



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**ESTUDIO A LA CORROSIÓN SALINA
DE RECUBRIMIENTOS BASE NÍQUEL
EN UN ACERO APIX52**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MIRIAM RAMÍREZ FERNÁNDEZ

ASESORES:

DR. JAIME ESPINO VALENCIA

DR. CARLOS A. LEÓN PATIÑO

Morelia, Michoacán, Diciembre del 2008.

CONTENIDO

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
RESUMEN	1
 CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN	 3
OBJETIVOS	5
 CAPITULO II.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	 6
 2.1 Depositación autocatalítica	 6
2.2 Recubrimiento metálico autocatalítico de níquel	7
2.3 Características del baño	9
2.3.1 Fuentes de iones del metal	9
2.3.2 Agente reductor	10
2.3.2.1 Mecanismo de deposición	11
2.3.3 Agentes complejantes	12
2.3.4 Estabilizadores/ inhibidores	12
2.3.5 Energía	13
2.4 Propiedades físicas de los depósitos autocatalíticos de níquel	13
2.4.1 Estructura de los depósitos Ni-P	14
2.4.2 Espesor	15
2.5 CORROSION	16
2.5.1 Corrosión electroquímica	16
2.5.2 Diagrama de Pourbaix	19
2.5.3 Polarización	20
2.5.4 Pasividad	23

2.5.5 Tipos de corrosión	26
2.5.5.1 Corrosión uniforme	26
2.5.5.2 Corrosión en placas	26
2.5.5.3 Corrosión por picado	26
2.5.5.4 Corrosión intergranular	26
2.5.5.5 Corrosión fisurante	27
2.6. Métodos electroquímicos de estimación de la velocidad de corrosión	27
2.6.1 Ecuación de Tafel	28
2.6.2 Métodos de extrapolación de Tafel	29
2.7 Propiedades anticorrosivas de los depósitos Ni-P	30
CAPITULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.1 Acondicionamiento del acero base	34
3.2 Preparación de los baños de níquel	35
3.3 Caracterización de los depósitos Ni-P	36
3.3.1 Análisis de espectroscopia (ICP)	36
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	37
3.3.3 Análisis de difracción de rayos X (DRX)	38
3.3.4 Microscopia de fuerza atómica (MFA)	39
3.3.5 Perfilometría	39
3.4 Ensayos de corrosión	40
3.4.1 Celda electroquímica	40
3.4.2 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión	42

CAPITULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 Depositación autocatalítica	43
4.2 Análisis de espectroscopia (ICP)	43
4.3 Difracción de Rayos X (DRX)	45
4.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	47
4.5 Microscopia de fuerza atómica (MFA)	49
4.6 Perfilometría	50
4.7 Corrosión de acero API X52 con y sin recubrimiento Ni-9.3P	52
4.7.1 Curvas de polarización del acero base API X52	53
4.7.2 Curvas de polarización del recubrimiento Ni-9.3P	56
4.7.3 Calculo de E_{CORR} , I_{CORR} y V_{CORR} de los depósitos Ni-P	59
4.7.4 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión	61
4.7.4.1 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido	61
4.7.4.2 Difracción de Rayos X	64
CAPITULO V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
REFERENCIAS	69
APENDICE	71

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO II.

Figura 2.1.- Efecto de la temperatura en la velocidad de depositación.	13
Figura 2.2.- Representación de una estructura cristalina y una estructura de corto alcance.	14
Figura 2.3.- Comparación esquemática de la distribución de espesor de metalizado sobre un sustrato depositado por un proceso electrolítico (a); y un proceso autocatalítico (b).	15
Figura 2.4.- Representación esquemática de una Celda Electrolítica.	17
Figura 2.5.- Diagrama de Pourbaix mostrando zonas de corrosión, pasivación e inmunidad del hierro frente a potenciales respecto un electrodo de hidrógeno.	19
Figura 2.6.- Polarización por activación bajo la reducción del hidrógeno en un cátodo de zinc.	21
Figura 2.7.-Polarización por concentración durante la reducción catódica de los iones hidrógeno.	21
Figura 2.8.- Curvas de polarización del diagrama de Evans.	23
Figura 2.9.-Curva de polarización anódica característica del acero inoxidable.	24
Figura 2.10.- Curva pasiva de un metal de acuerdo al modelo de Genshaw-Brusic-Bockris.	25
Figura 2.11.- Clasificación morfológica de las formas de corrosión.	27
Figura 2.12.- Recta de Tafel.	28
Figura 2.13.-Representación esquemática de las reacciones anódicas y catódicas de un proceso de corrosión.	29
Figura 2.14.- Curva de polarización experimental derivada de las reacciones mostradas en la figura 2.13.	30

CAPITULO III.

Figura 3.1.- Diagrama de bloques del estudio experimental de síntesis de recubrimientos autocatalíticos de níquel y su ensayo a la corrosión.	33
Figura 3.2.- Dimensiones de los sustratos de acero APIX52.	34
Figura 3.3.- Representación esquemática e imagen de la celda electrolítica montada, mostrando los electrodos empleados. 1) electrodo de referencia(calomel);2) electrodo auxiliar (grafito); 3) electrodo de trabajo.	42

CAPITULO IV.

Figura 4.1.- Difractogramas de depósitos Ni-P en función de la adición de agente reductor.	46
Figura 4.2.- Micrografía de sustrato de acero API X52 sin metalizar.	47
Figura 4.3.- Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la morfología de recubrimientos Ni-9.3P depositados en sustratos de acero API X52.	48
Figura 4.4.- Recubrimiento Ni-9.3P después de una etapa de metalizado.	49
Figura 4.5.- Recubrimiento Ni-9.3P después de cuatro etapas de metalizado.	50
Figura 4.6.- Curva de polarización resultante de un acero en el proceso de corrosión en medio ácido con presencia de O ₂ disuelto.	51
Figura 4.7.- Curva de polarización del acero APIX52 a pH= 5.0.	53
Figura 4.8.- Curva de polarización del acero APIX52 a pH= 8.4.	54
Figura 4.9.- Diagrama de Pourbaix hierro/agua con electrodo de hidrógeno H ⁺ /H ₂ . Los potenciales obtenidos de las curvas de las figuras 4.7 y 4.8 con electrodo de calomel son normalizados y trazados en los puntos A y B para pH 5.0 y pH 8.4, respectivamente.	56

Figura 4.10.- Curvas potenciodinámicas con depósito Ni-P a pH= 5.0 (a); y pH= 8.4 (b).	57
Figura 4.11.- Diagrama de Pourbaix del sistema Ni/H ₂ O.	58
Figura 4.12.- Morfología de la superficie de acero base API X52 sometido a corrosión en agua de mar sintética a pH 5.0.	61
Figura 4.13.- Morfología de la superficie de acero base API X52 sometido a corrosión en agua de mar sintética a pH 8.4.	62
Figura 4.14.- Morfología de la superficie del recubrimiento Ni-9.3P en acero API X52 una vez corroído en agua de mar sintética a pH 5.0.	63
Figura 4.15.- Morfología de la superficie del recubrimiento Ni-9.3P en acero API X52 una vez corroído en agua de mar sintética a pH 8.4.	63
Figura 4.16.- Difractograma de rayos-x del sustrato de acero API X52 sujeto a corrosión en solución de agua de mar sintética a pH 5.0.	65
Figura 4.17.- Difractograma de rayos-x del sustrato de acero API X52 recubierto con depósito Ni-9.3P. a) Condición de recién depositado; b) sometido a corrosión en solución de agua de mar sintética a pH 5.0.	66

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO II.

Tabla 2.1 Diferentes aplicaciones de los depósitos de níquel obtenidos por procesos de depositación autocatalíticos.	8
Tabla 2.2.- Características de agentes reductores para soluciones de níquel	10
Tabla 2.3.- Propiedades de depósitos Ni-P en función del contenido de fósforo	14

CAPITULO III.

Tabla 3.1.- Propiedades químicas del acero API X52.	34
Tabla 3.2.- Composición química del baño autocatalítico de níquel.	36
Tabla 3.3.- Composición química de la solución de agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D1141-98.	41

CAPITULO IV.

Tabla 4.1.- Contenido de fósforo en los depósitos binarios Ni-P.	44
Tabla 4.2.- Coeficientes de rugosidad del sustrato API X52 con y sin recubrimiento Ni-9.3P determinado por microscopía de fuerza atómica.	51
Tabla 4.3.- Valores promedio de espesor de recubrimiento en función del número de etapas de metalización.	51
Tabla 4.4.- Resumen de resultados de corrosión obtenidos a partir de curvas potenciodinámicas y velocidad de corrosión calculada.	60

RESUMEN

El proceso de corrosión de aceros y otras superficies metálicas conduce a la investigación y desarrollo de capas protectoras, capaces de prevenir la corrosión a la que se encuentran expuestos los metales en estructuras de equipos y herramientas. De manera particular, entre los diferentes recubrimientos posibles, la obtención de depósitos Ni-P por técnicas electrolíticas constituye un método práctico para el recubrimiento de sustratos metálicos y no-metálicos; dicho recubrimiento confiere inmejorables cualidades de dureza, resistencia al desgaste y corrosión química.

En el presente estudio, se implementó un baño autocatalítico para la depositación de aleaciones Ni-P en la superficie de un acero API X52 empleado en la fabricación de componentes y ductos de la industria petrolera en México. La preparación de los baños metálicos para la obtención de las películas metálicas es materia de estudio, así como lo es su comportamiento a la corrosión al ser expuestos en un medio salino de agua de mar sintética. Para el recubrimiento de níquel se empleó hipofosfito de sodio como agente reductor, dando paso a depósitos Ni-P por co-depositación de fósforo. Se encontró que a mayor contenido de agente reductor, mayor es el contenido de fósforo co-depositado, logrando así depósitos con un máximo de 9.3 % peso P, por lo que su estructura consiste de una mezcla preferentemente amorfa. Los depósitos presentan una morfología tipo coliflor, formando películas continuas y uniformes de baja porosidad altamente adheridas al acero base. El espesor de los depósitos Ni-9.3P es de 6-7 μm para una sola etapa de metalizado y de 24-25 μm cuando se aplican cuatro etapas de metalización sucesivas.

El análisis de las curvas de polarización anódica y catódica obtenidas por extrapolación de Tafel a partir de experimentos de corrosión en agua de mar sintética indica que el recubrimiento Ni-9.3P aplicado incrementa la resistencia a la corrosión del acero API X52, siendo menor la actividad química en medio alcalino que en medio ácido. Las muestras corroídas presentan características de corrosión por picadura, fenómeno común en la corrosión de metales que se caracteriza por un intenso ataque localizado en grietas expuestas a agentes corrosivos como los compuestos clorados.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

La protección de superficies es reconocida como una tecnología de gran importancia para la eficiente explotación de materiales en la práctica ingenieril, y constituye una parte integral del diseño de procesos. De manera particular, la aplicación de depósitos Ni-P en superficies metálicas y no-metálicas constituye una forma de incrementar sus propiedades de resistencia a la abrasión física y corrosión química. Los recubrimientos Ni-P son industrialmente empleados en la protección de superficies metálicas ya que actúan como barrera protectora del sustrato bajo ambientes corrosivos de naturaleza ácida, alcalina y salmueras. Su uso se extiende a aplicaciones en la industria automotriz, aeronáutica, naval, electrónica, ferroviaria, eléctrica, química y petrolera, medicina y farmacéutica, alimentos, minera, madera y papel [1].

El acero en sus distintas clases está presente en la vida cotidiana en forma de herramientas, utensilios, equipos mecánicos, electrodomésticos y maquinaria en general. Como cualquier superficie, los aceros están sujetos a degradación por ataque químico en la atmósfera de trabajo. Los aceros API X52 empleados en la fabricación de ductos de hidrocarburos en la industria mexicana, se encuentran entre otros medios, expuestos a la corrosión por salmueras. Investigaciones realizadas en diversos aceros muestran que películas Ni-P con alto contenido de fósforo incrementan la habilidad anticorrosiva en medios salinos. Sin embargo, cada arreglo sustrato-película presenta diferente conducta de corrosión por fenómenos tales como composición y microestructura de las partes, o adhesión y conformación del deposito, por ejemplo. Es por ello que la presente investigación propone el estudio del comportamiento electroquímico de depósitos Ni-P en sustratos de acero API X52.

Entre las técnicas de deposición de metales, el recubrimiento autocatalítico sin aplicación de corriente externa constituye un método fácil y efectivo. La deposición autocatalítica se define como un proceso de deposición química de iones metálicos a partir de la reducción de una solución por un mecanismo electroquímico de reacciones redox (óxido-reducción). Por tanto, los componentes mínimos en una solución para recubrimiento autocatalítico son una sal del metal y un agente reductor apropiado. En el caso de niquelado químico, la solución puede prepararse a partir de diversos agentes reductores; el hipofosfito de sodio ofrece buen control durante el procesamiento y alta velocidad de deposición, originando depósitos Ni-P por co-precipitación de fósforo de la solución [2]. En función de la cantidad de fósforo presente, los depósitos se clasifican en bajo (≤ 5 %peso); medio ($\geq 5-8$ %peso), también conocido como níquel clásico que presenta de mediana a buena resistencia a la corrosión y gran resistencia al desgaste y a la abrasión; y alto (≥ 9 %peso), conocido también como níquel técnico con alta resistencia a la corrosión. A elevados contenidos de fósforo, los depósitos Ni-P presentan una estructura parcialmente cristalina o completamente amorfa; al prevalecer la estructura amorfa, ésta es más homogénea y carece de límites de grano, características que reducen la corrosión química del material [3].

En la presente investigación, se estudian las variables que conducen a obtener recubrimientos Ni-P con alto grado de amorfización en sustratos de acero API X52. La corrosión del sustrato base y sustrato metalizado inmersos en una solución de agua de mar sintética en medios ácido y alcalino es investigada por análisis de curvas de polarización potenciodinámicas. Se pretende evaluar la viabilidad del recubrimiento propuesto en el incremento de vida útil del acero base mediante el cálculo de la velocidad de corrosión.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar el comportamiento electroquímico de sustratos de acero API X52 recubiertos con películas Ni-P cuando se someten a corrosión inducida en un medio salino de agua de mar sintética.

Objetivos particulares

Implementar una técnica de deposición autocatalítica Ni-P en sustratos de acero API X52 que permita obtener recubrimientos continuos y homogéneos de alto fósforo. Estudiando el efecto de la relación fuente de níquel/agente reductor en el baño electrolítico.

Llevar a cabo la caracterización química y microestructural de los depósitos Ni-P en sustratos de acero por espectroscopia de emisión de plasma (ICP), difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA). Y determinar cualitativamente la adhesión de los depósitos al acero base.

Investigar el efecto del recubrimiento Ni-P como barrera protectora a la corrosión de un acero estructural API X52 en medios salinos bajo condiciones acidas y alcalinas.

CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Depositación autocatalítica

Los procesos de deposición de metales a partir de solución acuosa se clasifican en métodos electrolíticos y autocatalíticos. Los primeros se definen como un proceso en el cual el baño se encuentra integrado a un circuito eléctrico externo. Por el contrario, un proceso autocatalítico, como su nombre lo indica, no requiere corriente externa y se caracteriza por la reducción selectiva de iones metálicos en la superficie de un sustrato catalizado inmerso en la solución; el depósito se forma capa por capa dando paso a películas continuas del metal o aleación metálica.

Los componentes mínimos de una solución autocatalítica son: 1) una sal que suministra los iones del metal a depositar; 2) un agente reductor apropiado; 3) agentes complejantes; y 4) estabilizadores. Además de la composición de la solución electrolítica, parámetros básicos a controlar son la temperatura, pH y tiempo de deposición [1,2]. El fenómeno químico que toma lugar durante el proceso de deposición autocatalítica es una reacción del tipo *redox*, óxido-reducción, donde los iones metálicos se reducen a expensas de la oxidación del agente reductor empleado. De manera general, el agente reductor R^{n+} aporta z electrones en el proceso de reducción metálica. Las ecuaciones generales son:



En el caso de que el material a metalizar sea de naturaleza no-metálica, se procede a una etapa previa de activación del sustrato mediante la deposición de núcleos metálicos que permitan el inicio del proceso autocatalítico. Inicialmente la deposición ocurre en la superficie catalizada; posteriormente, el depósito mismo

actúa como catalizador para la siguiente capa de recubrimiento hasta cubrir toda la superficie. De ahí que la técnica se denomine autocatalítica.

Las reacciones óxido-reducción en la deposición autocatalítica requieren de energía térmica para llevarse a cabo, por tanto es de primordial importancia controlar la temperatura del proceso. Está comprobado que la velocidad de deposición incrementa con el aumento de la temperatura; pero un exceso también aumenta la inestabilidad de la solución de recubrimiento. Por otro lado, la reducción química de los iones metálicos induce un incremento en la concentración de iones H^+ en solución, lo cual se traduce en una disminución continua del pH en el transcurso del proceso, disminuyendo así la velocidad de deposición [2]. Es necesario entonces adicionar un compuesto buffer apropiado a la solución para mantener un valor óptimo de pH; tal valor se ajusta en función de las propiedades deseadas del depósito. La cantidad generada de iones H^+ depende del agente reductor empleado; en el caso de deposición de níquel, por ejemplo, el agente reductor más comúnmente usado es el hipofosfito de sodio.

2.2 Recubrimiento metálico autocatalítico de níquel

El recubrimiento metálico autocatalítico de níquel, también conocido como niquelado químico, es empleado en la deposición de películas continuas de níquel sin el uso de corriente eléctrica. El metal es depositado a nivel atómico por reducción química de los iones níquel a través de un agente reductor; aun cuando existen diversos agentes reductores, los más empleados son el hipofosfito de sodio y el dimetilaminoborano en virtud de que se obtiene mejor control durante el procesamiento, así como una mayor velocidad de deposición [2].

Entre las ventajas que representa emplear el recubrimiento metálico autocatalítico de níquel se encuentran:

- Buena resistencia al desgaste y a la corrosión
- Excelente uniformidad
- Bajo costo en mano de obra

Tabla 2.1 Diferentes aplicaciones de los depósitos de níquel obtenidos por procesos de depositación autocatalíticos [1].

