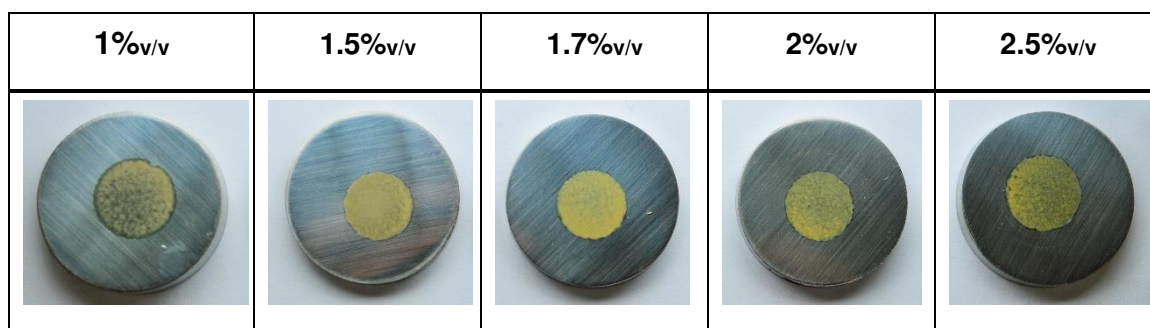
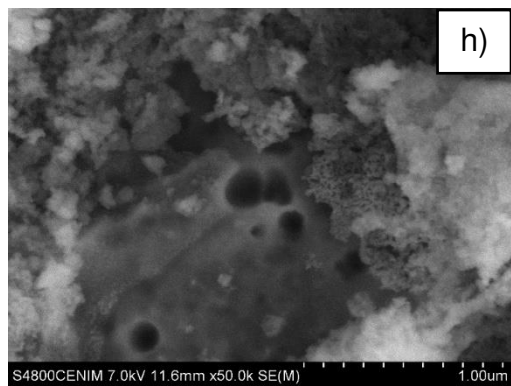
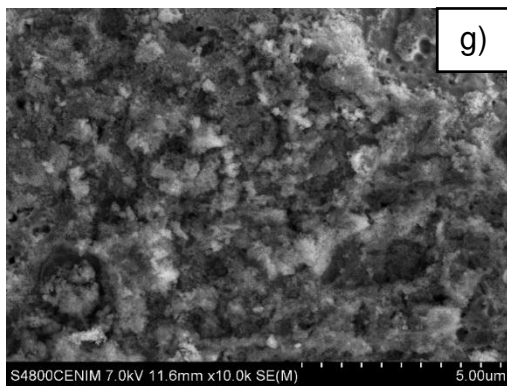
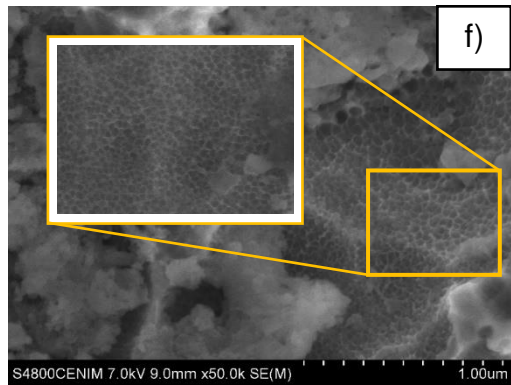
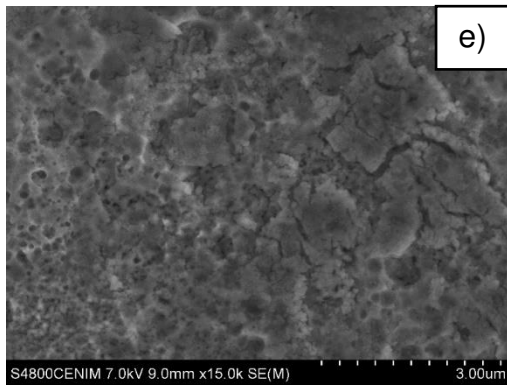
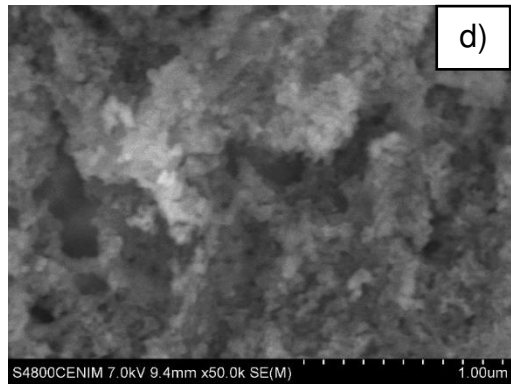
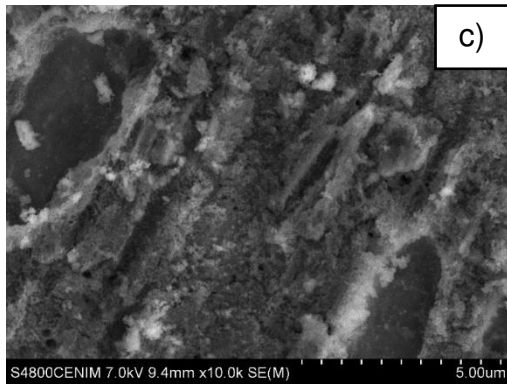
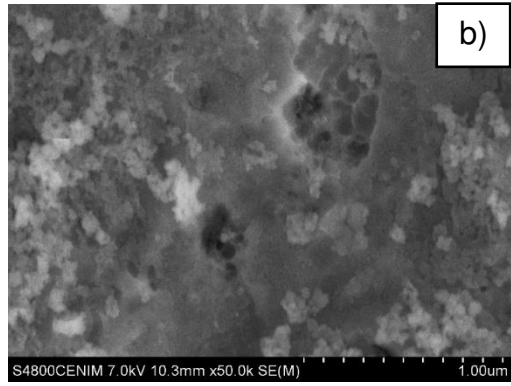
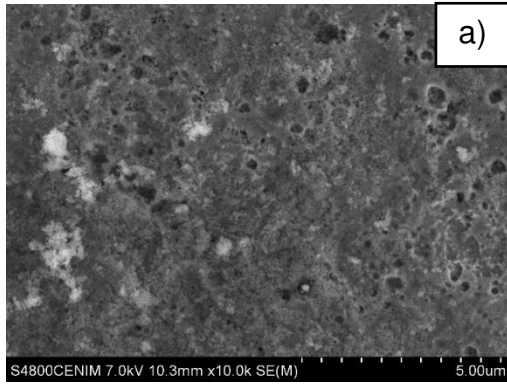


Figura 23. Evolución de las capas anódicas en glicerol y 0.05 M NaAlO₂, variando la concentración de H₂O.

