UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ELECTRODISOLUCIÓN SELECTIVA DE ACERO INOXIDABLE AISI 304 USANDO ELECTROLITOS CON BASE EN CLORURO DE SODIO-ETILENGLICOL-AGUA PARA REDUCIR SU DETERIORO EN AGUA DE MAR.

TRABAJO MONOGRÁFICO PRESENTADO POR:

Halima Valeria Suárez Miranda

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez

Managua, Nicaragua 2023

Ramos Arizpe Coahuila México a 23 de octubre de 2023

OPINIÓN DEL TUTOR

Desde su llegada a Cinvestav Saltillo, Halima Valeria Suárez Miranda fue un ejemplo de responsabilidad, puntualidad, dedicación y capacidad. Ahora que he leído su manuscrito he quedado aún más sorprendido por la lucidez de su fluidez en la relatoría y por la lógica seguida durante la fase experimental y en la presentación de resultados. La mayor contribución es haber descubierto que la adición del agua en el electrolito formado por el polietilenglicol y el cloruro de sodio incrementa la selectividad del proceso de electrodisolución del acero inoxidable AISI-304. Desafortunadamente el equipo de XPS no ha funcionado hasta la fecha para analizar de una forma más precisa la modificación superficial de dicho acero. Sin embargo, pronostico que una vez que contemos con el análisis de las muestras que dejó preparadas permitirán publicar un artículo en una revista internacional con factor de impacto.

Hasta la fecha y como resultado del trabajo de Halima Valeria Suárez Miranda en Cinvestav Saltillo se han publicado los siguientes trabajos en congresos internacionales:

1. **H. Suárez-Miranda**, F. Martínez-Baltodano y G. Vargas Gutiérrez*, "Analysis of alternatives for surface modification of stainless steel to avoid its deterioration through the use of process-microstructure-property-performance maps (PMPP)"*. 2º Congreso Internacional sobre Energía Marina CEMIE-Océano, Ciudad de México agosto de 2022.
2. **H. Suárez-Miranda**, F. Martínez-Baltodano y G. Vargas Gutiérrez*, "Selective electrodissolution of AISI 304 stainless steel to reduce corrosion, wear and microbial susceptibility"*. 2º Congreso Internacional sobre Energía Marina CEMIE-Océano. Ciudad de México agosto de 2022.
3. Francisco Martinez Baltodano, **Halima Valeria Suárez Miranda**, Coraquetzali Magdaleno López y Gregorio Vargas; "Electrodisolución selectiva del acero inoxidable AISI 304 empleando electrolitos ecológicos y su desempeño frente a la corrosión general y por picaduras en ambientes marinos". 4º Congreso Internacional de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Tijuana BC México agosto 2023.
4. Francisco José Martinez-Baltodano, **Halima Suárez Miranda** y Gregorio Vargas Gutierrez; "*Selective electrodisolution of AISI 304 stainless steel using ecological electrolytes and its performance against general corrosion and pitting in marine environments*", *31st International Materials Research Congress* como parte del simposio 08 "*Materials and the Environment*", Cancún México agosto 2023.

5. **Halima Valeria Suárez Miranda**, Francisco Martínez Baltodano y Gregorio Vargas Gutierrez*, "*Selective electrodisolution of AISI 304 SS using an electrolyte based on ethylene glycol-water and sodium chloride to reduce susceptibility to corrosion in seawater*"*. 3º Congreso Internacional sobre Energía Marina CEMIE-Océano. Puerto Morelos, Quintana Roo México, septiembre de 2023.

Por lo antes expuesto, solicito al Honorable Tribunal Calificador, otorgar a Halima Valeria Suárez Miranda el Título de Ingeniero Químico.

Atentamente,
Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez
Investigador Titular del Cinvestav Unidad Saltillo

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien me ha otorgado innumerables bendiciones, conocimientos y oportunidades a lo largo de mi vida y a quien debo todo lo que soy hoy en día.

Deseo expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo a través del Proyecto 845101 “Descubrimiento Acelerado de Materiales Antibioincrustantes” como parte del Programa Ciencia Frontera en la Modalidad Sinergias (2019).

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) Unidad Saltillo, por darme la oportunidad de trabajar dentro de sus instalaciones y por la beca otorgada.

A la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) y a la División de Relaciones Internaciones de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), por todo el apoyo económico y administrativo en la gestión de mi viaje a México.

A mi tutor de tesis, Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez, por guiarme con su visión y conocimiento del tema, durante toda mi investigación, por su paciencia, tiempo y dedicación en la revisión y mejora del presente documento y, sobre todo, por aceptarme en su equipo de trabajo y haber confiado en mí desde el día uno, para la realización de este trabajo.

A mis amigos del Laboratorio de Ingeniería de Superficie y Electroquímica Aplicada, Carmen, Coraquetzali, Hugo, Pablo y en especial a mi compatriota Francisco, por su disposición para instruirme durante mi estancia. Siempre estaré agradecida con ustedes por todo el apoyo que me brindaron a nivel académico y personal.

A mis maestros, por todas sus enseñanzas y todo el conocimiento compartido durante la carrera.

A mis amigos de la facultad y a todas las personas que me apoyaron y me motivaron a lograr todo lo que me propusiera.

Finalmente, agradezco a mis padres, mis maestros de vida y las personas que más he amado, por todos los principios y valores con los que me formaron y por siempre haberme apoyado en todas las decisiones de mi vida. También quiero agradecer a mis hermanas por cuidarme como a una hija y por brindarme su ayuda siempre que lo necesito. Y un agradecimiento muy especial a una de las personas que más me ha apoyado en toda mi carrera, y a quien considero mi segundo padre, Elías Velásquez.

DEDICATORIA

A la persona que me transmitió el amor por la Química, mi padre, Iván José Suárez Castro, mi primer maestro, mi inspiración y mi modelo a seguir, que, aunque ya no esté a mi lado sus enseñanzas perdurarán siempre en mi vida.

RESUMEN

El acero inoxidable austenítico AISI 304 es uno de los aceros inoxidables más utilizados en el mundo, debido a su relativo bajo costo, disponibilidad y a sus propiedades fisicomécanicas y anticorrosivas. Actualmente, tiene muchas aplicaciones en agua de mar, en especial para el desarrollo de equipos y dispositivos orientados a la producción de energía oceánica. No obstante, uno de los principales problemas de este tipo de aceros inoxidables en ambientes marinos, es la susceptibilidad a la corrosión localizada, principalmente por picaduras y grietas. Este fenómeno conduce al deterioro del material y en consecuencia a un acortamiento de su vida útil, provocando grandes pérdidas económicas.

La electrodisolución selectiva es uno de los tratamientos electroquímicos superficiales que busca mitigar el fenómeno de corrosión localizada y presenta muchas ventajas en comparación a otros tratamientos superficiales, sin embargo, muchos de los procesos de electrodisolución, se basan en el uso de electrolitos químicamente agresivos, generalmente mezclas de ácidos muy concentradas, a veces con adiciones de sustancias tóxicas, como el anhídrido crómico.

En la presente investigación se realizó una electrodisolución selectiva con un electrolito ecológico compuesto por etilenglicol, cloruro de sodio y agua, a diferentes concentraciones. El proceso de electrodisolución se realizó en una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos, como contraelectrodo se usó un electrodo de platino (Pt), como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/Ag^{+} y el electrodo de trabajo fue un disco de acero inoxidable AISI 304, de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

La metodología consistió en un estudio electroquímico mediante voltamperometría de barrido lineal, para la determinación de la ventana de potenciales óptima del proceso de electrodisolución; un diseño de experimentos y un análisis de varianza para determinar el efecto de las condiciones del proceso sobre la energía superficial. El análisis por microscopía electrónica de barrido permitió determinar las características superficiales de la pieza y los ensayos de polarización potenciodinámica permitieron evaluar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto.

La disolución electroquímica de la pieza fue estudiada a diferentes potenciales (3.5 V-6.5 V), composiciones del electrolito [6.96%-10.14% NaCl, 67.4%-88.39% EG, 4.65%-22.4% H_2O] y a diferentes tiempos de tratamiento (10, 20 y 30 minutos).

Los resultados de las pruebas de electrodisolución y de caracterización superficial indican que las mejores condiciones de modificación superficial son: el uso de un electrolito compuesto por 10.14% de NaCl, 67.40% de EG y 22.46% H_2O; y la

aplicación de un potencial de 4V durante 30 minutos. Estas condiciones permitieron obtener una superficie hidrofóbica con una reducción del 55.78% en la rugosidad superficial, un aumento del 72.15% en la resistencia a la corrosión por picaduras y una reducción del 96.71% en la velocidad de corrosión general, con respecto al acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento.

ÍNDICE DE CONTENIDO

OPINIÓN DEL TUTOR i
AGRADECIMIENTOS iii
DEDICATORIA iv
RESUMEN v
NOMENCLATURA xii
ABREVIATURAS xvii
GLOSARIO DE TÉRMINOS xviii
I. INTRODUCCIÓN 1
II. OBJETIVOS 3
2.1. Objetivo general 3
2.2. Objetivos específicos 3
III. MARCO TEÓRICO 4
3.1. Acero inoxidable 4
3.1.1. Clasificación de aceros inoxidables 4
3.2. Corrosión de metales 5
3.2.1. Formas de corrosión 5
3.2.2. Corrosión marina de aceros inoxidables. 7
3.2.3. Mecanismo electroquímico del proceso de corrosión. 8
3.3. Electrodisolución. 9
3.3.1. Contexto histórico 10
3.3.2. Estudios recientes 10
3.3.3. Matriz morfológica 12
3.3.4. Proceso de electrodisolución 16
3.3.5. Materiales para celdas electroquímicas 16
3.3.6. Factores importantes de la electrodisolución 17
3.3.7. Mecanismo de transporte de la electrodisolución 19
3.3.8. Interfaz electrodo-electrolito 20
3.3.9. Ecuaciones fundamentales en el proceso de electrodisolución 22
3.4. Técnicas electroquímicas 23
3.4.1. Técnicas voltamperométricas 23
3.4.2. Potencial de circuito abierto (OCP) 25
3.4.3. Cronoamperometría 26
3.4.4. Polarización potenciodinámica cíclica 27
3.4.5. Curvas Tafel 28
3.5. Caracterización superficial 28
3.5.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB) 28
3.5.2. Rugosidad 29
3.5.3. Energía superficial 30
3.5.4. Ángulo de contacto 30
IV. HIPÓTESIS 32
V. MATERIALES Y MÉTODO 33

5.1. Materiales 33
5.2. Reactivos 33
5.3. Métodos 34
5.3.1. Pretratamiento 34
5.3.2. Electrodisolución selectiva 34
5.3.3. Post-tratamiento 36
5.3.4. Análisis del electrolito 36
5.3.5. Efecto de las condiciones de electrodisolución sobre la energía superficial. 36
5.3.6. Caracterización superficial 37
5.3.7. Resistencia a la corrosión 38
5.3.8. Análisis de datos 39
VI. RESULTADOS 40
6.1. Caracterización del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento. 40
6.1.1. Composición química 40
6.1.2. Microestructura 40
6.1.3. Análisis elemental semicuantitativo. 41
6.1.4. Rugosidad 42
6.2. Condiciones de electrodisolución 42
6.2.1. Voltamperometría de barrido lineal 42
6.3. Electrodisolución selectiva 44
6.3.1. Cronoamperometría 44
6.4. Conductividad del electrolito 46
6.5. Caracterización superficial de piezas sometidas a electrodisolución 47
6.5.1. Ángulo de contacto y energía superficial 47
6.5.2. Rugosidad 72
6.5.3. Microestructura 75
6.5.4. Análisis elemental por EDS 78
6.5.5. Análisis de escaneo lineal por MEB. 79
6.6. Cromo y hierro disuelto en el electrolito. 83
6.7. Resistencia a la corrosión 84
6.7.1. Resistencia a la corrosión general 84
6.7.2. Resistencia a la corrosión localizada 87
VII. CONCLUSIONES 91
VIII. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS 93
IX. BIBLIOGRAFÍA 94
X. ANEXOS 101
10.1. Diagrama de flujo del proceso de electrodisolución del AISI 304 SS… 101
10.2. Herramientas electroquímicas para el proceso de electrodisolución… 102
10.3. Cálculos para determinar las composiciones del electrolito. 103
10.4. Procedimiento para la preparación de agua de mar simulada. 106
10.5. Normas 106
10.5.1. ASTM B322 – 99 106

10.5.2. ISO 4287-1997..... 107
10.5.3. ASTM G59–97. 108
10.5.4. ASTM G61–86. 110
10.6. Procedimiento aplicado en las curvas Tafel. 111
10.7. Equipos 113
10.7.1. Fichas técnicas 113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Valores críticos de pH y concentración de cloruros para corrosión por grietas. 8
Tabla 3.2. Matriz morfológica de electrodisolución en diferentes sustratos. 13
Tabla 3.3. Tipos de materiales para electrodos y electrolitos. 17
Tabla 5.1. Especificaciones de la celda electroquímica. 34
Tabla 5.2. Parámetros de LSV. 35
Tabla 5.3. Condiciones de operación de CA. 35
Tabla 5.4. Diseño de experimentos. 36
Tabla 5.5. Parámetros para el cálculo de la energía superficial. 38
Tabla 6.1. Composición química del acero inoxidable AISI 304. 40
Tabla 6.2. Conductividad del electrolito. 46
Tabla 6.3. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 5% de H_2O en EG. 47
Tabla 6.4. DOE para el solvente 5% H_2O en EG. 49
Tabla 6.5. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 5% H_2O en EG. 50
Tabla 6.6. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 5% H_2O en EG. 51
Tabla 6.7. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 10% de H_2O en EG. 52
Tabla 6.8. DOE para el solvente 10% H_2O en EG. 54
Tabla 6.9. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 10% H_2O en EG. 54
Tabla 6.10. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 10% H_2O en EG. 55
Tabla 6.11. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 15% de H_2O en EG. 56
Tabla 6.12. DOE para el solvente 15% H_2O en EG. 58
Tabla 6.13. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 15% H_2O en EG. 59
Tabla 6.14. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 15% H_2O en EG. 60
Tabla 6.15. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 20% de H_2O en EG. 61
Tabla 6.16. DOE para el solvente 20% H_2O en EG. 63
Tabla 6.17. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 20% H_2O en EG. 63
Tabla 6.18. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 20% H_2O en EG. 64
Tabla 6.19. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 25% de H_2O en EG. 65
Tabla 6.20. DOE para el solvente 25% H_2O en EG. 67
Tabla 6.21. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 25% H_2O en EG. 68

Tabla 6.22. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 25% H_2O en EG. 69
Tabla 6.23. DOE composición del electrolito. 70
Tabla 6.24. ANOVA, efecto de la composición del electrolito sobre la energía superficial 71
Tabla 6.25. Rugosidad del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% de H_2O en EG. 72
Tabla 6.26. Rugosidad del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% de H_2O en EG. 73
Tabla 6.27. Análisis elemental por EDS, AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V. 78
Tabla 6.28. Análisis elemental por EDS, AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V. 79
Tabla 6.29. Cromo y hierro disuelto en el electrolito, posterior al proceso de electrodisolución. 83
Tabla 6.30. Parámetros de corrosión general. 86
Tabla 6.31. Parámetros de corrosión por picadura. 89
Tabla 10.1. Solubilidades de NaCl en la mezcla etilenglicol-agua. 103
Tabla 10.2. Solubilidad del NaCl en la mezcla etilenglicol-agua para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG. 104
Tabla 10.3. Cantidades másicas en la mezcla EG, H_2O y NaCl, para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG. 104
Tabla 10.4. Porcentaje másico de EG, H_2O y NaCl, para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG. 104
Tabla 10.5. Datos de equilibrio del sistema ternario EG-H_2O-NaCl. 105
Tabla 10.6. Composiciones de los electrolitos. 106
Tabla 10.7. Soluciones stock para la preparación de agua de mar simulada. .. 106
Tabla 10.8. Cálculos para determinar peso equivalente. 112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Corrosión uniforme y localizada de una superficie metálica 6
Figura 3.2. Mecanismo electroquímico del proceso de corrosión 9
Figura 3.3. a) Esquema del proceso de electrodisolución b) Formación de la doble capa cuando los electrodos se sumergen en un electrolito y se mueven a través de la barrera 16
Figura 3.4. Esquema de la curva de polarización durante la electrodisolución .. 19
Figura 3.5. Diagramas esquemáticos que muestran (a) el transporte de productos de reacción lejos de la superficie del ánodo (mecanismo de película salina), y (b) el transporte de un aceptor a la superficie del ánodo (mecanismo aceptor) 20
Figura 3.6. Representación esquemática de la interfaz metal/solución 21
Figura 3.7. La doble capa electroquímica 21
Figura 3.8. Formas de onda potenciales para voltametría de barrido lineal y voltamograma correspondiente 24
Figura 3.9. Formas de onda potenciales para voltametría cíclica y voltamograma correspondiente 25
Figura 3.10. Potencial de circuito abierto (OCP) de 304 SS en (A) 0.5 M Na_2SO_4, (B) Na_2SO_4 0.47 M + NaCl 0.1 M a 30°C 26
Figura 3.11. Procesos de cronoamperometría 26
Figura 3.12. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas representativas 27
Figura 3.13. Diagrama hipotético de Tafel. 28
Figura 3.14. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido 29
Figura 5.1. Metodología de trabajo. 33
Figura 6.1. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 obtenida por SEM a 1000X. 41
Figura 6.2. Espectro EDS del acero inoxidable AISI 304. 41
Figura 6.3. Perfil de rugosidad del acero AISI 304 SS sin tratamiento. 42
Figura 6.4. Voltamperometría de barrido lineal del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (a. 5% y b. 10 % de H_2O en EG). Velocidad de barrido de 1mV/s, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M]. 43
Figura 6.5. Voltamperometría de barrido lineal del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (a. 15%, b. 20%, c. 25% de H_2O en EG). Velocidad de barrido de 5mV/s, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M]. 43
Figura 6.6. Cronoamperometría del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (5-25% de H_2O en EG). Potencial 3.5-4.5V, tiempo 10min, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M]. 44
Figura 6.7. Cronoamperometría del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (5-25% de H_2O en EG). Potencial 5-5.5V, tiempo 10 min, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M]. 45
Figura 6.8. Cronoamperometría del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (5-25% de H_2O en EG). Potencial 6-6.5V, tiempo 10min, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M]. 45
Figura 6.9. Conductividad del electrolito con 5%, 10%, 15%, 20%, 25% de H_2O en EG. 46

Figura 6.10. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (5% de H_2O en EG) a 3.5V, 5V, 6.5V. 49
Figura 6.11. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (5% H_2O en EG), 95% IC para la media. 50
Figura 6.12. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (5% H_2O en EG), 95% IC para la media. 51
Figura 6.13. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (10% de H_2O en EG) a 4V, 5V, 6V. 53
Figura 6.14. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (10% H_2O en EG), 95% IC para la media. 55
Figura 6.15. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (10% H_2O en EG), 95% IC para la media. 56
Figura 6.16. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (15% de H2O en EG) a 4.5V, 5.5V, 6.5V. 58
Figura 6.17. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (15% H_2O en EG), 95% IC para la media. 59
Figura 6.18. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (15% H_2O en EG), 95% IC para la media. 60
Figura 6.19. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (20% de H_2O en EG) a 4 V, 5 V, 6 V. 62
Figura 6.20. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (20% H_2O en EG), 95% IC para la media. 64
Figura 6.21. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (20% H_2O en EG), 95% IC para la media. 65
Figura 6.22. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (25% de H_2O en EG) a 4V, 5V, 6V. 67
Figura 6.23. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (25% H_2O en EG), 95% IC para la media. 68
Figura 6.24. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (25% H_2O en EG), 95% IC para la media. 69
Figura 6.25. Gráfica de intervalos de energía superficial vs % de H_2O en EG, 95% IC para la media. 71
Figura 6.26. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min. 73
Figura 6.27. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 5V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min. 74
Figura 6.28. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 6V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min. 74
Figura 6.29. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min. 74
Figura 6.30. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 5V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min. 74
Figura 6.31. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 6V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min. 75
Figura 6.32. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, 10min. 75

Figura 6.33. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, 20min. 76
Figura 6.34. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, 30min. 76
Figura 6.35. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, 10min. 77
Figura 6.36. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, 20min. 77
Figura 6.37. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, 30min. 78
Figura 6.38. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V, 10 min. 80
Figura 6.39. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V, 20 min. 80
Figura 6.40. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V, 30 min. 81
Figura 6.41. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V, 10 min. 81
Figura 6.42. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V, 20 min. 82
Figura 6.43. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V, 30min. 82
Figura 6.44. Concentración de hierro y cromo disuelto en el electrolito de a) 20% y b) 25% H_2O en EG a 10min, 20min, 30min de electrodisolución. 84
Figura 6.45. Curvas Tafel, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min. 85
Figura 6.46. Curvas Tafel, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min. 86
Figura 6.47. Curvas de polarización cíclica, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min. 88
Figura 6.48. Curvas de polarización cíclica, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min. 88
Figura 10.1. Diagrama de flujo del proceso de electrodisolución de acero inoxidable AISI 304. 101
Figura 10.2. Montaje de celda electroquímica, 30 mL. 102
Figura 10.3. Potenciostato multicanal PARSTAT y celdas de Faraday. 102
Figura 10.4. Ajuste polinómico. 103
Figura 10.5. Diagrama ternario del sistema EG-H_2O-NaCl. 105
Figura 10.6. Ajuste Tafel, acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento 112

NOMENCLATURA

H_2SO_4: Ácido sulfúrico

H_3PO_4: Ácido fosfórico

$HClO_4$: Ácido perclórico

NaCl: Cloruro de Sodio

TiO_2: Dióxido de titanio

Cr_2O_3: Óxido de cromo (III)

CrO_3: Óxido de cromo (VI)

Ag/AgCl: Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata

Ag/Ag^+: Electrodo de referencia de plata/ión plata

Na_2SO_4: Sulfato de sodio

Li_2SO_4: Sulfato de litio

$NaClO_3$: Clorato de sodio

$NaNO_3$: Nitrato de sodio

$LiNO_3$: Nitrato de litio

$Na_2Cr_2O_7$: Dicromato de sodio

NaOH: Hidróxido de sodio

CH_3COOH: Ácido acético

$(NH_4)_2SO_4$: Sulfato de amonio

R_a: Rugosidad superficial aritmética, μm

γ_L: Energía superficial del líquido, mN/m

γ_L^P: Energía superficial del líquido en términos de fuerza polar, mN/m

γ_L^D: Energía superficial del líquido en términos de fuerza de dispersión, mN/m

θ : Ángulo de contacto

Y^{SL} : Energía libre interfacial sólido/líquido, mJ/m^2

Y^{SV} : Energía libre de la superficie sólida, mJ/m^2

Y^{LV} : Energía libre de la superficie líquida, mJ/m^2

E: Potencial, V

E_a: Potencial aplicado, V

i= Densidad de corriente, mA/cm^2

E_{corr}: Potencial de corrosión, V

E_{pit}: Potencial de nucleación de picaduras, V

E_{rep}: Potencial de repasivación, V

I_{corr}: Corriente de corrosión, µA

J_{corr}: Densidad de corriente de corrosión, $\mu A/cm^2$

R_{pit}: Resistencia a la corrosión por picaduras, mV

β_a: Pendiente anódica de Tafel

β_c : Pendiente catódica de Tafel

ABREVIATURAS

AFM: Microscopía de fuerza atómica

AISI: Instituto Americano del Hierro y Acero

ASTM: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales

CE: Contraelectrodo

ChCl: Cloruro de colina

CP: Polarización cíclica

CR: Tasa de corrosión

CV: Voltamperometría cíclica

DES: Solventes eutécticos profundos

EG: Etilenglicol

EP: Pulido electrolítico

EPBO: Por debajo del potencial de evolución de oxígeno

EPO: Potencial de evolución de oxígeno

HBD: Donante de enlaces de hidrógeno

LSV: Voltamperometría de barrido lineal

MP: Pulido mecánico

OCP: Potencial de circuito abierto

PG: Propilenglicol

RE: Electrodo de referencia

SCC: Corrosión bajo tensión

SCE: Electrodo saturado de calomelanos.