Aplicación (industrial)	Sustrato	Espesor (μm)	Razón de uso
Automotriz			
Componentes de carburador	Acero	15	Corrosión
Inyectores	Acero	25	Corrosión y desgaste
Frenos de disco	Acero	25	Desgaste
Amortiguadores	Acero	10	Corrosión y lubricidad
Manijas de puertas	Acero	10	Corrosión y desgaste
Aviación			
Hélices	Acero	38	Desgaste
Partes de la maquinaria	Acero 4140	25	Corrosión y desgaste
Pistones	Aluminio	25	Desgaste
Carcaza en zona caliente	Acero	25	Corrosión y desgaste
Textiles			
Cuchillas	Acero	12	Desgaste
Guías y alimentadores	Acero	50	Desgaste
Hiladoras	Acero inox.	25	Corrosión y desgaste
Marina			
Carcazas	Latón	25	Corrosión
Bombas y equipamiento	Acero/fund.	50	Corrosión y desgaste
Electrónica			
Mecanismos de computación	Aluminio	10	Corrosión y soldabilidad
Memorias y discos	Aluminio	25	Corrosión, desgaste y uniformidad
Conexiones	Acero/alum.	25	Corrosión, desgaste y soldabilidad
Diodos y transistores	Acero	5	Corrosión y soldabilidad
Tarjetas electrónicas	Plástico	10	Corrosión, conductividad desgaste, y soldabilidad
Químicos y petróleo			
Reactores	Acero	100	Corrosión y pureza del depósito
Intercambiadores de calor	Acero	75	Corrosión
Filtros y componentes	Acero	25	Corrosión y erosión
Mezcladores	Acero	38	Corrosión
Compresores	Acero/alum.	125	Corrosión y erosión
Herramientas de campo	Acero	75	Corrosión y desgaste
Tubería y bombas en ductos petroleros	Acero	50	Resistencia a la corrosión

2.3 Características del baño

La formación de níquel metálico resulta de la reducción controlada de los iones metálicos sobre una superficie catalítica. Una vez formados los primeros depósitos, éstos sirven como catalizador para que el proceso continúe; la reacción se mantiene siempre y cuando la superficie esté en contacto con la solución electrolítica y ésta tenga una composición apropiada para el proceso de depositación, fenómeno acompañado por la generación y desprendimiento de hidrógeno.

Los recubrimientos por depositación autocatalítica no consisten de níquel puro; normalmente contienen fósforo o boro co-depositado provenientes del agente reductor empleado, cuyo contenido puede ajustarse dentro de un rango característico en función de las condiciones de depositación, condición que favorece la formación de aleaciones funcionales Ni-P y Ni-B. Puesto que el depósito es aplicado sin el uso de corriente eléctrica, su acabado es uniforme en espesor y textura, cubriendo toda la superficie del sustrato inmerso en la solución sin importar su forma y tamaño [3,4]. Los componentes típicos de una solución autocatalítica de níquel son:

2.3.1 Fuentes de iones níquel

La fuente del metal es una sal del tipo sulfato o cloruro; generalmente se parte de sulfato de níquel. Otras sales como el acetato de níquel son de menor uso debido a su mayor costo [5].

2.3.2 Agente reductor

El agente reductor determina la velocidad de deposición del recubrimiento. Los agentes reductores comúnmente empleados en la reducción química de níquel a partir de soluciones acuosas son:

- Hipofosfito de Sodio $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Borohidruro de Sodio NaBH_4
- Dimetilaminoborano (DMAB) $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$
- Hidracina H_2NNH_2

Estructuralmente estos compuestos son muy similares ya que cada uno contiene dos o más hidrógenos reactivos (Tabla 2.1), lo que permite la reducción del níquel por deshidrogenación catalítica del reductor; el agente reductor se oxida y libera electrones, mientras que los iones níquel se reducen recibiendo electrones [2].

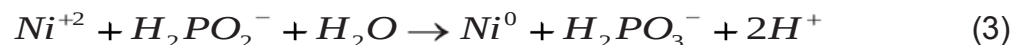
Tabla 2.2. Características de agentes reductores para soluciones de níquel [2]

Agente reductor	Fórmula	Peso molecular	Electrones libres
Hipofosfito de Sodio	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106	2
Borohidruro de Sodio	NaBH_4	38	8
Dimetil-amino-borano	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	59	6
Hidracina	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$	32	4

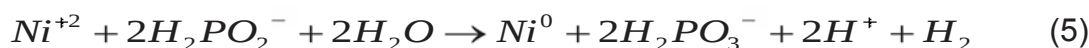
El hipofosfito de sodio constituye el agente reductor más empleado comercialmente; sus principales ventajas sobre los reductores de boro o hidracina son un menor costo, mayor control del proceso y mejor resistencia a la corrosión del depósito. El recubrimiento resultante consiste en depósitos Ni-P con contenidos de fósforo que varían de 5 a 10% en peso [3]. Baños ácidos de hipofosfito son empleados en el niquelado de acero y otros metales; baños en medio alcalinos son usados para recubrir plásticos y no metales.

2.3.2.1 Mecanismo de depositación

De manera particular, cuando se emplea hipofosfito como agente reductor, el proceso de depositación se explica mediante las siguientes reacciones:



La ecuación neta se expresa:

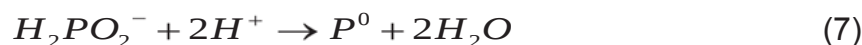


Estas reacciones son posibles en superficies catalíticas activas con el suministro de energía externa ($T=60-95^\circ C$). Como se observa, además de la formación de Ni metálico existe liberación de hidrógeno gaseoso y formación de iones H^+ , lo que induce que la solución se vuelva ácida. Este tipo de solución es más estable y muestran mayor velocidad de depositación que los baños alcalinos de amonio [1].

La depositación de níquel empleando hipofosfito resulta en la formación de aleaciones Ni-P, sin embargo las ecuaciones propuestas no lo muestran así. Mallory y Hadju [5] documentan mecanismos de reacción alternos propuestos por Brenner y Riddell que explican la presencia de fósforo en los depósitos Ni-P. Tales mecanismos implican una reacción secundaria de hipofosfito e hidrógeno atómico para generar fósforo elemental de acuerdo a la reacción:



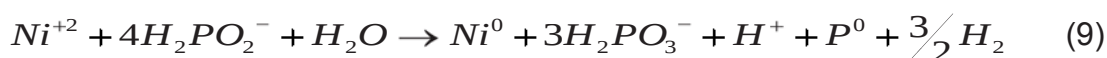
De igual manera se tiene que:



Mallory y Hadju [5] retoman también el trabajo desarrollado por Salvago y Cavallotti, quienes proponen una interacción directa de la superficie catalítica de níquel con hipofosfito para hacer posible la depositación de fósforo elemental, como se indica a continuación:



Randin y Hintermann [1] proponen también una reacción global en la co-depositación de fósforo para explicar la generación de depósitos binarios Ni-P:



2.3.3 Agentes complejantes

Los agentes complejantes son ácidos orgánicos o sus sales (amonía, hidróxidos, carbonatos, glicinas). Cumplen las funciones de prevenir un rápido decremento del pH de la solución debido a la producción de iones hidrógeno durante la reducción; evitar la precipitación de sales de níquel; controlar la cantidad de níquel libre disponible en la reacción; así como impedir la descomposición de la solución durante la depositación [5,6].

2.3.4 Estabilizadores/ Inhibidores

Reducen la capacidad de descomposición de la solución. Se emplean estabilizadores tales como S, Se, Te, AsO₂, IO₃⁻, entre otros, los cuales evitan la precipitación de partículas oscuras de níquel, y fosfito de níquel y/o boruro de níquel dependiendo del agente reductor utilizado. La concentración del estabilizante en un baño es un factor crítico que depende de la especie química empleada ya que en altas concentraciones puede inhibir la reacción [5].

2.3.5 Energía (calor)

Las reacciones catalíticas, como es el caso de las reacciones de depositación química autocatalítica, requieren de un aporte de energía para que sucedan. La energía se suministra en forma de calor y afecta la cinética y velocidad de depositación. La figura 2.1 muestra el comportamiento de la velocidad de depositación en función de la temperatura. Es evidentemente que a mayor temperatura, el proceso de depositación es acelerado[2].

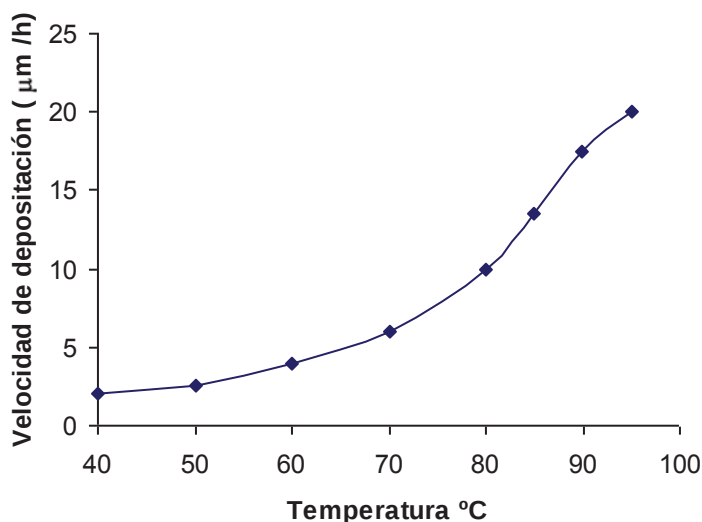


Figura 2.1. Efecto de la temperatura en la velocidad de depositación de níquel [2].

2.4 Propiedades físicas de los depósitos autocatalíticos de níquel

En general, las propiedades de los depósitos autocatalíticos Ni-P dependen en gran medida de la composición del baño, particularmente la relación sal de níquel/agente reductor, y la temperatura y pH del proceso de depositación. La Tabla 2.2 muestra características de densidad y resistividad eléctrica para depósitos binarios Ni-P de bajo, medio y alto contenido en fósforo [7].

Tabla 2.2 Propiedades de depósitos Ni-P en función del contenido de fósforo [7]

Aleación Ni-P (%peso P)	Densidad (g/cm ³)	Resistividad eléctrica (μ ohm-cm)
1-3 %P	8.6	30
5-7 %P	8.3	50-70
8-9 %P	8.1	70-90

2.4.1 Estructura de los depósitos Ni-P

Debido a que el fósforo presenta baja solubilidad con el níquel cristalino a temperatura ambiente, la estructura de los depósitos recién aplicados consiste principalmente de níquel puro y fases Ni-P metaestables [1,2]. K.G. Keon y col. [3] reportan que los depósitos de bajo fósforo presentan fases cristalinas de níquel; los de medio fósforo muestran una mezcla de fase cristalina y fase amorfa; y los de alto contenido son totalmente amorfos, como resultado de que la red cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) del níquel, atrapa los átomos de fósforo imposibilitando un arreglo de largo alcance, aunque es posible su cristalización bajo tratamiento térmico de 300 a 400°C [8,9].

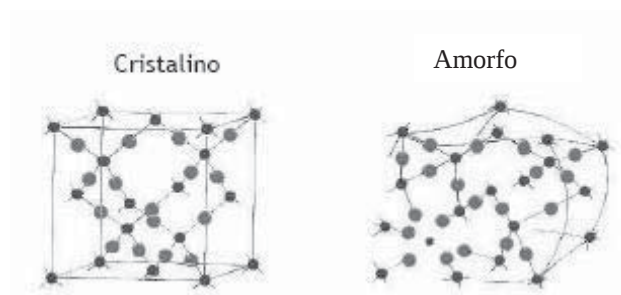


Figura 2.2. Representación de una estructura cristalina y una estructura de corto alcance.

2.4.3 Espesor

El espesor de los depósitos no se considera como una propiedad, sino como una característica que determina la calidad y funcionamiento de las películas obtenidas. Puesto que el espesor es función de la velocidad de deposición, éste puede calcularse mediante la expresión:

$$\text{Espesor} = \text{velocidad de deposición} \times \text{tiempo de deposición} \quad (10)$$

La mayor ventaja de la obtención de películas por deposición autocatalítica es su uniformidad sobre toda la superficie del sustrato, sin importar su geometría y tamaño, fenómeno que no ocurre con depósitos obtenidos por medios electrolíticos (Figura 2.3).

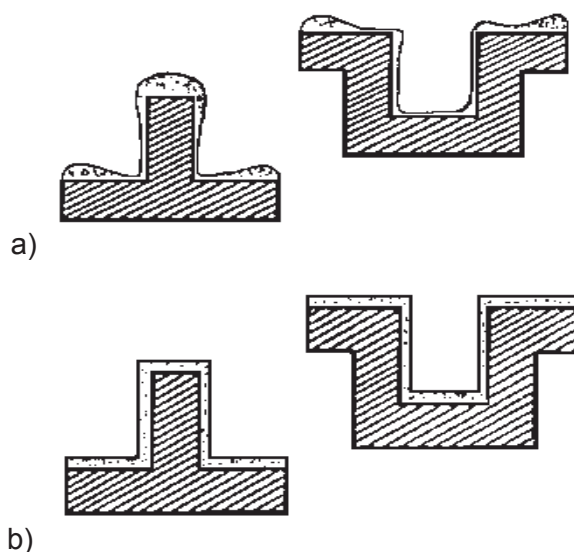


Figura 2.3. Comparación esquemática de la distribución de espesor de metalizado sobre un sustrato depositado por un proceso electrolítico (a); y un proceso autocatalítico (b) [2].

2.5 CORROSIÓN

Se entiende por corrosión la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. La característica fundamental de este fenómeno es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas estas anódicas y catódicas. Una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal [10,11].

2.5.1 Corrosión electroquímica

La corrosión es de naturaleza electroquímica cuando se encuentra en presencia de un medio acuoso. Es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de los tres elementos para que el fenómeno de corrosión exista (se requiere asimismo del contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica).

Una celda electrolítica está constituida entonces de cuatro partes fundamentales (Figura 2.4): dos superficies metálicas (electrodos), un puente de conexión eléctrica entre ambas, y un líquido a través del cual fluye la corriente (electrolito). Cuando los electrodos se conectan a una fuente de electricidad y se sumergen en una solución electrolítica, los iones positivos dan paso a la formación del cátodo (ganan electrones y se reducen), mientras que los iones negativos permiten la formación del ánodo (pierden electrones y se oxidan). De esta manera se origina el fenómeno químico conocido como reacción Redox [10].

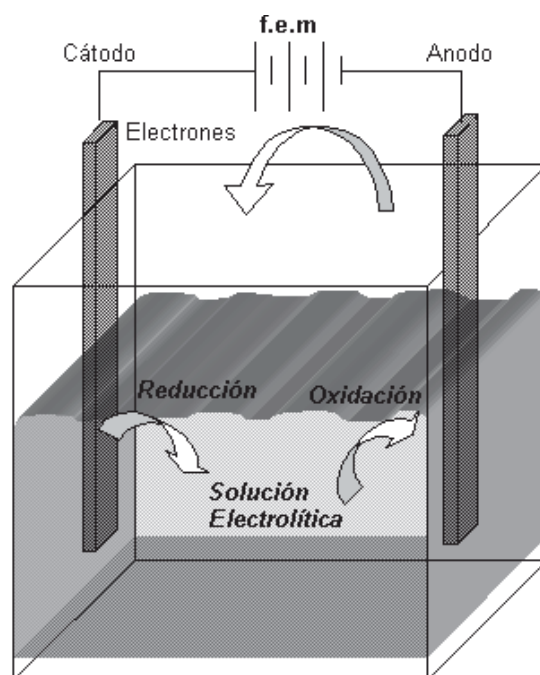


Figura 2.4. Representación esquemática de una celda electrolítica.

El proceso de disolución de un metal en un medio ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas. Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve totalmente. Las reacciones que toman lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes:



Las reacciones anódicas y catódicas deben ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad; éste es uno de los principios básicos de la corrosión. Así, durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción en términos de producción y consumo de electrones [12].

La dirección en que fluyen los electrones en una celda electroquímica es de ánodo a cátodo, por lo tanto debe existir una fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora es la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y catódicos, y es la magnitud termodinámica que representa la posibilidad o la imposibilidad de una reacción de corrosión.

$$E = E_c - E_a \quad (13)$$

Donde:

E = fuerza electromotriz

E_c = potencial catódico

E_a = potencial anódico

Cada reacción de oxidación o reducción está asociada a un potencial determinado para que ocurra espontáneamente la reacción. El potencial representa la medida de dicha tendencia y puede ser calculada por la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (14)$$

Donde:

E = potencial de media celda

E^0 = potencial del electrodo estándar

R = constante de los gases (1.98 cal/ gramo equivalente)

T = temperatura absoluta

n = número de electrones transferidos en la reacción

Q = relación entre concentración de especies oxidantes (mol/l) y concentración de especies reducidas (mol/l)

F = constante de faraday (96500C/eq.)

Cuando una reacción química ocurre de manera espontánea libera energía, lo que se conoce como energía libre de Gibbs de una reacción (ΔG)[13]:

$$\Delta G = -nFE \quad (15)$$

Donde:

F = constante de Faraday (96500 C)

E = potencial del proceso (v)

2.5.2 Diagrama de Pourbaix

Una buena aproximación para el estudio del comportamiento electroquímico de materiales en medio acuoso son los diagramas Potencial de reducción (E) vs pH, también llamados de Pourbaix [4]. Los diagramas presentan zonas de estabilidad para la *inmunidad*, *corrosión activa*, y *pasividad* en un sistema compuesto de un sólido inmerso en solución líquida de diferente acidez (Figura 2.5).