Las imágenes macroscópicas muestran claramente que la concentración de H₂O desempeña un papel importante en la uniformidad de las películas. La calidad de las capas anódicas disminuye cuando el electrolito contiene 1.0%_{v/v} y 2.5%_{v/v} de H₂O, mientras que a la concentración de 1.7%_{v/v} la capa se compacta. Esto puede estar asociado a que a concentraciones menores de 1.7% la carga eléctrica que pasa a través del proceso de anodizado se emplea para vencer la resistencia que presenta el electrolito debido a su baja conductividad. Por otra parte, a concentraciones superiores de H₂O, el mecanismo controlante es la disolución de la capa formada en lugar de la generación de las capas anódicas. Estos resultados se confirmaron por análisis de microscopia electrónica de barrido.



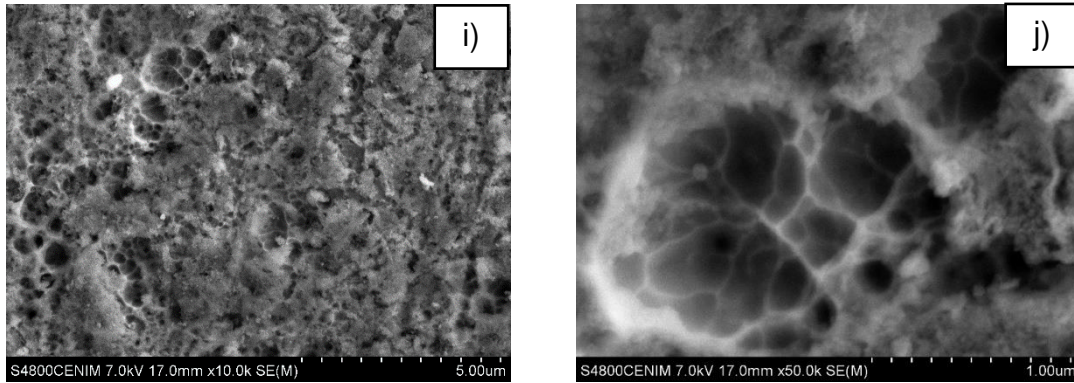
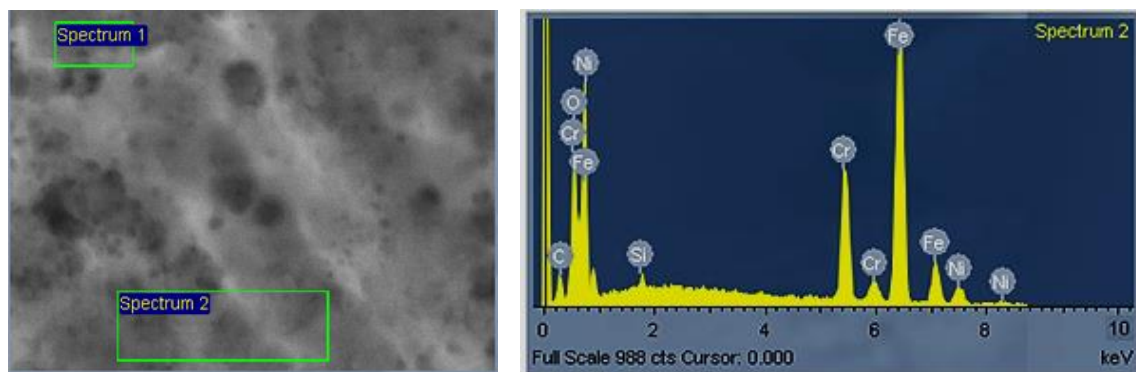


Figura 24. Imágenes SEM del anodizado realizado en glicerol / 0.05 M NaAlO_2 y a-b) 1.0% $_{\text{v/v}}$, c-d) 1.5% $_{\text{v/v}}$, e-f) 1.7% $_{\text{v/v}}$, g-h) 2.0% $_{\text{v/v}}$, i-j) 2.5% $_{\text{v/v}}$ de H_2O durante 400 s a 20 mA/cm^2 .

Las imágenes de SEM de los tratamientos se presentan en la Figura 24, donde se observa una distribución homogénea de las capas anódicas a una misma concentración de H_2O . La concentración más baja de H_2O muestra una superficie suave con diminutos agujeros en la película de óxido (Figura 24a). Sin embargo, al aumentar la concentración a 1.7% $_{\text{v/v}}$ la capa sufre ruptura permitiendo la formación de pequeñas grietas que evidencia la presencia de nanoporos ordenados (Figura 24e-f). Así mismo, cuando la concentración de H_2O es la más alta, se observa aglomeración en la película de óxido (Figura 24i). Exceptuando la concentración de 1.7% $_{\text{v/v}}$ H_2O , las capas anódicas no presentan morfologías definidas sino que evidencian conglomerados de nanopartículas similares a la estructura de las películas de óxido formadas por Asoh *et al.* [53] en AISI 304 empleando H_2SO_4 y H_2O_2 .

Estos resultados indican que el contenido de H_2O en el electrolito, además de ser determinante en la uniformidad, también es un factor clave para la obtención de películas nanoestructuradas. Según Xie *et al.* [45] la obtención de capas nanoestructuradas de óxido de hierro, en medios de NH_4F y etilenglicol se obtienen a una concentración de 3% $_{\text{op/p}}$ y conforme aumenta el porcentaje de H_2O la homogeneidad desaparece.

Por lo tanto, con los resultados obtenidos en las Figuras 23 y 24, se confirma que la concentración de 1.7%_{v/v} de H₂O en el electrolito es ideal para lograr el equilibrio entre los mecanismos de formación y de disolución de las capas anódicas. Si se modifican este valor, el equilibrio se pierde.