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SS: Acero inoxidable

WE: Electrodo de trabajo

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Ángulo de contacto: Ángulo entre la superficie sólida y una tangente, trazada en la superficie de la gota, que pasa por el punto triple atmósfera-líquido-sólido.

Ánodo: Electrodo donde tiene lugar la oxidación.

Cátodo: Electrodo donde se produce la reducción.

Contraelectrodo (CE): Electrodo que ayuda a pasar la corriente que fluye a través de la celda; la corriente viaja entre WE y CE.

Corrosión: Interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno que da lugar a cambios en las propiedades del metal y que a menudo puede conducir a un deterioro de la función del metal, el entorno o el sistema técnico del que forman parte.

Cronoamperometría: Método electroquímico que utiliza un paso de potencial y tiene lecturas de salida de corriente frente al tiempo.

Densidad de corriente: Corriente hacia o desde una unidad de área de la superficie de un electrodo, generalmente expresada en mA/m^2.

Electrodisolución: Proceso electroquímico en el que se aplica un voltaje o corriente de oxidación, el electrodo (ánodo) se disuelve y, en consecuencia, los iones metálicos se liberan rápidamente cerca de la superficie del electrodo.

Electrodo: Representa un conductor/semiconductor eléctrico en una celda electroquímica y se define como la fase conductora donde se produce la transferencia de electrones; puede ser un ánodo o un cátodo.

Electrodo de referencia (RE): Electrodo que puede mantener un potencial constante en condiciones experimentales cambiantes; se referencia el potencial WE frente al potencial RE.

Electrodo de trabajo (WE): Electrodo donde ocurren los procesos redox en estudio.

Electrolito: Es un medio conductor iónico, es decir, contiene iones que conducen la carga eléctrica. Por lo general, es una solución líquida, pero también puede ser un sólido, una sustancia fundida o un polímero.

Energía superficial: Medida del exceso de energía atómica que se encuentra en la superficie de un material.

Oxidación: Se refiere al proceso en el que una especie química pierde uno o más electrones.

Pasivación: Se dice que un material está pasivado cuando se encuentra prácticamente inalterado, por largos periodos de tiempo, en medios en los que debiera reaccionar, si se tiene en cuenta su tendencia termodinámica, es decir, a potenciales comprendidos entre los de equilibrio de material metálico en el medio y otro superior correspondiente al de reducción del oxígeno, o de cualquier otra sustancia del medio susceptible de reducirse.

Polarización: Desviación del voltaje como resultado de la corriente que pasa a través de la celda electroquímica.

Redox: Un proceso que involucra tanto una reducción como una oxidación.

Reducción: Se refiere al proceso en el que una especie química gana uno o más electrones.

Rugosidad: Microirregularidades finamente espaciadas que posee una superficie.

Voltamperometría: Método electroquímico que utiliza una rampa de potencial (p. ej., aumento o disminución con el tiempo) y tienen de salida la corriente frente al potencial.

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, se considera que el acero inoxidable es uno de los materiales esenciales para la fabricación de estructuras y dispositivos empleados en la producción de energía del océano, esto se debe principalmente a sus propiedades anticorrosivas, que se atribuyen a la capa pasiva de óxido de cromo que cubre su superficie. Sin embargo, según Datta (2021), cuando el acero inoxidable se expone al agua de mar, se forma una película sobre la capa de óxido de cromo. Esta capa, conocida como biopelícula por la presencia de material orgánico y microorganismos, afecta las superficies metálicas que están sumergidas en agua de mar, aumentando la corrosividad del medio.

En este ambiente, los aceros inoxidables austeníticos, de la serie 300, no son adecuados para el servicio en agua de mar, sin embargo, se seleccionan ocasionalmente debido a sus propiedades mecánicas y de soldadura, sin una comprensión completa de sus limitaciones, especialmente en cuanto a su resistencia a la corrosión. Particularmente, el acero inoxidable AISI 304 no funciona bien en ambientes con alta concentración de cloruros, ya que sufre un proceso de corrosión localizada, principalmente por picaduras y grietas, por tanto, es necesario aplicar un tratamiento superficial previo a sus aplicaciones en ambientes marinos.

Uno de los tratamientos superficiales más efectivos que se conocen en la actualidad, es la disolución electroquímica. Según Saleem (2012), la electrodisolución tiene ventajas significativas en comparación con otros tratamientos superficiales, que incluyen tiempo de procesamiento corto, suavizado superficial y modificación química superficial, que afectan positivamente no solo la apariencia, sino también las propiedades fisicomecánicas y anticorrosivas.

De acuerdo con Han y Fang (2020), la electrodisolución usualmente se realiza en electrolitos ácidos concentrados, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido perclórico y sus mezclas, y como disolvente comúnmente se usa metanol, glicerol y ácido acético glacial, en lugar de agua. No obstante, estos electrolitos de base ácida ocasionan serios problemas medioambientales y de seguridad.

El propósito de este estudio es realizar una electrodisolución selectiva del acero inoxidable AISI 304, usando un electrolito no convencional, compuesto por etilenglicol, agua y cloruro de sodio, para incrementar la resistencia a la corrosión en agua de mar.

Cabe señalar que el electrolito compuesto por etilenglicol, cloruro de sodio y agua, ya ha sido estudiado por Rodríguez, Martínez y Videa (2020), en el electropulido y anodizado de titanio para la producción de nanotubos de TiO_2, sin embargo, hasta la fecha de realización del presente trabajo monográfico, no hay ninguna investigación reportada sobre la electrodisolución selectiva de acero inoxidable AISI 304 con dicho electrolito.

De acuerdo con Zaki, Zhang y Gilchrist (2022), algunos de los parámetros más influyentes, en el proceso de electrodisolución, son el potencial, el tiempo de electrodisolución y la composición del baño electrolítico. Tomando como referencia dichos parámetros, se determinaron las mejores condiciones de electrodisolución, mediante pruebas electroquímicas y de caracterización superficial.

Inicialmente, se realizó un estudio electroquímico por medio de la técnica de voltamperometría de barrido lineal para determinar la ventana de potenciales óptima del proceso de electrodisolución. Además, se estudió el efecto de las condiciones de electrodisolución sobre la energía superficial y se realizó una caracterización superficial de las piezas electrodisueltas, mediante microscopía electrónica de barrido. Finalmente, se evaluó la resistencia a la corrosión en agua de mar sintética, por medio de las técnicas de Tafel y de polarización potenciodinámica cíclica.

II. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Realizar una electrodisolución selectiva en acero inoxidable AISI 304, empleando un electrolito compuesto por etilenglicol, agua y cloruro de sodio, para aumentar la resistencia a la corrosión por picadura en agua de mar.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar el rango óptimo de potencial para el proceso de electrodisolución selectiva del acero inoxidable AISI 304, mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal.

- Evaluar el efecto de las condiciones de electrodisolución sobre la energía superficial del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, mediante análisis de varianza.

- Caracterizar la superficie del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, mediante microscopía electrónica de barrido.

- Evaluar la resistencia a la corrosión general y por picadura del acero inoxidable AISI 304, con y sin tratamiento de electrodisolución, por medio de la técnica de polarización potenciodinámica.

III. MARCO TEÓRICO

3.1. Acero inoxidable

Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro con bajo contenido de carbono y un mínimo del 12% de cromo. A este último elemento, se le atribuye una de sus principales características, la resistencia a la corrosión, la cual se logra debido a la formación de una película pasiva de óxido de cromo (Cr_2O_3), para resistir la oxidación cuando el material está expuesto a la intemperie. Sin embargo, ésta puede verse afectada en forma localizada al estar expuesta en ambientes agresivos, altas temperaturas o imperfecciones en la superficie de los materiales (Schweitzer, 2010).

3.1.1. Clasificación de aceros inoxidables

Los aceros inoxidables se clasifican en martensíticos, austeníticos, ferríticos y dúplex.

3.1.1.1. Acero inoxidable martensítico

Es un tipo de acero que contiene 12 a 17% de cromo y 0.1 a 0.5% de carbono. Posee una microestructura constituida por martensita con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (TCC). Es capaz de transformarse completamente en austenítico durante el calentamiento y de templarse en el enfriamiento (algunas de las aleaciones comerciales). Raramente contiene otros elementos de aleación, salvo el silicio, para resistir la oxidación en caliente. Alcanza una resistencia mecánica de 145 a 200 kg/mm^2 tras ser templados y de 80 a 130 kg/mm^2 después de revenidos, dependiendo del valor final del contenido de carbono. Posee buena resistencia a la corrosión frente a ciertos ácidos débiles orgánicos e inorgánicos, y algunos productos alimenticios, donde no haya, por ejemplo, procesos enzimáticos de fermentación (Criado, Fajardo, Valdez y Bastidas, 2013).

3.1.1.2. Acero inoxidable ferrítico

Es aquel que contiene 16 a 30% de cromo. El contenido de carbono debe ser bajo, pero puede llegar a 0.35% para contenidos de cromo del 30%. Habitualmente, el contenido de carbono es menor de 0.1%. Poseen una microestructura constituida por ferrita y una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (CCC_{uerpo}). Este tipo de acero no tiene punto de transformación, por lo tanto, no se puede endurecer por temple. Estructuralmente, es sensible al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura y experimentan gran fragilidad. Su resistencia mecánica es de alrededor de 50 kg/mm^2 y su alargamiento del 22%. En general, se puede considerar con mayor resistencia química que el acero martensítico, pero menor que el austenítico (Criado, Fajardo, Valdez y Bastidas, 2013).

3.1.1.3. Acero inoxidable austenítico

Es acero que contiene de 18 a 25% de cromo y de 8 a 20% de níquel. Posee una microestructura constituida por austenita y una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC_{aras}). Su composición está equilibrada para que conserve la estructura austenítica a temperatura ambiente. Como no tiene punto de transformación, hace que sea sensible al crecimiento de grano a alta temperatura. Sin embargo, este crecimiento no genera fenómenos de fragilidad tan notables como en el ferrítico. Las características mecánicas son muy buenas. Tiene gran ductibilidad, una resistencia mecánica entre 56 a 60 kg/mm^2 y un alargamiento del 60%. Su resistencia mecánica se ve aumentada considerablemente por deformación plástica en frío. Además, tiene elevada resiliencia con una temperatura de transición de fractura muy baja (hasta alrededor de -200 °C), lo cual le hace ideal para procesos criogénicos (Criado, Fajardo, Valdez y Bastidas, 2013).

3.1.1.4. Acero inoxidable austenítico-ferrítico (Dúplex)

Su composición está equilibrada de forma que contengan cierta cantidad de ferrita. El contenido de cromo es de 20 a 25% y el de níquel 8%. Posee una resistencia mecánica de aproximadamente 70 kg/mm^2. Presenta la ventaja de ser insensible a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensión (Criado, Fajardo, Valdez y Bastidas, 2013).

El Instituto Americano del Hierro y Acero (AISI por sus siglas en inglés), clasifica los 4 tipos de acero con un código de tres dígitos, siendo el primero la serie a la que corresponde. La serie 400 abarca los martensíticos y ferríticos. Las series 200 y 300 comprenden los aceros austeníticos.

Según Schweitzer (2010), dentro de la familia de los AISI 300 destacan los grados 316 y 304, su principal diferencia radica en el contenido de molibdeno (2-3% en el 316). El acero 316 puede soportar a largo plazo ambientes con contenidos moderados de cloruros (Cl^-). En cambio, el 304 no resiste este tipo de ambientes en tiempos prolongados, sin embargo, su bajo costo le permite ser el más común en el mercado.

3.2. Corrosión de metales

Es la destrucción química espontánea (oxidativa), de los metales, bajo el efecto de su entorno. La mayoría de veces sigue un mecanismo electroquímico, donde la disolución anódica (oxidación) del metal y la reducción catódica de un agente oxidante ocurren como reacciones acopladas (Bagotsky, 2006).

3.2.1. Formas de corrosión

El daño por corrosión presenta dos formas básicas, con respecto a la superficie ambientalmente expuesta (Figura 3.1), la que afecta a toda la superficie del material metálico en forma uniforme o generalizada, y la otra que tiene lugar en secciones específicas de la superficie expuesta, llamada corrosión localizada.

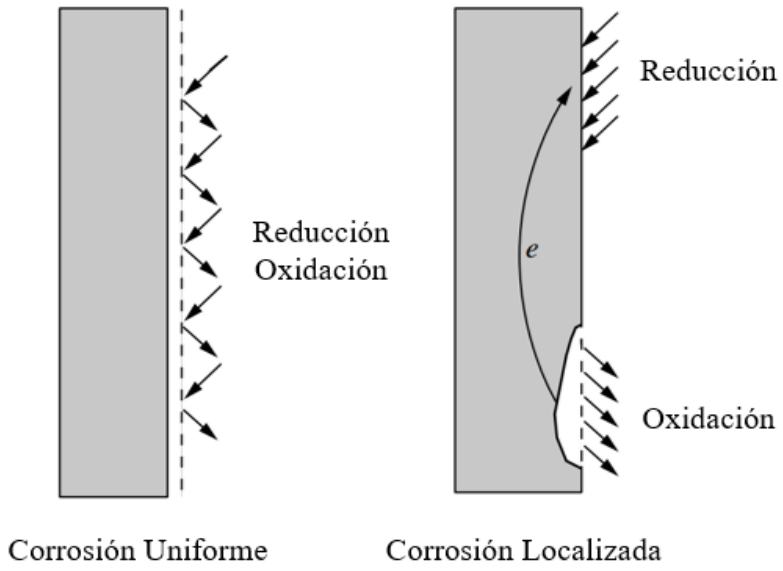


Figura 3.1. Corrosión uniforme y localizada de una superficie metálica (Landolt, 2007).

A su vez, la corrosión localizada se puede dividir en otras formas de corrosión:

Corrosión galvánica (bimetálica). Ocurre cuando dos metales con diferentes potenciales electroquímicos o con diferentes tendencias a corroerse están en contacto, metal con metal, en un electrolito corrosivo. Los siguientes factores afectan significativamente la magnitud de la corrosión galvánica (Ahmad, 2006):

- Posición de los metales en la serie galvánica.
- La naturaleza del medio ambiente.
- Área, distancia y efectos geométricos.

Corrosión por picadura. Esta forma de corrosión es extremadamente localizada y se manifiesta como huecos sobre una superficie metálica. Generalmente se considera que la corrosión por picadura consiste en dos etapas (Revie y Uhlig, 2008):

- Iniciación, en la que se rompe la integridad de la película pasiva en puntos localizados y se forman huecos.
- Propagación del agujero, a un ritmo que, usualmente, aumenta con el tiempo, debido a la creciente acidez dentro del hueco.

Corrosión por grietas. Es una forma localizada de corrosión, causada por una diferencia de disponibilidad de oxígeno entre dos sitios en un metal, que conduce a la formación de una celda electroquímica. Con frecuencia, se observa un ataque selectivo dentro de las grietas y en otros sitios de acceso deficiente de oxígeno (Landolt, 2007).

Los aceros convencionales, como el SS 304 y el SS 316, pueden estar sujetos a corrosión por picaduras y por grietas en ambientes que contienen iones cloruro, como el agua salobre y el agua de mar (Ahmad, 2006).

Corrosión intergranular. La corrosión intergranular es el ataque localizado que ocurre en regiones estrechas adyacentes a los límites de grano de una aleación. El acero inoxidable tipo 304 está sujeto a corrosión intergranular si el acero inoxidable se calienta en el intervalo de 425 a 790°C (y luego se enfría). Por tanto, se dice que el acero inoxidable 304 es susceptible a la corrosión intergranular (McCafferty, 2010).

Lixiviación selectiva. Ocurre cuando en la aleación se disuelven primero los metales menos nobles y la estructura se vuelve porosa (Telegdi, Shaban y Vastag, 2018).

Corrosión por erosión. Es causada por fluidos (choque, cavitación o corrosión por fricción) (Telegdi, Shaban y Vastag, 2018).

Corrosión por tensión. Es un tipo de corrosión influenciada por la tensión de tracción (Telegdi, Shaban y Vastag, 2018).

Biocorrosión. Representa un tipo especial de corrosión, la presencia de microorganismos y sus metabolitos aumentan la velocidad de corrosión lo cual implica un aumento significativo de la degradación del metal (Telegdi, Shaban y Vastag, 2018).

3.2.2. Corrosión marina de aceros inoxidables

Hay una multitud de factores que pueden afectar la corrosión de los materiales en el agua de mar. Muchos de estos factores están interrelacionados, lo que da como resultado un comportamiento complicado de los materiales en aplicaciones específicas. Desde el punto de vista de la corrosión, los iones cloruro se consideran el componente más agresivo del agua de mar. El ión cloruro contribuye a aumentar la conductividad del medio. Esta mayor conductividad puede a su vez generar pares galvánicos e incrementar la magnitud de las corrientes de las celdas electroquímicas locales. El efecto global se traduce en velocidades de corrosión generales y/o localizadas más altas (Phull, 2010).

Los aceros inoxidables martensíticos son susceptibles a las picaduras, corrosión por grietas, SCC y fragilización por hidrógeno (especialmente bajo protección catódica) en el agua de mar (Phull, 2010).

Se considera que los grados ferríticos con alto contenido de Cr, como el tipo 29–4C (29Cr–4Mo), tienen una resistencia mayor a la corrosión localizada en comparación con los grados más bajos, como el tipo 430 (17Cr). Los grados ferríticos son resistentes al agrietamiento por corrosión bajo tensión de iones cloruro (Cl^- SCC), pero son susceptibles a la fragilización por hidrógeno, especialmente cuando se someten a protección catódica, involuntaria o no (Phull, 2010).

Los aceros inoxidables austeníticos son susceptibles a la corrosión localizada. El tipo 304 es muy susceptible a la corrosión por picaduras en el agua de mar; el tipo 316 es más resistente debido a la adición de Mo, pero ciertamente no es inmune. La mayor limitación de estos grados es su alta propensión a la corrosión por grietas.

El tipo de geometría de la grieta y sus dimensiones pueden desempeñar un papel fundamental en la determinación de la resistencia a la corrosión por grietas de los aceros inoxidables. Generalmente, la severidad de la corrosión en grietas aumenta con la disminución de la separación entre grietas (estanqueidad) y el aumento de la profundidad de la grieta. Esto ha sido demostrado por modelos matemáticos y por evaluaciones experimentales. También se han determinado los valores críticos de pH y concentración de cloruro de las soluciones para iniciar el ataque de grietas; los resultados para cuatro aceros inoxidables diferentes se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores críticos de pH y concentración de cloruros para corrosión por grietas.

Aleación	**[Cl^-] (M)**	**pH**
430 SS	1.0	2.90
304 SS	2.5	2.10
316 SS	4.0	1.65
904 L	4.0	1.25

(Phull, 2010).

En agua de mar, la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables tipo dúplex es similar o ligeramente mejor que la de muchos grados austeníticos. Son ligeramente magnéticos y susceptibles a la fragilización por hidrógeno, por ejemplo, en condiciones de sobreprotección catódica o en presencia de sulfuro de hidrógeno (Phull, 2010).

3.2.3. Mecanismo electroquímico del proceso de corrosión

El proceso electroquímico de corrosión consta de cuatro procesos en serie, como se muestra en la Figura 3.2.

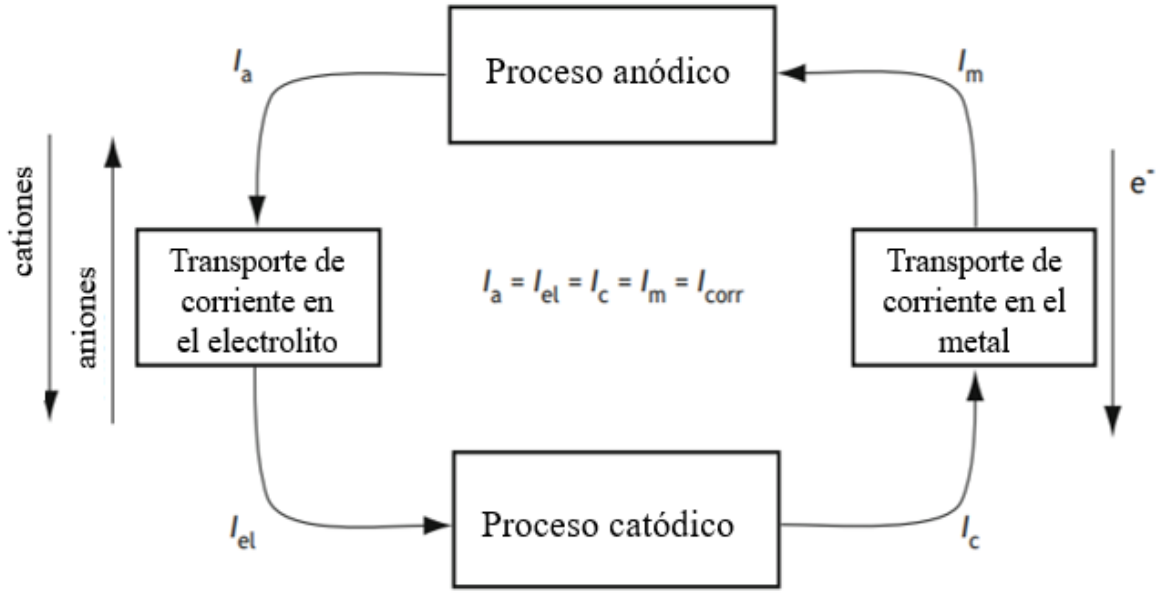


Figura 3.2. Mecanismo electroquímico del proceso de corrosión (Pedeferri, 2018).

Estos cuatro procesos ocurren a la misma velocidad. De hecho, (a) el número de electrones liberados por la reacción anódica, es decir, la corriente anódica, I_a, intercambiada en la superficie del metal, (b) el número de electrones consumidos por la reacción catódica, es decir, la corriente catódica, I_c, (c) la corriente que fluye dentro del metal desde el cátodo a la zona anódica, I_m, y (d) finalmente la corriente que circula dentro del electrolito, I_{el}, debe ser la misma (Pedeferri, 2018).

Proceso Anódico

Metal → Productos de oxidación + electrones (en fase metálica).

Proceso Catódico

Oxígeno + Agua + electrones (en fase metálica) → Alcalinidad.

Corriente iónica en el electrolito. Los cationes se mueven en la dirección de la corriente, los aniones en dirección opuesta.

Corriente electrónica en el metal. Los electrones se mueven del ánodo, donde se liberan, al cátodo (es decir, en dirección opuesta a la corriente convencional).

3.3. Electrodisolución

La electrodisolución es un tratamiento superficial mediante el cual el metal a ser pulido actúa como ánodo en una celda electrolítica, disolviéndose. Con la aplicación de corriente, se forma un film polarizado en la superficie metálica bajo tratamiento, permitiendo a los iones metálicos difundir a través de dicho film (Tapia y Ávarez, 2017).

3.3.1. Contexto histórico

El descubrimiento de la electrodisolución se remonta a principios del siglo XX, pero las primeras investigaciones sistemáticas que conducen a aplicaciones prácticas se deben a Jacquet, quien recibió una patente para el proceso en 1930. Jacquet atribuyó el efecto de la electrodisolución a la presencia de una “Capa viscosa” en el ánodo. En los años cincuenta, Hoar y cols., postularon que el abrillantamiento requiere la presencia de una película sólida compacta en el ánodo. Más tarde, Hoar y Rothwell investigaron el papel del transporte de masa convectivo. Además, Epelboin y cols., llevaron a cabo más estudios sobre los fenómenos de la superficie y el proceso de transporte, quienes atribuyeron el efecto de pulido a la existencia de una capa anhidra (Landolt, 1987).

En la década de 1960, la electrodisolución de acero inoxidable alcanzó una importancia significativa. Una empresa francesa desarrolló un electrolito volátil a base de ácido perclórico, pero tenía el problema de volverse explosivo al entrar en contacto con material orgánico. En las décadas de 1970 y 1980, continuaron los esfuerzos para desarrollar electrolitos más seguros y efectivos (Saleem, 2012).

Actualmente, se han desarrollado electrolitos menos tóxicos, entre ellos, los líquidos iónicos de últimas generaciones, tales como los solventes eutécticos profundos (DESs, por sus siglas en inglés), los cuales suelen obtenerse por la complejación de una sal de amonio cuaternario con un donante de enlaces de hidrógeno (HBD por sus siglas en inglés) (Smith, Abbott y Ryder, 2014).