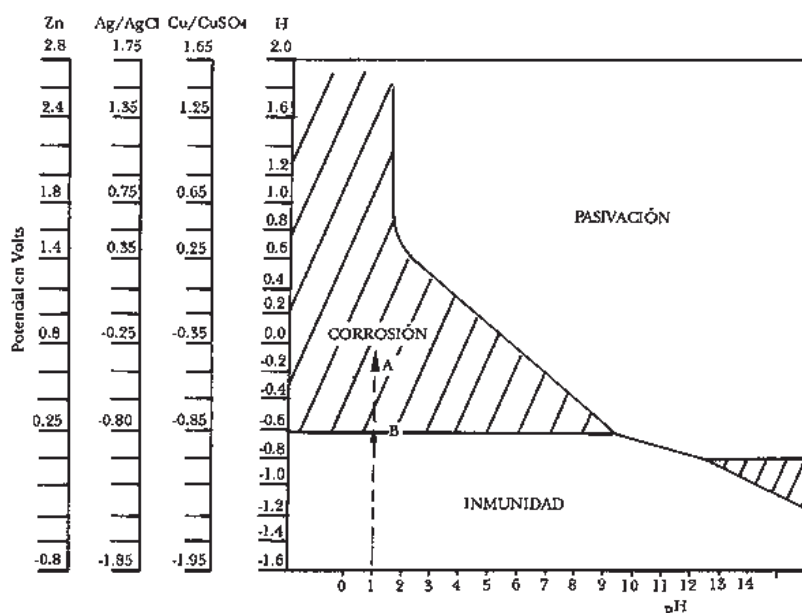


Figura 2.5. Diagrama de Pourbaix que muestra las zonas de corrosión, pasivación e inmunidad del hierro respecto a un electrodo de hidrógeno.[14]

La zona de inmunidad, o zona de predominio de las reacciones de reducción, corresponde a la zona donde el material se mantiene estable. La zona de corrosión activa se caracteriza por el predominio de las reacciones de oxidación que causan la destrucción, por combinación o disolución continua del material. El límite entre las zonas de inmunidad y de corrosión activa es gradual, al igual que lo son con la zona de pasividad. Esta zona de pasivación corresponde a una zona de corrosión, donde el producto formado constituye una película protectora que inhibe la continuación del proceso corrosivo. La formación de imperfecciones en el producto (pasivación imperfecta) conlleva la aparición de corrosiones locales (por ejemplo, corrosión por picaduras).

2.5.3 Polarización

La velocidad a la cual se desarrollan las reacciones catódicas y anódicas puede ser determinada por varios métodos físicos y químicos. Cuando una reacción electroquímica se retarda, se dice que está polarizada. Existen dos tipos de polarización, denominados polarización de activación y polarización por concentración [4].

La polarización por *activación* se refiere a factores retardadores de la reacción que son inherentes a la reacción misma; por ejemplo, la velocidad a la cual los iones hidrógeno se reducen a gas hidrógeno. La velocidad de transporte del electrón al ion hidrógeno en la superficie metálica es inherente a la naturaleza del metal y depende de la concentración de iones hidrógeno y de la temperatura del sistema; por tanto, la velocidad de desprendimiento del hidrógeno es muy diferente para cada metal (Figura 2.6).

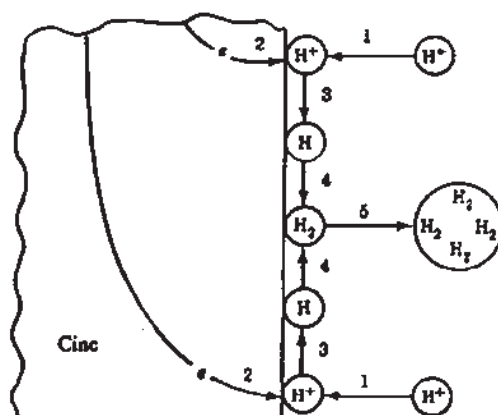


Figura 2.6. Polarización por activación; reducción del hidrógeno en un cátodo de zinc [4].

Contrariamente, la polarización por *concentración* se refiere al retardo de la reacción electroquímica como resultado de cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica (Figura 2.7). Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno de la solución es baja, la región cercana a la superficie metálica se agota en iones hidrógeno al consumirse éstos en la reacción química. Bajo estas condiciones, la reacción es controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica.

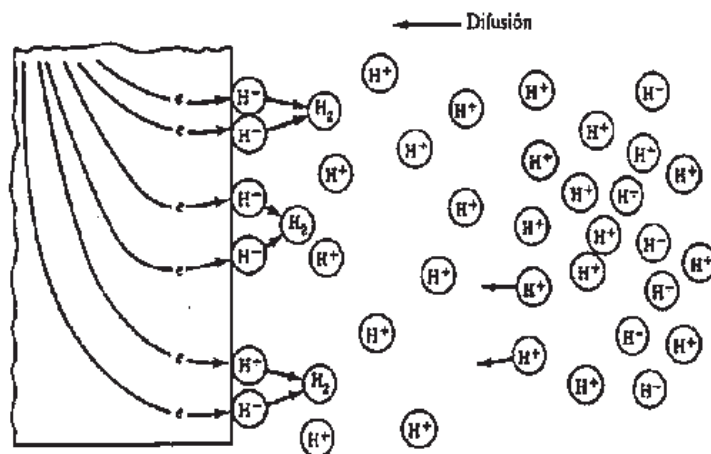


Figura 2.7. Polarización por concentración; reducción catódica de los iones hidrógeno [4].

La polarización por activación predomina en sistemas corrosivos con ácidos fuertes; mientras que la polarización por concentración prevalece en soluciones con baja concentración de especies activas, tal es el caso de ácidos diluidos, soluciones salinas y agua con oxígeno disuelto, pues éste posee baja solubilidad en solución acuosa [4].

En orden de predecir las características corrosivas de un sistema en particular, es importante definir el tipo de polarización que presenta. Por ejemplo, el incremento en la velocidad de difusión de la especie activa H^+ induce el aumento de la velocidad de corrosión de un sistema; de esta forma se deduce que la agitación del líquido incrementa la velocidad de corrosión del metal. Por el contrario, si la reacción catódica fuese controlada por polarización por activación, la agitación no tendría efecto alguno en la velocidad de corrosión. Este ejemplo demuestra como el conocimiento del tipo de polarización en un sistema conduce a determinar el efecto relativo sobre la velocidad de corrosión que tiene la velocidad de flujo líquido en una tubería.

A través de curvas de polarización es posible definir si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado. Al polarizar un electrodo, primero en sentido anódico y luego en sentido catódico, se obtienen pares de valores de corriente y potencial. El gráfico resultante del valor absoluto de la corriente y el potencial E respectivo da origen a un diagrama de Evans (Figura 2.8). Como se ilustra en la figura, existe un valor para el cual la corriente anódica es igual a la corriente catódica, denominado i_{corr} , valor al que corresponde un potencial E_{corr} . En la figura E_a representa el potencial del ánodo y E_c el potencial del cátodo, potenciales medidos al paso de una corriente i .

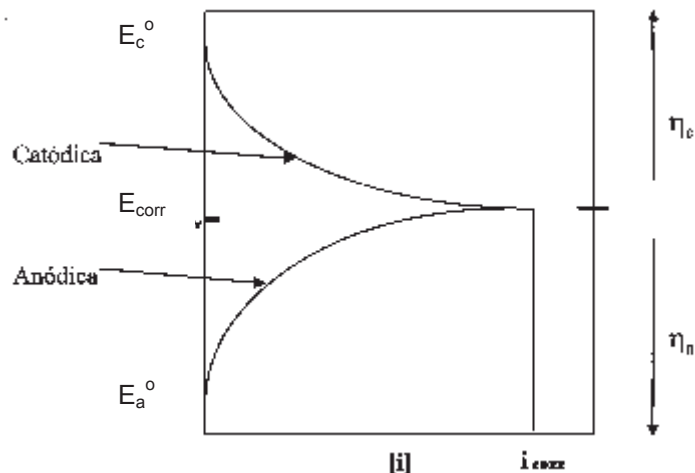


Figura 2.8. Curvas de polarización del diagrama de Evans [15].

Los potenciales E_a^0 y E_c^0 corresponden a los valores estándar de equilibrio de las reacciones anódica y catódica, respectivamente. La diferencia $E_a^0 - E_{corr}$ representa el sobrepotencial anódico η_a ; mientras que $E_c^0 - E_{corr}$ es igual al sobrepotencial catódico η_c . De manera general, el valor de sobrepotencial η indica que tanto se aparta el potencial del ánodo o del cátodo del valor E_{corr} , fenómeno conocido como polarización del electrodo y que da origen a las curvas de polarización anódica o catódica. Una curva de polarización anódica resulta de aplicar un sobrepotencial anódico; una curva de polarización catódica resulta del desplazamiento en sentido catódico respecto de E_{corr} . En una solución acuosa la superficie alcanzará el valor de un potencial relativamente estable E_{corr} que depende de la habilidad y velocidad con que los electrones pueden intercambiarse en las reacciones anódica y catódica [15].

2.5.4 Pasividad

La pasivación de un metal se relaciona con la formación de una capa superficial protectora de productos de corrosión que inhibe las reacciones de disolución del metal. Muchos de los metales y aleaciones utilizados en ingeniería se pasivan volviéndose muy resistentes a la corrosión. Entre ellos podemos mencionar el níquel y sus aleaciones, el titanio, el acero inoxidable, y muchos más.

La figura 2.9 muestra la curva de polarización anódica del acero inoxidable y las regiones que la componen: a) una región (AB) donde predomina la disolución del metal, en la cual la corriente aumenta con el aumento del potencial; b) una región (BC) que muestra el inicio de formación de una película delgada de óxido superficial, inhibiendo la reacción de disolución con el consecuente descenso de corriente; c) una región (CD) de corriente baja que se mantienen constante con el aumento del potencial (región de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad cuando se produce un incremento brusco de la corriente debido a fenómenos tales como el proceso de picado, por ejemplo; y d) una región (DE) que comienza en el potencial de ruptura y donde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso muy grande de la corriente.

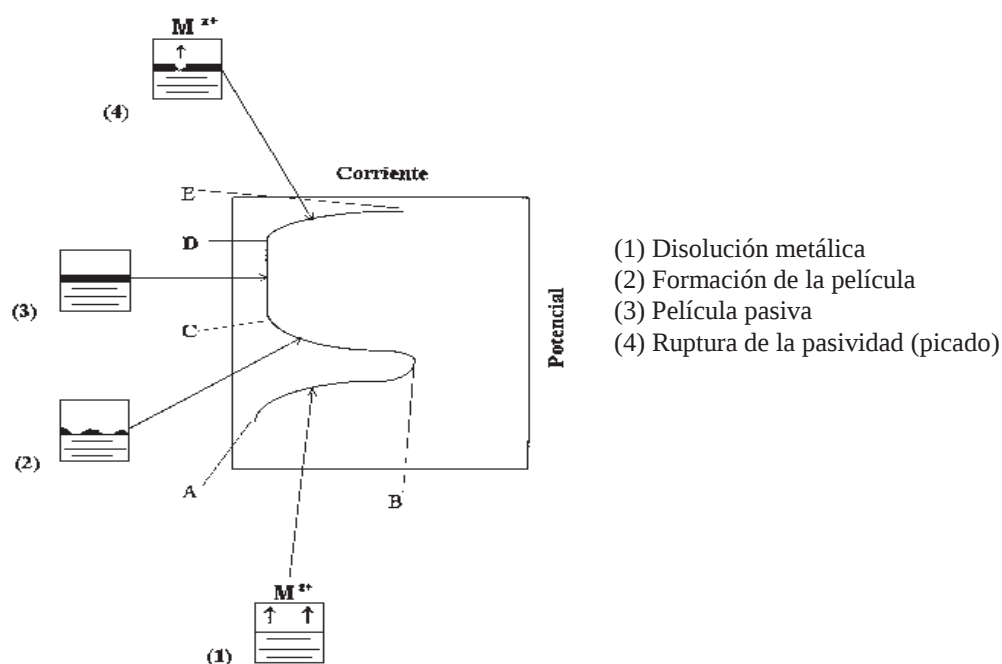


Figura 2.9.- Curva de polarización anódica característica del acero inoxidable [15].

El análisis de la curva de polarización anódica juntamente con el de la curva de polarización catódica permite deducir la condición espontánea del sistema, es decir cuando no se aplica polarización sobre el mismo, que corresponde al potencial a circuito abierto E_{corr} . La figura 2.10 reproduce el modelo de Genshaw-Brusic-Bockris que describe la formación de la capa pasiva sobre un metal [15]. Las líneas *a*, *b* y *c* corresponden a tres casos posibles de intersección de la curva anódica con la catódica. La intersección implica la condición en que la corriente del proceso anódico es igual a la del proceso catódico, es decir, el potencial E_{corr} . El caso *a* representa un proceso de disolución general (corrosión uniforme); el caso *b* corresponde a un estado de pasividad; y el caso *c* presenta corrosión localizada del metal en el medio analizado.

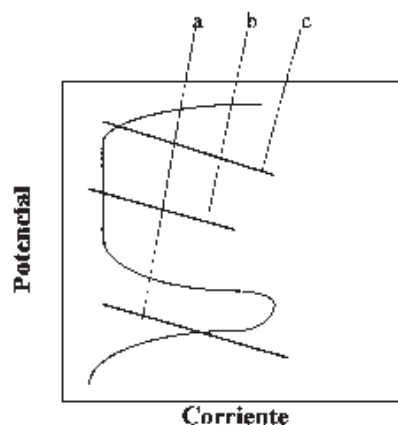


Figura 2.10. Curva pasiva de un metal de acuerdo al modelo Genshaw-Brusic-Bockris [15]

2.5.5 Tipos de Corrosión

De acuerdo a la apariencia del metal corroído, los modos de corrosión más comunes se clasifican de la siguiente forma (Figura 2.11):

2.5.5.1 Corrosión Uniforme

Representa la forma más benigna de la corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestos.

2.5.5.2 Corrosión en placas

Comprende los casos intermedios entre la corrosión uniforme y la corrosión localizada. En este modo la corrosión se extiende de manera preferente por zonas, pero es común encontrarla como un ataque general de la pieza.

2.5.5.3 Corrosión por picado

La corrosión por picado, al igual que el ataque intergranular y el fisurante, es la manifestación más nociva de la corrosión. Se trata de un ataque localizado donde la cantidad de material afectado no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar. Durante el picado, el ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas y se propaga al interior del metal, llegando a formar túneles microscópicos. En la práctica puede presentarse como perforación de cañerías o tanques. Una variación de la corrosión por picado es la denominada corrosión en rendijas, la cual se localiza en uniones y/o intersticios donde la renovación del medio corrosivo solo se produce por difusión.

2.5.5.4 Corrosión intergranular

Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano. Este ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

2.5.5.5 Corrosión fisurante

Conocida también como corrosión bajo tensión, se presenta en un metal sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y esfuerzos mecánicos de tracción. Las fisuras formadas pueden ser transgranulares o intergranulares y propagan al interior del metal hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura.

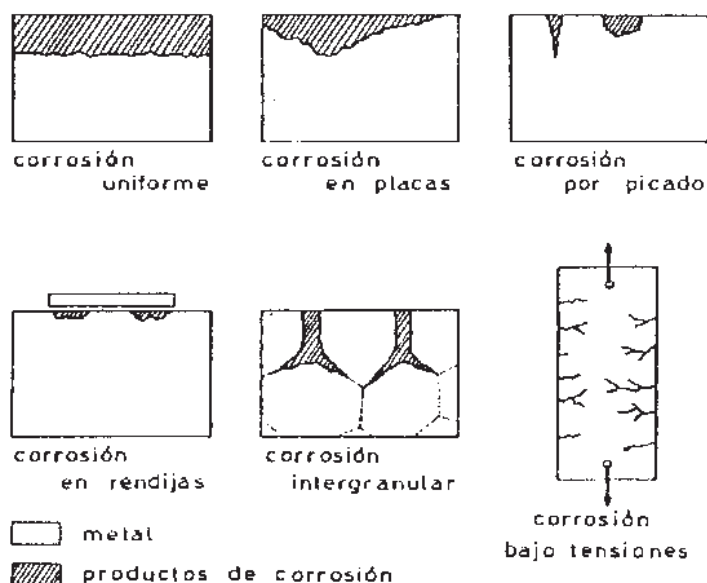


Figura 2.11. Clasificación morfológica de las formas de corrosión.

2.6 Métodos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión

La aplicación de técnicas de polarización, han sido buenas en la evaluación de la velocidad de corrosión ya que este parámetro nos muestra la rapidez con la cual sucede la destrucción de un metal o aleación, así como el predecir la vida útil de un material, equipo o estructura.

2.6.1 Ecuación de Tafel

Para una reacción electroquímica en equilibrio, la relación entre la corriente total (i_t) y el sobrepotencial (η), esta dada por la ecuación de Tafel, la cual presenta una relación lineal entre η y i_t . Siendo a y b valores constantes, la ecuación de Tafel es:

$$\eta = a + b \log i_t \quad (16)$$

Esta ecuación es una línea recta con ordenada al origen “ a ” y pendiente “ b ”, las cuales se les llama pendientes de Tafel. En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se presentan por las rectas de la figura 2.12.

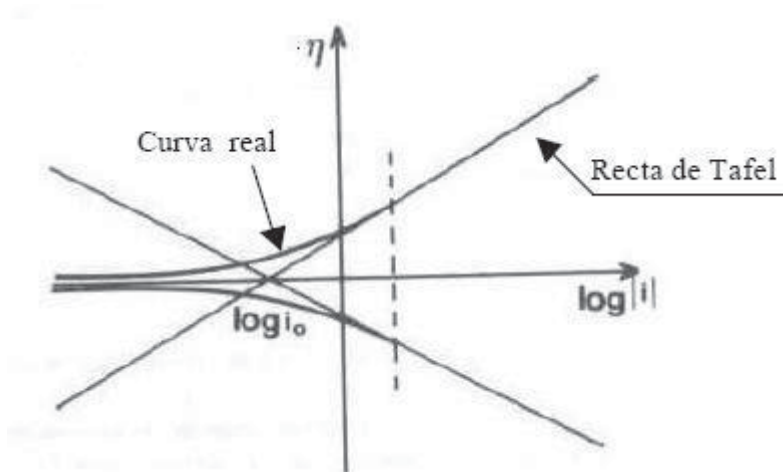


Figura 2.12.- Recta de Tafel [16]

La ecuación 16 es válida únicamente para procesos electroquímicos o de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de cargas eléctricas a través de la interfase metal-electrolito. Por lo tanto, los procesos de corrosión que obedecen la ecuación de Tafel, se definen como procesos controlados por “activación” o “transferencia de carga” [16].

2.6.2 Método de extrapolación de las pendientes de Tafel

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos j_0 , β_a y β_c , es recomendable una representación grafica en la que la densidad de corriente este en una escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre el $\log j$ y el sobrepotencial η , especialmente cuando este último, en valor absoluto, tiene un valor grande. El método de extrapolación de tafel no es más que la extrapolación de la región lineal (zona tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual a E_{corr} .