	C	O	Si	Cr	Fe	Ni
<i>Spectrum 1</i>	4.93	6.42	0.50	17.09	64.20	6.86
<i>Spectrum 2</i>	5.19	2.96	0.56	17.70	65.48	8.11

Figura 25. Análisis EDS del anodizado realizado en glicerol / 0.05 M Na₂SiO₃ / 1.7%_{v/v} H₂O durante 400 s a 20 mA/cm².

Los análisis EDS presentados en la Figura 25 muestran valores de composición cercanos a los reportados anteriormente para 2.5%_{v/v} H₂O, confirmando la incorporación de silicio a la capa anódica o la presencia de silicatos remanentes.

6.5.1. Análisis Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los diferentes tratamientos se muestran en la Figura 26a, y en ellos no se evidencian cambios significados cuando los procesos de anodizado se realizan en diferentes concentraciones de H₂O, lo que indica que los compuestos presentes en todas las capas anódicas tienen la misma naturaleza. La Figura 26b muestra el espectro a 1.7%_{v/v} H₂O en donde se puede identificar las bandas de alta intensidad a 550 cm⁻¹ (Fe²⁺) y 725 cm⁻¹ (Fe³⁺) asociadas al modo de estiramiento Fe-O. Sin embargo, Colombari *et al.* [81] afirman que es difícil determinar la presencia de alguno de los compuestos que

presentan este enlace, tales como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), especialmente si la cristalinidad es baja, como sucede en las capas anódicas obtenidas mediante un proceso convencional. Así mismo, las bandas de baja intensidad a 1357 y 1446 cm^{-1} corresponden a las especies $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente [82].

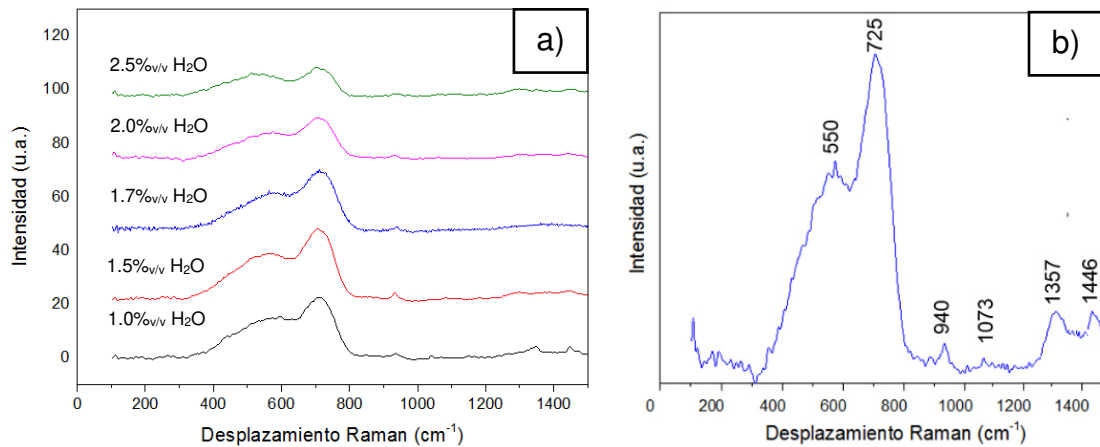


Figura 26. Espectroscopia Raman realizada en glicerol / $0.05\text{ M Na}_2\text{SiO}_3$ durante 400 s a 20 mA/cm^2 en a) $1.0 - 2.5\%_{\text{v/v}}\text{ H}_2\text{O}$, b) $1.7\%_{\text{v/v}}\text{ H}_2\text{O}$.

La presencia de la banda a 939.6 cm^{-1} representa el modo de estiramiento $\text{Cr}=\text{O}$ [83] lo que indica la presencia de un óxido de cromo en la capa anódica. Sin embargo, los espectros Raman sugieren bandas en el rango de $764\text{-}894\text{ cm}^{-1}$ para la formación de fases mixtas de Fe y Cr [82], pero la ausencia de estas en los resultados indica que no se forman espinelas de Fe-Cr, como lo reporta Klimas et al. [28] en los anodizados crecidos sobre acero inoxidable 304. Por otra parte, estudios de espectros Raman sobre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ han mostrado la presencia de una banda débil a 1070 cm^{-1} atribuida al modo vibracional del grupo Si-O [84], lo que sugiere la presencia de este óxido en las capas anódicas. Los anteriores resultados sugieren que la capa anódica está compuesta principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro, cromo y silicio.

6.5.2. Análisis Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

La Figura 27a muestra los espectros de XPS para los tratamientos de anodizado en $0.05\text{ M Na}_2\text{SiO}_3$. En todas las muestras, se identificaron los picos

característicos del Fe, Cr, Si, O y C; sin embargo, sólo las capas anódicas crecidas en concentraciones $\leq 1.7\%_{ov/v}$ H₂O presentaron un pico correspondiente al Ni, el cual se hacía más notorio con el aumento en la concentración de H₂O hasta alcanzar su máximo en $1.7\%_{ov/v}$ H₂O.

Así mismo, se realizaron deconvoluciones en todos los tratamientos para determinar las contribuciones de cada elemento dentro de la capa anódica. En la Figura 27b se observa el análisis para la condición de $1.7\%_{ov/v}$ H₂O.