Además, se han desarrollado electrolitos a base de solventes orgánicos y sales, los cuales resultan menos perjudiciales que los electrolitos de base ácida. Fushimi y Habazaki (2008) estudiaron el uso de NaCl en diferentes proporciones de agua-etilenglicol como electrolito y observaron que bajos contenidos de agua promueven la electrodisolución de titanio.

3.3.2. Estudios recientes

Rahman, Lawrence y Haider (2017) estudiaron los efectos de los cambios paramétricos del proceso de electrodisolución en las propiedades superficiales del acero inoxidable 316L. La electrodisolución del acero inoxidable 316L se realizó a potencial de evolución de oxígeno (EPO) y por debajo del potencial de evolución de oxígeno (EPBO). En comparación con el pulido mecánico y el EPO, la muestra de EPBO presentó una rugosidad superficial y una energía libre superficial menor R_a=6.07 nm, Y= 44.21 mJ/m^2. Se determinó que la velocidad de corrosión menor (0.484 mpy) y la densidad de corriente pasiva menor (0.619 µA/cm^2) observadas, están relacionadas con la presencia de especies de OH^-, Cr^{3+}, Fe^0, Fe^{2+} y Fe^{3+} en la superficie. Estas especies aseguraron la existencia de una película de óxido pasiva relativamente uniforme sobre la superficie de la muestra de EPBO. Además, la transferencia de carga relativamente grande (R_{ct}) y la resistencia de la película pasiva (R_f) registradas por la muestra EPBO, confirmaron su mejor rendimiento electroquímico.

Han y Fang (2020) estudiaron el efecto de la electrodisolución con un electrolito a base de etilenglicol-NaCl 1M y realizaron una comparación con un electrolito convencional a base de H_2SO_4. Los resultados mostraron que el electrolito a base de NaCl muestra un mejor efecto de electrodisolución que el electrolito a base de H_2SO_4, a temperatura ambiente. Se obtuvo una menor rugosidad superficial con el electrolito a base de NaCl que con el electrolito a base de H_2SO_4. Además, el electrolito a base de NaCl tiene un intervalo de potencial más amplio en la región de meseta de densidad de corriente límite; la velocidad de exploración fue de 20 mV/s, y los intervalos de potencial fueron de 0 V a 3 V para el electrolito a base de H_2SO_4 y de 0 V a 9.5 V para el electrolito a base de NaCl.

Rodríguez, Martínez y Videa (2020) realizaron una metodología ecológica para hacer crecer nanotubos de TiO_2 en un baño electrolítico de etilenglicol-agua-NaCl. La electrodisolución se realizó a 20 V durante 60 min en una solución de NaCl 0.9 M en etilenglicol. Los resultados demostraron que a contenidos de agua superiores al 50% se obtuvieron nanotubos, mientras que a 25% de agua se observó la formación de una película delgada de óxido.

Karim (2021) estudió la electrodisolución de titanio metálico en un disolvente eutéctico profundo, utilizando una mezcla de 1 mol ChCl: 2 mol PG. El proceso se realizó a 10 V durante 40 min, a temperatura ambiente. Los resultados proporcionan una superficie brillante, similar a un espejo, con una rugosidad superficial promedio (R_a) de 37.92 nm a partir del Ti metálico con una rugosidad inicial de 455.60 nm.

Kityk, Danilov, Protsenko, Pavlik, Boča, y Halahovets (2020) estudiaron el efecto de la electrodisolución de aceros inoxidables, de aleaciones Al-Mg y de bronce, en un solvente eutéctico profundo compuesto por 1 mol de ChCl y 2 mol de EG; sobre sus características de corrosión. Las condiciones de la electrodisolución fueron un potencial de 2 V y un tiempo de 20 min, para aceros inoxidables y bronce, y 4 V para la aleación Al-Mg. Los resultados mostraron que el tratamiento anódico electroquímico, puede ser utilizado como un método eficiente para mejorar la apariencia superficial, la microdureza, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión.

Abouelata, Attia y Youssef (2021) realizaron un estudio superficial y electroquímico del pulido mecánico versus el pulido electroquímico de AISI 304. Los tratamientos MP y EP se compararon con el AISI 304 SS sin pulir para investigar su modificación superficial. Los resultados mostraron que el tratamiento de EP reveló una mejoría en comparación con el tratamiento MP según lo juzgado por las herramientas morfológicas y topográficas (SEM y AFM). La rugosidad de la superficie disminuyó para el EP (ΔR_a= −1.206 nm para EP, en comparación con ΔR_a= −0.562 nm para el tratamiento MP). Por otro lado, el tratamiento EP mejoró la suavidad y el brillo de la superficie (ΔG= 1730) en comparación con el tratamiento MP (ΔG = 75).

Martínez-Baltodano y Vargas-Gutiérrez (2021), analizaron las características superficiales del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto con un electrolito formado por etilenglicol y cloruro de sodio. El análisis por LSV a 1 mV/s permitió establecer tres potenciales para realizar la electrodisolución (2, 3.5 y 5 V). En cuanto a la resistencia a la corrosión por picadura, la diferencia más significativa se obtuvo a 2 V, cuando R_{pit} tuvo un incremento del 23.8%, con respecto al acero inoxidable sin tratamiento. Además, todos los tratamientos a diferentes tiempos mostraron un incremento en la relación superficial Cr/Fe, siendo el más significativo a 30 min con un incremento del 35% respecto al acero inoxidable sin tratamiento. En cuanto a la velocidad de corrosión (CR), se determinó una disminución beneficiosa del 38.8% del acero inoxidable por electrodisolución a 5V durante 20 minutos, con respecto al acero sin tratar.

3.3.3. Matriz morfológica

El método de la matriz morfológica, propuesto por el astrofísico Fritz Zwicky (1898–1974) consiste en descomponer un problema complejo en parámetros y variables para luego recombinarlos de diferentes maneras.

La Tabla 3.2 muestra una matriz morfológica que contiene los parámetros más influyentes en el proceso de electrodisolución; densidad de corriente, temperatura, tiempo de electrodisolución y composición del baño electrolítico (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022). Los sustratos considerados fueron los siguientes: 316L SS, 304 SS, 308 L SS, Ti, bronce, acero, Cu, Al, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, y Zn, siendo los aceros inoxidables AISI 316L y AISI 304 los más estudiados debido a su amplia utilidad en diversos sectores industriales.

De acuerdo con la Tabla 3.2, se han usado solventes eutécticos profundos tales como, ChCl-EG, ChCl-Urea y ChCl-MA para electropulir el acero inoxidable 316L, obteniéndose una reducción significativa de la rugosidad y un incremento en la resistencia a la corrosión por picaduras (Rotty, Doche, Mandroyan y Hihn, 2017).

Por otra parte, se ha utilizado el electrolito EG+NaCl+H_2O para la electrodisolución y anodizado de titanio, demostrando que la anodización y las diferentes etapas de electrodisolución de las láminas de Ti, se pueden lograr variando el voltaje, el tiempo y el contenido de agua en electrolitos EG/agua (Rodríguez, Martínez y Videa, 2020).

Tabla 3.2. Matriz morfológica de electrodisolución en diferentes sustratos.

SUSTRATO	COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO	CONDICIONES DE ELECTROPULIDO				ELECTRODOS		Finalidad	REF	OBSERVACIONES
		Temperatura (°C)	Densidad de corriente (mA/cm²)	Potencial (V)	Tiempo de EP (sec)	E. Referencia	Contraelectrodo			
316L SS	85 % H_3PO_4: 93% H_2SO_4 = 7:3 (v:v)	60	-	10	300	SCE	Grafito	Reducir rugosidad superficial e incrementar resistencia a la corrosión.	66	Se realizó limpieza previa ultrasónica en etanol durante 15 minutos
	45% H_3PO_4, 35% H_2SO_4 y 20% H_2O	35-70	-	0.4-0.35	1200	SCE	Malla de Ti recubierta de Pt	Estudiar el comportamiento del electropulido.	70	La preparación de la muestra incluye pulido mecánico, desengrasado con acetona y luego con una solución alcalina durante 3 min, decapado en solución de HCl (10%) durante 30 s.
	80 vol% $HClO_4$ (70 wt%), 20 vol% ácido acético glacial (98 wt%)	-30	-	25	20	SCE	Placa de Pt	Incrementar resistencia a la corrosión	33	El electropulido provoca la formación de una capa enriquecida con Cr que consiste en una cantidad de hidróxido en la superficie de 316L SS
	H_3PO_4:H_2SO_4=1:4 y 4:1	55±5	10000	-				Determinar la relación Cr/Fe	43	El nuevo método de pulido electroquímico de alta densidad de corriente (EP1000) da como resultado la formación de nuevas capas pasivas distintas a las obtenidas tras un electropulido estándar
	10 % H_2O and H_3PO_4:H_2SO_4 = 3:2	85±10	500-1000	-	180-300	Cu-$CuSO_4$		Aumentar la resistencia a la corrosión y reducir la rugosidad de la superficie.	35	La adición del 10% de glicerina proporciona una superficie muy fina (rugosidad máxima de 0,05 mm), mientras que el rendimiento anticorrosivo es perjudicado.
	60 vol% H_3PO_4 (85 wt%), 20 vol% H_2SO_4 (95–97 wt%), 10 vol% glicerol (99.5 wt%) and 10 vol% DI agua	65-70	-	10	180	SCE	Grafito	Incrementar resistencia a la corrosión y biocompatibilidad	31	Se encontró que las películas pasivas formadas por EP eran más gruesas que la película pasiva de crecimiento natural.
	Mezcla de H_3PO_4 + H_2SO_4 con relaciones volumétricas de 1:1, 2:1 and 3:1	60-80	210	2.3	600	Ag/AgCl		Obtener un brillo óptimo y nivelar la superficie de PASS (Acero inoxidable austenítico poroso)	22	Los resultados muestran que el pulido electroquímico PASS se ve fuertemente afectado por la relación de volumen de la mezcla de ácido y la temperatura de pulido, pero muy poco por la carga de pulido potenciostática.
	H_3PO_4 (60% v/v) y H_2SO_4 (40% v/v)	50	250	5	1800	Ag/AgCl	Pt	Proporcionar una superficie homogénea, suave y resistente a la corrosión con un alto perfil de biocompatibilidad.	48	Especies más resistentes a la corrosión, como óxidos de cromo, aparecieron en la superficie de las muestras después del electropulido más inmersión en ácido en presencia de ácido fluorhídrico
	45% H_3PO_4, 35% H_2SO_4, y 20% agua	70	350	-	1200	SCE	Malla de Ti recubierta de Pt	Reducir la rugosidad de la superficie y obtener un acabado brillante y suave.	72	Se obtuvo una rugosidad de 150 nm
	a) ChCl-EG 1:2 b) ChCl-Urea 1:2 c) ChCl-MA 1:1	70	-	0.5-4.5	1200	SCE	Malla de Ti recubierta de Pt	Reducir la rugosidad e incrementar resistencia a la corrosión por picaduras	71	En la mezcla de cloruro de colina y etilenglicol, se obtuvieron superficies lisas y una reducción significativa de la rugosidad.
	Cloruro de colina (ChCl) (Aldrich, 99%) and Etilenglicol (EG) (Aldrich, >99%) + 5 % ácido oxálico	40	-	6	3600		Malla de Ti	Reducir la rugosidad de la superficie	6	La disolución homogénea (cuando los parámetros óptimos son usados) indica que los métodos se pueden usar para pulir muestras fabricadas a partir de Al y aleaciones de Al, Ti y aleaciones de Ti, y diversas aleaciones de cromo-cobalto.

SUSTRATO	COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO	CONDICIONES DE ELECTROPULIDO				ELECTRODOS		Finalidad	REF	OBSERVACIONES
		Temperatura (°C)	Densidad de corriente (mA/cm^2)	Potencial (V)	Tiempo de EP (sec)	E. Referencia	Contraelectrodo			
304 SS	H_3PO_4:H_2SO_4 3:2 + Glicerol 25%	30	500	-	300		SS	Disminuir rugosidad	49	El contenido de glicerol y la densidad de corriente de pulido involucraron fuertes interacciones con la temperatura del baño aunque ambos factores solo mostraron efectos significativos marginales
	H_3PO_4:H_2SO_4 2:1 + Glicerol 35%	70	1000	-	600		SS	Disminuir rugosidad		
	H_2SO_4 (97%), H_3PO_4 (85%), Glicerol	30-70	500-1000	-	180		SS	Disolución y pasivación del metal	8	El contenido de glicerol es adecuado no sólo para superficies pulidas, sino también para superficies ásperas.
	2.5M CrO_3 + 5M H_2SO_4	45	250	-	600		Grafito	Disminuir rugosidad	50	La posibilidad de utilizar una misma solución para el electropulido y la coloración del acero inoxidable AISI-314 es un resultado muy positivo
	55% H_3PO_4, 14% H_2SO_4 y 31% H_2O (%m/m)	25	-	3	600		Placa de plomo	Eliminar la biopelícula formada en la superficie de acero inoxidable AISI-304 y protegerlo contra la colonización bacteriana.	17	Bajo todas las condiciones de pH, temperatura, tiempo de incubación, salinidad y tamaño del inóculo de cultivo, la bacteria fue reducida a menos del 10% de la concentración original después de EP.
	Na_2SO_4, Li_2SO_4, $NaClO_3$, $NaNO_3$, $LiNO_3$, nitatos con $Na_2Cr_2O_7$ y NaOH.					Ag/AgCl	Pt	Abrillantado y resistencia la corrosión	60	El brilo de la superficie se logra con la densidad de corriente más baja en el electrolito compuesto de LiNO3/Na2Cr2O7 a un pH de 5.2
	Cloruro de (2-hidroxietil) trimetilamonio: ácido oxálico (relación molar 1: 1)	75	35	-	300			Disminución de rugosidad e incremento en la resistencia a la corrosión.	52	Mediante la técnica LSV se comprobó que la disolución activa del acero a 75 °C se produce a potenciales entre 0,1 y 0,7 V .
308L SS	H_3PO_4 80% CH_3COOH 20%	-30	-	25	20			Resistencia a la corrosión	84	El electropulido provoca la formación de una capa enriquecida con hidróxido de cromo en la superficie de 308L SS.
Ti	3 M H_2SO_4-etanol con 0.1% vol. H_2O 1 M H_2SO_4–etanol con 1% vol. H_2O	25	-	6		Ag/AgCl		Abrillantado y disminución de la rugosidad.	36	El Ti podría electropulirse en electrolitos de ácido sulfúrico y etanol, que son más estables y más seguro que los electrolitos de ácido sulfúrico y metanol.
	99.0% etilenglicol 1M NaCl 20% vol. Etanol	20±3	-	20	3000		304 SS	Acabado superficial, reistencia a la corrosión, disminución de la rugosidad	45	La adición de exceso de etanol (> 20 vol.%) resultó en intercambios de electrones no uniformes entre Iones Ti^{4+} y Cl^-
	ChCl: PG en relación 1:2 mol	20	-	10	2400		Pt	Abrillantado, disminución de la rugosidad, resistencia a la corrosión	40	Se observa que el propilenglicol es tan eficiente como el etilenglicol al interactuar con el cloruro de colina en una proporción molar de 1:2 para formar un disolvente eutéctico profundo
	0.9 M NaCl in etilenglicol	22		20	3600		Ti	Formación de nanotubos de TiO_2	69	Se encontró que con una combinación de altos voltajes con alta concentración de NaCl y sin agua, se puede obtener una superficie lisa de Ti.

SUSTRATO	COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO	CONDICIONES DE ELECTROPULIDO				ELECTRODOS		Finalidad	REF	OBSERVACIONES
		Temperatura (°C)	Densidad de corriente (mA/cm^2)	Potencial (V)	Tiempo de EP (sec)	E. Referencia	Contraelectrodo			
Bronce AMPCO® 22	Cloruro de colina y etilenglicol en relación molar 1:2	25	-	2.5	1200	Ag/AgCl	Pt	Aumentar resistencia a la corrosión	41	La rugosidad de la superficie se redujo en un 80% en comparación con sus valores iniciales.
Bronce AMPCO® 712	Cloruro de colina y etilenglicol en relación molar 1:2	25	-	2.5	1200	Ag/AgCl	Pt			La rugosidad de la superficie se redujo en un 60% en comparación con sus valores iniciales.
Cu	55% H_3PO_4 + etilenglicol extra puro (1.11 g/ml)	25	-	1.5	600	SCE	Pb	Eliminación de manchas y asperezas de la superficie	16	Los aditivos jugaron un papel esencial para reducir las picaduras y los defectos formados por la evolución de oxígeno
	55% H_3PO_4 + metanol 99.8% (0.79 g/ml)	25	-	1.5	600	SCE	Pb			
Al	Cloruro de colina y etilenglicol en relación molar de 1:2 + Etalina	20	-	6	1200	Ag	Grafito	Aumentar la microdureza, ,resistencia a la corrosión y la hidrofobicidad de la superficie del aluminio	42	Cabe señalar que las aleaciones comerciales de aluminio incluyen diferentes elementos de aleación (Cu, Mg, Mn, Si, Zn, etc.)
	70–72% ácido perclórico and 99.7% etanol, agua destilada	27	-	2	180	SCE	Pt	Incrementar resistencia a la corrosión	53	Los resultados muestran que el comportamiento de electropulido del aluminio está controlado por la transferencia de masa y se sugiere que Al^{3+} es la especie gobernante para el mecanismo de la película de sal durante la disolución anódica.
Steel	(i) H_3PO_4 (98% w/w) (ii) metil amina (iii) dimetil amina (iv)dietil amina (v) trietil amina(vi) dietanol amina and (vii) trietanol amina, agua destilada	25	-	6			Placa de acero	Incrementar resistencia a la corrosión	4	Se observó que la velocidad de corrosión anódica aumentó con el aumento en temperatura para las diferentes concentraciones de amina.
Ag, Au, Fe, Co, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn	Etalina, 1:2 M ChCl:EG	20-70	-			Ag/AgCl	Pt	Cuasi-pasivación de la superficie del metal	1	Se muestra que el aumento de la temperatura reduce la formación de una película de sal sobre los metales disueltos anódicamente. Para ciertos metales, como el oro, el cobre y el estaño, se forma una película de sal observada cuando se disuelve en etalina, pero no en [C4mim][Cl].
Inconel 718	44,5 g/l $(NH_4)_2SO_4$ y 6 ml/l H_2SO_4(98%)	70-120	-	316, 340, 360	5 ms		Rejilla de metal de titanio expandido platinado	Investigar los fenómenos durante el inicio del proceso, como la creación de capas de vapor y las señales de corriente y temperatura	33	Se alimenta continuamente aprox. 2 l/min de solución electrolítica templada a 80 °C para reducir el aumento de temperatura durante el proceso. El Inconel 718 es una aleación de níquel-cromo-molibdeno
316L SS	3 Wt% $(NH_4)_2SO_4$	85-90	-	300	600		Lámina de acero inoxidable	Determinar la Influencia de la energía compuesta dinámica generada por EPP en la evolución microestructural y las propiedades de tracción del 316L SS	38	Se observa una disminución en la rugosidad de la superficie (de 0,103 µm a 0,046 µm)
Aluminio 1050	Ácido oxálico al 3 % en peso, Cloruro de amonio al 10 % en peso, Cloruro de potasio al 4 % en peso		-	250-300	15, 30, 45 y 60			Reducir la rugosidad superficial	78	El estudio muestra que solo se necesitan unos pocos minutos de procesamiento para obtener una reducción significativa de la rugosidad, llegando incluso a representar hasta un 70%

3.3.4. Proceso de electrodisolución

El metal que se pretende electropulir actúa como ánodo, mientras que el cátodo es un contraelectrodo sumergido en un electrolito apropiado. De acuerdo con la Figura 3.3, el ánodo pierde electrones y se oxida, mientras que el cátodo, gana electrones y se reduce. En un proceso de electrodisolución normal, se genera hidrógeno a partir de la superficie catódica debido a la reacción de reducción (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

El electrolito debe ser un medio conductor para la disolución de iones y metales. Convencionalmente, es un ácido fuerte, con algunos tensioactivos o aditivos que se utilizan para mejorar la viscosidad, la humectabilidad y la reactividad de los electrodos. Los ácidos sulfúrico y fosfórico se usan ampliamente para electropulir metales y aleaciones. Sin embargo, dado que los electrolitos ácidos pueden ser peligrosos o perjudiciales para la seguridad humana y el medio ambiente, existe una tendencia creciente a utilizar electrolitos verdes. Con este fin, se han investigado en estudios modernos mezclas de etilenglicol, cloruro de colina y NaCl (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

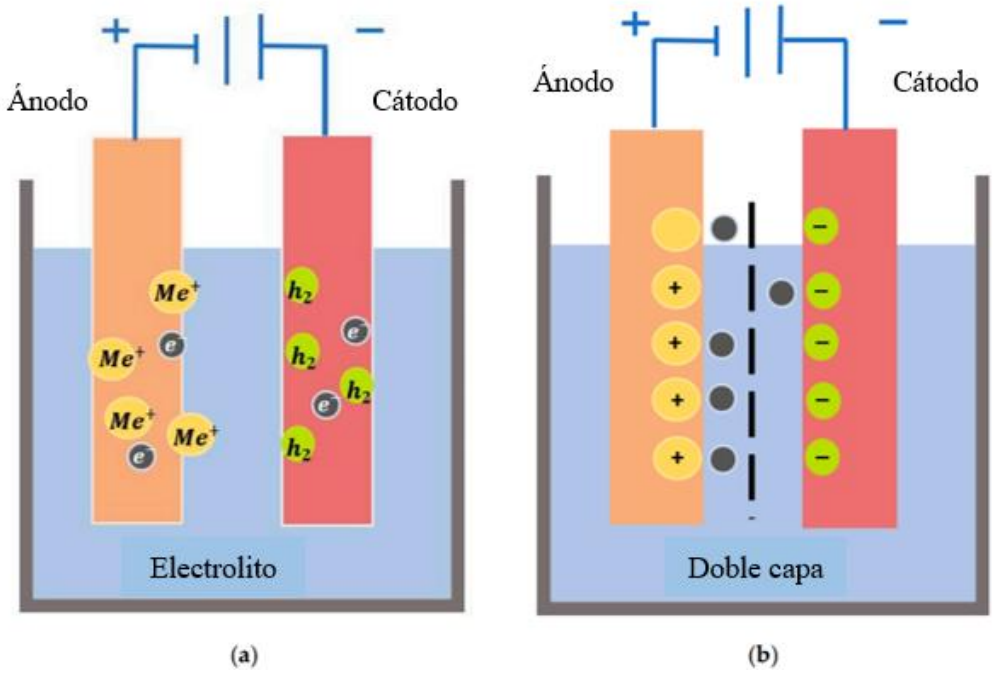


Figura 3.3. a) Esquema del proceso de electrodisolución en el que se muestra la disolución anódica y la reducción catódica, b) Formación de la doble capa cuando los electrodos se sumergen en un electrolito y se mueven a través de la barrera (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

3.3.5. Materiales para celdas electroquímicas

Los elementos principales de una celda electroquímica son los electrodos y el electrolito. En la Figura 3.3, se muestra una celda modelo en la que los electrodos

son metales y el electrólito es una solución acuosa de especies iónicas. Electrodos y electrolitos deben de tener una buena conductividad eléctrica con el fin de minimizar cualquier caída de los potenciales. Sin embargo, la diferencia básica entre los materiales de los electrodos y de los electrolitos es la clase de conducción: electrónica o iónica. En la Tabla 3.3 se resumen algunas alternativas de materiales especificando su estado de agregación (líquido, sólido).

Tabla 3.3. Tipos de materiales para electrodos y electrolitos.