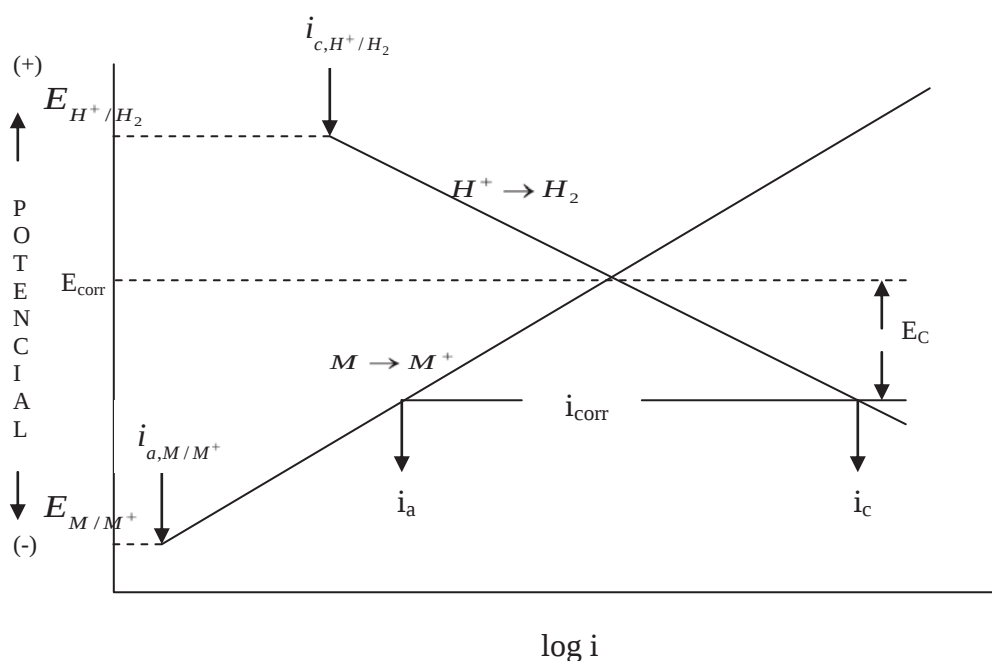


Figura 2.13. Representación esquemática de las reacciones anódicas y catódicas de un proceso de corrosión [16].

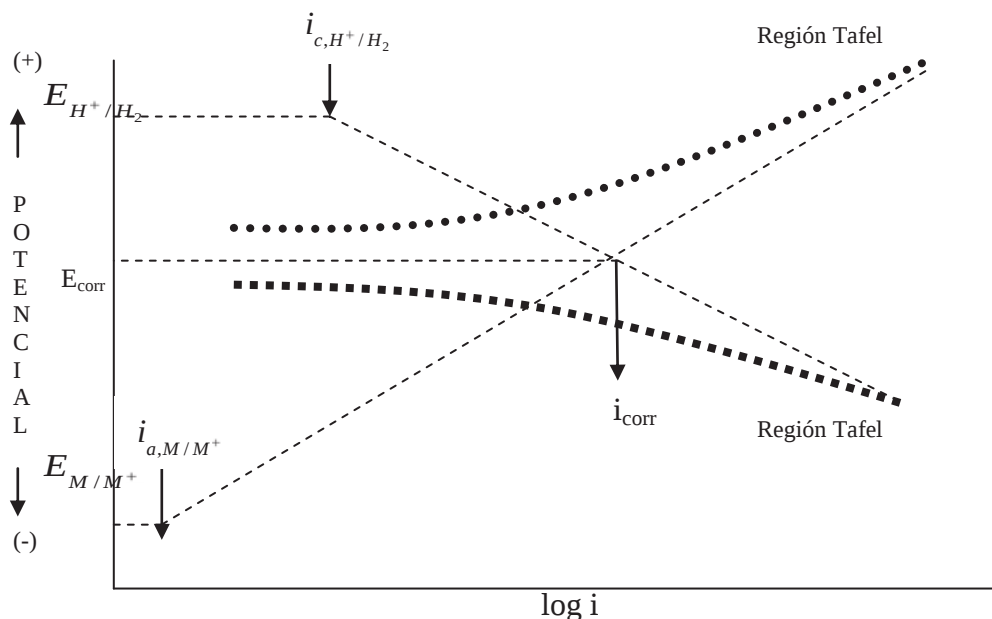


Figura 2.14. Curva de polarización experimental derivada de las reacciones mostradas en la figura 2.13 [16].

2.7 Propiedades anticorrosivas de los depósitos Ni-P

Los recubrimientos Ni-P (particularmente >10 %peso P) se emplean industrialmente en la protección de superficies metálicas como medida para combatir la corrosión, pues actúan como barrera protectora del sustrato bajo ambientes corrosivos de tipo ácido, alcalino y salmueras [5]. La habilidad anticorrosiva de los recubrimientos autocatalíticos de níquel está en función de los siguientes factores:

- Composición y estructura del sustrato
- Pre-tratamiento del sustrato para obtener una superficie limpia y uniforme
- Adecuado espesor de los depósitos de acuerdo a la severidad y tiempo de exposición bajo medios corrosivos
- Tratamientos posteriores a la depositación como pasivación y recocido
- Agresividad de los medios de corrosión

De manera general, a mayor espesor del recubrimiento, mejor resistencia a la corrosión; sin embargo debe tomarse en cuenta la naturaleza y aplicación de la parte del sustrato base. De acuerdo a la literatura, los espesores con propiedades anticorrosivas varían desde 2 μm hasta más de 50 μm [2], dimensión definida por el medio corrosivo y la respuesta esperada del recubrimiento aplicado.

En un estudio del comportamiento a la corrosión en solución salina (3% NaCl) de depósitos Ni-P de alto fósforo (20, 24, 28 % atómico) tratados térmicamente, Allen y col. [17] reportan buena capacidad anticorrosiva como resultado de la pasivación de la película Ni-P. Mientras que muestras de Ni puro presentan ausencia del fenómeno de pasividad con un E_{corr} de -0.72 V, los recubrimientos binarios presentan un potencial de corriente menos negativo de -0.58, -0.50 y -0.48 V, así como un decremento en la corriente de corrosión i_{corr} a 0.025, 0.019 y 0.012 mA/cm^2 , respectivamente. En conclusión, a mayor contenido de fósforo, mejor la habilidad anticorrosiva en medios salinos para los depósitos Ni-P referidos.

De manera similar, Balaraju y col. [18] evaluaron la resistencia a la corrosión de depósitos binarios Ni-P y depósitos compuestos Ni-P-Si₃N₄, Ni-P-CeO₂ y Ni-P-TiO₂ de 25 μm de espesor mediante la técnica de impedancias EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) en un electrolito 3.5% NaCl a temperatura ambiente. Observaron que la resistencia a la transferencia de carga aumenta en los depósitos compuestos respecto al valor de la película binaria Ni-P, disminuyendo la velocidad de corrosión. La conducta observada se atribuye al enriquecimiento en P de la superficie del recubrimiento, componente que reacciona en medio acuoso para formar el ion H₂PO₂⁻ quien previene la hidratación del Ni, fenómeno considerado como el primer paso en la formación de Ni²⁺; es decir, la pasivación de la película.

Investigaciones recientes indican como concentraciones traza de elementos y/o especies químicas en depósitos Ni-P afectan la conducta a la corrosión. Petuknov y col. [19] reportan un estudio de corrosión de películas Ni-P con contenidos de fósforo que oscilan de 6.5% (cristalino) a 13.4% (amorfo) obtenidas por deposición autocatalítica empleando PbCl_2 y tiourea como agentes estabilizadores del baño electroquímico. Los resultados de las curvas de polarización concluyen que con el incremento de P en el deposito, el potencial de corrosión E_{corr} aumenta de -0.080 a 0.080V, disminuyendo así la velocidad de corrosión de 0.178 a 0.0340 A/m^2 . La mejor respuesta anticorrosiva corresponde al uso de tiourea como agente estabilizante; el uso de PbCl_2 conlleva la presencia de trazas de plomo co-depositado en el binario Ni-P, producto que acelera la disolución anódica de las películas con altos contenidos de P.

Por su parte, Zhang Bangwei y col. [20] analizaron el efecto de los elementos de aleación Sn y Cu en el comportamiento a la corrosión de películas de aleaciones Ni-P depositadas en sustratos de cobre. A través de estudios de rayos-x se encontró que los depósitos con contenidos de P de 4.6 a 8.0 % atómico muestran una estructura parcialmente cristalina con presencia de amorfo. Se definió un contenido crítico de P >10% atómico en la formación de estructuras preferentemente amorfas; sin embargo, la adición de Sn (1.7-10.4 % atómico) forma el amorfo a contenidos de P menores que el crítico señalado. Por el contrario, adiciones de Cu obstaculizan la formación de fases amorfas. Las propiedades de corrosión de los depósitos fueron evaluadas por pérdida de peso bajo inmersión en soluciones 5% HCl, 0.5M H_2SO_4 , 10% NaCl y 50% NaOH. En general la resistencia a la corrosión de los depósitos Ni-P y Ni-Sn-Cu-P fue mayor que sustratos de acero inoxidable (Cr18Ni9Ti) empleados como referencia.

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La figura 15 presenta un diagrama de bloques del procedimiento experimental de síntesis y aplicación de recubrimientos Ni-P en sustratos de acero API X52, así como las pruebas de caracterización microestructural y a la corrosión química practicadas bajo un medio salino de agua de mar sintética por técnicas potenciodinámicas.

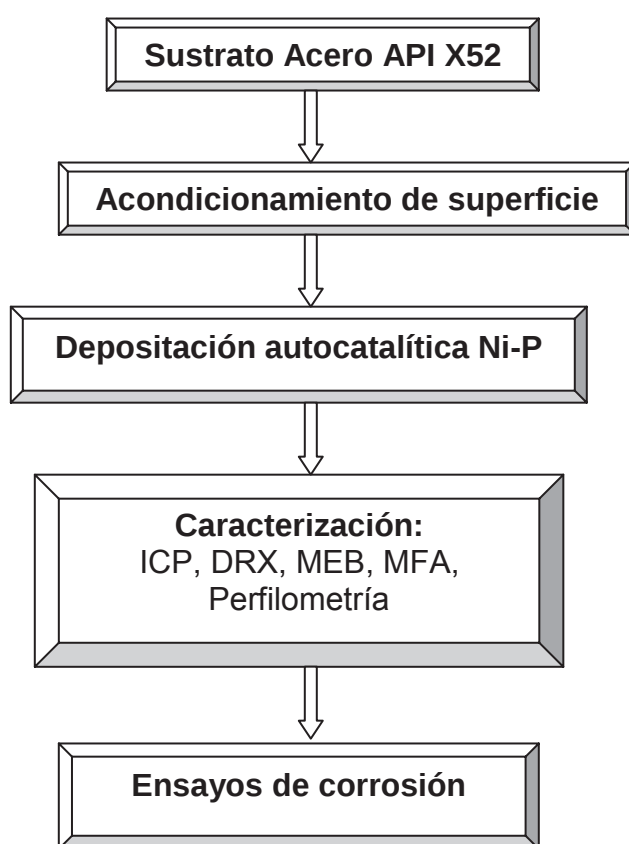


Figura 3.1. Diagrama de bloques del estudio experimental de síntesis de recubrimientos autocatalíticos de níquel y su ensayo a la corrosión.

3.1 Acondicionamiento del sustrato base

La deposición autocatalítica de películas Ni-P se realizó en la superficie de sustratos metálicos de acero API X52 de dimensiones 2x2x0.3 cm (Figura 3.2) empleando una técnica de deposición no electrolítica. La composición química del acero base se muestra en la Tabla 3.1.

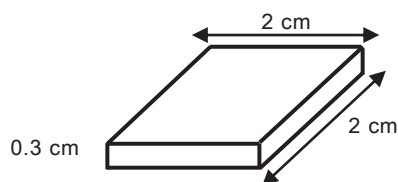


Figura 3.2. Dimensión de los sustratos metálicos de acero APIX52.

Tabla 3.1. Composición química del acero APIX52

Elemento	%peso máximo
C	0.150
Mn	0.135
P	0.025
S	0.020
Si	0.350
Cb	0.050
V	0.060
Fe	Balance

La activación superficial del sustrato provee un acabado óptimo para la buena deposición de las películas metálicas. Consiste en la generación de sitios denominados activos a partir de los cuales el proceso de deposición inicia; el espesor de la película crece gradualmente con la continua deposición de metal capa por capa a nivel atómico. Una inadecuada limpieza de la superficie origina pobre adhesión, rugosidad, porosidad y puede causar fallas en el depósito.

El procedimiento de acondicionamiento y activación de los sustratos de acero API X52 consistió en desbastado con papel abrasivo de carburo de silicio grado 180, 240, 320, 400 y 600, consecutivamente; de esta manera se asegura una superficie de acabado uniforme. Los sustratos fueron lavados primero, por inmersión en un baño de acetona con agitación ultrasónica durante 10 minutos para eliminar impurezas grasas; y posteriormente sometidos a limpieza en una solución de NaOH durante 3 minutos a 50°C. Una vez limpios, su superficie fue químicamente activada por microataque empleando una solución diluida de HCl al 30% volumen por espacio de un minuto a temperatura ambiente. Posterior a cada etapa los sustratos fueron cuidadosamente enjuagados en agua destilada para evitar contaminación de soluciones.

3.2 Preparación de los baños de Níquel

La solución autocatalítica de níquel se preparó a partir de cloruro de níquel como fuente del metal e hipofosfito de sodio como agente reductor. Las características del baño permiten la obtención de depósitos binarios Ni-P por co-depositación de fósforo en la matriz de níquel; el contenido de fósforo en la aleación resultante es función de la relación inicial fuente de metal/agente reductor. Como se muestra en la Tabla 3.2, la concentración del agente reductor fue variada en el rango de 3 a 83 g/L con el fin de definir un baño metálico que de origen a aleaciones Ni-P de alto fósforo para ser evaluadas al proceso de corrosión salina. Normalmente los recubrimientos Ni-P empleados en la protección de superficies con aplicaciones a la corrosión contienen >9 %peso fósforo.

Tabla 3.2. Composición química del baño autocatalítico de níquel

Compuesto	Fórmula química	Cantidad g/L
Cloruro de níquel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
Succinato de sodio	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
Glicina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	10
Hipofosfito de sodio	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,6,13,20,26,33,y 83
Nitrato de plomo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2 ppm

El baño fue operado a 90°C con agitación magnética constante. El pH de la solución se ajustó a 5.0 utilizando soluciones diluidas de NaOH y NH_4OH y tiempos de depositación de 30 y 60 minutos, respectivamente.

3.3 Caracterización de los depósitos Ni-P

Los sustratos metalizados fueron sometidos a diferentes técnicas de caracterización física y química con objeto de conocer propiedades tales como composición y morfología.

3.3.1 Análisis químico por espectroscopia (ICP)

Fundamento

La espectrometría de emisión de plasma de ICP se utiliza para análisis cualitativo o cuantitativo en muestras disueltas o en suspensión en disolventes acuosos u orgánicos. Este análisis se basa en la absorción, emisión y/o fluorescencia de radiación electromagnética por las partículas atómicas. Las moléculas constituyentes de la muestra se descomponen y se convierten en partículas gaseosas elementales con características de cada uno de los elementos que componen la muestra.

Análisis

El análisis elemental del contenido de níquel y fósforo presente en los depósitos, se efectuó en un espectrofotómetro de emisión de plasma Termo Jarrell Ash modelo AtomScan 16 empleando un método interno modificado. Para hacer posible el análisis en solución, los sustratos metalizados fueron sumergidos durante 30 minutos en una solución de HNO_3 hasta lograr la disolución completa del depósito. La solución resultante fue debidamente diluida en el rango de concentración necesaria para permitir el análisis cuantitativo de níquel y fósforo presentes.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Fundamento

El microscopio electrónico de barrido permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos homogéneos y heterogéneos. En este instrumento de análisis, el área examinada es irradiada a través de un haz fino de electrones que puede estar estático o barrer la superficie de la muestra. Las interacciones complejas que se producen cuando los electrones chocan con la superficie de la muestra producen una amplia variedad de radiaciones que incluyen electrones secundarios, rayos-X y fotones de diferentes energías. Estas radiaciones son filtradas, procesadas y cuantificadas para determinar características de la muestra tales como composición y topografía de la superficie. Para la formación de la imagen, la mezcla de radiaciones producidas es colectada por un detector; la señal resultante es amplificada y desplegada en un tubo de rayos catódicos o una pantalla de barrido en sincronía con el barrido de la muestra.

Análisis

La morfología de los depósitos Ni-P en su condición de recién depositados, y después de ser sometidos al proceso de corrosión, fue caracterizada por microscopia electrónica de barrido en el modo de electrones secundarios empleando un microscopio JEOL JSM-6400. Debido al carácter metálico de las muestras, no fue necesario realizar preparación alguna de las mismas para su análisis.

3.3.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Fundamento

La difracción de rayos-X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos-x a través del material sujeto a estudio. El haz se bifurca en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que se interpreta de acuerdo a la ubicación de los átomos en el material aplicando la ley de Bragg. La técnica permite análisis cualitativo y/o cuantitativo de fases presentes; aplicando diferentes protocolos, es posible determinar de los difractogramas obtenidos el grado de cristalinidad de las muestras. La técnica es útil en materiales cristalinos.

Análisis

Se empleó un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000 para estudiar la estructura y fases presentes en los depósitos Ni-P en la condición de recién depositados. Los espectros fueron obtenidos empleando lámpara de cobre con longitud de onda $54.06\text{\AA}$ en un rango de 20 a 90° haciendo barrido de 0.02° en paso de un segundo a 30KV y 20mA .

3.3.4 Microscopia de fuerza atómica (MFA)

Fundamento

El microscopio de fuerza atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina; la fuerza atómica se detecta cuando la punta está muy próxima a la superficie. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. El modo más usado en MFA es el modo contacto, donde la punta está en contacto directo con la superficie de la muestra (pocos angstroms) y su interacción es de tipo repulsivo, dependiendo la determinación de la topografía.

Análisis

Muestras recién depositadas con Ni-P fueron examinadas por microscopia de fuerza atómica en el modo de no-contacto empleando un aparato Quesant Q 250. El barrido se realizó en un área de $44 \mu\text{m}^2$; a través del análisis fue posible determinar aspectos de los recubrimientos tales como morfología y rugosidad de la superficie, factores que implican diferencias en el área expuesta al fenómeno corrosivo.

3.3.5 Perfilometría

Fundamento

La perfilometría es una técnica de análisis superficial, la cual consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que este realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite obtener resultados par realizar un mapa tridimensional con resolución manométrica en el eje vertical.