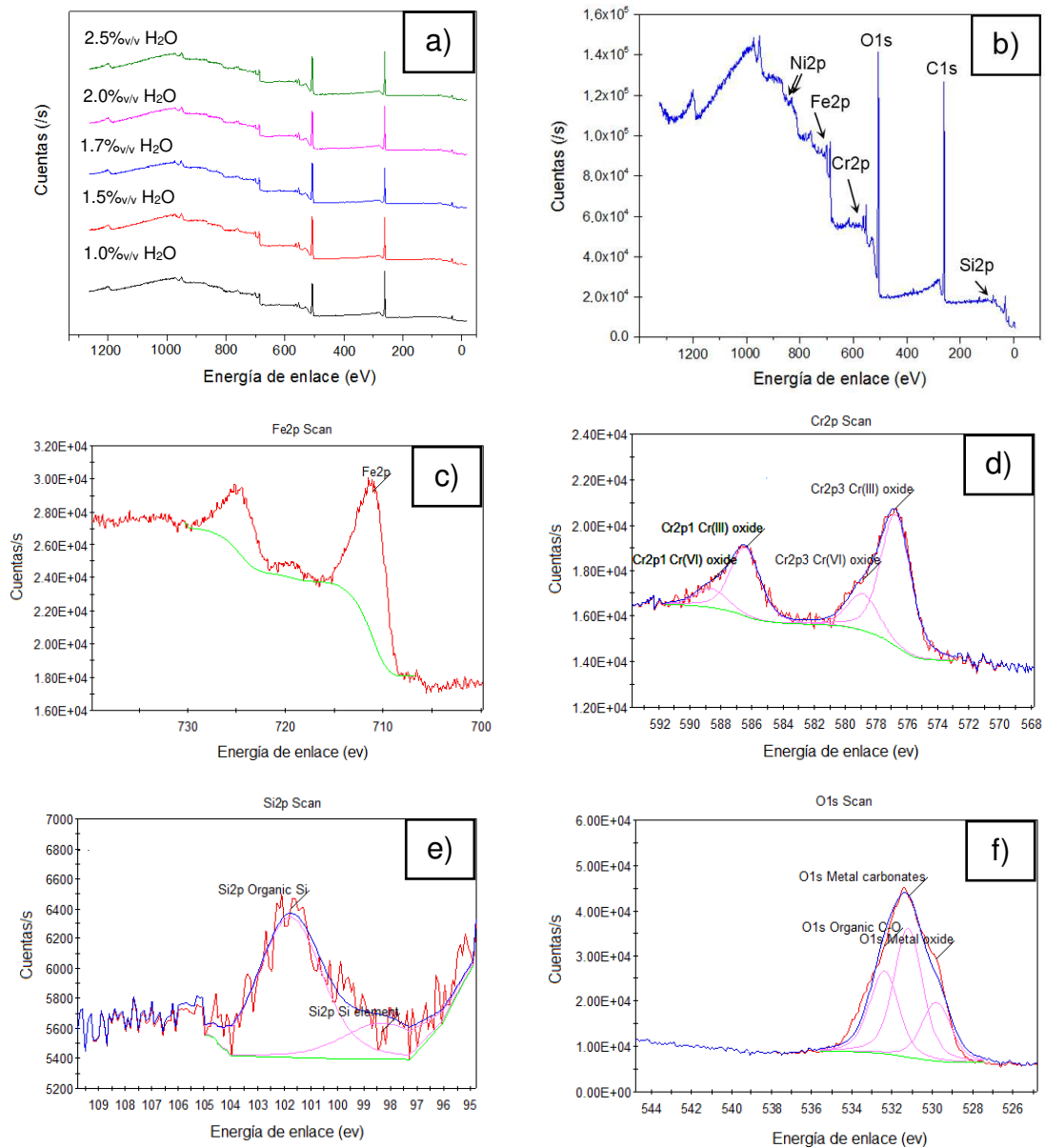


Figura 27. Espectroscopia XPS realizada en glicerol / 0.05 M Na₂SiO₃ durante 400 s a 20 mA/cm² en a) 1.0 – 2.5% $_{ov/v}$ H₂O, b) 1.7% $_{ov/v}$ H₂O, c-f) Deconvoluciones Fe, Cr, Si y O.

En la Figura 27c se identifica la presencia del enlace $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ en una energía de 710.7 eV sugiriendo la formación de FeO , Fe_3O_4 . Así mismo, se indican los enlaces $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ a energías de 712.11 y 713.8 eV respectivamente, señalando la posible presencia de Fe_2O_3 y FeO(OH) . Estos resultados estarían de acuerdo a lo obtenido por Pawlik *et al.* [85] en anodizados sobre hierro puro empleando electrolitos con fluoruros.

La deconvolución del espectro XPS para $\text{Cr}2p$, Figura 27d, evidencia dos picos a energías de enlace de 576.6 y 578.8 eV, indicando la presencia tanto de Cr^{III} (78%) como Cr^{VI} (22%) en distinta proporción dentro de la capa anódica. La obtención de estas especies es típica en los aceros inoxidable debido al alto contenido de Cr que poseen, tal y como lo confirman los resultados publicados por Kure *et al.* [29] en tratamiento de anodizado sobre AISI 304.

Por otra parte, la deconvolución de la Figura 27e, indica la presencia de Si (23%) asociada a la energía de enlace en 98.3 eV, y de silicato (77%) correspondiente a 101.7 eV. Estos resultados son análogos a los reportados por Hsiao *et al.* [86] en tratamientos de anodizado realizados sobre aleaciones de Mg usando electrolitos que contienen Na_2SiO_3 , los cuales indican la presencia de estas dos especies dentro de la película de óxido.

Finalmente, el análisis del espectro $\text{O}1s$ de la Figura 27f revela la presencia de tres picos: el primero a 529.8 eV (22%) correspondiente al enlace O-Metal que sugiere la formación de óxidos de Fe y Cr, el segundo a 531.7 eV (48%) asociado a la formación de hidróxidos, y el tercero presente a 532.4 eV (30%) asignado a los enlaces O-C [28].

El espectro de C no se analiza ya que la presencia del elemento en la capa anódica es consecuencia directa de la incorporación de moléculas de electrolito y no contribuye a la formación de la película de óxido en síntesis realizadas en medios orgánicos. Por otra parte, el límite de detección del equipo ($0.2\%_{\text{atm}}$) no permitió realizar las deconvoluciones para determinar la concentración de Ni en las capas anódicas.

Los anteriores resultados indican que la capa anódica está compuesta principalmente por una película compleja de óxidos e hidróxidos de Fe y Cr con presencia de Si, posiblemente en forma de óxidos sobre la superficie.

6.5.3. Curvas de polarización.

Las curvas de polarización realizadas sobre los anodizados a diferentes concentraciones de H₂O se presentan en la Figura 28. Se observa que el E_{corr} para los distintos tratamientos realizados no representan cambios relevantes entre ellos, teniendo valores entorno a los -50 mV. Sin embargo se evidencia un desplazamiento de las curvas en función de la concentración de H₂O, las cuales se desplazan a valores inferiores de i_{corr} conforme aumenta la concentración de H₂O entre 1.0%_{v/v} a 1.7%_{v/v}, indicando una mejor respuesta electroquímica frente a la corrosión, mientras que los E_{corr} de estos tratamientos aumentan de -113.3 mV a -64.9 mV para las mismas condiciones.