Electrodo		**Electrolito**	
Metales →Líquido →Sólido	*l* *s*	Solución acuosa de sales, ácidos y bases.	*l*
Semiconductores	*s*	Electrolitos no acuosos	*l*
		Semiconductores (cristal iónico)	*s*
Supraconductores	*s*	Cristales iónicos	*s*
Polímeros	*s*	Sales fundidas	*l*
		Polímero	*s*
Electrones		*Iones*	

(Vante, 2003)

3.3.6. Factores importantes de la electrodisolución

En la electrodisolución, el metal se elimina de la superficie mediante disolución anódica, generalmente menos de 25 µm en espesor. Para tener un nivel óptimo de macropulido y micropulido, se puede mejorar la velocidad de disolución metálica. Esto depende de algunos factores clave, que incluyen la composición de electrolitos, el tiempo, la temperatura, los espacios entre electrodos y las condiciones hidrodinámicas (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

Composición de electrolitos. La composición de un electrolito juega un papel clave en la electrodisolución. Actúa como medio conductor y térmico para el movimiento de iones. A medida que los electrodos se sumergen en el electrolito, se forma una doble capa (una capa sólida en el extremo del electrodo y una capa líquida en el extremo del electrolito). Se producirá una película viscosa o resistiva y un potencial inicial que permite la transferencia de iones y la disolución metálica en el electrolito. La naturaleza del electrolito que se utiliza determina la eliminación de material y la nivelación de la superficie de la pieza de trabajo. Por lo general, los electrolitos son líquidos ácidos, básicos o iónicos, según su composición. Además, pueden contener aditivos orgánicos e inorgánicos para mejorar su

conductividad eléctrica. La electrodisolución implica un alisado tanto a macro como a microescala; la macronivelación depende de la composición del electrolito, mientras que la micronivelación depende de los aditivos (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

Temperatura. La temperatura es un factor importante que garantiza la difusión de masa y el flujo de iones durante la electrodisolución. A medida que aumenta la temperatura, la velocidad de disolución y la densidad de corriente varían. El efecto de la temperatura también está relacionado con la composición y viscosidad de los electrolitos. Se ha observado que la curva de polarización para un electrolito dado aumenta con el aumento de la temperatura, debido a la mayor densidad de corriente (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

Tiempo de electrodisolución. El tiempo de electrodisolución está directamente relacionado con la cantidad de material eliminado; esto se puede ver en la ecuación de Faraday. En presencia de conductividad eléctrica y rango de voltaje óptimo, un aumento en el tiempo asegurará una mayor disolución metálica y una tasa de pulido más alta (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

Espacio entre electrodos. El tamaño del espacio entre electrodos es importante para mantener la densidad de corriente y para evitar burbujas en el metal de trabajo. Por lo general, la densidad de corriente aumenta al reducir el espacio entre el ánodo y el cátodo. Esto asegura la máxima disolución de metal dentro del electrolito y la reducción de la rugosidad de la superficie. Sin embargo, un espacio demasiado pequeño conduciría a la formación de agujeros y marcas de burbujas en la superficie del metal (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

Condiciones hidrodinámicas. Las cuatro etapas del proceso de electrodisolución: grabado, pasivación, electrodisolución y evolución de gas, están vinculadas al flujo de iones, temperatura, conductancia eléctrica y separación de electrodos adecuada. Para promover la electrodisolución, la agitación forzada suele ser importante. Esto reduce las posibilidades de picaduras y la formación excesiva de gas en el extremo del ánodo (Zaki, Zhang y Gilchrist, 2022).

Curva de polarización. La relación entre la densidad de corriente y el voltaje aplicado, es un parámetro importante para comprender el proceso de electrodisolución; también es de utilidad práctica, ya que este diagrama de voltamperometría permite elegir las condiciones más ventajosas para realizar la electrodisolución. La Figura 3.4 muestra la curva de polarización que está formada por cuatro regiones importantes (Mousselli, 2019).

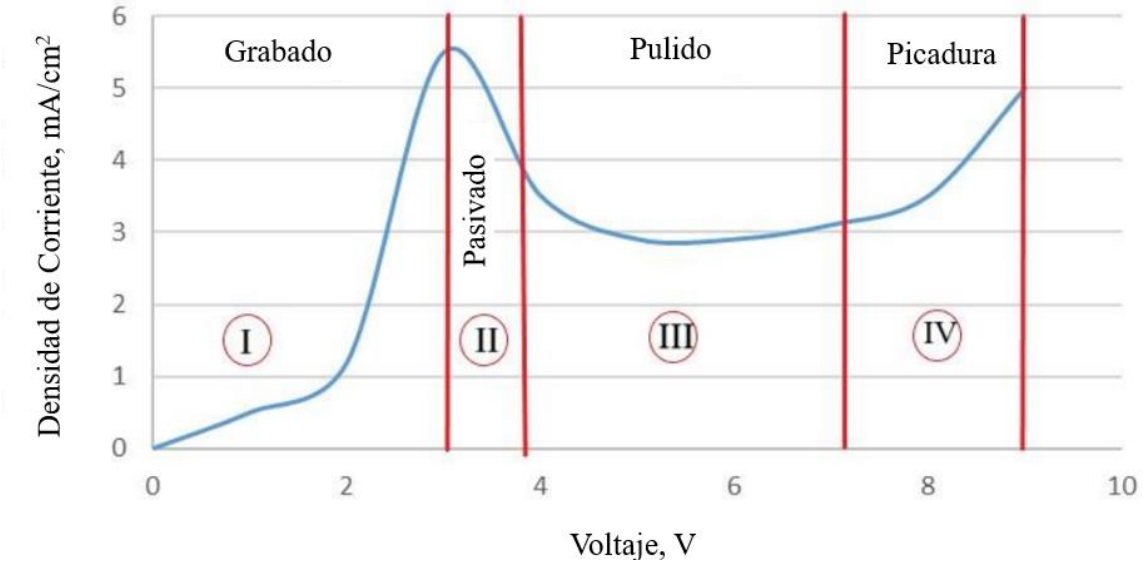


Figura 3.4. Esquema de la curva de polarización durante la electrodisolución (Mousselli, 2019).

En la primera región ocurren fenómenos de grabado; en esta región se produce la disolución directa del metal en el ánodo, y se caracteriza por un aumento de corriente y un aumento relativo de voltaje.

La segunda región es la región de pasivación, donde ocurre una pequeña disminución en la densidad de corriente con el aumento del voltaje aplicado. Esto indica la formación de la capa de óxido en el ánodo después de la disolución del metal iónico en el electrolito.

La tercera región se caracteriza por la estabilización de la densidad de corriente con el aumento del potencial, este comportamiento está relacionado con la estabilización de la capa pasiva de óxido, por tanto, esta región es la de mejores condiciones de electrodisolución.

La última región del diagrama (IV) es la que está relacionada a la formación de picaduras; estos fenómenos están asociados con el incremento del voltaje, y ocurre después de la electrodisolución. La formación de picaduras se debe a la alta velocidad de formación de oxígeno y al movimiento rápido de las burbujas de oxígeno desde la superficie.

3.3.7. Mecanismo de transporte de la electrodisolución

La electrodisolución de metales y aleaciones se logra operando a la corriente límite controlada por transporte de masa. Las corrientes límites observadas han sido explicadas por dos mecanismos diferentes: un mecanismo de tipo película salina o un mecanismo de tipo aceptor. Los dos mecanismos se representan esquemáticamente en la Figura 3.5 (Datta, 2021).

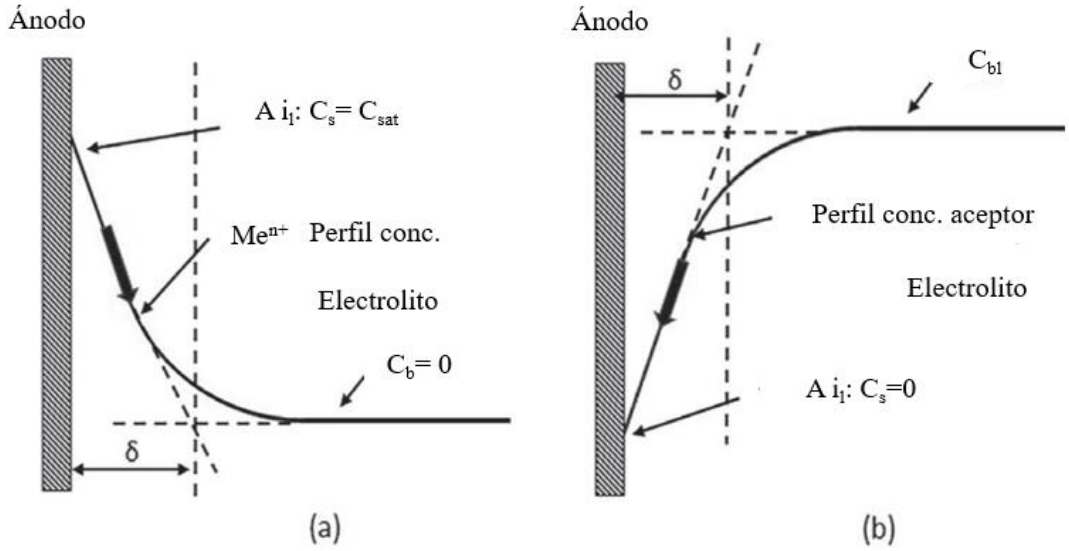


Figura 3.5. Diagramas esquemáticos que muestran (a) el transporte de productos de reacción lejos de la superficie del ánodo (mecanismo de película salina), y (b) el transporte de un aceptor a la superficie del ánodo (mecanismo aceptor). δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst (Datta, 2021).

En el mecanismo de película salina, los iones metálicos disueltos se acumulan cerca de la superficie del electrodo hasta que, a la corriente límite, se forma una fina película salina sobre la superficie y la concentración de los iones metálicos que se disuelven en la superficie corresponde a la concentración de saturación de la sal formada con los aniones electrolitos. En presencia de la película, la velocidad de disolución depende de la transferencia de masa de los iones metálicos desde la interfase película/electrolito a la solución a granel (Datta, 2021).

En la teoría del aceptor, el proceso de disolución es limitado por el transporte de una especie aceptora como el agua o un ion complejante a la superficie del electrodo. Estas especies reaccionan con los iones metálicos en disolución para formar especies complejadas o hidratadas. A la corriente límite, la concentración superficial del aceptor es cero (Datta, 2021).

3.3.8. Interfaz electrodo-electrolito

Una representación esquemática de un metal en contacto con un electrólito no muy concentrado se muestra en la Figura 3.6. Entre el metal y el seno del electrólito se desarrolla una doble capa. Se puede pensar que ésta se divide en una capa interna la cual consiste en un plano interno y un plano externo de Helmholtz y en una capa difusa. Los iones solvatados en el electrólito se acercan al electrodo solamente hasta el plano externo de Helmholtz. Si los iones interaccionan específicamente con el metal, entonces pueden penetrar en el plano

interno de Helmholtz. Un cuadro más detallado de esta situación se describe en la Figura 3.7 (Vante, 2003).

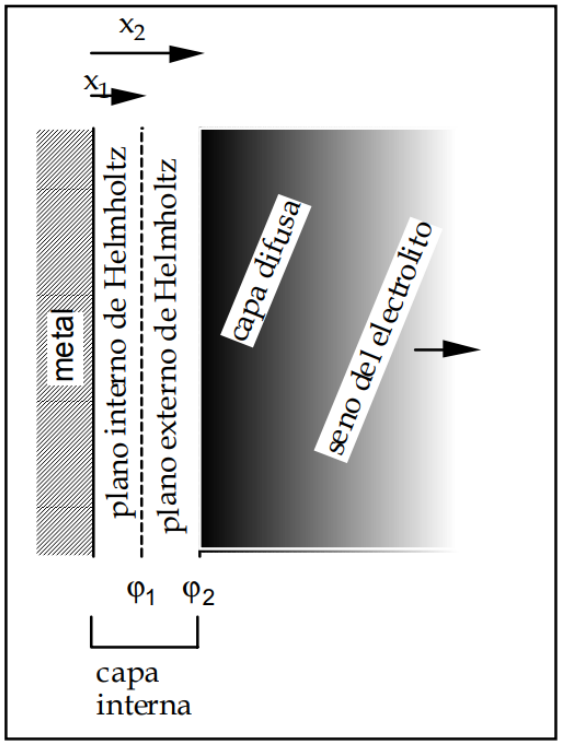


Figura 3.6. Representación esquemática de la interfaz metal/solución (Vante, 2003).

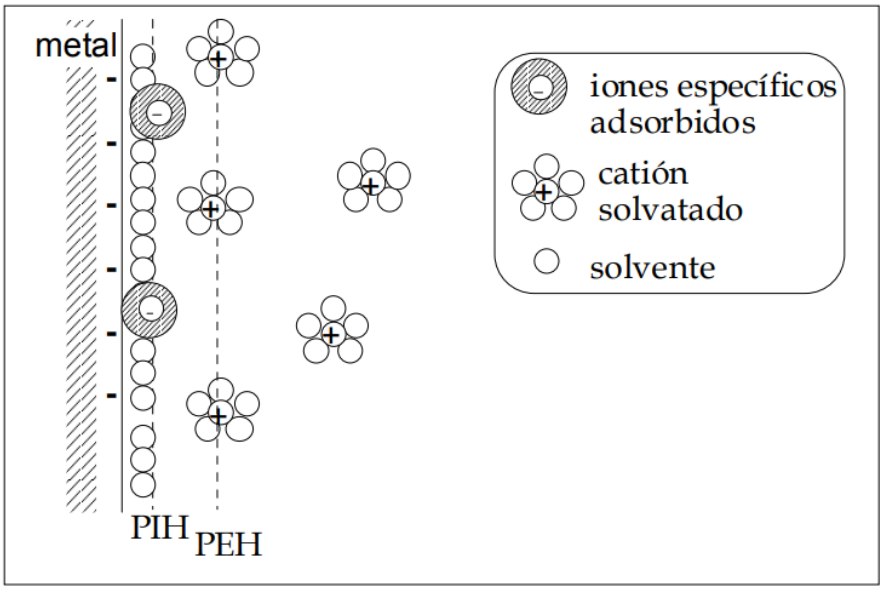


Figura 3.7. La doble capa electroquímica (Vante, 2003).

Junto a la superficie metálica solamente están presentes agua e iones específicamente adsorbidos formando el plano interno de Helmholtz. La posición de acercamiento máximo a la superficie por los iones que retienen su capa de solvatación completa demarca el plano exterior de Helmholtz. Modelos recientes de la interfaz metal/electrólito hacen énfasis en las propiedades mecánico-cuánticas de los electrones del metal en la interfaz al describir el plano metálico no como una frontera bien delimitada sino como aquella con electrones que tienen un cierto "Spill-over" o extensión hacia el electrólito (Vante, 2003).

Los dos parámetros más importantes implicados son: la carga, σ, y el potencial eléctrico, φ. Esto se aplica tanto al electrodo como al electrolito, aunque el origen de la presencia de cargas y diferencias de potenciales es muy diferente al de las dos fases. Ninguna de las cantidades, σ y φ son medibles en forma directa. Sin embargo, la capacitancia diferencial, C, parámetro que relaciona ambas cantidades, puede medirse (Vante, 2003):

$$C = \frac{d\sigma}{d\varphi} \tag{3.1}$$

3.3.9. Ecuaciones fundamentales en el proceso de electrodisolución

Ecuación de Cottrell. La ecuación de Cottrell se deriva de la segunda ley de difusión de Fick y predice la variación de la corriente en el tiempo, cuando se aplica un paso de potencial en condiciones de sobrepotencial. Para que esta ecuación sea válida, la corriente debe estar limitada por la difusión del analito a la superficie del electrodo y, por lo tanto, la solución no debe agitarse. El sobrepotencial al que se dirige la reacción debe ser lo suficientemente grande como para asegurar el rápido agotamiento de las especies electroactivas (O) en la superficie del electrodo, de modo que el proceso sea controlado por la difusión al electrodo (Zoski, 2007).

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{3.2}$$

Donde D_o [cm^2 sec^{-1}] es el coeficiente de difusión de las especies O, y A [cm^2] es el área del electrodo.

Ecuación de Tafel. La ecuación de Tafel vincula el sobrepotencial aplicado a la corriente i [A], que pasa a través del circuito (Zoski, 2007):

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} In\left(i_0\right) - \frac{RT}{\alpha F}\log\left(i\right) \tag{3.3}$$

En la ecuación, la intersección del eje "y" sin sobrepotencial puede usarse para calcular la corriente de intercambio, i_0 [A]. La ecuación de Tafel se puede escribir en una forma muy simple como:

$$\eta = a + b\log\left(i\right) \tag{3.3.1}$$

donde a y b son constantes que se pueden deducir fácilmente de la ecuación. La representación gráfica de log |i| vs η es conocida como curva de Tafel.

Ecuación de Nernst. La ecuación de Nernst resuelve el potencial de una celda electroquímica que contiene un sistema con cinética rápida y es válido solo en el equilibrio y en la superficie del electrodo (Zoski, 2007):

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} In \frac{C_0^*}{C_R^*} \tag{3.4}$$

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} In \frac{a_0}{a_R} \tag{3.5}$$

Donde $E^{0'}$ [V] es el potencial formal, E^0 [V] es el potencial estándar, C* [mol L^{-1}] es la concentración a granel para la especie considerada y a [mol L^{-1}] es la actividad.

Ley de Faraday. La ley de Faraday correlaciona la carga total, Q [C], que pasa a través de una celda con la cantidad de producto, N [mol] (Zoski, 2007):

$$Q = nFN \tag{3.6}$$

donde F es la constante de Faraday, F=96,485.3 C mol^{-1}, y n es el número de electrones transferidos por mol de producto.

3.4. Técnicas electroquímicas

3.4.1. Técnicas voltamperométricas

La voltamperometría de barrido lineal (LSV) y la voltamperometría cíclica (CV) son las técnicas voltamperométricas más utilizadas para estudiar las reacciones redox de especies orgánicas e inorgánicas. Tanto en LSV como en CV, se sumerge un electrodo de trabajo pequeño estacionario en una solución sin agitar que contiene un exceso de electrolito de soporte para reprimir la migración de reactivos y productos cargados, de modo que cualquier transferencia de especies electroactivas hacia y desde la superficie del electrodo sólo puede ocurrir a través de la difusión (Bontempelli, Dossi y Toniolo, 2016).

Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV). En la voltamperometría de barrido lineal, se mide la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo, mientras que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se barre linealmente en el tiempo, entre dos valores preestablecidos. Las características del voltamograma de barrido lineal dependen de una serie de factores que incluyen (i) la velocidad de la(s) reacción(es) de transferencia de electrones, (ii) la reactividad química de las especies electroactivas y (iii) la velocidad de barrido potencial (Forster, Walsh, Adamson y Spain, 2018).

En LSV, el potencial del electrodo de trabajo cambia linealmente con el tiempo, como se muestra en el gráfico izquierdo de la Figura 3.8.

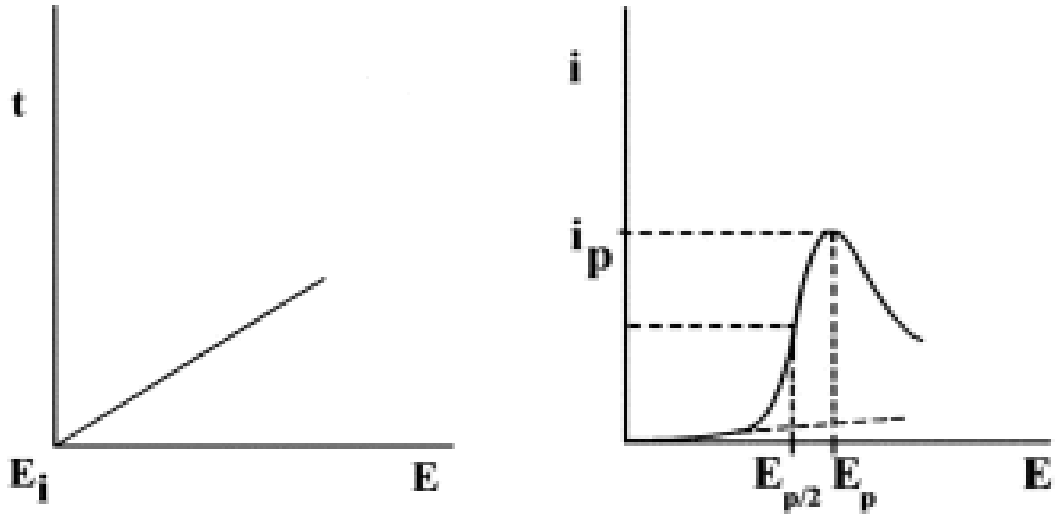


Figura 3.8. Formas de onda potenciales para voltametría de barrido lineal y voltamograma correspondiente (Bontempelli, Dossi y Toniolo, 2016).

La corriente se registra durante todo el experimento y la curva de potencial de corriente resultante (voltamograma) muestra la forma típica que se muestra en el gráfico derecho de la Figura 3.8, y también muestra los parámetros principales, i_p= corriente pico, es decir, el valor máximo de corriente; E_p= potencial pico, es decir, el potencial correspondiente a i_p; $E_{p/2}$ = potencial de medio pico, es decir, el potencial en el que i= $i_{p/2}$ (Bontempelli, Dossi y Toniolo, 2016).

Voltamperometría Cíclica. La voltamperometría cíclica, CV, proporciona una visión directa de la energía de las reacciones redox, la dinámica y la reversibilidad de la transferencia de electrones, así como las velocidades de las reacciones químicas acopladas. Se trata de escanear el potencial aplicado a un electrodo de trabajo de acuerdo con la forma de onda triangular y monitoreando el flujo de corriente resultante (Forster, Walsh, Adamson y Spain, 2018).

La forma de onda de voltaje aplicada al electrodo de trabajo en CV se muestra en el gráfico izquierdo de la Figura 3.9. Antes de t_λ, el potencial del electrodo varía linealmente con el tiempo, como en LSV, mientras que en t_λ, la dirección de exploración del potencial se invierte, de modo que la forma de onda se convierte en la combinación de dos barridos lineales opuestos. El potencial de conmutación E_λ es, de hecho, tanto el potencial final para el barrido directo como el potencial inicial para el barrido inverso (Bontempelli, Dossi y Toniolo, 2016).

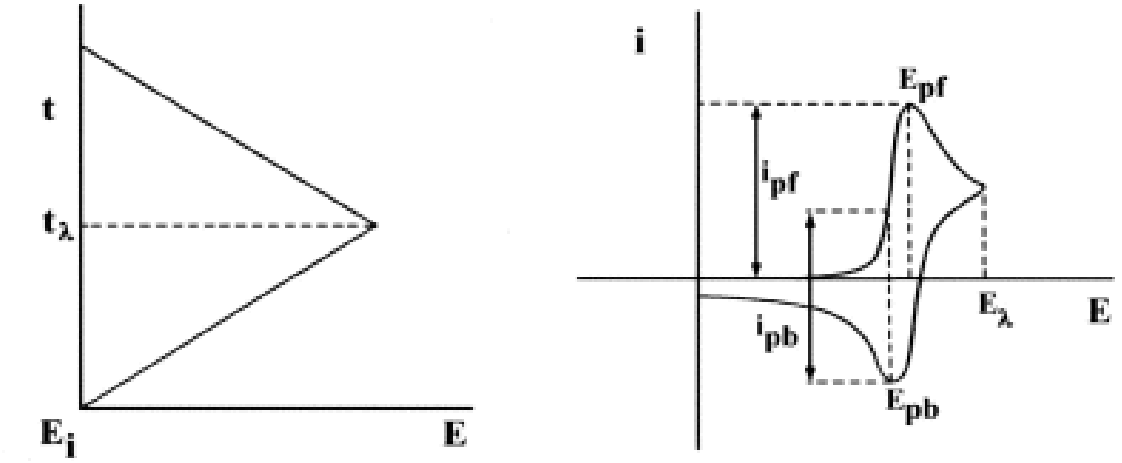


Figura 3.9. Formas de onda potenciales para voltametría cíclica y voltamograma correspondiente (Bontempelli, Dossi y Toniolo, 2016).

Cuando esta forma de onda triangular se usa para investigar procesos electroquímicos, la reacción del electrodo que ocurre en el barrido hacia atrás involucra a las especies electrogeneradas en el barrido hacia adelante que aún están presentes en la capa de solución que rodea la superficie del electrodo, de modo que tenga lugar la reacción del electrodo, simétrica a la reacción posterior. En consecuencia, un pico hacia atrás está asociado con el pico hacia adelante debido a la renovación de las especies de partida, como se muestra en el gráfico derecho de la Figura 3.9. De acuerdo con la notación adoptada en el gráfico, i_{pf}, i_{pb}, E_{pf}, E_{pb} (f= adelante; b= atrás) se definen en voltamogramas cíclicos (Bontempelli, Dossi y Toniolo, 2016).