Análisis

El espesor de los depósitos fue estimado empleando un perfilómetro DEKTAK II 2.3 en una longitud de barrido de 200 micras lineales. La preparación del depósito requiere disolver en parte la película formada creando un escalón entre superficies depósito-sustrato cuya dimensión es directamente medida. Para ello, la película depositada se cubre y protege parcialmente por goteo con cera; la muestra se sumerge entonces en HNO_3 durante 30 minutos para remover el depósito Ni-P expuesto, mientras la cera permanece inerte. Finalmente las muestras se lavan con un solvente orgánico (xileno) con ayuda de agitación ultrasónica para eliminar los residuos de cera y revelar el escalón formado que será medido.

3.4 ENSAYOS DE CORROSION

Probetas para ensayos de corrosión fueron preparadas a partir del sustrato base API X52 con y sin recubrimiento Ni-P. Solo una de las caras de la probeta con superficie $2 \times 2 \text{ cm}^2$ fue expuesta al proceso corrosivo, aislando el resto del cuerpo con un recubrimiento de resina acrílica no conductora que provee hermetismo al medio salino. La probeta-electrodo fue unida a un alambre extensor de cobre (calibre 14) como medio conductor.

3.4.1 Celda electroquímica

Para los ensayos de corrosión se montó una celda electrolítica con tres electrodos (Figura 3.3). Las probetas de acero API X52 con o sin recubrimiento Ni-P y superficie expuesta de 4 cm^2 constituyen el electrodo de trabajo; el electrodo auxiliar consiste de una barra de grafito; y el electrodo de referencia es de calomel (+0.241V vs SHE). La solución empleada como medio corrosivo consiste de agua de mar sintética preparada bajo la norma ASTM D1141-98 [21]; se trabajó en condiciones ácidas y alcalinas a pH 5.0 y 8.4 ajustado con soluciones 0.1M de HCl y NaOH, respectivamente. La Tabla 3.3 muestra la composición química de la solución de agua de mar sintética empleada.

Tabla 3.3. Composición química de la solución de agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D1141-98 [21]

Componente	Concentración g/L
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695

El estudio electroquímico para determinar la velocidad de corrosión se realizó mediante el análisis de curvas de polarización anódica y catódica obtenidas mediante extrapolación de Tafel a temperatura ambiente. Experimentalmente se requiere conocer el potencial aplicado, E , y la corriente de salida, i ; las curvas de polarización se construyen a partir del gráfico logarítmico de la densidad de corriente en función del potencial. Se efectuó un barrido de la zona anódica y catódica de -250mV a +250mV a una velocidad de 0.166 mV/seg. La celda electroquímica se acopló a un potenciómetro PARSTAT 2263. Los datos obtenidos son analizados empleando el software Powersuite.

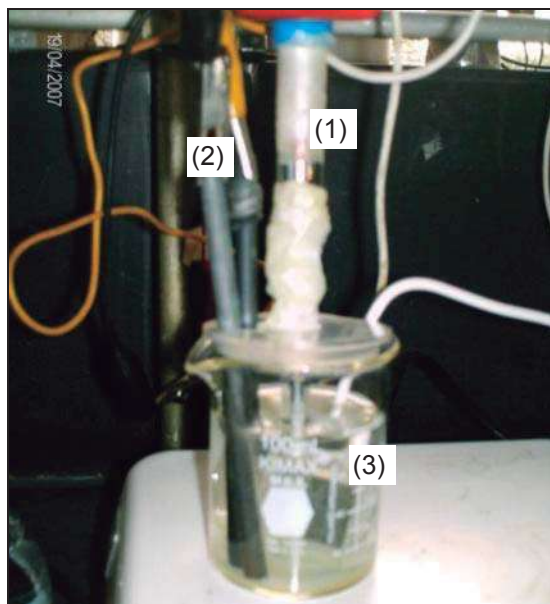


Figura 3.3 Representación esquemática e imagen de la celda electrolítica montada, mostrando los electrodos empleados. 1) electrodo de referencia (calomel); 2) electrodo auxiliar (grafito); 3) electrodo de trabajo.

3.4.2 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión

La caracterización estructural y morfológica de las probetas corroídas se llevó a cabo por ensayos de difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido a las mismas condiciones señaladas para las muestras previa exposición electroquímica.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Depositación autocatalítica

La depositación autocatalítica de películas Ni-P se realizó sobre sustratos de acero API X52 empleando hipofosfito de sodio como agente reductor y cloruro de níquel como fuente del metal. Se utilizaron siete concentraciones de agente reductor en el orden de 3,6,13,20,26,33 y 83 g/L con la finalidad de estudiar su efecto en el contenido de fósforo co-depositado en la aleación Ni-P resultante. El objetivo de tal variación es encontrar las condiciones experimentales que den paso a la obtención de un depósito con alto fósforo como protector de la superficie de acero para realizar estudios a la corrosión salina. Se trabajó además con dos soluciones reguladoras de pH, NaOH y NH₄OH, manteniendo con ambas un pH del baño electrolítico constante e igual a 5.0.

4.2 Análisis químico por espectroscopia (ICP)

Para determinar el contenido de fósforo co-depositado en los depósitos resultantes se empleo una técnica de análisis cuantitativo de elementos traza por espectrofotometría de emisión de plasma (ICP). Los resultados del análisis en unidades de concentración *ppm*, así como la masa total de depósito en cada uno de los sustratos, fueron usados para calcular el porcentaje en peso de fósforo presente en los depósitos binarios Ni-P. La tabla 4.1, resume la cantidad de fósforo co-depositado en función de la concentración de agente reductor y tipo de solución alcalina empleada en los diferentes baños preparados.

De manera general se observa que para cualquier cantidad de agente reductor empleado, la cantidad de fósforo aumenta cuando se utiliza NaOH como agente regulador del pH. Este resultado indica una mayor eficiencia de dichos baños respecto de los que emplean NH₄OH para ajustar el pH de la solución, no obstante

aun que los baños con adición de hidróxido de amonio tuvieron un tiempo de inmersión de una hora, comparado con 30 minutos del baño base NaOH. Resultados similares son reportados por Sorkhabi y Rafizadeh [22], quienes concluyen que el uso de soluciones de amonio disminuye la velocidad de depositación. Una reducción en la velocidad de depositación permite un mejor control de la estabilidad química de la solución electrolítica; no obstante, en el presente estudio no se observaron tales complicaciones al usar hidróxido de sodio, al contrario permite un mayor crecimiento del espesor de la película.

De tal manera que con objeto de efectuar el estudio a la corrosión salina, se eligió aquella composición química del baño electrolítico que conduce a la obtención de depósitos con alto contenido de fósforo (≥ 9 % peso), conocidos también como níquel técnico. Soluciones alcalinas ajustadas a pH 5.0 con NaOH y 83 g/L del reductor hipofosfito de sodio dieron paso a depósitos Ni-P con 9.3 % peso fósforo (Ni-9.3P). Como ha sido documentado, depósitos Ni-P con elevados contenidos de fósforo presentan una estructura parcialmente cristalina o completamente amorfa; al prevalecer la estructura amorfa, ésta es más homogénea y carece de límites de grano, condiciones que reducen la corrosión química del material [3]. En la siguiente sección se exponen características microestructurales de diferentes depósitos Ni-P obtenidos.

Tabla 4.1 Contenido de fósforo en los depósitos binarios Ni-P

Hipofosfito de sodio (g/L)	Solución alcalina	%peso P
3	NaOH	3.5
6	NaOH	5.5
13	NaOH	6.5
20	NaOH	6.8
26	NaOH	7.2
33	NaOH	7.6
83	NaOH	9.3
6	NH ₄ OH	2.8
13	NH ₄ OH	3.8
20	NH ₄ OH	4.0
26	NH ₄ OH	6.9
33	NH ₄ OH	3.5

4.3 Difracción de rayos-X

La figura 4.1 presenta los patrones de difracción de depósitos Ni-P obtenidos a partir de soluciones con 6, 13 y 20 g/L de agente reductor. Se observa que el depósito con menor cantidad de hipofosfito de sodio, 6 g/L (Figura 4.1a), exhibe una estructura de características cristalinas con reflexión principal en la dirección del plano Ni (111), resultado que coincide con reportes de la literatura [23] que precisan comportamiento cristalino en depósitos Ni-P con bajo porcentaje de fósforo, como es el caso de esta aleación (5.5 %P).

Se observa también que al aumentar el contenido de fósforo co-depositado en las muestras, los perfiles de difracción (Figuras 4.1b y 4.1c) exhiben una línea base ruidosa, característica asociada a estructuras amorfas. Se detecta además una cresta pronunciada en la región 2θ de 40° a 50° , región que correspondería a la zona de reflexión cristalina Ni (111) y fases Ni_3P , hecho que confirma que el depósito consiste de una mezcla microcristalina con arreglo limitado propio de un material parcialmente cristalino.

La poca cristalinidad de los depósitos Ni-P se debe a un ordenamiento atómico de corto alcance motivado por átomos atrapados de fósforo en la estructura cristalina FCC del níquel; los átomos atrapados pierden capacidad para distribuirse uniforme y estequiométricamente en el bulto de la película, rompiendo la probabilidad de arreglo de largo alcance, promoviendo depósitos amorfos inestables [24]. De manera general, esta conducta de amorfización incremento con el contenido de fósforo en la aleación. Cabe señalar que es posible tratar térmicamente los depósitos para cristalizar completamente la matriz de níquel, además de formar finos precipitados níquel-fósforo que inducen cambios en las propiedades funcionales de las películas formadas, principalmente en beneficio de la resistencia al desgaste por contacto. Sin embargo, este fenómeno no constituye motivo de estudio en el presente trabajo.

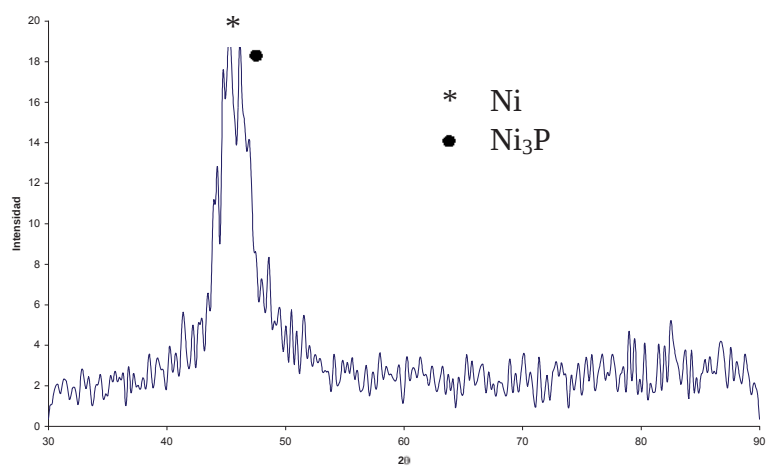
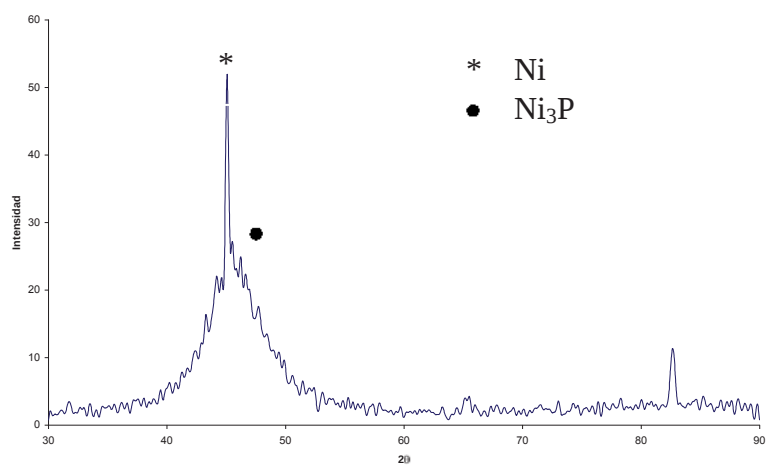
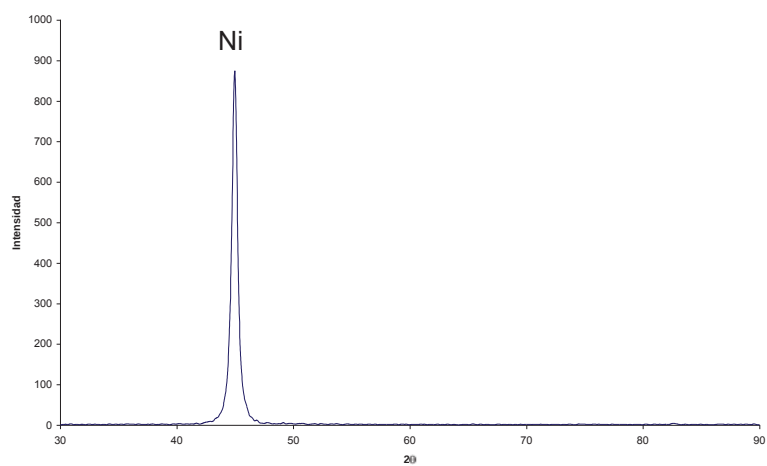


Figura 4.1 Difractogramas de depósitos Ni-P en función de la adición de agente reductor.
a) 6 g/L (3.5 %P); b) 13 g/L (6.5 %P); c) 20 g/L (6.8 %P).

4.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La figura 4.2 presenta una micrografía por microscopia electrónica de barrido de la superficie preparada de una muestra de acero API X52 antes de ser sometido al proceso de depositación. Se aprecian las líneas resultantes del desbastado final con papel de carburo de silicio grado 600. La superficie terminada está libre de impurezas y de óxido superficial propio de estos materiales; la textura lograda facilita la obtención de un recubrimiento uniforme y continuo de la superficie.

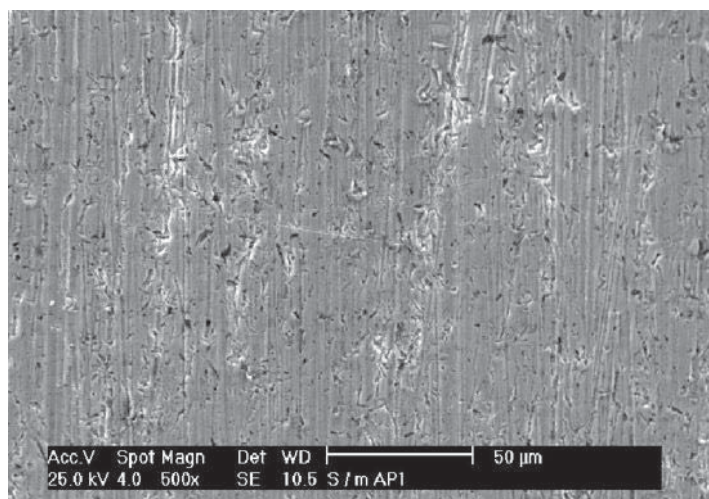


Figura 4.2 Micrografía de sustrato de acero API X52 sin metalizar.

Las imágenes de la figura 4.3, muestran la morfología característica del recubrimiento Ni-9.3P formado en la superficie de los sustratos de acero API X52. Este es el recubrimiento seleccionado para los ensayos a corrosión salina pues presenta el máximo contenido de fósforo co-depositado. La figura 4.3(a) muestra la continuidad del depósito sobre toda la superficie; puesto que la película formada tiene un espesor en el orden de unidades de micras, ésta sigue la geometría y textura del sustrato de acero; sin importar los valles o crestas presentes, el depósito es uniforme y homogéneamente distribuido en la superficie. No se aprecia porosidad o defectos en mayor escala.

La figura 4.3(b) presenta una imagen del recubrimiento obtenida a mayor magnificación. Se aprecia claramente una morfología tipo coliflor; este tipo de estructura se forma por deposición capa por capa de las especies a nivel atómico [9,25]. El depósito es formado por un acomodo de alto grado de empaquetamiento de nódulos menores a 5 μm ; sin embargo, se sabe que éstos son a su vez constituidos por arreglos nanométricos de átomos de níquel y fósforo. Es importante señalar que las películas están tan fuertemente adheridas a la superficie de los sustratos de acero API X52 que no es posible desprenderlas por rayado con puntas metálicas.

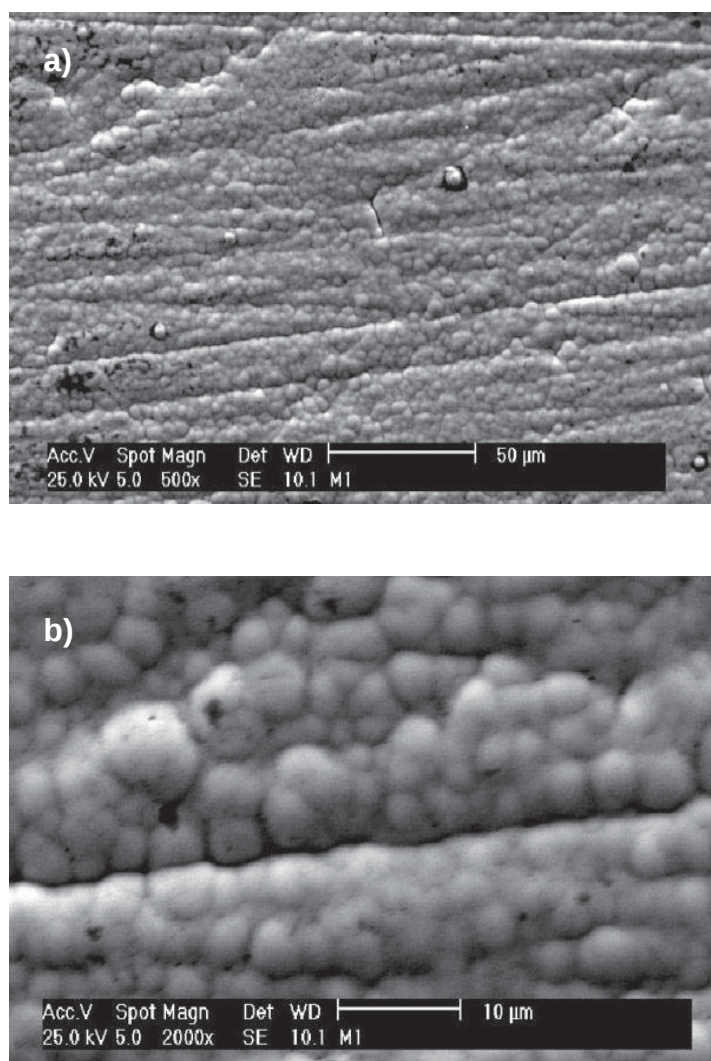


Figura 4.3 Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la morfología de recubrimientos Ni-9.3P depositados en sustratos de acero API X52.