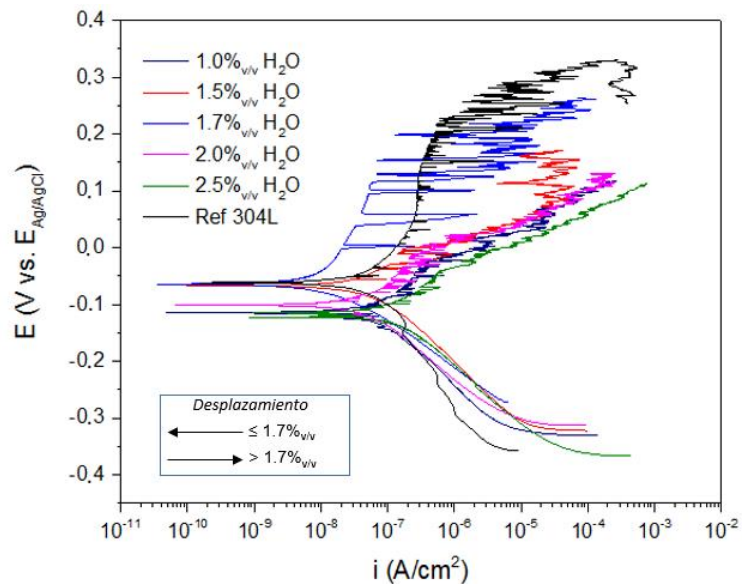


Figura 28. Curvas de polarización potenciodinámicas para los tratamientos a diferentes concentraciones de H₂O en 0.3 M NaCl a 25°C.

Por otra parte, al continuar aumentando el porcentaje de H₂O hasta 2.5%_{v/v} las curvas se desplazan en sentido contrario, lo que representa disminución de la resistencia a la corrosión y los valores del E_{corr} descienden nuevamente hasta

-123.4 mV. Esta tendencia se evidencia claramente en los parámetros electroquímicos condensados en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de anodizado obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 28.

	E_{corr} [mV]	$E_{picadura}$ [mV]	i_{corr} [A/cm ²]
Referencia 304L	-63.5	248.6	2.18×10^{-7}
1.0% _{ov/v} H ₂ O	-113.3	-32.2	2.18×10^{-7}
1.5% _{ov/v} H ₂ O	-66.9	-6.7	1.03×10^{-7}
1.7% _{ov/v} H ₂ O	-64.9	200	3.46×10^{-8}
2.0% _{ov/v} H ₂ O	-100.7	-8.5	1.63×10^{-7}
2.5% _{ov/v} H ₂ O	-123.4	-40.2	2.97×10^{-7}

El desplazamiento de las curvas de polarización puede estar asociado a la presencia de Ni en las capas anódicas, ya que los resultados de XPS muestran un aumento en la concentración de Ni conforme incrementa la concentración de H₂O de 1.0%_{ov/v} a 1.7%_{ov/v}. Lo anterior estaría de acuerdo con la literatura donde reportan que además del Cr, el Ni desempeña una función principal en los aceros inoxidable austeníticos mejorando la resistencia a la corrosión, tal y como lo muestra Chen *et al.* [87] quienes estudiando el comportamiento de las capas nativas de varios aceros determinan que la presencia de Ni en estas aleaciones favorece la respuesta electroquímica.

En cuanto al comportamiento del Ni en capas anódicas, Asoh *et al.* [53] realizaron estudios composicionales en profundidad y encontraron que la presencia de Fe y Ni, a lo largo de la capas anódicas es menor, comparada con la proporción existente en el material másico, puesto que estos elementos se eyectan principalmente hacia el electrolito. Por otra parte, la ausencia de óxidos

de Ni en capas pasivas es justificada por Olsson *et al.* [88] con las características electroquímicas del Ni, ya que al tener un potencial menos activo que el Fe y el Cr, se oxida con menor facilidad y favorece un enriquecimiento de Ni metálico en la intercara óxido/metal que disminuye la disolución del material.

Es razonable afirmar que estos dos eventos –la retención del Ni en la estructura y el enriquecimiento en la intercara óxido/metal– pueden ser los responsables del desplazamiento y disminución en la i_{corr} para las muestras anodizadas a concentraciones $\leq 1.7\%_{v/v}$ H₂O. Además, justifica la presencia de Ni en los análisis de XPS, el cual puede estar relacionado con la formación de Ni(OH)₂ como lo relaciona Klimas *et al.* [28] en los resultados de XPS que obtuvieron del crecimiento de capas anódicas en acero 304 empleando NH₄F.

Finalmente, se observa que los valores de la E_{corr} son muy similares para el sustrato y la muestra anodizada con mejor respuesta electroquímica (1.7%_{v/v} H₂O). Sin embargo, los valores de la i_{corr} para la muestra de referencia es de 2.18×10^{-7} A/cm² y para la muestra anodizada de 3.46×10^{-8} A/cm², lo que indica que la resistencia a la corrosión del acero inoxidable mejora significativamente con el tratamiento de anodizado en aproximadamente un orden de magnitud.

6.5.4. Prueba de adherencia.

Las pruebas de adherencia se realizaron para los tratamientos de concentración 1.0-1.7-2.5%_{v/v} H₂O presentadas en la Figura 23.

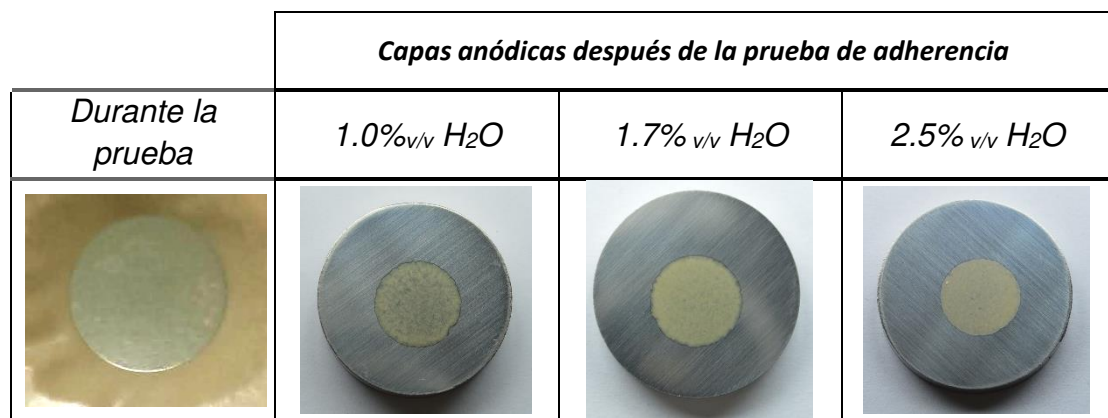


Figura 29. Imágenes de las capas anódicas después de la prueba de adherencia.