3.4.2. Potencial de circuito abierto (OCP)

OCP es el potencial de equilibrio desarrollado entre la muestra metálica (electrodo de trabajo) y el electrolito o el entorno y se mide utilizando un electrodo de referencia. Este potencial de equilibrio se mide mientras el circuito está abierto, lo que significa que no fluye corriente y no se aplica voltaje externo (Siddaiah, 2021).

La Figura 3.10 muestra el potencial de circuito abierto (OCP) de 304 SS en una solución de Na_2SO_4 0.5 M y en una solución de Na_2SO_4 0.47 M que contiene NaCl 0.1 M a 30°C, ambas soluciones tienen casi la misma fuerza iónica. Es evidente que el valor de OCP cambia a un valor más positivo cuando se agrega cloruro de sodio, esto indica la ruptura de la película protectora pasiva formada por iones de sulfato debido a la adición de iones de cloruro (Saadawy, 2012).

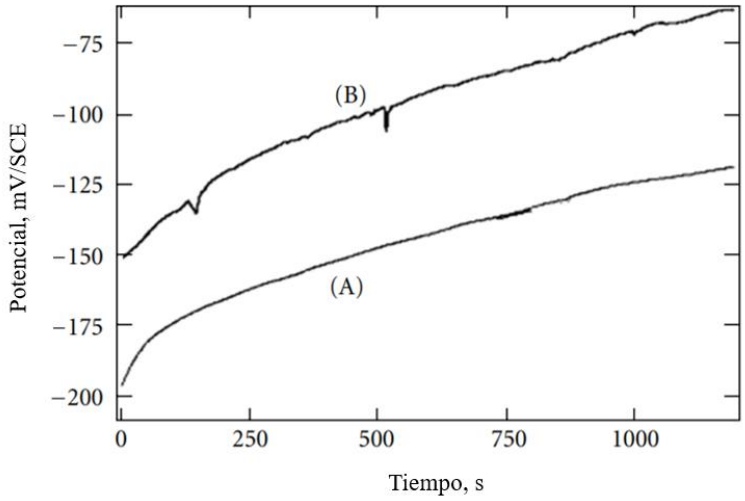


Figura 3.10. Potencial de circuito abierto (OCP) de 304 SS en (A) 0.5 M Na_2SO_4, (B) Na_2SO_4 0.47 M + NaCl 0.1 M a 30°C (Saadawy, 2012).

3.4.3. Cronoamperometría

En este método, se aplica un pulso de potencial a un electrodo de trabajo y se determina la corriente que pasa a través de la celda en función del tiempo. Los cambios en la corriente aparecen en respuesta a aumentos o disminuciones en las capas difusas del analito en la superficie del electrodo de trabajo. De acuerdo con la definición de la IUPAC, la capa difusa es igual a la región circundante de un electrodo en la que las concentraciones de analito son diferentes de las de la solución a granel. Al aplicar un potencial apropiado al sistema, la concentración local del analito cae a cero. En estas condiciones, se genera un gradiente de concentración que permite la transferencia del analito a través de la difusión desde una sección de mayor concentración (solución a granel) hasta la superficie del electrodo. Los procesos de cronoamperometría se muestran en la Figura 3.11.

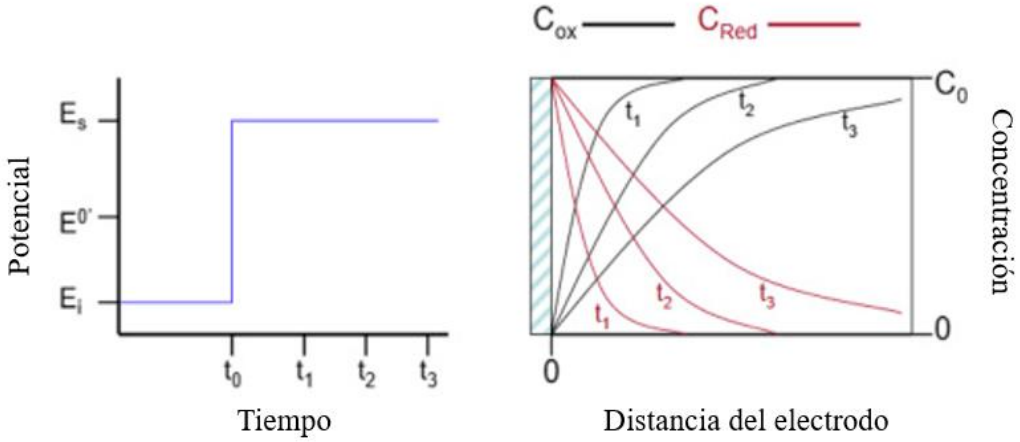


Figura 3.11. Procesos de cronoamperometría (Rezaei y Irannejad, 2019).

3.4.4. Polarización potenciodinámica cíclica

La polarización potenciodinámica cíclica se utiliza para evaluar la susceptibilidad de un metal a la corrosión localizada, como la corrosión por picaduras y grietas. En este método, el potencial se escanea en la dirección noble, monitoreando la corriente continuamente hasta que alcanza los 5 mA, momento en el que la dirección de escaneo se invierte (es decir, se escanea en la dirección activa), hasta que se cierra el ciclo de histéresis o hasta que se alcanza el potencial de corrosión. En la Figura 3.12 se muestra una gráfica representativa de la curva de polarización generada por este método.

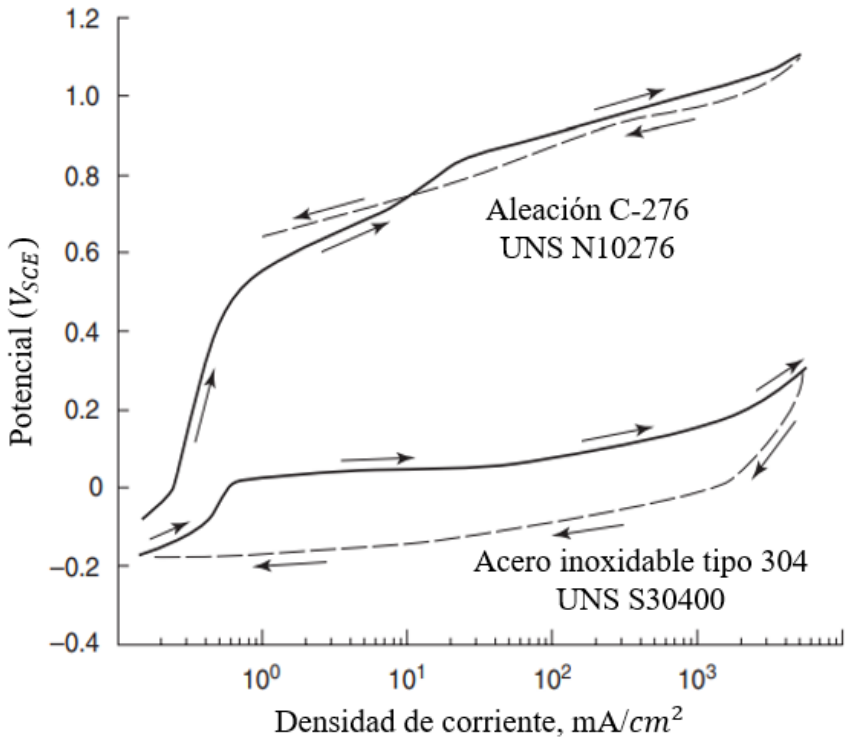


Figura 3.12. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas representativas (ASTM G61).

Las curvas de polarización que se muestran en la Figura 3.12 indican que el inicio y la propagación de la corrosión localizada ocurren a potenciales más electronegativos que el potencial de evolución de oxígeno en la muestra S30400. La curva de la muestra N10276 no muestra ninguna histéresis, lo que indica que no se produce corrosión localizada en esta muestra, pero puede producirse una corrosión uniforme en la región transpasiva o de evolución de oxígeno. Suponiendo que los potenciales de corrosión de ambos metales sean similares, estas curvas indican que la muestra N10276 es más resistente a la iniciación y propagación de la corrosión localizada que la muestra S30400.

3.4.5. Curvas Tafel

Los diagramas de Tafel se generan trazando datos tanto anódicos como catódicos en un papel semilogarítmico como E–log I. A partir del diagrama, se determinan tres valores: la pendiente de Tafel anódica, la pendiente de Tafel catódica e I_{corr} (de la extrapolación inversa de las curvas anódica y catódica a E_{corr}). En la Figura 3.13 se muestra un diagrama hipotético de Tafel, de polarización catódica y anódica.

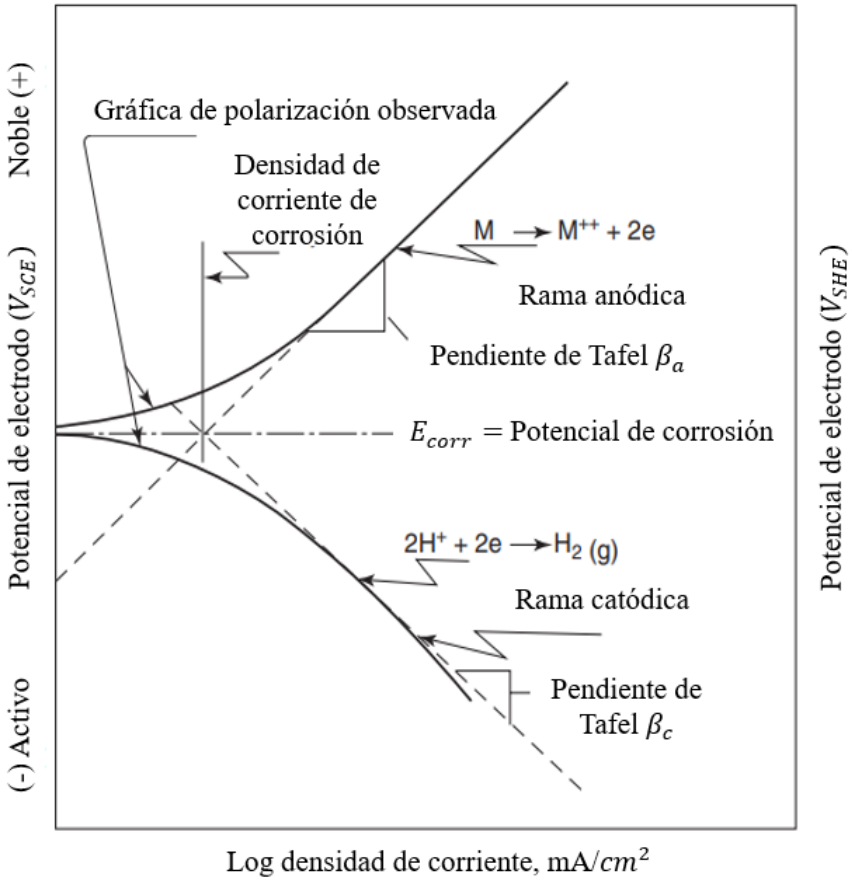


Figura 3.13. Diagrama hipotético de Tafel, de polarización catódica y anódica. (ASTM G3).

3.5. Caracterización superficial

3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido funciona exactamente como sus contrapartes ópticas, excepto que utilizan un haz de electrones enfocado en lugar de luz para obtener imágenes de la muestra y obtener información sobre su estructura y composición (Kannan, 2018).

En la técnica MEB, la fuente de electrones forma un haz de electrones y lo acelera hacia la muestra utilizando un potencial eléctrico positivo. El haz de electrones se limita y enfoca utilizando aberturas metálicas y lentes magnéticas en un haz monocromático delgado y enfocado. Los electrones en el haz interactúan con los átomos de la muestra, produciendo señales que contienen información sobre la topografía de la superficie, la composición y otras propiedades eléctricas. Estas interacciones y efectos se detectan y transforman en una imagen (Kannan, 2018).

En un MEB típico, un haz de electrones que tiene una energía en el rango de 0.2 keV a 40 keV es emitido por un cañón termoiónico (bajo energía térmica aplicada, generalmente un filamento de tungsteno) o pistola de emisión de campo (bajo campo eléctrico fuerte aplicado) ubicada en la parte superior o en la parte inferior del MEB. El haz de electrones emitido es enfocado por uno o dos lentes a un punto de aproximadamente 0.4 nm a 5 nm de diámetro. Después de pasar a través de pares de bobinas de exploración o pares de placas deflectoras en la columna de electrones, el haz de electrones se desvía en los ejes x e y, es decir, en forma de trama sobre un área rectangular de la muestra por el lente final. La representación esquemática del funcionamiento del MEB se muestra en la Figura 3.14 (Saleem, 2012).

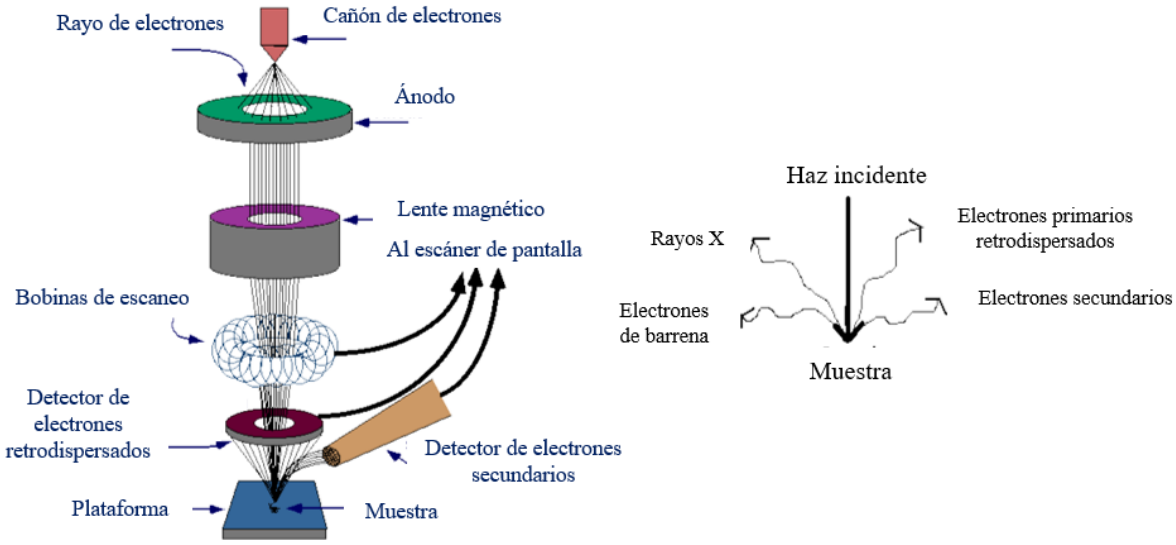


Figura 3.14. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (Saleem, 2012).

3.5.2. Rugosidad

La rugosidad es la medida de las microirregularidades finamente espaciadas en la superficie. En tribología, las superficies rugosas suelen desgastarse más rápidamente y tienen coeficientes de fricción más altos que las superficies lisas. La rugosidad es un buen predictor del rendimiento de un componente mecánico,

ya que las irregularidades en la superficie pueden formar sitios de nucleación para grietas y corrosión (Mahadeshwara, 2022).

Los parámetros más representativos de la rugosidad son R_a y R_z, donde R_a es el promedio aritmético de todas las alturas medidas sobre una superficie. Diferentes perfiles de rugosidad pueden tener el mismo R_a, pero comportarse de manera diferente. Como resultado, es necesario establecer otro parámetro de rugosidad superficial para diferenciar estas discrepancias (Mahadeshwara, 2022).

R_z es una medida de la altura máxima promedio de un perfil de superficie. Este parámetro se calcula tomando el promedio de las cinco mayores discrepancias entre picos y valles en toda la superficie. Es posible que el parámetro R_a sea insensible a ciertos extremos, lo que puede dar lugar a resultados imprecisos. R_z ayuda a eliminar algunas de estas posibles fuentes de error del proceso de medición (Mahadeshwara, 2022).

3.5.3. Energía superficial

En esencia, la energía superficial es el grado de atracción o repulsión que ejerce la superficie de un material frente a otro. Cuanto mayor es la fuerza de atracción entre los materiales, mayor es la adhesión. Por tanto, cuando se tiene un material de baja energía superficial (en inglés, low surface energy), quiere decir que las fuerzas de atracción son más débiles y por lo tanto, hay un menor grado de adhesión (Moazzam, Giorgio, Amir, Ehsan y Pavel, 2019).

Según Moazzam, Giorgio, Amir, Ehsan y Pavel (2019), el grado de energía disponible en una superficie determina cómo interactúa una superficie con su entorno circundante, incluyendo los fenómenos de corrosión. En general, se acepta que la forma más práctica de obtener energías superficiales es mediante la medición del ángulo de contacto en una superficie sólida determinada.

3.5.4. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una medida cuantitativa de la humectabilidad de una superficie o material (humectación de un sólido por un líquido). Las características como la rugosidad de la superficie, la energía de la superficie, la química de la superficie y los recubrimientos de la superficie juegan un papel en la humectabilidad de un material (Owen y Walker, 2016).

El ángulo de contacto se define geométricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite trifásico donde se cruzan un líquido, un gas y un sólido. Se describe mediante la ecuación de Young, utilizando tensiones superficiales interfaciales entre sólido y líquido (ecuación 3.7). Y se puede medir directamente para calcular la relación de las tensiones superficiales interfaciales si se desconocen dichas tensiones (Owen y Walker, 2016).

$$Y^{SV} = Y^{SL} + Y^{LV} \cos\theta \tag{3.7}$$

Donde θ es el ángulo de contacto, Y^{SL} es la energía libre interfacial sólido/líquido, Y^{SV} es la energía libre de la superficie sólida y Y^{LV} es la energía libre de la superficie líquida.

La ecuación de Young se utiliza para describir las interacciones entre las fuerzas de cohesión y adhesión entre la muestra y el fluido y medir lo que se conoce como energía superficial (Owen & Walker, 2016).

Una gota de agua con un ángulo de contacto de más de 90 grados indica una superficie hidrofóbica. Esta condición se ejemplifica por una mala humectación, una mala adhesión y la energía libre de superficie sólida es baja. Una gota con un ángulo de contacto pequeño indica una superficie hidrófila. Esta condición refleja mejor humectación, mejor adhesión y mayor energía superficial (Owen & Walker, 2016).

IV. HIPÓTESIS

La electrodisolución selectiva del acero inoxidable AISI 304, en un electrolito compuesto por etilenglicol, cloruro de sodio y agua, incrementa la resistencia a la corrosión en agua de mar simulada, con respecto al acero inoxidable AISI 304 sin tratar, debido a un aumento en la relación Cr/Fe.

V. MATERIALES Y MÉTODO

La metodología del presente trabajo está orientada a la determinación de los parámetros óptimos del proceso de electrodisolución selectiva en un acero inoxidable AISI 304, empleando un electrolito con base en etilenglicol, agua y cloruro de sodio, para reducir su deterioro en agua de mar. Para ello, se aplicó una secuencia de pasos, tal como se muestra en la Figura 5.1. A continuación, se describen más a detalle los materiales y métodos utilizados.

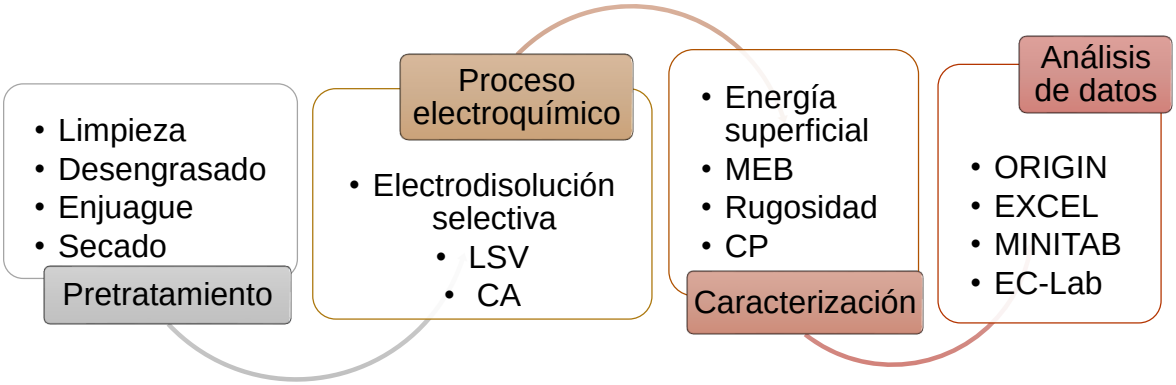


Figura 5.1. Metodología de trabajo.

5.1. Materiales

El proceso de electrodisolución se llevó a cabo en una celda electroquímica, con un arreglo de tres electrodos (Figura 10.2), conectada a un potenciostato PARSTAT® multicanal, de la compañía AMETEK (Figura 10.3). Como contraelectrodo se usó un electrodo de platino (Pt), como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/Ag^{+} y el electrodo de trabajo consistió en un disco de acero inoxidable AISI 304, de 13 mm de diámetro y 1mm de profundidad. La composición química de la pieza de trabajo se evaluó mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica por chispa, para lo cual se utilizó un equipo Marca SPECTRO modelo M 11.

5.2. Reactivos

El electrolito de trabajo estuvo compuesto por etilenglicol, IsaaQuim (99% de pureza), agua destilada y cloruro de sodio comercial, Fagalab. Las concentraciones de cada compuesto, en la solución, se determinaron según los datos de equilibrio del NaCl en la mezcla etilenglicol-agua (ver sección 10.3).

5.3. Métodos

5.3.1. Pretratamiento

- Acero inoxidable AISI 304

Inicialmente, se realizó una limpieza y desengrasado a las piezas de acero inoxidable AISI 304, según lo indicado en la norma ASTM B322-99 (ver sección 10.5.1). De acuerdo con la norma, se utilizó detergente comercial a una concentración de 30 g/L y se aplicaron las siguientes condiciones: temperatura 82°C, velocidad de agitación 600 rpm y tiempo 15 minutos.

Posteriormente, se realizó un enjuague con agua destilada y se sonicó en etanol durante 10 minutos, con el fin de remover las partículas abrasivas adheridas en la superficie. Finalmente, se enjuagó 3 veces con agua desionizada y se realizó un secado, utilizando una corriente de aire caliente, mediante un proceso convectivo.

- Contraelectrodo de platino

Previo al montaje de la celda electroquímica, se realizó una limpieza del contraelectrodo de platino, usando un paño de pulido y pasta de diamante de 3 micras. Posteriormente, se sonicó en etanol durante 10 minutos y se enjuagó con agua destilada, con el objetivo de remover impurezas de algún procedimiento electroquímico previo.

5.3.2. Electrodisolución selectiva

La electrodisolución selectiva se llevó a cabo en una celda electroquímica con un baño electrolítico, compuesto por etilenglicol, cloruro de sodio y agua. La pieza de trabajo (WE) se conectó a la fuente de potencia, en el polo positivo, con el fin de que este se disuelva y en el polo negativo se conectó el contraelectrodo (CE) de platino. Además, se introdujo un electrodo de referencia (RE) de Ag/Ag^{+}, con el cual se contrastan los potenciales aplicados en la celda electroquímica. En la Tabla 5.1 se muestran las especificaciones de la celda electroquímica.

Tabla 5.1. Especificaciones de la celda electroquímica.

Volumen de la celda	30 mL
Electrodo de trabajo	AISI 304 SS
Contraelectrodo	Pt
Electrodo de referencia	Ag/Ag^{+}
Área de contacto del electrodo de trabajo	78.54 mm^2

- Voltamperometría de barrido lineal

Con el objetivo de determinar el rango de potencial óptimo para el proceso de electrodisolución, se realizó una voltamperometría de barrido lineal a velocidades de barrido de 1 mV/s y 5 mV/s, ya que según Pedeferri (2018) si la velocidad de escaneo es rápida, el tiempo necesario para registrar la respuesta será, en consecuencia, más corto. Con un marco de tiempo más corto, hay menos tiempo para que se establezcan los efectos de transferencia de masa, debido a que hay menos tiempo para que la capa límite de difusión crezca lo suficiente como para reducir la corriente. En la Tabla 5.2 se detallan los valores de los parámetros aplicados en la LSV.