4.5 Microscopia de fuerza atómica (MFA)

Las imágenes de las figuras 4.4 y 4.5 corresponden a imágenes por microscopía de fuerza atómica de los recubrimientos Ni-9.3P depositados en acero API X52 después de una y cuatro etapas de metalizado, respectivamente. Las imágenes se obtuvieron para un barrido de película de $10\text{ }\mu\text{m}^2$ de superficie. Al incrementar el número de etapas de metalización aumenta el espesor de película formada, pero disminuye también de manera notable la rugosidad de la superficie (Tabla 4.2).

La figura 4.4 correspondiente a una probeta sometida a una etapa de metalización, muestra los nódulos formados observados en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido; dada la resolución de la técnica empleada, se observan claramente los valles y crestas formados entre nódulos, definiendo mejor su tamaño en el orden de $2\text{ }\mu\text{m}$. Además del tamaño se aprecia con mayor claridad el grado de conformación entre nódulos, formando una película coherente y homogénea. Las películas así depositadas constituyen un recubrimiento con características funcionales, ya que además de ser propuestas para resistencia a la corrosión química en medio salino, su textura es recomendable para aplicaciones al desgaste, pues la estructura coliflor reduce el área de contacto con la contraparte expuesta, además de que su geometría semiesférica favorece la lubricidad en el sistema de contacto [26].

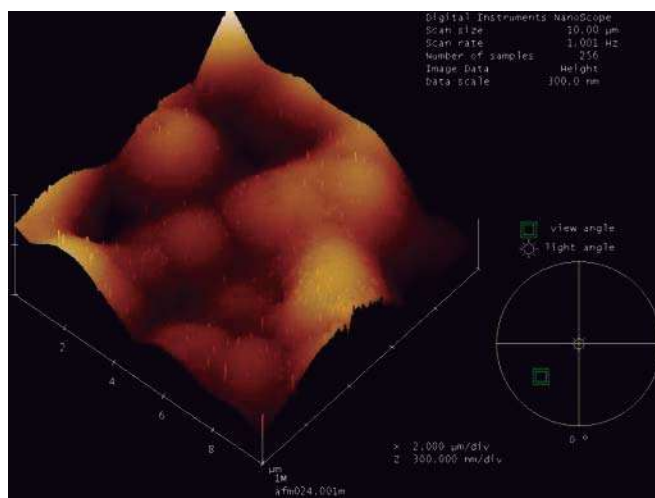


Figura 4.4 Recubrimiento Ni-9.3P después de una etapa de metalizado.

El desempeño que pueda ofrecer un recubrimiento es también función de su espesor; con la finalidad de incrementar el espesor de las películas formadas, los sustratos de acero fueron sometidos a etapas de metalización múltiple. La figura 4.5 presenta una imagen del depósito Ni-9.3P después de cuatro etapas de metalización. A pesar de mostrar finas pronunciaciones nanométricas en la superficie externa de los depósitos, en general la película formada es menos rugosa, pues se aprecia menor diferencia entre crestas y valles en los nódulos. El depósito se acomoda de manera más uniforme rellenando cavidades y suavizando la superficie, lo que incrementa también su espesor como se reporta más adelante.

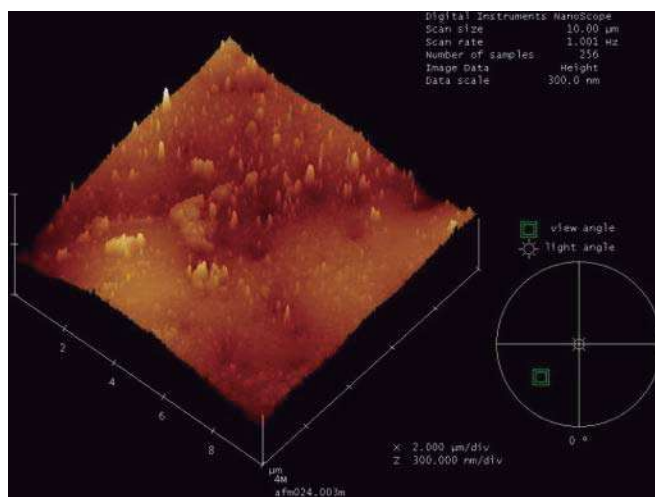


Figura 4.5 Recubrimiento Ni-9.3P después de cuatro etapas de metalizado.

La rugosidad de los depósitos se expresa en términos del coeficiente de rugosidad R_a . El coeficiente de rugosidad es una medida del acabado de una superficie y representa la relación del área superficial real expuesta de una superficie texturada respecto al tamaño en dos dimensiones de la superficie barrida, de tal manera que a mayor valor de R_a , mayor rugosidad de la superficie. En la Tabla 4.2, se muestran los valores de rugosidad del depósito Ni-9.3P la cual disminuye aproximadamente a una tercera parte entre el proceso de metalizado de una etapa y un proceso de cuatro etapas de metalizado. Así mismo, la textura del depósito es mucho menor respecto al acabado del acero base API X52.

Tabla 4.2 Coeficientes de rugosidad del sustrato API X52 con y sin recubrimiento Ni-9.3P determinado por microscopía de fuerza atómica

Probeta	R _a (nm)
Acero APIX52	68.4
1 etapa de metalizado Ni-9.3P	56.9
4 etapas de metalizado Ni-9.3P	20.3

4.6 Perfilometría

El espesor de los depósitos Ni-9.3P con una a cuatro etapas de metalizado fue determinado por perfilometría. Al ser los baños químicos preparados con una misma composición, la composición del depósito resultante se mantuvo constante con 9.3 %peso fósforo, mientras que el espesor depositado incrementa de manera aproximadamente lineal con el número de metalizaciones, como se resume en la Tabla 4.3. A partir de los datos de espesor, y considerando un tiempo de depositación por etapa de 30 minutos, se calculó de manera aproximada la velocidad de depositación del proceso, obteniendo una velocidad de depositación de 13-14 $\mu\text{m/hr}$. El espesor del recubrimiento a aplicar en un sustrato depende finalmente de la severidad del medio de desgaste a que esté sujeto, ya sea en aplicaciones de desgaste por contacto o por corrosión química.

Tabla 4.3 Valores promedio de espesor de recubrimiento en función del número de etapas de metalización.

Etapas de metalización	Espesor (μm)	Desviación estándar
1 etapa de metalizado	6.5	0.1559
2 etapas de metalizado	11	0.3634
3 etapas de metalizado	18	0.8953
4 etapas de metalizado	25	0.7486

4.7 Corrosión de acero API X52 con y sin recubrimiento Ni-9.3P

Una de las técnicas empleadas para evaluar la velocidad de corrosión de un metal en contacto con un ambiente corrosivo es la polarización del mismo a través de la imposición de potenciales o corrientes definidos. La resistencia que opone dicho sistema a ser polarizado está directamente relacionada con la velocidad con que se degrada el metal en el ambiente con el que está en contacto. El análisis de las respuestas, en un amplio intervalo, permite construir lo que se ha dado por llamar curvas de polarización. A través de estas curvas, es posible determinar parámetros relacionados con la cinética de corrosión del sistema; así también, la forma de dichas curvas puede servir como ayuda en la interpretación de los procesos que se llevan a cabo, tales como la oxidación del metal y la reducción del medio. La figura 4.6, representa una curva de polarización teórica del proceso de oxidación de un acero en medio ácido; las líneas punteadas indican los diferentes fenómenos ocurridos [29].

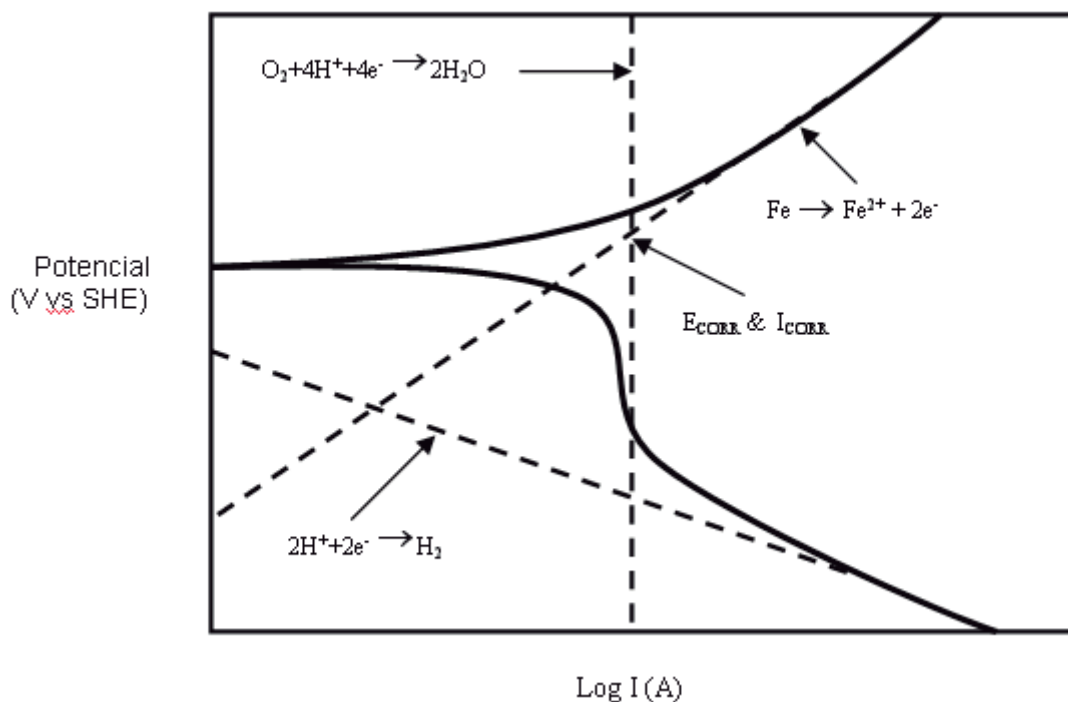


Figura 4.6 Curva de polarización resultante de un acero en el proceso de corrosión en medio ácido con presencia de O_2 disuelto.

4.7.1 Curvas de polarización del acero base API X52

Como se muestra en la figura 4.7, el proceso de corrosión en agua de mar sintética del acero base API X52 en medio ácido (pH 5.0) consiste en un proceso de disolución anódica controlado por difusión, presentando una corriente límite en la rama o zona catódica debido a que la corriente se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión), por lo que la pendiente de Tafel catódica tiende a infinito. El comportamiento de la curva catódica indica la lentitud con que esta reacción se lleva a cabo, lo cual significa que la etapa que controla el proceso de corrosión corresponde a la reducción del oxígeno.

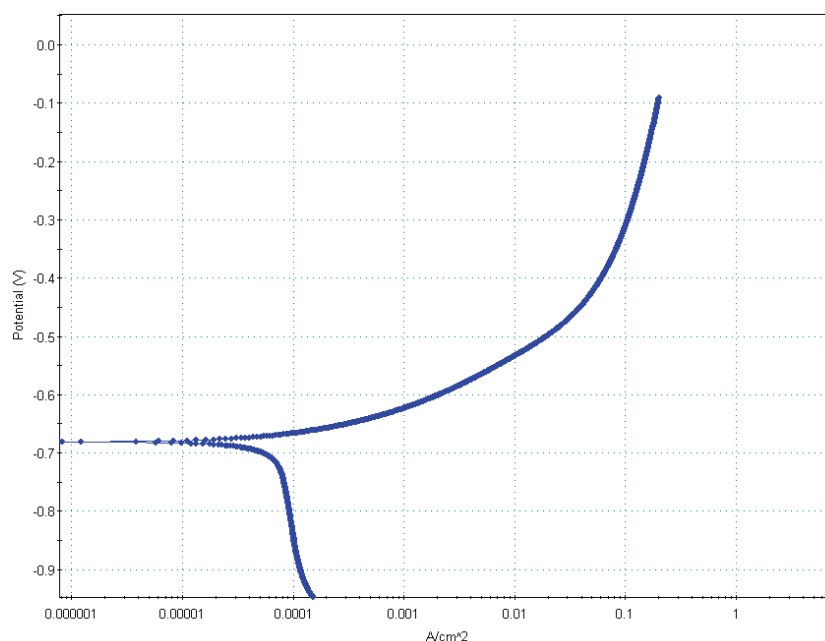


Figura 4.7 Curva de polarización del acero API X52 a pH 5.0.

En el proceso de corrosión del acero en medio alcalino (pH 8.4) la corriente de corrosión resultó menor que la obtenida en medio ácido, como se observa en la figura 4.8, presentando valores de $E_{\text{corr}} = -0.515\text{V}$ y $I_{\text{corr}} = 6.648 \mu\text{A/cm}^2$. El resultado indica que la muestra de acero API X52 presenta menor actividad química en medios alcalinos, sin embargo la rama anódica no muestra la tendencia

característica de la pasivación, alcanzando altos valores de intensidad de corriente a potenciales positivos. La conducta de la curva anódica puede deberse a la presencia de iones cloruro (Cl^-), anión reactivo que dificulta la formación de óxidos y/o hidróxidos por su alta reactividad con algunos cationes, haciendo susceptible al material a presentar corrosión por picadura.

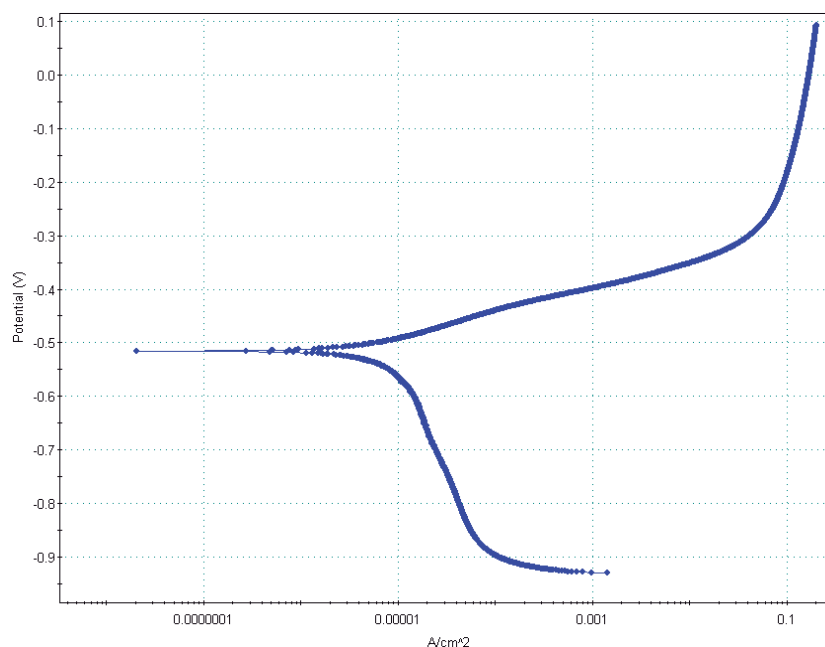


Figura 4.8 Curva de polarización del acero API X52 a pH 8.4.

Durante el proceso de corrosión de metales las reacciones catódicas más comunes son la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno; a pesar de que en medios ácidos la reacción catódica común es la evolución de hidrógeno, si el sistema está expuesto al aire es incapaz de producir esta reacción, pues ante la presencia de O_2 disuelto en la solución prevalece la reducción de oxígeno [1]. Tal es el caso del presente estudio de corrosión del acero en agua de mar a pH 5.0, donde la reacción de reducción de oxígeno controla la rama catódica. Las reacciones del proceso de corrosión se expresan:

Reacción anódica con pérdida del metal:



Reacción catódica con consumo de O_2 :



$$FEM = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = 0.841V$$

El valor de FEM indica que es posible el establecimiento de celdas de corrosión en la superficie metálica por lo que el proceso es espontáneo.

Los procesos de corrosión son interpretados termodinámicamente por M. Pourbaix [13] a través de diagramas *potencial vs. pH*; los diagramas de Pourbaix permiten estimar los productos de las reacciones de corrosión además de predecir los cambios que pueden presentarse en ambientes ácidos y/o alcalinos. En el análisis de la información experimental presente, el estudio se apoyó en el diagrama de Pourbaix para el sistema hierro/agua respecto un electrodo de hidrógeno H^{+1}/H_2 (Fig. 4.9); puesto que el electrodo de referencia experimental fue realmente un electrodo de calomel (SCE, +0.241V), para poder realizar trazos sobre el diagrama mencionado fue necesario ajustar las lecturas de potencial de corrosión a un electrodo de referencia de hidrógeno (SHE, 0.0V).

Por ejemplo, de la curva de polarización en medio ácido mostrada en la figura 4.7 se obtuvo un valor de $E_{corr} = -0.682V$; al normalizar este potencial con el valor del electrodo de referencia de calomel, del diagrama de Pourbaix (Figura 4.9) se obtiene que la región del potencial normalizado a pH 5.0 corresponde a una zona en condiciones corrosivas, donde la pérdida de material sucede principalmente por disolución del metal. En el caso de la curva de polarización en medio alcalino (Figura 4.8), una vez normalizado el valor de potencial $E_{corr} = -0.515V$ con el valor del electrodo de calomel, del diagrama de Pourbaix para pH 8.4 (Figura 4.9) se observa que el trazado del potencial normalizado corresponde a una condición de pasivación del metal por la formación de óxidos y/o hidróxidos.