La Figura 29 muestra las imágenes de la superficie de las muestras anodizadas después de la prueba de adherencia según la norma ASTM D3359 usando la cinta *3M 470 electroplating tape*.

Los ensayos de adherencia se llevan a cabo para evaluar la resistencia de la unión entre la capa anódica y el sustrato. Las imágenes de la Figura 29 muestran que después de realizar la prueba de adherencia, la superficie de la capa anódica permanece prácticamente intacta ya que no hubo desprendimiento. Este resultado indica que las capas anódicas crecidas en Na_2SiO_3 presentan buena adherencia al sustrato y son capaces resistir una fuerza de aproximadamente 88.96 N.

6.6. Disposición de residuos generados

Los residuos generados serán depositados en los contenedores correspondientes de acuerdo con la clasificación otorgada por el departamento de manejo y control de residuos de laboratorio de la FCQ de la UANL. El electrolito que contiene NaAlO_2 y Na_2SiO_3 se dispone en el contenedor A.

CONCLUSIONES

La obtención de capas de óxido mediante un proceso de anodizado convencional con buenas propiedades de adherencia al sustrato y mayor resistencia a la corrosión, es posible en electrolitos libres de fluoruros sobre acero inoxidable AISI 304L.

1. Las capas anódicas crecidas en etilenglicol, NH_4F y H_2O sobre las muestras con diferente pretratamiento –desbaste mecánico y electropulido–, evidenciaron espesores y morfologías análogas. Así mismo, los parámetros electroquímicos de las capas fueron similares, indicando que la respuesta electroquímica es independiente del acabado superficial.
2. Las capas anódicas crecidas en altas concentraciones de H_2O (10-50-100%_{ov/v}) y NaAlO_2 no presentan buenas propiedades de adherencia y uniformidad, lo que incrementa la susceptibilidad del material a la corrosión localizada. Por otra parte, las capas crecidas en concentraciones bajas de Na_2SiO_3 y 2.5%_{ov/v} H_2O aumenta la uniformidad de la capa, pero mantienen el comportamiento activacional del material.
3. La caracterización de las capas anódicas crecidas en 0.05 M Na_2SiO_3 revela que está formada principalmente por óxidos e hidróxidos de Fe y Cr, así como Si procedente del electrolito. Así mismo, se observa la presencia de Ni en los tratamientos realizados a concentraciones $\leq 1.7\%$ _{ov/v} de H_2O .
4. La obtención de capas anódicas en glicerol, 0.05 M Na_2SiO_3 y 1.7%_{ov/v} H_2O a $20\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 400 s presenta la formación de nanoestructuras ordenadas con buena estabilidad química frente al fenómeno corrosivo.
5. Los ensayos de adherencia revelan que las capas crecidas en 0.05 M Na_2SiO_3 y diferentes concentraciones de H_2O (1.0-1.7.2.5%_{ov/v}), son capaces resistir una fuerza aproximada de 88.96 N.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.J. Sedriks, O.S. Zaroog, Corrosion of stainless steels, 2 ed., Wiley-Interscience, New York, 1996.
- [2] World Steel Association, August 2018 crude steel production, Bruselas, Bélgica, 2018.
- [3] Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero (CANACERO), Industria siderúrgica mexicana en cifras 2017, México, 2018.
- [4] World Steel Association, Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies, Bruselas, Bélgica, 2017.
- [5] R.M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón, Effect of alloying elements on the electronic properties of thin passive films formed on carbon steel, ferritic and austenitic stainless steels in a highly concentrated LiBr solution, *Thin Solid Films*, 558 (2014) 252-258.
- [6] K. Jung, S. Ahn, Y. Kim, S. Oh, W. Ryu, H. Kwon, Alloy design employing high Cr concentrations for Mo-free stainless steels with enhanced corrosion resistance, *Corrosion Science*, 140 (2018) 61-72.
- [7] M. Liljas, P. Johansson, H. Liu, C.A. Olsson, Development of a lean duplex stainless steel, *Steel research international*, (2008) 466–473.
- [8] *Corrosion: The Journal of Science and Engineering* (2018). Corrosion is a global issue. Recuperado de <http://www.corrosionjournal.org/page/special-features?code=nace-prem-site>.
- [9] R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
- [10] H.S. Khatak, B. Raj, *Corrosion of austenitic stainless steels: Mechanism, mitigation and monitoring*, 1 ed., Alpha Science International Ltd., Inglaterra 2002.

- [11] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering*, 65 (2009) 39-104.
- [12] Z. Tao, X. Wang, M.K. Hassan, T. Song, L. Xie, Behaviour of three types of stainless steel after exposure to elevated temperatures, *Journal of Constructional Steel Research*, (2018).
- [13] M. Ibarra, E. Núñez, J.M. Huerta, *Manual de aceros inoxidable*, 2M Impresores Ltda., Chile, 2010.
- [14] H.T. Pham, T. Iwamoto, An evaluation of fracture properties of type-304 austenitic stainless steel at high deformation rate using the small punch test, *International Journal of Mechanical Sciences*, 144 (2018) 249-261.
- [15] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and crevice corrosion*, NACE International, Estados Unidos, 2005.
- [16] G.S. Frankel, Pitting corrosion of metals, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 2186-2198.
- [17] E.M. Pérez, *Estudio de la resistencia frente a la corrosión de aceros inoxidable ferríticos*: Departamento Ingeniería Mecánica y de los Materiales, Universidad de Sevilla, España, 2012.
- [18] R.K. Gupta, N. Birbilis, The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review, *Corrosion Science*, 92 (2015) 1-15.
- [19] L. Čurković, H.O. Čurković, S. Salopek, M.M. Renjo, S. Šegota, Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films, *Corrosion Science*, 77 (2013) 176-184.
- [20] F.J. Perez, M.P. Hierro, C. Carpintero, F. Pedraza, C. Gomez, Silicon deposition on AISI 304 stainless steel by CVD in fluidized bed reactors: Analysis of silicide formation and adhesion of coatings, *Surface and Coatings Technology*, 140 (2001) 93-98.