Tabla 5.2. Parámetros de LSV.

Parámetro	Valores
Temperatura	Ambiente
Velocidad de barrido	1 mV/s, 5 mV/s
Rango de potencial	0-10 V

De acuerdo con lo establecido por Mousselli (2019), la tercera región de la Figura 3.4 del acápite III, se caracteriza por la estabilización de la densidad de corriente con el aumento del potencial, este comportamiento está relacionado con la estabilización de la capa pasiva de óxido, por tanto, esta región es la de mejores condiciones de electrodisolución.

En este sentido, de acuerdo con lo obtenido en la curva resultante de la LSV, se estableció el intervalo de potenciales para el proceso de electrodisolución selectiva.

- Cronoamperometría

Para el desarrollo del proceso de electrodisolución a diferentes condiciones, se aplicó la técnica de cronoamperometría, utilizando un potenciostato PARSTAT® multicanal de la compañía AMETEK (ver sección 10.7.1), con software Versa Studio®. Las condiciones de operación de la cronoamperometría, se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Condiciones de operación de CA.

Parámetro	Valores
Temperatura	Ambiente
Tiempo	10, 20, 30 min
Potencial	Rango obtenido en la LSV

5.3.3. Post-tratamiento

Posterior al proceso de disolución anódica, las piezas electrodisueltas fueron enjuagadas con etanol y secadas con la aplicación de una corriente de aire caliente (ver sección 10.1).

5.3.4. Análisis del electrolito

Inicialmente, se determinó la conductividad del electrolito previo a la electrodisolución. Posterior al proceso de electrodisolución, se determinó la concentración de cromo y hierro disuelto en el electrolito, mediante la técnica de espectrometría de absorción, para lo cual se utilizó un equipo de absorción atómica marca Thermo Scientific, modelo ICE 3300. Posteriormente, se calculó la cantidad de cromo y hierro disuelto en el electrolito, considerando el volumen de la celda.

5.3.5. Efecto de las condiciones de electrodisolución sobre la energía superficial.

Se realizó un diseño factorial completo, en el cual se consideraron 3 de los factores más influyentes en el proceso de electrodisolución, los cuales son el tiempo de electrodisolución, la composición del electrolito y el potencial aplicado, y se evaluó el efecto de los parámetros, antes mencionados, sobre la energía superficial del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, mediante un análisis de varianza.

En la Tabla 5.4 se muestra un esquema preliminar del DOE, en el cual E_n representa la composición del electrolito (ver cálculos en la sección 10.3) y $P_i(E_n)$ representa el potencial aplicado, el cual se define según la ventana de potenciales obtenida en la LSV (ver sección 6.2.1).

Tabla 5.4. Diseño de experimentos.

Factores				**Variable respuesta**
Electrolito	% H_2O en EG	Tiempo, min	Potencial, V	Energía superficial
E_0	0	0	0	
E_1	5	10	$P_1(E_1)$	
			$P_2(E_1)$	
			$P_3(E_1)$	
		20	$P_1(E_1)$	
			$P_2(E_1)$	
			$P_3(E_1)$	
		30	$P_1(E_1)$	
			$P_2(E_1)$	
			$P_3(E_1)$	

E_2	10	10	$P_1(E_2)$	
			$P_2(E_2)$	
			$P_3(E_2)$	
		20	$P_1(E_2)$	
			$P_2(E_2)$	
			$P_3(E_2)$	
		30	$P_1(E_2)$	
			$P_2(E_2)$	
			$P_3(E_2)$	
E_3	15	10	$P_1(E_3)$	
			$P_2(E_3)$	
			$P_3(E_3)$	
		20	$P_1(E_3)$	
			$P_2(E_3)$	
			$P_3(E_3)$	
		30	$P_1(E_3)$	
			$P_2(E_3)$	
			$P_3(E_3)$	
E_4	20	10	$P_1(E_4)$	
			$P_2(E_4)$	
			$P_3(E_4)$	
		20	$P_1(E_4)$	
			$P_2(E_4)$	
			$P_3(E_4)$	
		30	$P_1(E_4)$	
			$P_2(E_4)$	
			$P_3(E_4)$	
E_5	25	10	$P_1(E_5)$	
			$P_2(E_5)$	
			$P_3(E_5)$	
		20	$P_1(E_5)$	
			$P_2(E_5)$	
			$P_3(E_5)$	
		30	$P_1(E_5)$	
			$P_2(E_5)$	
			$P_3(E_5)$	

5.3.6. Caracterización superficial

- Energía superficial y ángulo de contacto

Para determinar el ángulo de contacto se utilizó un goniómetro modelo SI-CAM2000D (ver sección 10.7.1). Inicialmente, se colocó una gota de agua desionizada sobre la superficie con una jeringa de 50 µL. Posteriormente, se realizó un enfoque con la cámara del equipo y se determinó el ángulo de contacto

con la ayuda del software SI-CAM2000D, considerando tres puntos de referencia. Con los valores de ángulo de contacto se determinó la energía superficial de las probetas de acero inoxidable AISI 304 electrodisueltas. En la Tabla 5.5, se detallan los parámetros usados para el cálculo de la energía superficial.

Tabla 5.5. Parámetros para el cálculo de la energía superficial.

Líquido	γ_L^P	γ_L^D	γ_L	γ_L^P/γ_L^D
Agua	51	21.8	72.8	2.36

(LabGeni)

- Rugosidad

Se realizaron mediciones de rugosidad, mediante un rugosimetro surftest SJ-210-178-561-02A, aplicando la norma ISO 4287-1997 (ver sección 10.5.2). De acuerdo con la norma antes mencionada, se aplicaron longitudes de onda de corte λ_c=0.8 cm y λ_s=2.5 µm, a una velocidad de 0.5 mm/s, con un número de cálculo N=5.

- Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis de la microestructura de la superficie del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento y de las superficies electrodisueltas, mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), marca PHILIPS, modelo XL30ESEM (ver sección 10.7.1). Los valores de los parámetros aplicados para la toma de imágenes son 15 kV de voltaje de aceleración, 10µm de apertura de lente (spot size) y una distancia de trabajo de 10.1, 10.3 y 10.4 mm. Además se aplicó la técnica de espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDS por sus siglas en ingles), considerando una micro área a 100X y se realizó un escanéo lineal con 15 kV de voltaje de aceleración y 20KX.

5.3.7. Resistencia a la corrosión

- Polarización cíclica

Se aplicó la prueba de polarización potenciodinámica cíclica, utilizando como electrolito agua de mar simulada, cuya preparación se describe en la sección 10.4. El equipo utilizado es un potenciostato PARSTAT® multicanal, con software Versa Studio®. La prueba se realizó con la finalidad de evaluar la resistencia a la corrosión en agua de mar, considerando lo establecido en la norma ASTM G61-86, en la cual se describe el procedimiento aplicado (ver sección 10.5.4).

- Curvas Tafel

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica cíclica, se graficó la curva Tafel y se determinaron los parámetros electroquímicos de corrosión, con los que se calcula la velocidad de

corrosión en mm/año, mediante el software EC-Lab® (ver ejemplo en la sección 10.6).

5.3.8. Análisis de datos

Para el análisis y representación gráfica de los datos se usó el software Origin® 2018. Además, se utilizó el programa Excel® para la formulación de las composiciones del electrolito de trabajo y para la organización de datos. El diseño de experimentos y el análisis estadístico fue realizado con el programa Minitab® 2021, versión 20.3. Y para el ajuste de las curvas de Tafel y determinación de las tasas de corrosión, se utilizó el software EC-Lab®.

VI. RESULTADOS

6.1. Caracterización del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento.

6.1.1. Composición química

La composición química del sustrato se evaluó mediante espectrometría de emisión óptica por chispa, los resultados se muestran en la Tabla 6.1. Los valores obtenidos cumplen con lo establecido en la norma ASTM A276-10, “Standard specification for stainless steel bars and shapes”.

Tabla 6.1. Composición química del acero inoxidable AISI 304.

Elemento	% en peso*	% en peso, ASTM A276-10**
C	0.015	0.08 máx
Si	0.243	1 max
Mn	1.68	2 máx
P	0.044	0.045 max
S	0.014	0.030 max
Cr	18.04	18-20
Mo	1.76	-
Ni	9.56	8-11
Al	<0.0005	-
Cu	0.541	-
Nb	<0.0002	-
Ti	0.008	-
V	0.079	-
W	0.030	-
Fe	68.08	Balance

(*Laboratorio de Análisis Químico, CINVESTAV, Unidad Saltillo)
(**Norma ASTM A276-10)

6.1.2. Microestructura

En la Figura 6.1 se presenta la micrografía obtenida por MEB del acero inoxidable AISI 304. Se observa una microestructura superficial constituida por granos de austenita equiaxial, característica del acero inoxidable austenítico (ASM Handbook, 1985). Además, se observan algunos defectos producto del procesamiento y manejo de la lámina de acero.

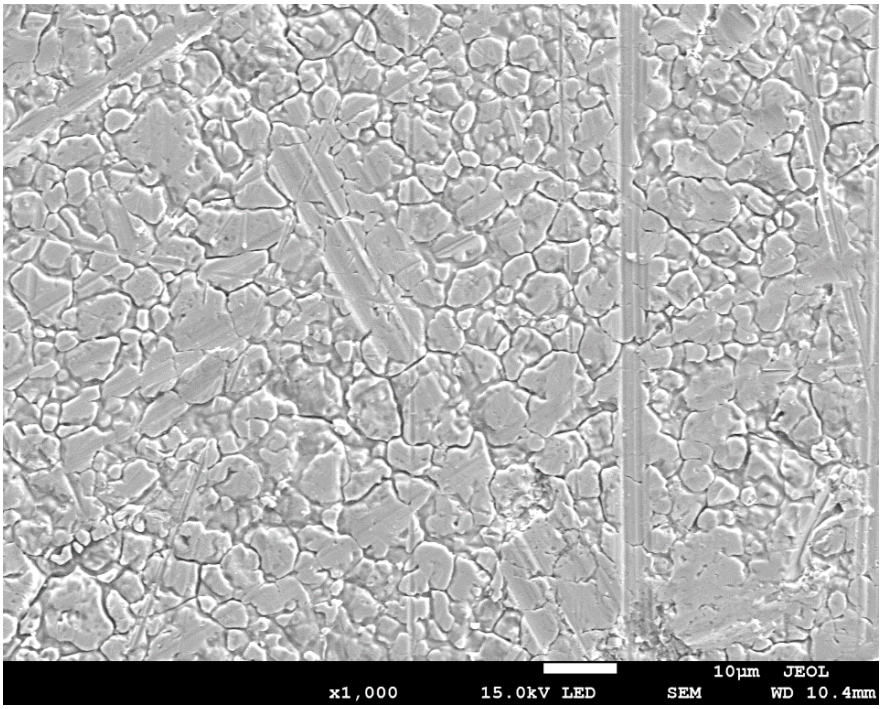


Figura 6.1. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 obtenida por SEM a 1000X.

6.1.3. Análisis elemental semicuantitativo.

Se realizó un análisis elemental químico a la superficie del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento, mediante EDS-MEB, ver Figura 6.2. Los valores obtenidos proporcionan una estimación del porcentaje de cromo y hierro presentes en la superficie del sustrato.

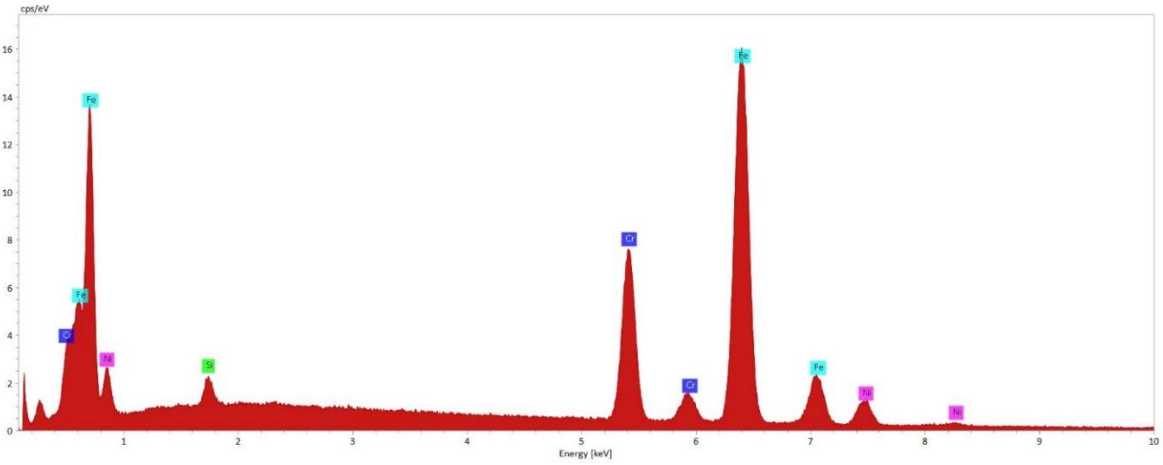


Figura 6.2. Espectro EDS del acero inoxidable AISI 304.

De acuerdo con la Figura 6.2, el porcentaje másico de hierro y cromo, en la superficie del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento, es de 70.33% y 17.89%

respectivamente (valores muy cercanos al análisis químico elemental mostrado en la Tabla 6.1).

6.1.4. Rugosidad

La pieza de acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento, tiene una rugosidad media aritmética de 0.242 µm (Figura 6.3), atribuida a picos y valles presentes en la superficie de la pieza, los cuales se pudieron observar en las micrografías obtenidas por MEB.

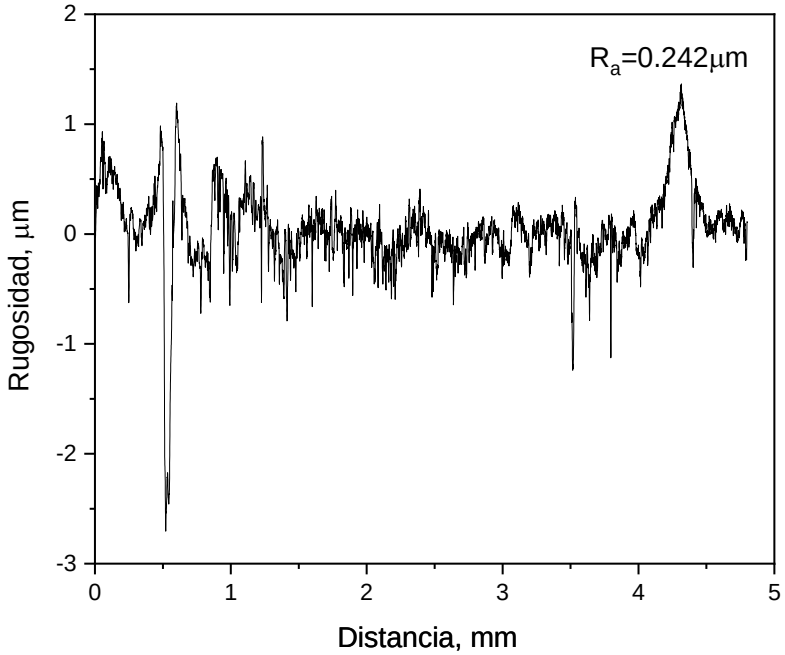


Figura 6.3. Perfil de rugosidad del acero AISI 304 SS sin tratamiento.

6.2. Condiciones de electrodisolución

6.2.1. Voltamperometría de barrido lineal

Las Figuras 6.4 y 6.5 constan de 4 regiones, detalladas en la sección 3.3.6. La región delimitada por líneas punteadas, denominada región de control óhmico, se caracteriza por la estabilización de la densidad de corriente con el aumento del potencial, este comportamiento está relacionado con la estabilización de la capa pasiva de óxido y según Espriú (2020), dicho comportamiento también se asocia a una modificación de la resistencia local en la intercara metal-óxido e interfase óxido-electrolito, permitiendo la disolución del metal de forma paulatina lo que permite alcanzar una superficie electropulida. Por tanto, esta región es la de mejores condiciones de electrodisolución. En estas figuras es posible observar que el potencial de la región óhmica se mantuvo entre 3.5 y 6.5 V, sin embargo, la densidad de corriente se incrementó en función de la cantidad de agua en el

solvente a partir de un 15% (de 19 a 50 mA/cm^2). Esto se puede explicar considerando que el H_2O es mejor conductor eléctrico que el EG.

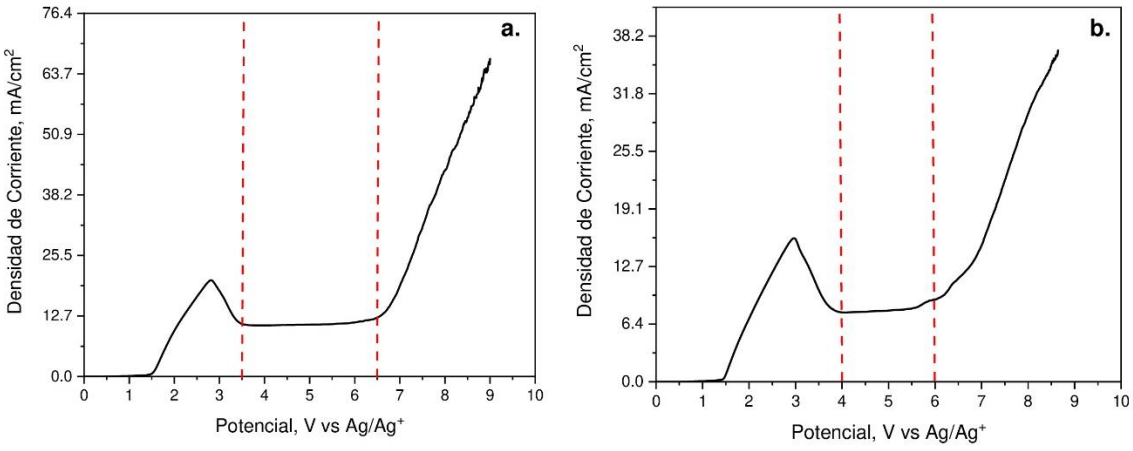


Figura 6.4. Voltamperometría de barrido lineal del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (a. 5% y b. 10 % de H_2O en EG). Velocidad de barrido de 1mV/s, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag$^+$ [3.5M].

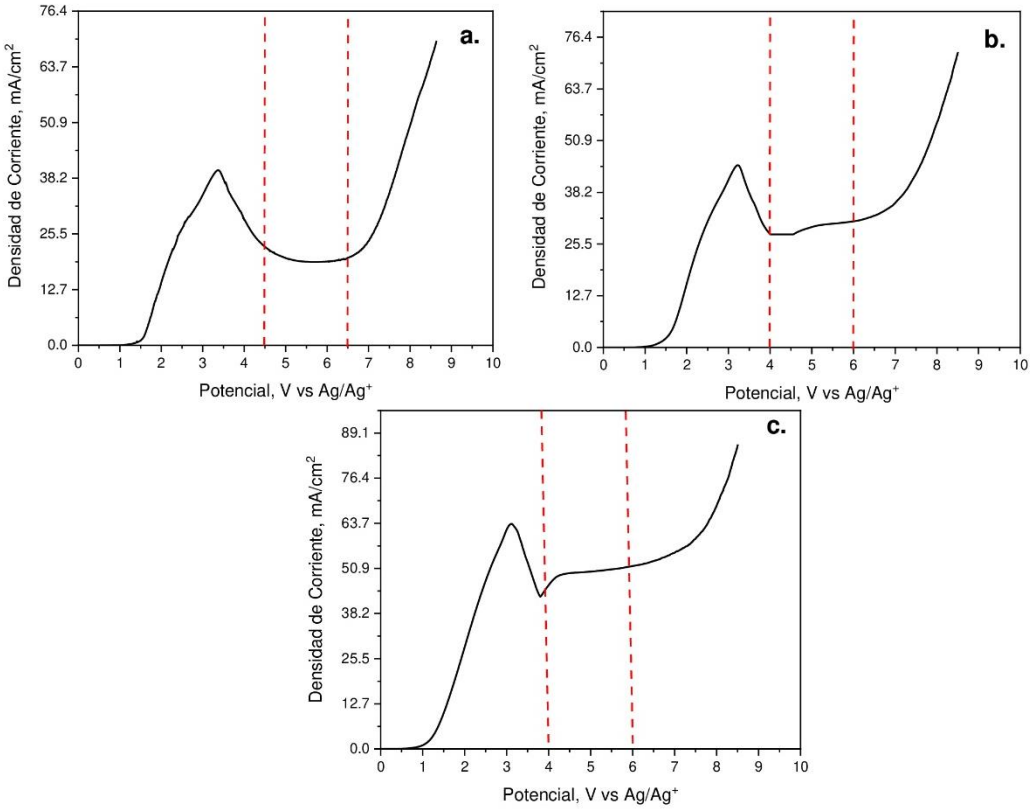


Figura 6.5. Voltamperometría de barrido lineal del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (a. 15%, b. 20%, c. 25% de H_2O en EG). Velocidad de barrido de 5mV/s, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag$^+$ [3.5M].

6.3. Electrodisolución selectiva

6.3.1. Cronoamperometría

Según el intervalo de potenciales establecido a partir de la LSV, se aplicó el proceso de electrodisolución selectiva, en el cual los componentes del sustrato se disuelven en el ánodo, según la ecuación 6.1, mientras que en el cátodo se emite hidrógeno, según la ecuación 6.2.

$$\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{M}^{n+} + \mathrm{ne}^{-} \tag{6.1}$$

$$2H_3O^+ + 2\,e^- \rightarrow 2H_2O + H_2 \tag{6.2}$$

En las gráficas resultantes de las pruebas de cronoamperometría (Figuras 6.6-6.8), se observó un aumento de la densidad de corriente durante el primer minuto, consecuencia de una disolución acelerada, posteriormente ocurre una caída de corriente asociada a un aumento de resistencia debido a la formación de una película pasiva de óxido en la superficie. Finalmente, se alcanza un estado estable y la corriente permanece relativamente constante hasta concluir el tratamiento.

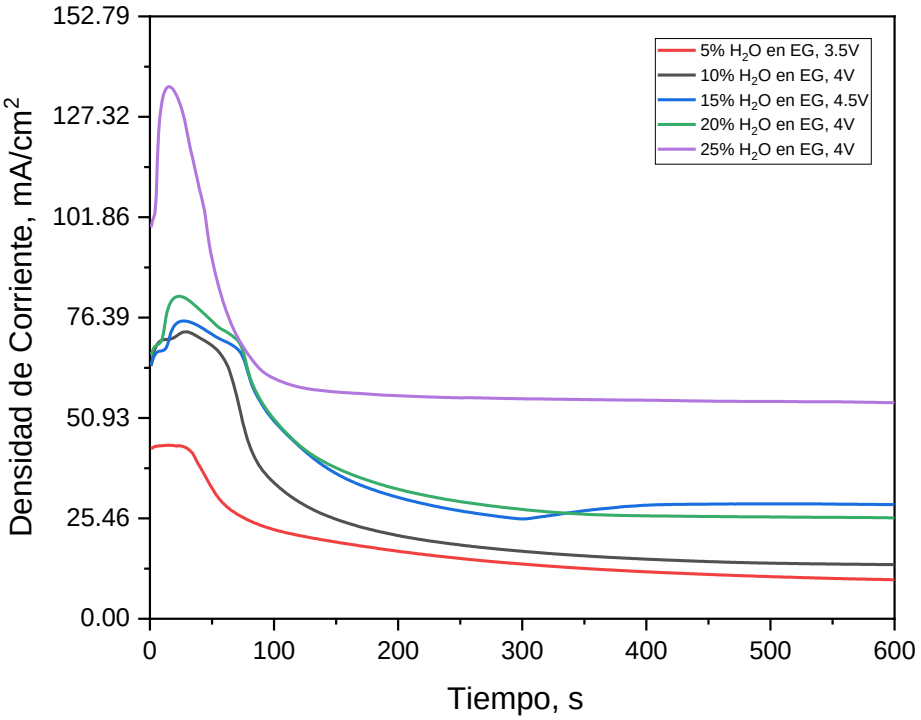


Figura 6.6. Cronoamperometría del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (5-25% de H_2O en EG). Potencial 3.5-4.5V, tiempo 10min, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M].