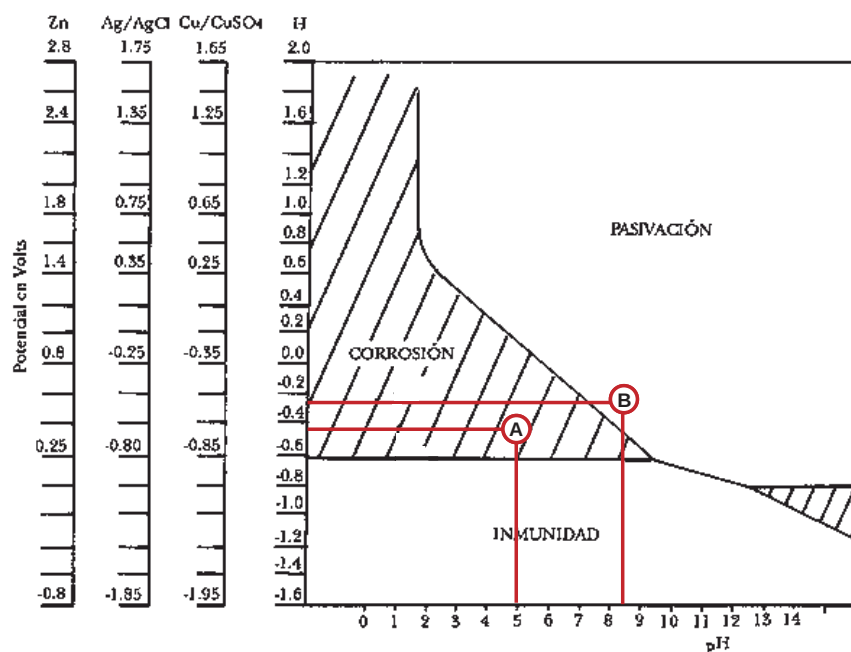
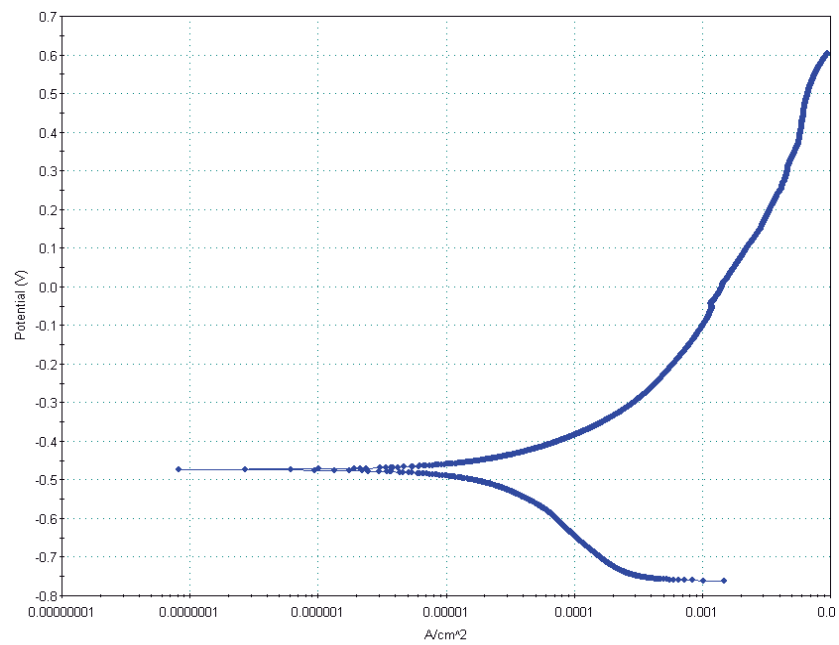


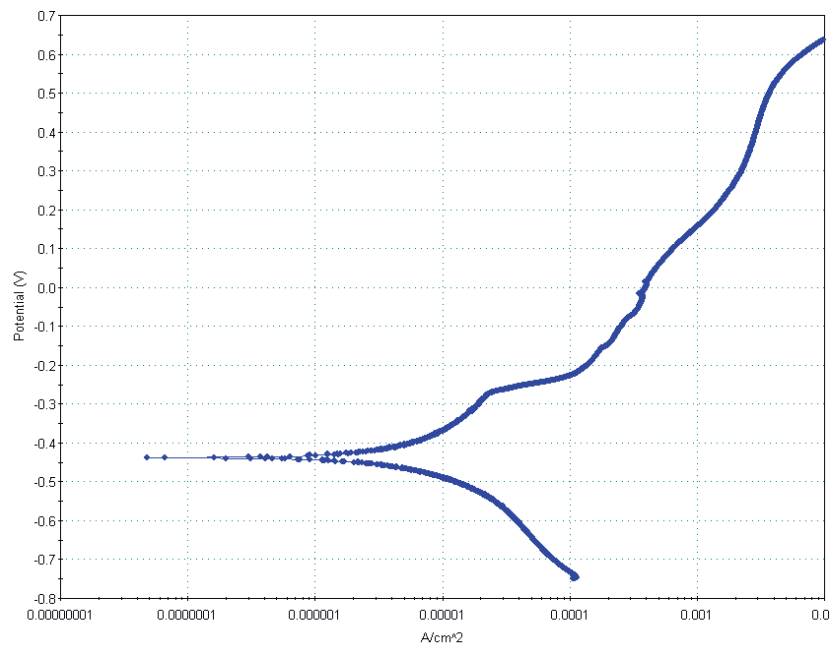
Figura 4.9 Diagrama de Pourbaix hierro/agua con electrodo de hidrógeno H^+/H_2 . Los potenciales obtenidos de las curvas de las figuras 4.7 y 4.8 con electrodo de calomel son normalizados y trazados en los puntos A y B para pH 5.0 y pH 8.4, respectivamente.

4.7.2 Curvas de polarización del recubrimiento Ni-9.3P

Los sustratos de acero API X52 recubiertos con una película Ni-9.3P de $6.5 \mu m$ de espesor, producto del proceso de deposición autocatalítica en una etapa, fueron también estudiados a la corrosión salina en agua de mar sintética a pH 5.0 y 8.4. El estudio implica conocer la conducta a la corrosión del recubrimiento en contacto con el medio salino y su capacidad de evitar la corrosión del acero base. La figura 4.10 muestra las curvas potenciodinámicas de polarización obtenidas para los depósitos Ni-9.3P en condiciones ácidas y alcalinas. Se observa un desplazamiento de los valores de E_{corr} a valores menos negativos respecto a los observados en el acero base API X52, obteniendo potenciales de corrosión en el orden de $-0.4738V$ y $-0.43706V$ para medio ácido (pH 5.0) y alcalino (pH 8.4), respectivamente, conducta que indica mayor resistencia a la corrosión.



a)



b)

Figura 4.10 Curvas potenciodinámicas para el depósito Ni-9.3P de 6.5 μm de espesor aplicado en sustratos de acero API X52. a) pH 5.0; b) pH 8.4.

De la figura 4.10 se obtiene que la rama catódica representa la etapa más lenta del proceso corrosivo, por lo que el proceso de difusión de oxígeno disuelto en la solución salina hacia la superficie metálica controla el fenómeno de corrosión. Es claro que en condiciones de pH 5.0 la región anódica no presenta fenómeno de pasivación; medios acuosos con presencia de iones cloruro difícilmente forman fases de óxidos e hidróxidos en condiciones ácidas, que de acuerdo al diagrama de Pourbaix del sistema Ni/H₂O (Figura 4.11), son las fases que pueden mantener al sustrato en una región pasiva.

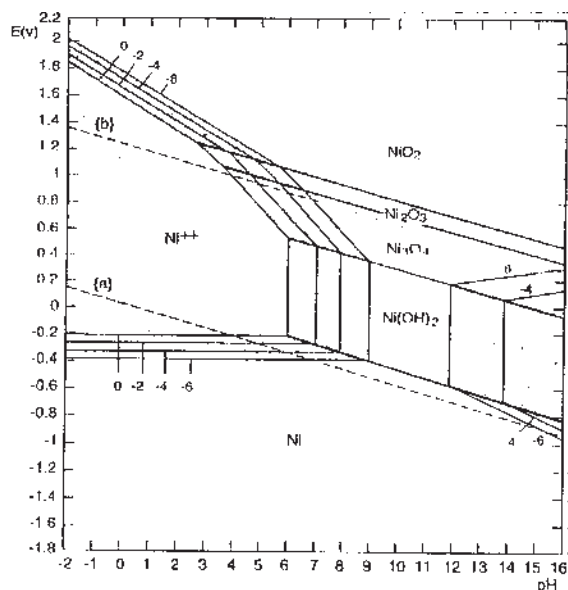


Figura 4.11 Diagrama de Pourbaix del sistema Ni/H₂O.

De igual manera, la región anódica de la curva potenciodinámica a condiciones alcalinas tampoco muestra conducta de pasivación (Fig. 4.10b), evidenciando un rápido incremento de densidad de corriente. No obstante, la FEM de las reacciones del proceso de corrosión muestra la posibilidad de establecer celdas de corrosión en la superficie metálica, por que el proceso es espontáneo. Sin embargo, las propiedades de resistencia a la corrosión del acero base son significativamente mejoradas por la presencia de los depósitos Ni-P.

Reacción anódica:



Reacción catódica:



$$FEM = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = 0.631V$$

La disminución del potencial de corrosión registrada en los sustratos depositados con Ni-9.3P respecto al acero base API X52 concuerda con investigaciones realizadas por M. Anik [27] quien reporta una disminución del potencial de corrosión de 1.32V a 0.6V_{SCE} en medio salino para una aleación AZ91 recubierta con Ni-P. Así mismo, C. Gu [28] reporta que depósitos multicapa Ni-P (> 9 %P) aplicados en una aleación de magnesio, muestran un incremento positivo en el potencial de corrosión de -1.6V del sustrato base a 0.4V del sustrato recubierto, así como una disminución en la densidad de corriente de 1.5mA/cm² a 0.33mA/cm².

4.7.3 Cálculo de velocidad de corrosión V_{corr} de depósitos Ni-9.3P

Con el análisis de extrapolación de Tafel fue posible obtener la velocidad de corrosión V_{corr} de los materiales en estudio. La tabla 4.4 resume los valores registrados de las pendientes Tafel a partir de las curvas potenciodinámicas para la zona anódica y catódica, β_a y β_c , respectivamente; así mismo, se tabulan los valores correspondientes de potencial de corrosión E_{corr} y corriente de corrosión I_{corr} , así como la velocidad de corrosión calculada en función del pH del medio corrosivo.

Tabla 4.4 Resumen de resultados de corrosión obtenidos a partir de curvas potenciodinámicas y velocidad de corrosión calculada.

pH 5.0	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
Acero APIX52	65.24	1209.50	-0.68237	7.471E ⁻⁵	2.142E ⁻⁶
Recubrimiento Ni-9.3P	171.41	360.74	-0.47388	3.478E ⁻⁵	9.970E ⁻⁷

pH 8.4	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
Acero APIX52	62.28	261.62	-0.51543	6.447E ⁻⁶	1.848E ⁻⁷
Recubrimiento Ni-9.3P	130.23	107.35	-0.43792	2.021E ⁻⁶	5.797E ⁻⁸

Los resultados de la tabla 4.4 concluyen que el acero base tratado en condiciones alcalinas presenta un E_{corr} menos negativo respecto al observado en medio ácido; el acero en condiciones ácidas es más susceptible a la corrosión al existir una mayor transferencia de electrones. Se observa que el valor E_{corr} de los sustratos recubiertos con depósito Ni-P es menos negativo que el acero, obteniendo un mínimo bajo condiciones alcalinas al presentar menor actividad química, lo que resulta en mejor resistencia a la corrosión por la disminución del flujo de electrones en el medio. El Apéndice I resume de manera breve el procedimiento de cálculo de la velocidad de corrosión empleando el método de análisis de extrapolación de Tafel.

4.7.4 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión

4.7.4.1 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

Las muestras sometidas al proceso de corrosión fueron examinadas por microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM-6400). Las imágenes mostradas en la figura 4.12 corresponden al acero base API X52 sometido a corrosión en medio ácido (pH 5.0). Se observan superficies sumamente dañadas por la solución de agua de mar, las cuales presentan características de corrosión por picadura y corrosión intergranular, principalmente. El daño no guarda una relación uniforme en toda la superficie; se encontraron picaduras de geometría semiesférica que penetran la superficie del sustrato. El material corroído se caracteriza por presentar una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano por el ataque químico sufrido.

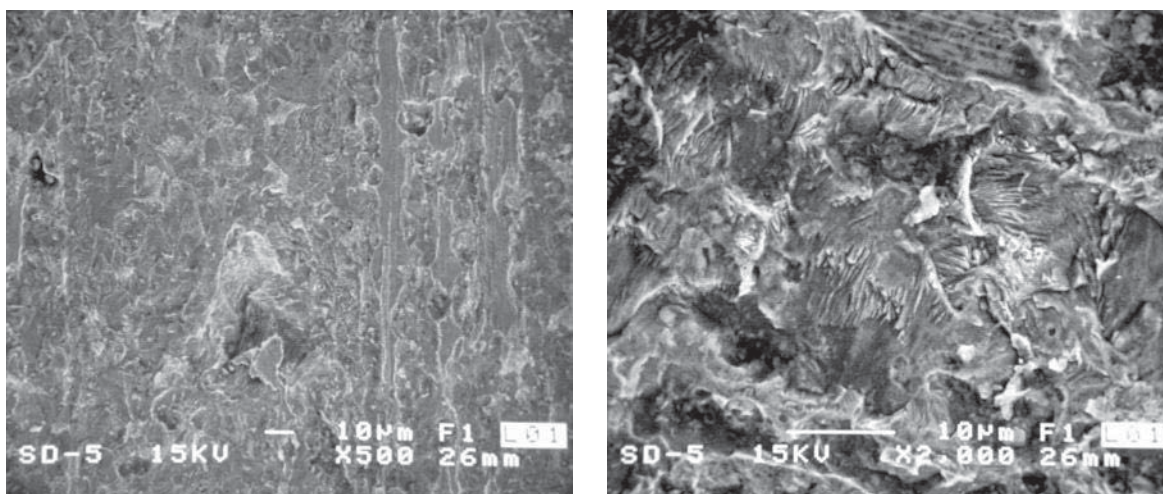


Figura 4.12 Morfología de la superficie de acero base APIX52 sometido a corrosión en agua de mar sintética a pH 5.0.

La figura 4.13 presenta micrografías del acero base API X52 sometido a corrosión en condiciones alcalinas (pH 8.4). El ataque se manifiesta por procesos corrosivos de picadura e intergranular. Durante el picado del acero, se encontró un modo de ataque localizado en puntos aislados de la superficie metálica, picadura que propaga al interior del sustrato, en ocasiones formando túneles microscópicos. De manera general, el desgaste de la superficie se presenta de forma similar a los sustratos sometidos en medio ácido, no obstante que como se indica en los resultados de la Tabla 4.4, la velocidad de corrosión del acero en medio alcalino presenta un orden de magnitud menor que su contraparte en condiciones ácidas.

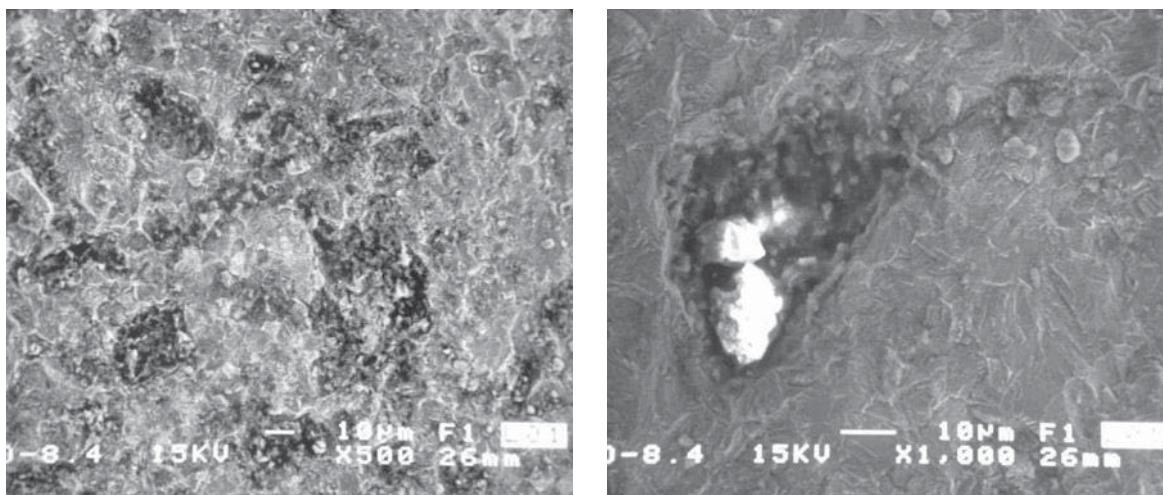


Figura 4.13 Morfología de la superficie de acero base API X52 sometido a corrosión en agua de mar sintética a pH 8.4.

De igual manera que sucede con el acero base APIX52, el estudio morfológico de sustratos de acero recubiertos con depósitos Ni-9.3P revela un mayor daño superficial cuando son expuestos al fenómeno corrosivo en medio ácido (Figura 4.14), tal como se cuantificó en el estudio por curvas de polarización. De las micrografías se aprecia un proceso de corrosión por picadura, más dado el espesor del recubrimiento aplicado, el ataque corrosivo no alcanza a penetrar la superficie del acero base, observándose erosión química en gran escala.

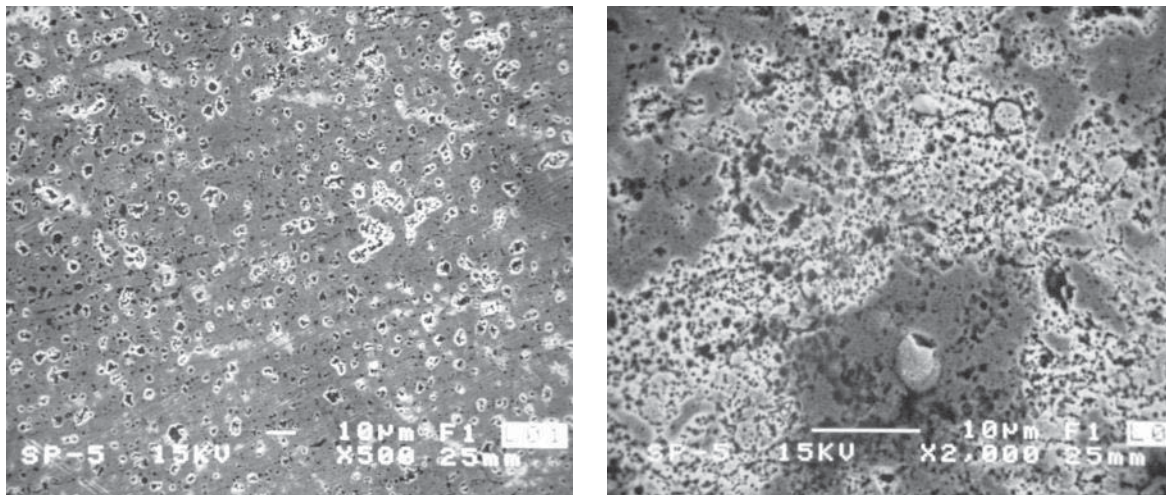


Figura 4.14 Morfología de la superficie del recubrimiento Ni-9.3P en acero APIX52 después de sumergirlo en agua de mar sintética a pH 5.0.