- [21] H-P. Feng, C-H. Hsu, J-K. Lu, Y-H. Shy, Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel, *Materials Science and Engineering*, A347 (2003) 123-129.
- [22] J. Yu, G. Ji, Q. Liu, J. Zhang, Z. Shi, Effect of sol-gel ZrO₂ films on corrosion behavior of the 304 stainless steel in coal-gases environment at high temperature, *Surface and Coatings Technology*, 331 (2017) 21-26.
- [23] G. Ruhi, O.P. Modi, I.B. Singh, Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol-gel alumina coatings in chloride containing acidic environments, *Corrosion Science*, 51 (2009) 3057-3063.
- [24] K.B. Sachidananda, K. Mahesha, A. Dey, Effect of powder particle size on vibration damping behaviour of plasma sprayed alumina (Al₂O₃) coating on AISI 304 stainless steel substrate, *Ceramics International*, 44 (2018) 158-163.
- [25] M. Bai, L. Reddy, T. Hussain, Experimental and thermodynamic investigations on the chlorine-induced corrosion of HVOF thermal sprayed NiAl coatings and 304 stainless steels at 700 °C, *Corrosion Science*, 135 (2018) 147-157.
- [26] G. Bolelli, M. Bursi, L. Lusvarghi, T. Manfredini, V. Matikainen, R. Rigon, P. Sassatelli, P. Vuoristo, Tribology of FeVCrC coatings deposited by HVOF and HVAF thermal spray processes, *Wear*, 394-395 (2018) 113-133.
- [27] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, P. Nylén, Microstructural and electrochemical characterization of Ni-based bi-layer coatings produced by the HVAF process, *Surface and Coatings Technology*, 304 (2016) 606-619.
- [28] V. Klimas, V. Pakštas, I. Vrublevsky, K. Chernyakova, A. Jagminas, Fabrication and characterization of anodic films onto the Type-304 stainless steel in glycerol electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 20730-20737.

- [29] K. Kure, Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, Formation of self-organized nanoporous anodic films on Type 304 stainless steel, *Electrochemistry Communications*, 21 (2012) 1-4.
- [30] R.Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, L. Liu, Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVAF, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2351-2356.
- [31] A. Jagminas, V. Klimas, K. Mažeika, N. Bernotas, A. Selskis, G. Niaura, Fabrication of thick gel-like films by anodizing iron in a novel electrolyte based on dimethyl sulfoxide and H_2SiF_6 , *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5452-5458.
- [32] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications, *Angewandte Chemie*, 50 (2011) 2904-2939.
- [33] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes, *Materials Science and Engineering*, 74 (2013) 377-406.
- [34] C.A. Grimes, G.K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, properties, and applications*, Springer, Estados Unidos, 2009.
- [35] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 827-833.
- [36] A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*, 58 (2013) 636-704.
- [37] G.K. Singh, A.A. Golovin, I.S. Aranson, Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide, *Physical Review B*, 73 (2006), 205422.
- [38] A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO_2 nanotubes and other self-aligned $\text{MO}_{(x)}$ structures, *Chemical communications*, (2009) 2791-2808.

- [39] W. Lee, S.J. Park, Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures, *Chemical reviews*, 114 (2014) 7487-7556.
- [40] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621 (2008) 254-266.
- [41] R. Hahn, H. Lee, D. Kim, S. Narayanan, S. Berger, P. Schmuki, Self-organized anodic TiO₂-nanotubes in fluoride free electrolytes, *ECS Transactions*, 16 (2008) 369-373.
- [42] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, 268 (1995) 1466-1468.
- [43] S. Rani, S.C. Roy, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, S. Kim, S. Yoriya, T.J. Latempa, C.A. Grimes, Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays, *Physical chemistry chemical physics*, 12 (2010) 2780-2800.
- [44] R.R. Rangaraju, K.S. Raja, A. Panday, M. Misra, An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 785-793.
- [45] K. Xie, M. Guo, H. Huang, Y. Liu, Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization, *Corrosion Science*, 88 (2014) 66-75.
- [46] H.E. Prakasam, O.K. Varghese, M. Paulose, G.K. Mor, C.A. Grimes, Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4285-4291.
- [47] S.P. Albu, A. Ghicov, P. Schmuki, High aspect ratio, self-ordered iron oxide nanopores formed by anodization of Fe in ethylene glycol/NH₄F electrolytes, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 3 (2009) 64-66.
- [48] T.J. LaTempa, X. Feng, M. Paulose, C.A. Grimes, Temperature-dependent growth of self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays: Rapid

electrochemical synthesis and photoelectrochemical properties, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009), 16293–16298.

[49] H. Habazaki, Y. Konno, Y. Aoki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Galvanostatic growth of nanoporous anodic films on iron in ammonium fluoride-ethylene glycol electrolytes with different water contents, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010), 18853–18859.

[50] Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, Factors influencing the growth behaviour of nanoporous anodic films on iron under galvanostatic anodizing, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012) 3887-3896.

[51] H. Habazaki, K. Shahzad, T. Hiraga, E. Tsujia, Y. Aokia, Formation of self-organized porous anodic films on iron and stainless steels, *ECS Transactions*, 69 (2015) 211-223.

[52] P. Scheffel, L. Fuhr, J. Matos, S. Kunst, G. Ludwig, C. Malfatti, C. Oliveira, Anodización de aceros inoxidables como tratamiento superficial para la obtención de estructuras porosas, *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 34 (2014), 189-195.

[53] H. Asoh, M. Nakatani, S. Ono, Fabrication of thick nanoporous oxide films on stainless steel via DC anodization and subsequent biofunctionalization, *Surface and Coatings Technology*, 307 (2016) 441-451.

[54] ASTM D3359-09e2, Standard test methods for measuring adhesion by tape test, in, ASTM International, Estados Unidos, 2009.

[55] ASTM A276-06, Standard specification for stainless steel bars and shapes, in, ASTM International, Estado Unidos, 2006.

[56] M. Kaneko, H.S. Isaacs, Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1825–1834.

[57] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels, *Corrosion Science*, 43 (2001) 485-513.