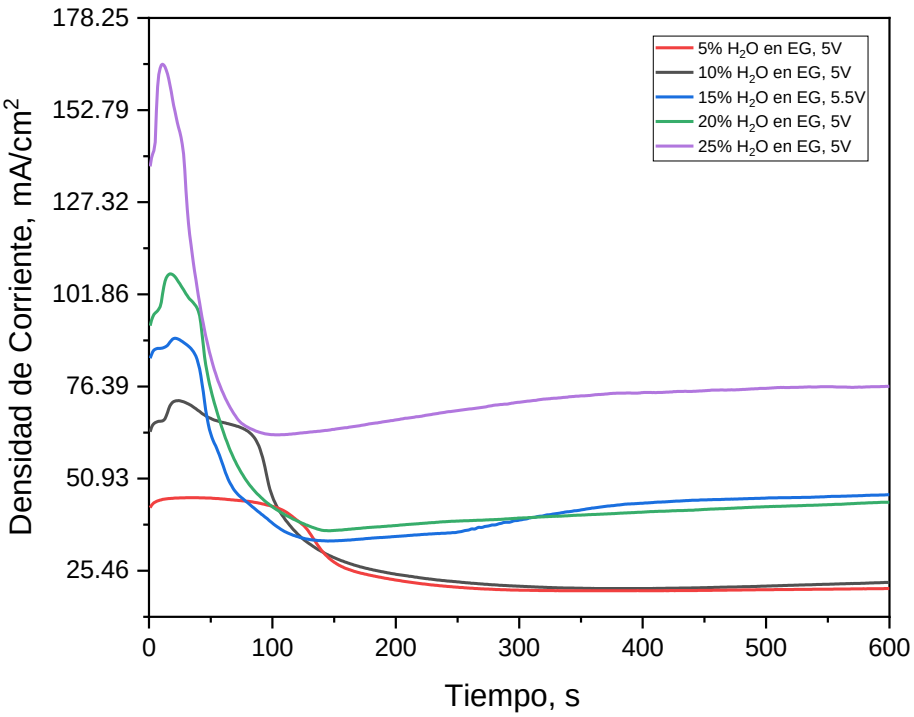


Figura 6.7. Cronoamperometría del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (5-25% de H_2O en EG). Potencial 5-5.5V, tiempo 10 min, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M].

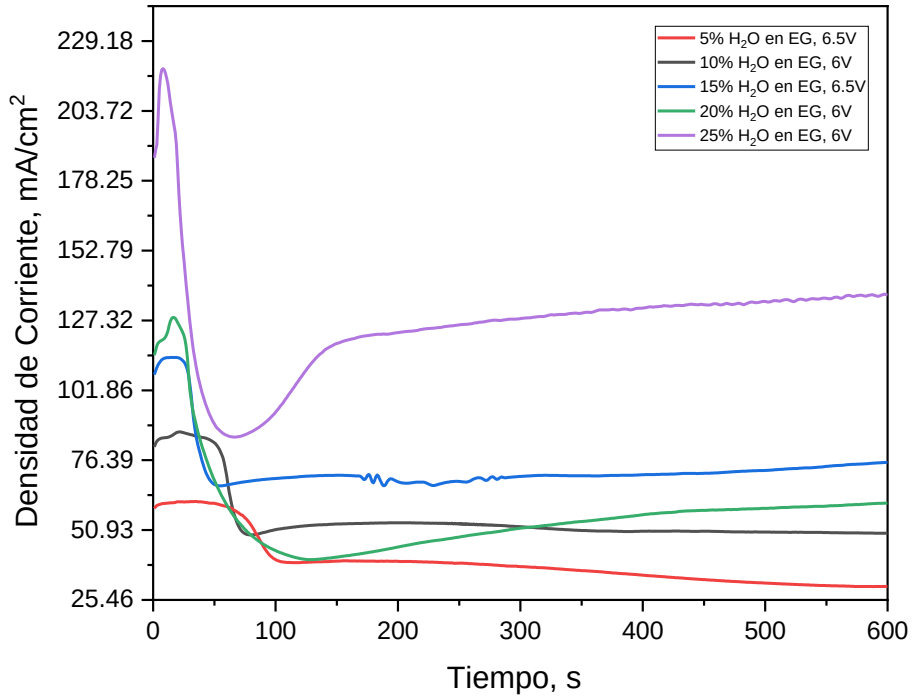


Figura 6.8. Cronoamperometría del acero AISI 304 SS en EG-NaCl-H_2O (5-25% de H_2O en EG). Potencial 6-6.5V, tiempo 10min, temperatura ambiente, electrodo de referencia Ag/Ag^+ [3.5M].

Las curvas obtenidas en las cronoamperometrías, indican un aumento en la densidad de corriente durante los primeros 40 segundos, luego de 2.5 minutos la corriente se estabiliza, manteniéndose en 55 mA/cm^2 en el caso de las piezas electrodisueltas a 4V en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG. Además, se observa que la densidad de corriente aumenta en función del porcentaje de agua, debido a que el agua incrementa la conductividad de la solución electrolítica (Tabla 6.2).

6.4. Conductividad del electrolito

Los resultados mostrados en la Tabla 6.2, muestran que a mayor porcentaje de agua en la mezcla EG-NaCl-H_2O, la conductividad del electrolito aumenta (Figura 6.9), esto se debe a que el agua es un mejor conductor que el etilenglicol como ya se mencionó anteriormente.

Tabla 6.2. Conductividad del electrolito.

Composición del electrolito			Conductividad mS/cm
(%m/m) NaCl	(%m/m) EG	(%m/m) H_2O	
6.96	88.39	4.65	6.77
7.66	83.11	9.23	9.51
8.42	77.84	13.74	11.67
9.25	72.60	18.15	15.48
10.14	67.40	22.46	19.55

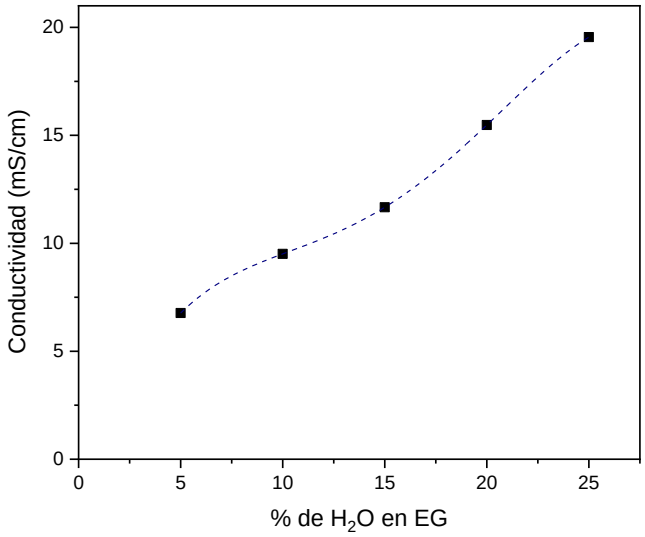


Figura 6.9. Conductividad del electrolito con 5%, 10%, 15%, 20%, 25% de H_2O en EG.

6.5. Caracterización superficial de piezas sometidas a electrodisolución

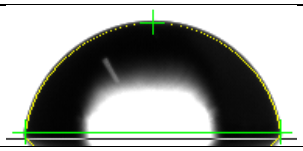
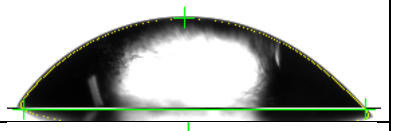
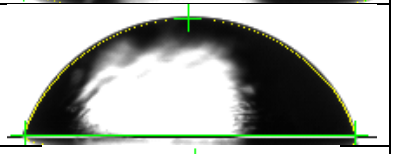
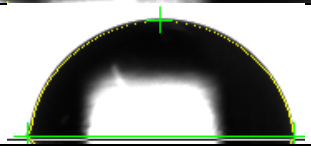
6.5.1. Ángulo de contacto y energía superficial

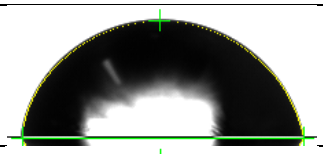
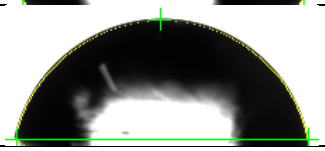
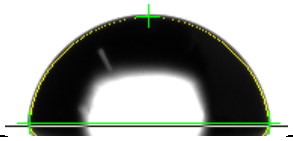
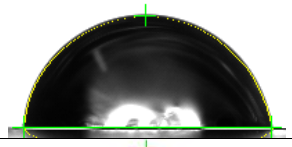
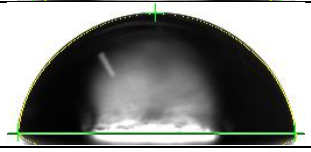
De acuerdo con las mediciones de ángulo de contacto, se determinó que la electrodisolución produce un cambio en las propiedades de humectabilidad del material. El acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento presentó un ángulo de contacto de 34.85° y una energía superficial de 50.18 mN/m. Como se observa en las Tablas 6.3, 6.7, 6.11, 6.15 y 6.19, hay un aumento en el ángulo de contacto de las piezas electrodisueltas y, en consecuencia, una disminución en su energía superficial, con respecto a las piezas sin tratar.

6.5.1.1. Ángulo de contacto y energía superficial de piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de H_2O en EG

La Tabla 6.3 muestra los valores de ángulo de contacto del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto en el electrolito que contiene 5% de agua en EG, a diferentes potenciales y tiempos de electrodisolución. Según los datos de la Tabla 6.3, se obtiene un mayor ángulo de contacto a 5 V y 30 minutos de tratamiento. Sin embargo, el valor obtenido de 82.63 grados no alcanza la propiedad de hidrofobicidad.

Tabla 6.3. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 5% de H_2O en EG.

% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Ángulo de contacto (°)	Imagen de referencia
5	10	3.5	79.61	
		5	55.59	
		6.5	69.26	
	20	3.5	80.15	

5	20	5	78.51	
		6.5	77.31	
	30	3.5	82.47	
		5	82.63	
		6.5	80.81	

Energía superficial. En la Figura 6.10, se muestra la tendencia de la energía superficial de las piezas electrodisueltas a diferentes potenciales y tiempos de tratamiento, en el electrolito que contiene 5% de H_2O en EG. Se observa que la energía de superficie disminuye en función del tiempo de tratamiento, ya que a mayor tiempo de electrodisolución la superficie de la pieza se vuelve más lisa, haciendo que la gota de agua resbale con mayor facilidad, evitando que se adhiera a la superficie. Durante los primeros 10 minutos de electrodisolución se presenta una mayor variación en la energía superficial con respecto al potencial aplicado, esto puede ocurrir debido a que la superficie de las piezas sometidas a 10 minutos de electrodisolución presentan cambios significativos en la rugosidad con respecto al cambio de potencial, sin embargo, después de 20 minutos de electrodisolución el efecto del potencial se minimiza, siendo las condiciones que presentan una menor energía superficial, 5 V y 30 min.

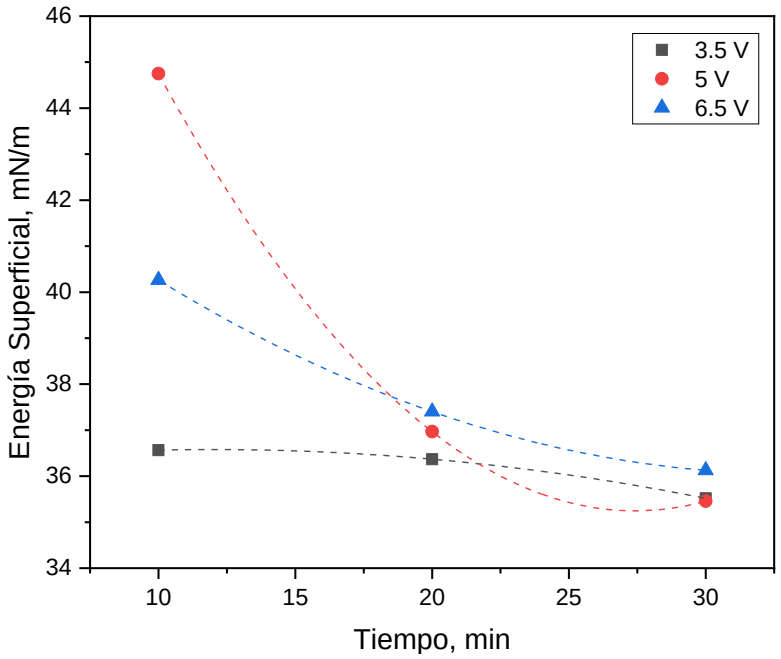


Figura 6.10. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (5% de H_2O en EG) a 3.5V, 5V, 6.5V.

Análisis de varianza. De acuerdo con la Tabla 6.4 se aplicó un análisis de varianza (Tablas 6.5 y 6.6) para determinar el efecto del potencial y del tiempo de electrodisolución en la energía superficial.

Tabla 6.4. DOE para el solvente 5% H_2O en EG.

Factores				Variable respuesta
Electrolito	% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Energía superficial (mN/m)
E_1	5	10	3.5	36.57
			5	44.75
			6.5	40.26
		20	3.5	36.37
			5	36.97
			6.5	37.40
		30	3.5	35.52
			5	35.46
			6.5	36.13

Efecto del potencial sobre la energía superficial.

Hipótesis nula: El potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.11).

Tabla 6.5. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 5% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Potencial, V	2	12.88	6.441	0.65	0.554
Error	6	59.28	9.879		
Total	8	72.16			

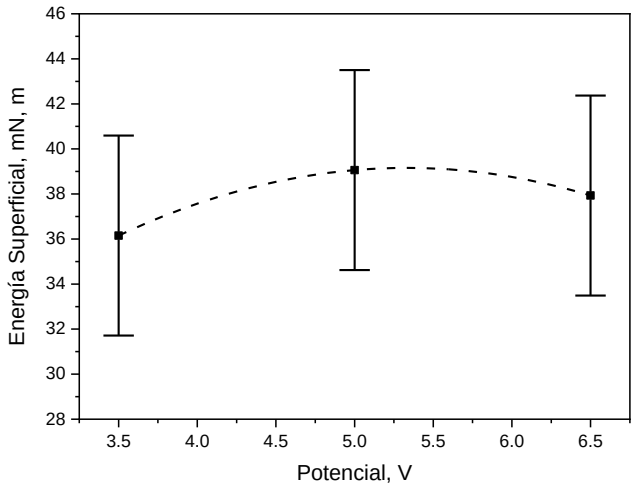


Figura 6.11. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (5% H_2O en EG), 95% IC para la media.

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol.

Efecto del tiempo de electrodisolución sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El tiempo de electrodisolución tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.12).

Tabla 6.6. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 5% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Tiempo, s	2	37.78	18.892	3.30	0.108
Error	6	34.37	5.729		
Total	8	72.16			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol.

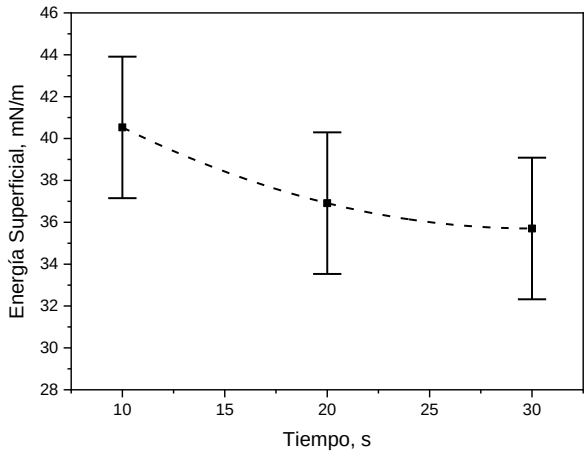


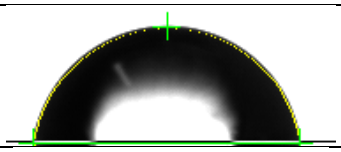
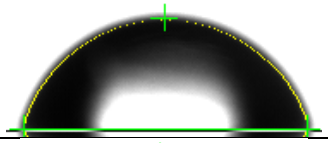
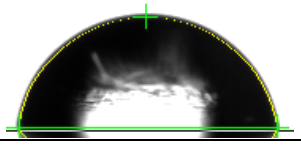
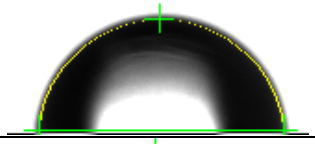
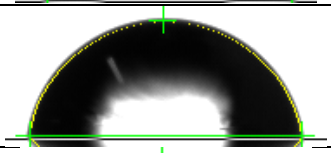
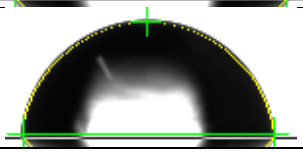
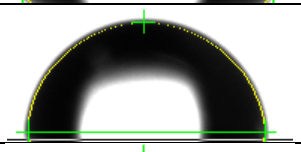
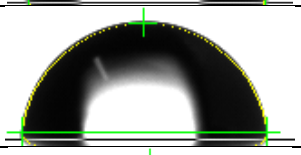
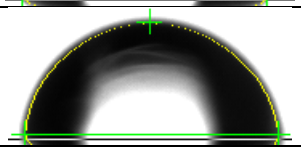
Figura 6.12. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (5% H_2O en EG), 95% IC para la media.

6.5.1.2. Ángulo de contacto y energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de H_2O en EG.

La Tabla 6.7 muestra los valores de ángulo de contacto del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto en el baño electrolítico que contiene 10% de agua en EG, a

diferentes potenciales y tiempos de electrodisolución. Según los datos de la Tabla 6.7, se obtiene un mayor ángulo de contacto (CA= 84.05°) a 4 V y 30 minutos de tratamiento, sin embargo, la pieza sigue siendo hidrofílica.

Tabla 6.7. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 10% de H_2O en EG.

% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Ángulo de contacto (°)	Imagen de referencia
10	10	4	81.20	
		5	75.46	
		6	80.28	
	20	4	82.84	
		5	79.89	
		6	81.62	
	30	4	84.05	
		5	82.01	
		6	81.66	

Energía superficial. En la Figura 6.13, se muestra la tendencia de la energía superficial de las piezas electrodisueltas a diferentes potenciales y tiempos de tratamiento, en el electrolito que contiene 10% de H_2O en EG. Se observa una disminución en la energía de superficie en función del tiempo, similar a lo ocurre en las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 5% de agua en etilenglicol, siendo, en este caso, las condiciones que presentan una menor energía superficial, 4 V y 30 min.

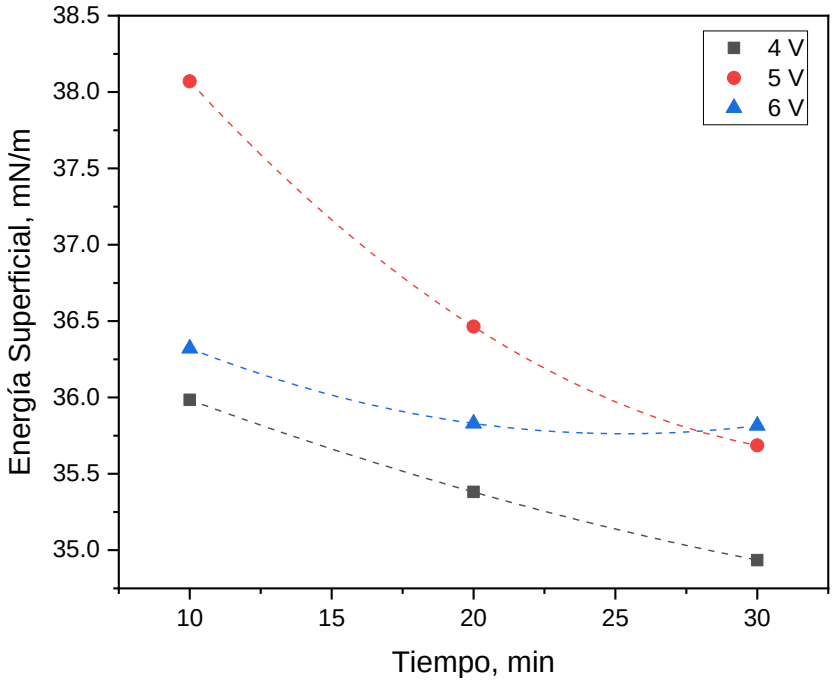


Figura 6.13. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (10% de H_2O en EG) a 4V, 5V, 6V.

Análisis de varianza. De acuerdo con la Tabla 6.8 se aplicó un análisis de varianza (Tablas 6.9 y 6.10) para determinar el efecto del potencial y el tiempo de electrodisolución en la energía superficial.

Tabla 6.8. DOE para el solvente 10% H_2O en EG.

Factores				**Variable respuesta**
Electrolito	% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Energía superficial (mN/m)
E_2	10	10	4	35.98
			5	38.07
			6	36.32
		20	4	35.38
			5	36.46
			6	35.83
		30	4	34.93
			5	35.69
			6	35.81

Efecto del potencial sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.14).

Tabla 6.9. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 10% H_2O en EG.

Fuente	**GL**	**SC**	**MC**	**F**	**p**
Potencial, V	2	2.581	1.2905	2.11	0.203
Error	6	3.676	0.6126		
Total	8	6.257			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de agua en etilenglicol.

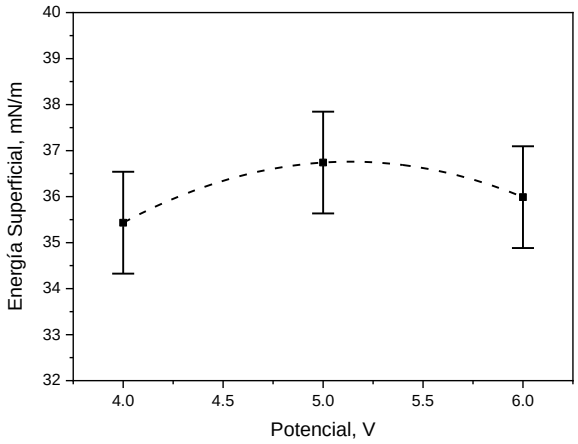


Figura 6.14. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (10% H_2O en EG), 95% IC para la media.

Efecto del tiempo de electrodisolución sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El tiempo de electrodisolución tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.15).

Tabla 6.10. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 10% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Tiempo, s	2	2.704	1.3522	2.28	0.183
Error	6	3.552	0.5920		
Total	8	6.257			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 10% de agua en etilenglicol.

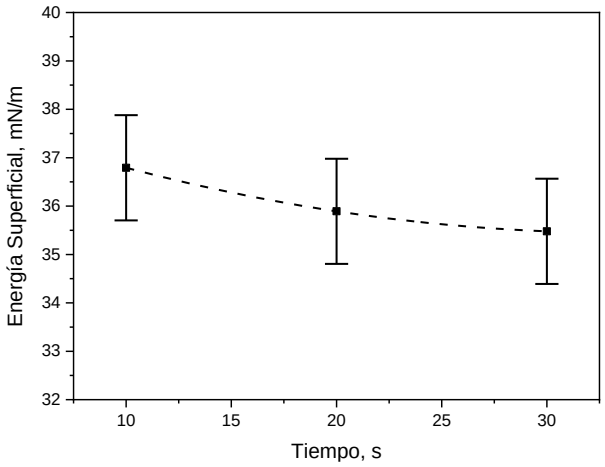
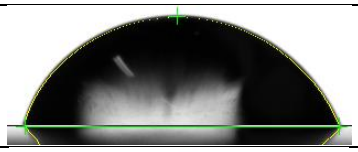
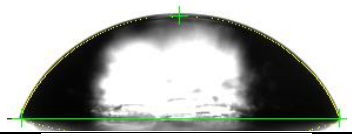
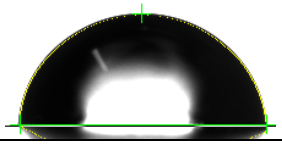


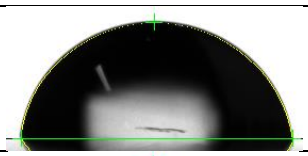
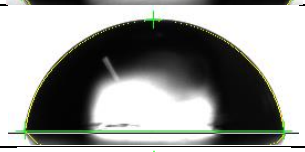
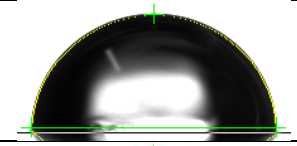
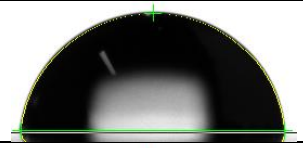
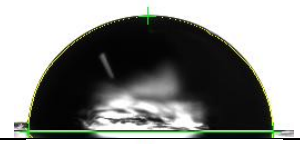
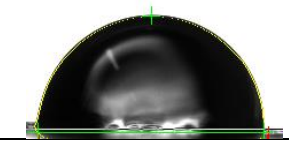
Figura 6.15. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (10% H_2O en EG), 95% IC para la media.