La figura 4.15 muestra las probetas de acero recubiertas con Ni-9.3P después del proceso de corrosión en solución de agua de mar sintética en condiciones alcalinas a pH 8.4. Se observa también un ataque localizado de la superficie del depósito; la naturaleza preferencial de las picaduras se asocia con el menor grado de actividad química mostrado en el estudio de polarización. En ambas condiciones de pH se observó la formación de fracturas superficiales del depósito.

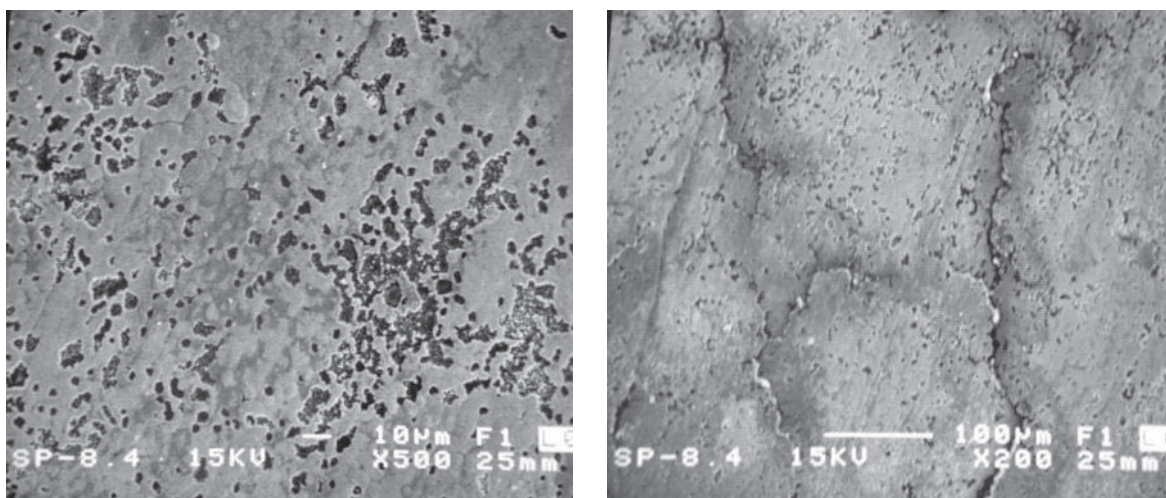


Figura 4.15 Morfología de la superficie del recubrimiento Ni-9.3P en acero APIX52 después de sumergirlo en agua de mar sintética a pH 8.4.

Del estudio morfológico por microscopia electrónica de barrido se concluye que el tipo de corrosión observado corresponde a un fenómeno de corrosión por picadura localizada característico de metales expuestos a medios corrosivos de compuestos clorados. Una vez formada la picadura, la continuidad del avance se explica por la combinación de la protección catódica en sus bordes, el mantenimiento de un ambiente ácido a su interior, y por la deposición de productos insolubles de corrosión sobre ella. Mondolfo [29,30] indica que la morfología de una picadura individual esta controlada por la naturaleza e intensidad del ataque; en disolución de cloruros, el inicio de la picadura es circular y su morfología semiesférica, característica observada en las cavidades formadas tanto en los depósitos Ni-9.3P como en el acero base estudiado.

4.7.4.2 Análisis por Difracción de Rayos-X

Con objeto de identificar las fases presentes producto del proceso de corrosión en la superficie de las probetas corroídas, las muestras fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos-X. En general, la cantidad de producto de corrosión depositado debe ser tan pequeña que no permite ser definido por la técnica empleada. La figura 4.16 muestra el perfil característico del acero base APIX52 después de ser sometido a corrosión en medio ácido; se observan tres reflexiones del sustrato metálico (Fe) en sus planos (110), (200) y (211), pero no se detecta la presencia de algún producto de corrosión.

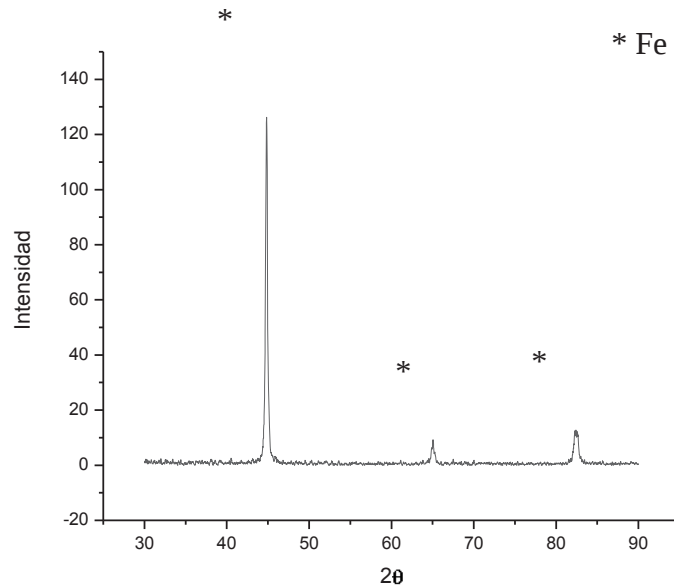


Figura 4.16.- Difractograma de rayos-x del sustrato de acero API X52 sujeto a corrosión en solución de agua de mar sintética a pH 5.0.

Los difractogramas de la figura 4.17 comparan los perfiles de rayos-X obtenidos en sustratos de acero recubiertos con depósito Ni-9.3P en condiciones de recién depositado y sometido a corrosión en medio ácido. Antes de ser expuestos al medio corrosivo (Figura 4.17a), se aprecia el perfil característico del recubrimiento Ni-9.3P amorfo; se nota la presencia de una cresta ancha en la región 2 theta de 45° que correspondería a la reflexión de níquel cristalino en el plano (111). Después de ser sujeto al proceso de corrosión en solución de agua de mar sintética y pH 5.0 (Figura 4.17b), se observa un aumento de intensidad en la reflexión de la zona amorfa al existir un doblete de reflexiones de níquel y hierro; el aumento de intensidad obedece a que durante el proceso de corrosión el depósito Ni-9.3P se diluye parcialmente provocando un daño superficial y disminución de su espesor, incrementando así la intensidad de las señales características del sustrato base.

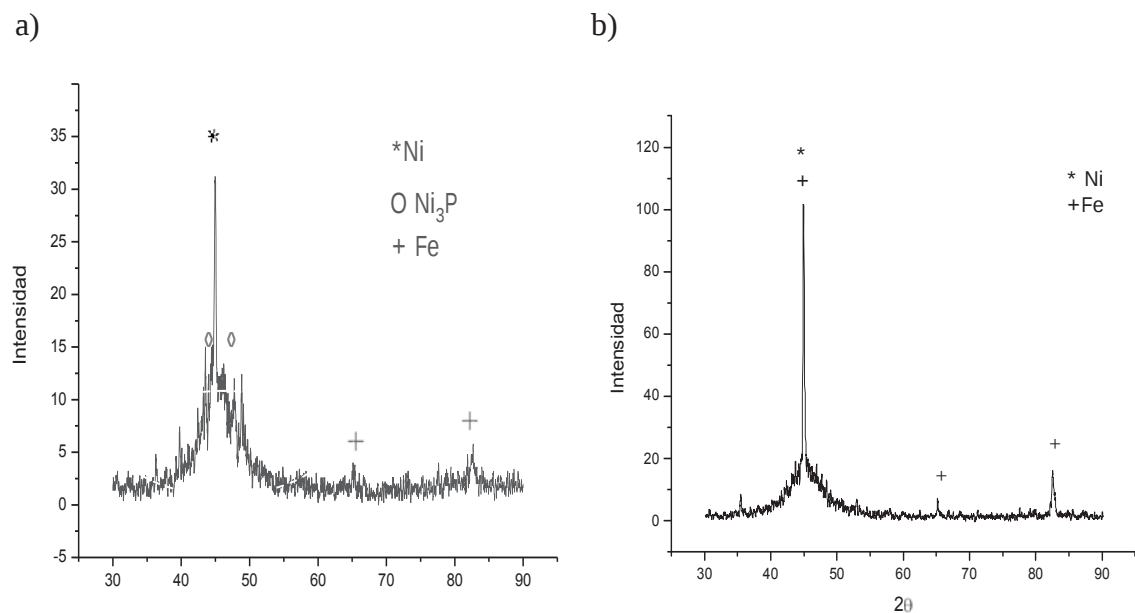


Figura 4.17 Difractograma de rayos-x del sustrato de acero API X52 recubierto con depósito Ni-9.3P. a) Condición de recién depositado; b) Sometido a corrosión en solución de agua de mar sintética a pH 5.0.

CAPITULO V.- CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES

- Se logró la depositación homogénea y espesor uniforme de películas binarias Ni-P en sustratos de acero APIX52, logrando contenidos de fósforo de 3.5 a 9.3 % peso, por el proceso de depositación química autocatalítica.
- Estudios por difracción de rayos-X confirman que la estructura mostrada por este tipo de recubrimientos en la condición de recién depositados es preferentemente amorfa. Resultados de microscopía electrónica de barrido y fuerza atómica definen una morfología tipo coliflor compuesta de depósitos nodulares. El espesor de los depósitos es de 6.5 μ m para una sola etapa de metalizado y de 25 μ m después de cuatro etapas de metalización, logrando un alto grado de adhesión e integración al sustrato sin presentar desprendimiento o agrietamiento alguno.
- El análisis de las curvas de polarización de los experimentos de corrosión efectuados en agua de mar sintética reporta que los valores de potencial de corrosión E_{corr} del acero base APIX52 son más negativos con respecto a los obtenidos en los depósitos Ni-9.3P, tanto en condiciones ácidas como alcalinas, definiendo el efecto positivo del recubrimiento a la corrosión. El grado de corrosión fue mayor en medio de trabajo ácido en ambas condiciones, con y sin recubrimiento.

-
-
- El estudio morfológico de las superficies corroídas muestra un tipo de corrosión localizada por picadura, fenómeno característico en la corrosión de metales por compuestos clorados. El ataque corrosivo es intenso formando picaduras de forma semiesférica; y se observa mayor efecto en corrosión a pH ácidos que básicos.
 - Teniendo como resultado que los recubrimientos Ni-9.3P presentan una elevada resistencia a la corrosión, se recomienda seguir con la investigación para estudiar el efecto del tratamiento térmico de recocido y adición de partículas cerámicas (Al_2O_3 y/o SiC) en la evolución y cambios micro estructurales en los recubrimientos, que me permitan tener una elevada resistencia al desgaste, ya que estos son uno de los principales problemas que se encuentran en la industria química.

REFERENCIAS

- 1.- Metals Handbook, "Surface clearing, finishing, and coating" Volume 5 Edit. American society for Metals. Ninth Edition, pp.219-223,229-236.
- 2.- Riedel W. Electroless Nickel Plating. ASM Internacional Finishing Publications (1991).pp. 3-55,81-131.
- 3.- K. G Keon, W. Sha, "Hardness evolution of electrolitos níquel-phosphorus deposits with thermal processing", Surface and coating technology 168 (2003) pp. 263-274.
- 4.- Fontana M.G, Corrosion Engineering, Ed.McGraw Hill, N.Y.1986
- 5.-G.O Mallory, J.B. Hadju, "Electroless Plating Fundamentals and Applications",American society American Electroplaters and Surface Finishers Society,1990.pp7-64,79-82.
- 6.-M.A Shoeib and S.M Mokhtar, "Mechanical and corrosion protection properties of electroless nickel-polymer composite coating.
- 7.- F. Delaunois, P. Lienard, Surface and Coating Technology 160(2002)p.p 239-248.
- 8.-Balaraju, J.N; Narayanan,T S N, Sankara; Seshadri, S K, "Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P composite coating by electrochemical impedance spectroscopy". Journal of Solid State Electrochemistry.2001 , v.5, n.5, p.334,5p.
- 9.- Narayanan, T S N Sankara; "Electroless Ni-P/Ni/B duplex coating: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance; Materials Chemistry and Physics 2003, v.82, n.3, p771,9p.
- 10.- Enrique Villareal. Electroquímica, parte 1. Ed. EDICOL,Mexico .(1975).
- 11.- Glasstone,s,An Introduction to electrochemistry,Von Nostrand.N.Y. p.p18-42(1982)
- 12.- E.C.Potter, Electrochemistry, principles and applications, cleaverttume, Londres(1979).
- 13.- G.S Upadhyaya,Problems in Metallurgical Thermodynamic and Kinetics, First Edition, Ed.Pergamon Press Ltd., Great Britain, 1977,p.90-113.
- 14.- CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA. Fecha de consulta: 20/junio/08
http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm
- 15.- La corrosión: un problema económico y de seguridad. Fecha de consulta: 20/junio/2008. <http://www.ing.unlp.edu.ar/quimica/QCACOR3.htm>

-
-
- 16.- Juan Genesca Liongueras. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ed.-----, Mexico ,2002.p. 9-10, p.40-48.
 - 17.-Allen Bai, Po-Yao Chiang, “The corrosion behaviour of Ni-P deposits with high phosphorus contents in brine media”. Materials chemistry and physics 82 (2003)93-100.
 - 18.- Balaraju, J N ;Sankara Narayanan, T S N; Seshadri, SK, “Electroless Ni-P composite coating”, journal of Applied Electrochemistry. 2003, v.33, n.9,p.807,10p.
 - 19.- Petukhov, I V; Shcherban, M G Skryabina, “Corrosion and Electrochemical Behavior of Ni-P Coating in 0.5 M H₂SO₄”. Protection of metals.2002 v.38,n.4,p.370,7p.
 - 20.- Zhang Bangwei, Xie Haowen”, Effect of alloying in the amorphous formation and corrosion resistance of electroless Ni-P based alloys”,Materials science and engineering A 281 (2000) 286-291.
 - 21.- Standard practice for the preparation of substitute ocean Water, ASM Internacional Designation D 1141-98 (Reapproved 2003).
 - 22.- Asáis-Sorkhabi, H;Rafizadeh,”Efecto f coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits; Surface and Coatings Technology. 2004,v.176,n.3,p.318,9p.
 - 23.- Apachitei I., Duszczuk J. , Katgerman L. and Overkamp P.J.B., “Electroless Ni-P Composite Coating: The Efecto f Heat Treatment on the microhardness of substrate and Coating” . Scripta Materialia, Vol.38 ,No.9 Año 1998, pp.1347-1353.
 - 24.- Kwang-Lung, Yu-Lan, “Microstructure evolution of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits on Cu in the presence of additives”. Applied surface science 181(2001)p.166-172.
 - 25.- F. Delaunois, J.P Petijean, P.Lienard, M. Jacob-Duliere, “Autocatalytic electroless níkel-boro plating on lights alloys”, Surface and coating technology, vol.124,Año2000,pp.201-209.
 - 26.- A. Contreras, C. A Leon, “ Electrochemical behaviour and microstructural caracterizacion of 1026 Ni-B coated steel.” IMP
 - 27.- Silvia Gil Fundora, analisis de las causas de la corrosion de un oleoducto, Universidad de Cienfuegos. Cienfuegos , Cuba.
 - 28.- Changdong Gu, Multilayer Ni-P coating for improving the corrosion resistente of Az91D Magnesium alloy, Advance Engineerin Materials 2005,vol7,No.11,pag1032-1036.
 - 29.- Stanbury, Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM Internacional Puplications E.U,2000. printed in EUA.
 - 30.- Deny Jones, principles and prevention of corrosion, Mcmillan publishing company. N.Y,1977.

APENDICE I

Cálculo de la velocidad de corrosión empleando el método de análisis de extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel consiste en la relación lineal entre el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente (i). Este método extrapola la región lineal (zona tafeliana) de las zonas anódica y catódica hasta un valor de sobrepotencial igual a (E_{corr}), obteniendo valores de las constantes de Tafel anódica y catódica, β_a y β_c , respectivamente. La intersección con el eje de las ordenadas corresponde a la densidad de corriente, obteniendo en ese punto el valor de la corriente de corrosión (i_{corr}) tal y como se muestra en la figura 1.1.

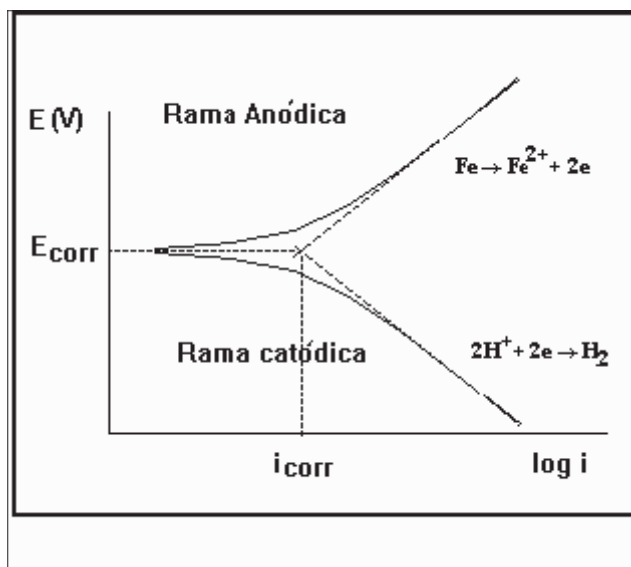


Figura 1.1 Esquema de método de extrapolación de Tafel.

En el cálculo de la velocidad de corrosión se emplea la siguiente relación que cumple con la ley de Faraday:

$$\text{CPR (mpy)} = \frac{I_{\text{CORR}} (A / \text{cm}^2)(M)(393.7 \text{mils} / \text{cm})}{\rho (g / \text{cm}^3)(96500 C / \text{equiv})}$$

Así por ejemplo, para el acero API X52 en medio ácido (pH 5.0) libre de depósito se tiene el siguiente cálculo:

$$I_{\text{corr}} = 3.478 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$$

$$M = 55.6 \text{ equiv}$$

$$\rho = 7.91 \text{ g/cm}^3$$

Con lo que se obtiene:

$$\text{CPR} = \frac{(3.478 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2)(55.6 \text{equiv})(393.7 \text{mils} / \text{cm})}{(7.91 \text{g} / \text{cm}^3)(96500 C / \text{equiv})} = 2.1423 \times 10^{-6} \text{ mpy}$$

De esta manera se efectúan los cálculos de los resultados de velocidad de corrosión mostrados en la Tabla 4.5.