- [58] E.E. Oguzie, J. Li, Y. Liu, D. Chen, Y. Li, K. Yang, F. Wang, The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5028-5035.
- [59] A. Tomio, M. Sagara, T. Doi, H. Amaya, N. Otsuka, T. Kudo, Role of alloyed copper on corrosion resistance of austenitic stainless steel in H₂S-Cl⁻ environment, *Corrosion Science*, 81 (2014) 144-151.
- [60] M.P. Ryan, D.E. Williams, R.J. Chater, B.M. Hutton, D.S. McPhail, Why stainless steel corrodes, *Nature*, 415 (2002) 770.
- [61] A. Szummer, K. Lublinska, M. Janik-Czachor, Low manganese corrosion resistant steels, *ISIJ International*, 31 (1991) 239-240.
- [62] J. Jun, K. Holguin, G.S. Frankel, Pitting corrosion of very clean Type 304 stainless steel, *Corrosion*, 70 (2014) 146-155.
- [63] R.C. Newman, H.S. Isaacs, B. Alman, Effects of sulfur compounds on the pitting behavior of Type 304 stainless steel in near-neutral chloride solutions, *Corrosion*, 38 (1982) 261-265
- [64] H. Habazaki, K. Shahzad, T. Hiraga, E. Tsujia, Y. Aokia, Formation of self-organized porous anodic films on iron and stainless steels, *ECS Transactions*, 69 (2015) 211-223.
- [65] C. Rotty, A. Mandroyan, M.L. Doche, J.Y. Hihn, Electropolishing of CuZn brasses and 316L stainless steels: Influence of alloy composition or preparation process (ALM vs. standard method), *Surface and Coatings Technology*, 307 (2016) 125-135.
- [66] C-C. Lin, C-C. Hu, T-C. Lee, Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2009) 448-454.

- [67] B.G. Lee, S-Y. Hong, J.E. Yoo, J. Choi, Electropolishing for the formation of anodic nanotubular TiO₂ with uniform length and density, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 7190-7194.
- [68] C-U. Yu, C-C. Hu, A. Bai, Y-F. Yang, Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7259-7265.
- [69] P. Barnes, A. Savva, K. Dixon, H. Bull, L. Rill, D. Karsann, S. Croft, J. Schimpf, H. Xiong, Electropolishing valve metals with a sulfuric acid-methanol electrolyte at low temperature, *Surface and Coatings Technology*, 347 (2018) 150-156.
- [70] F. Martin, D. Del Frari, J. Cousty, C. Bataillon, Self-organisation of nanoscaled pores in anodic oxide overlayer on stainless steels, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3086-3091.
- [71] S. Ono, S. Moronuki, Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh, Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation, *Electrochimica Acta*, 240 (2017) 415-423.
- [72] L.A. Carreira, V.A. Maroni, J.W. Swaine, R.C. Plumb, Raman and infrared spectra and structures of the aluminate ions, *The Journal of Chemical Physics*, 45 (1966) 2216-2220.
- [73] A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews, Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science*, 200 (2002) 172-184.
- [74] Y-I. Cheng, M-K. Mao, J-H. Cao, Z-M. Peng, Plasma electrolytic oxidation of an Al-Cu-Li alloy in alkaline aluminate electrolytes: A competition between growth and dissolution for the initial ultra-thin films, *Electrochimica Acta*, 138 (2014) 417-429.

- [75] Y-I. Cheng, J-H. Cao, M-K. Mao, Z-M. Peng, P. Skeldon, G.E. Thompson, High growth rate, wear resistant coatings on an Al–Cu–Li alloy by plasma electrolytic oxidation in concentrated aluminate electrolytes, *Surface and Coatings Technology*, 269 (2015) 74-82.
- [76] Y. Cheng, J. Cao, M. Mao, H. Xie, P. Skeldon, Key factors determining the development of two morphologies of plasma electrolytic coatings on an Al–Cu–Li alloy in aluminate electrolytes, *Surface and Coatings Technology*, 291 (2016) 239-249.
- [77] V.A. Andrei, E. Coaca, M. Mihalache, V. Malinovski, M. Patrascu-Minca, Study of ceramic-like aluminum oxide thin films developed using plasma electrolytic oxidation applied on austenitic steels, *Surface and Interface Analysis*, 48 (2016) 654-659.
- [78] V.A. Andrei, E. Coaca, I. Ionita, G. Torok, O.A. Rusu, A. Marin, M. Mihalache, L. Velciu, V. Malinovski, T. Visan, Microstructures and micro composition developed by plasma electrolysis processing of 316L austenitic steels to obtain Al-containing surface layer, *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 6990-6999.
- [79] J.R. Morlidge, P. Skeldona, G.E. Thompsona, H. Habazaki, K. Shimizuc, G.C. Wooda, Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium, *Electrochimica Acta*, 44 (1995) 2423-2435.
- [80] S. Mato, G. Alcala, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Mashed, H. Habazaki, K. Shimizu, High resistivity magnesium-rich layers and current instability in anodizing a Mg/Ta alloy, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1779-1792.
- [81] P. Colombar, S. Cherifi, G. Despert, Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (2008) 881-886.
- [82] N. Mahato, M.H. Cho, M.M. Singh, Electrochemical, surface analytical, and spectroscopic study of passive film and pits formation on food grade ferritic stainless steel AISI-430 in aqueous acetic acid containing chloride ions, *Materials and Corrosion*, (2018),1-14.

- [83] X. Wang, L. Andrews, Contrasting products in the reactions of Cr, Mo, and W atoms with H₂O₂: Argon matrix infrared spectra and theoretical calculations, *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 10409-10418.
- [84] E.O. Serqueira, N.O. Dantas, V. Anjos, M.J.V. Bell, Raman Spectroscopy of SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glass doped with Nd³⁺ and CdS nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 582 (2014) 730-733.
- [85] A. Pawlik, K. Hnida, R.P. Socha, E. Wiercigroch, K. Małek, G.D. Sulka, Effects of anodizing conditions and annealing temperature on the morphology and crystalline structure of anodic oxide layers grown on iron, *Applied Surface Science*, 426 (2017) 1084-1093.
- [86] H-Y. Hsiao, H-C. Tsung, W-T. Tsai, Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes, *Surface and Coatings Technology*, 199 (2005) 127-134.
- [87] X. Chen, J. Dong, E. Han, W. Ke, The influence of Ni alloying on corrosion behaviour of low alloy steels under wet/dry cyclic conditions, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 46 (2013) 195-205.
- [88] C.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1093-1104.