6.5.1.3. Ángulo de contacto y energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de H_2O en EG.

La Tabla 6.11 muestra los valores de ángulo de contacto del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto en el baño electrolítico que contiene 15% de agua en EG, a diferentes potenciales y tiempos de electrodisolución. Según los datos de la Tabla 6.11, se obtiene un mayor ángulo de contacto (CA= 93.14°) a 6.5 V y 30 minutos de tratamiento, siendo la única pieza de los experimentos realizados con el electrolito que contiene 15% de agua en EG, que alcanza la propiedad de hidrofobicidad.

Tabla 6.11. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 15% de H_2O en EG.

% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Ángulo de contacto (°)	Imagen de referencia
15	10	4.5	69.55	
		5.5	65.42	
		6.5	83.47	

15	20	4.5	80.39	
		5.5	79.51	
		6.5	84.54	
	30	4.5	82.56	
		5.5	85.75	
		6.5	93.14	

Energía superficial. En la Figura 6.16, se muestra la tendencia de la energía superficial de las piezas electrodisueltas a diferentes potenciales y tiempos de tratamiento, en el electrolito que contiene 15% de H_2O en EG. Se observa que la energía superficial disminuye con el tiempo, tal como ocurre en los casos anteriores, sin embargo, en este caso las condiciones que presentan una menor energía superficial son 6.5 V y 30min.

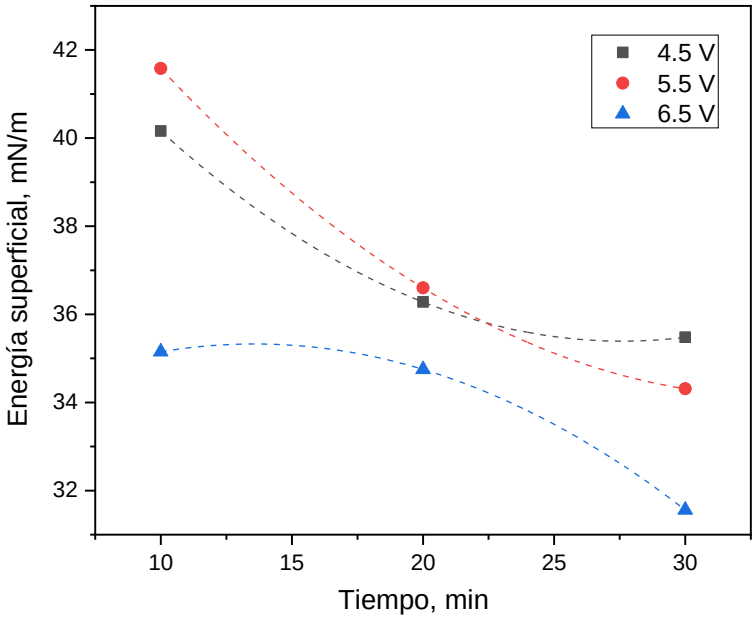


Figura 6.16. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (15% de H_2O en EG) a 4.5V, 5.5V, 6.5V.

Análisis de varianza. De acuerdo con la Tabla 6.12 se aplicó un análisis de varianza (Tablas 6.13 y 6.14) para determinar el efecto del potencial y el tiempo de electrodisolución en la energía superficial.

Tabla 6.12. DOE para el solvente 15% H_2O en EG.

Factores				Variable respuesta
Electrolito	% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Energía superficial (mN/m)
E_3	15	10	4.5	40.16
			5.5	41.58
			6.5	35.15
		20	4.5	36.28
			5.5	36.60
			6.5	34.75
		30	4.5	35.48
			5.5	34.31
			6.5	31.56

Efecto del potencial sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.17).

Tabla 6.13. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 15% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Potencial	2	25.71	12.855	1.61	0.276
Error	6	47.91	7.984		
Total	8	73.62			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de agua en etilenglicol.

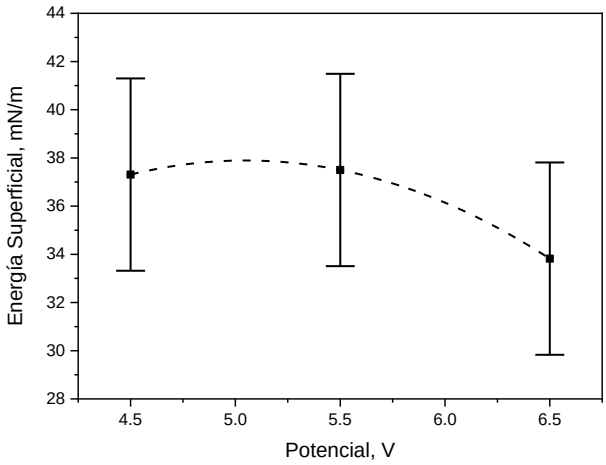


Figura 6.17. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (15% H_2O en EG), 95% IC para la media.

Efecto del tiempo de electrodisolución sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El tiempo de electrodisolución tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.18).

Tabla 6.14. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 15% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Tiempo, s	2	40.74	20.371	3.72	0.089
Error	6	32.88	5.479		
Total	8	73.62			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 15% de agua en etilenglicol.

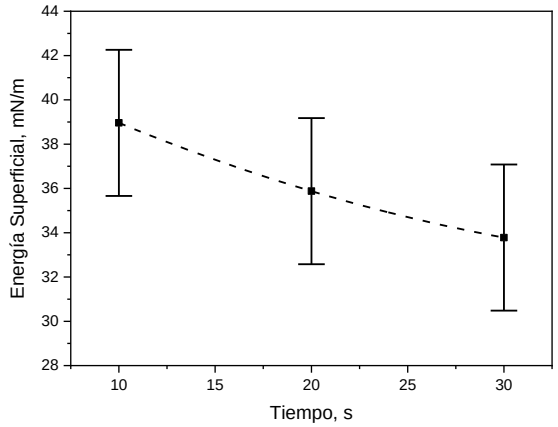
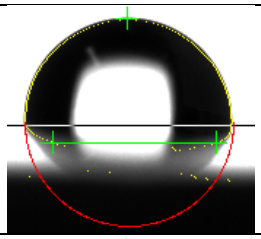
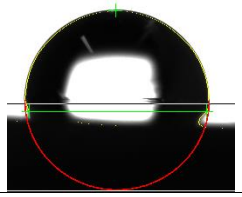
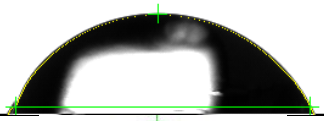
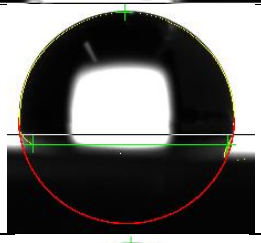
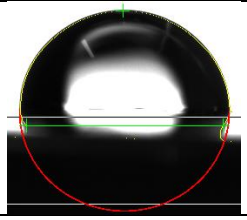
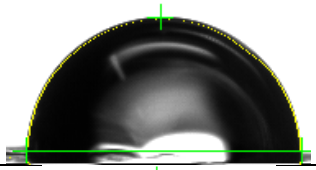
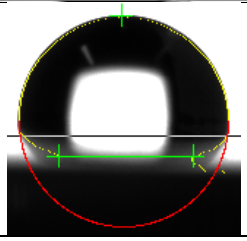


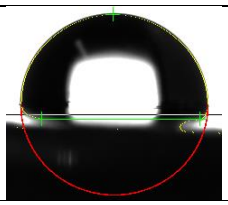
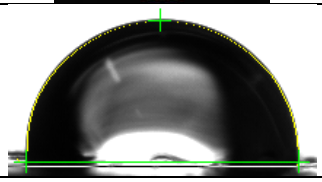
Figura 6.18. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (15% H_2O en EG), 95% IC para la media.

6.5.1.4. Ángulo de contacto y energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de H_2O en EG.

La Tabla 6.15 muestra los valores de ángulo de contacto del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto en el baño electrolítico que contiene 20% de agua en EG, a diferentes potenciales y tiempos de electrodisolución. Según los datos de la Tabla 6.15, se obtiene un mayor ángulo de contacto (CA= 108.47°) a 4 V y 30 minutos de tratamiento, alcanzando la propiedad de hidrofobicidad (CA>90°).

Tabla 6.15. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 20% de H_2O en EG.

% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Ángulo de contacto (°)	Imagen de referencia
20	10	4	101.53	
		5	97.46	
		6	63.42	
	20	4	105.07	
		5	98.94	
		6	87.27	
	30	4	108.47	

20	30	5	99.57	
		6	91.19	

Energía superficial. En la Figura 6.19, se muestra la tendencia de la energía superficial de las piezas electrodisueltas a diferentes potenciales y tiempos de tratamiento, en el electrolito que contiene 20% de H_2O en EG. Se observa una disminución en la energía superficial a mayor tiempo y menor potencial de electrodisolución, siendo las condiciones que presentan una menor energía superficial, 4V y 30min.

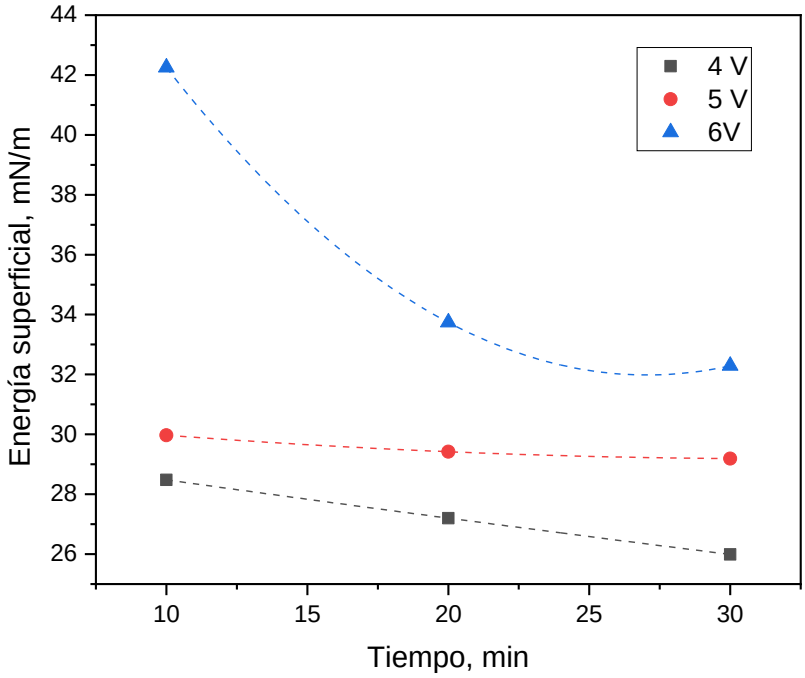


Figura 6.19. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (20% de H_2O en EG) a 4 V, 5 V, 6 V.

Análisis de varianza. De acuerdo con la Tabla 6.16, se aplicó un análisis de varianza (Tablas 6.17 y 6.18) para determinar el efecto del potencial y el tiempo de electrodisolución en la energía superficial.

Tabla 6.16. DOE para el solvente 20% H_2O en EG.

Factores				Variable respuesta
Electrolito	% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Energía superficial (mN/m)
E_4	20	10	4	28.48
			5	29.97
			6	42.25
		20	4	27.20
			5	29.42
			6	33.74
		30	4	25.99
			5	29.19
			6	32.29

Efecto del potencial sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.20).

Tabla 6.17. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 20% H_2O en EG.

Fuente	**GL**	**SC**	**MC**	**F**	**p**
Potencial, V	2	127.10	63.55	6.22	0.034
Error	6	61.33	10.22		
Total	8	188.43			

Dado que p<0.05, se rechaza la hipótesis nula, por tanto, el potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

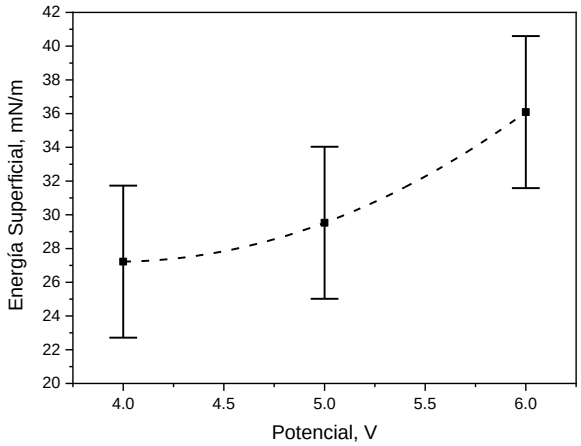


Figura 6.20. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (20% H_2O en EG), 95% IC para la media.

Efecto del tiempo de electrodisolución sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El tiempo de electrodisolución tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.21).

Tabla 6.18. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 20% H_2O en EG

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Tiempo, s	2	32.26	16.13	0.62	0.569
Error	6	156.18	26.03		
Total	8	188.43			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

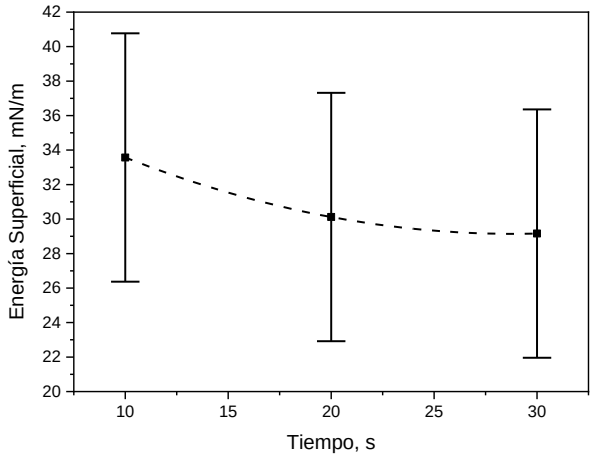
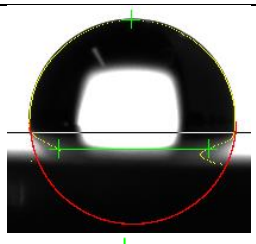
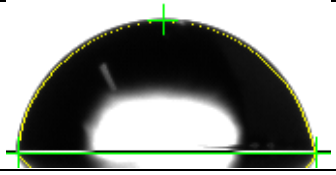


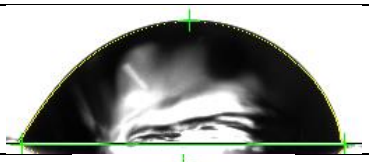
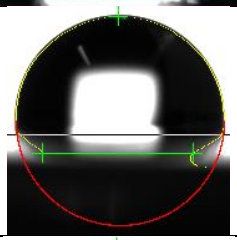
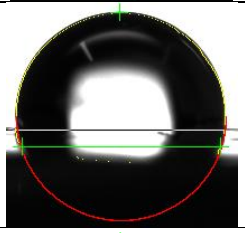
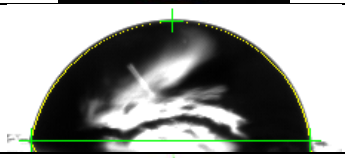
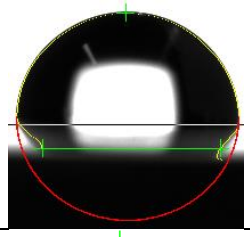
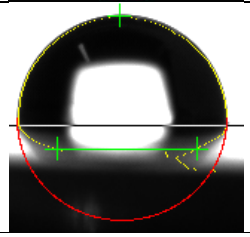
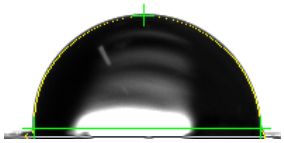
Figura 6.21. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (20% H_2O en EG), 95% IC para la media.

6.5.1.5. Ángulo de contacto y energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG.

La Tabla 6.19 muestra los valores de ángulo de contacto del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto en el baño electrolítico que contiene 25% de agua en EG, a diferentes potenciales y tiempos de electrodisolución. Según los datos de la Tabla 6.19, se obtiene un mayor ángulo de contacto (CA= 109.20°) a 4 V y 30 minutos de tratamiento, alcanzando la propiedad de hidrofobicidad (CA>90°), similar a lo que ocurre en las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol.

Tabla 6.19. Ángulo de contacto de piezas electrodisueltas en el solvente 25% de H_2O en EG.

% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Ángulo de contacto (°)	Imagen de referencia
25	10	4	105.68	
		5	81.44	

25		6	73.89	
	20	4	108.03	
		5	107.05	
		6	79.61	
	30	4	109.20	
		5	108.20	
		6	88.58	

Energía superficial. En la Figura 6.22, se muestra la tendencia de la energía superficial de las piezas electrodisueltas a diferentes potenciales y tiempos de tratamiento, en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG. Se observa una disminución en la energía superficial a mayor tiempo de electrodisolución y a menor potencial aplicado, similar a lo que ocurre en las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 20% de agua en etilenglicol, siendo las condiciones que presentan una menor energía superficial, 4V y 30 min.

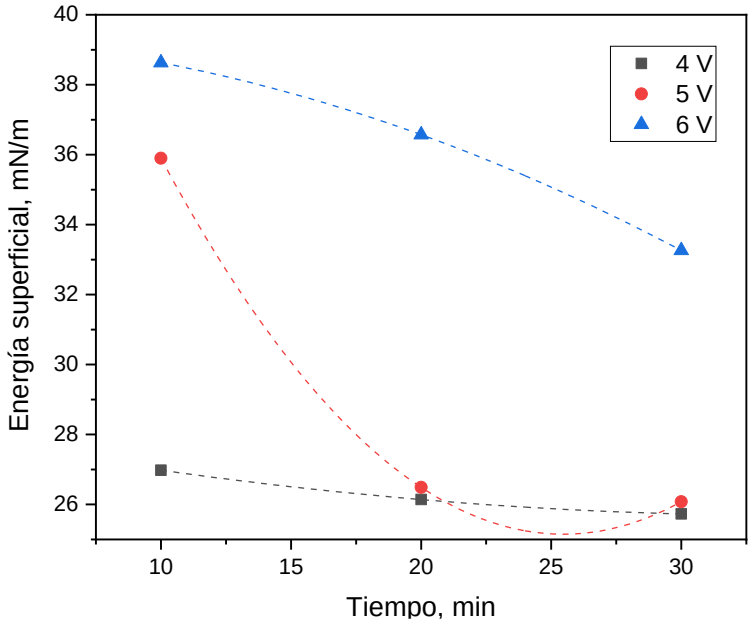


Figura 6.22. Energía superficial de piezas de acero AISI 304 SS electrodisueltas en EG-NaCl-H_2O (25% de H_2O en EG) a 4V, 5V, 6V.

Análisis de varianza. De acuerdo con la Tabla 6.20 se aplicó un análisis de varianza (Tabla 6.21 y 6.22) para determinar el efecto del potencial y el tiempo de electrodisolución en la energía superficial.

Tabla 6.20. DOE para el solvente 25% H_2O en EG.

Factores				Variable respuesta
Electrolito	% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Energía superficial (mN/m)
E_5	25	10	4	26.98
			5	35.90
			6	38.63
		20	4	26.14
			5	26.49
			6	36.57
		30	4	25.73
			5	26.08
			6	33.26

Efecto del potencial sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El potencial aplicado no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.23).

Tabla 6.21. ANOVA, efecto del potencial sobre la energía superficial, solvente 25% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Potencial, V	2	152.10	76.05	5.91	0.038
Error	6	77.21	12.87		
Total	8	229.31			

Dado que p<0.05, se rechaza la hipótesis nula, por tanto, el potencial aplicado tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de agua en etilenglicol.

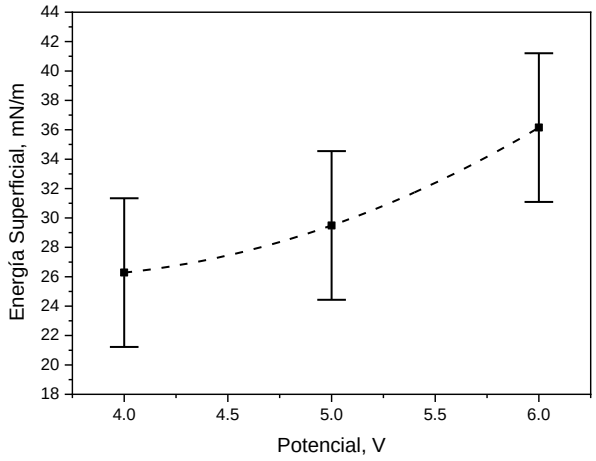


Figura 6.23. Gráfica de intervalos de energía superficial vs potencial (25% H_2O en EG), 95% IC para la media.

Efecto del tiempo de electrodisolución sobre la energía superficial

Hipótesis nula: El tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de agua en etilenglicol.

Hipótesis alternativa: El tiempo de electrodisolución tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de agua en etilenglicol.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.24).

Tabla 6.22. ANOVA, efecto del tiempo sobre la energía superficial, solvente 25% H_2O en EG.

Fuente	GL	SC	MC	F	p
Tiempo, s	2	48.76	24.38	0.81	0.488
Error	6	180.54	30.09		
Total	8	229.31			

Dado que p>0.05, se acepta la hipótesis nula, por tanto, el tiempo de electrodisolución no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de agua en etilenglicol.

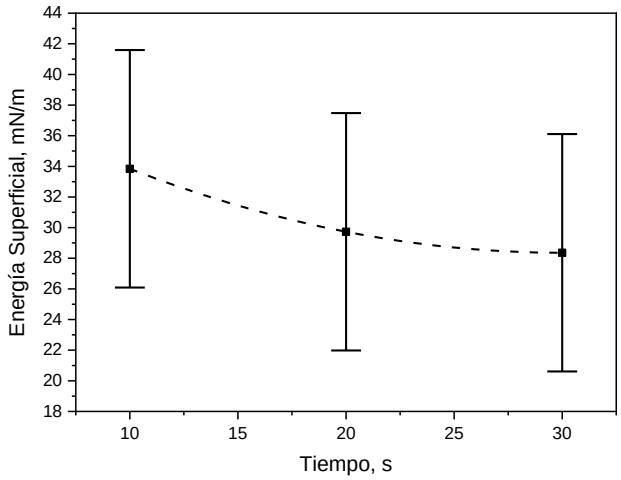


Figura 6.24. Gráfica de intervalos de energía superficial vs tiempo (25% H_2O en EG), 95% IC para la media.

6.5.1.6. Efecto de la composición del electrolito sobre la energía superficial

De acuerdo con la Tabla 6.23 se aplicó un análisis de varianza (Tabla 6.24) para determinar el efecto de la composición del electrolito sobre la energía superficial de las piezas electrodisueltas a diferentes condiciones de tratamiento, tiempo 10-30min, potencial 3.5-6.5V.

Tabla 6.23. DOE composición del electrolito.

Factores			Variable respuesta
% H_2O en EG	Tiempo (min)	Potencial (V)	Energía superficial (mN/m)
0	0	0	50.18
5	10	3.5	36.57
		5	44.75
		6.5	40.26
	20	3.5	36.37
		5	36.97
		6.5	37.40
	30	3.5	35.52
		5	35.46
		6.5	36.13
10	10	4	35.98
		5	38.07
		6	36.32
	20	4	35.38
		5	36.46
		6	35.83
	30	4	34.93
		5	35.69
		6	35.81
15	10	4.5	40.16
		5.5	41.58
		6.5	35.15
	20	4.5	36.28
		5.5	36.60
		6.5	34.75
	30	4.5	35.48
		5.5	34.31
		6.5	31.56
20	10	4	28.48
		5	29.97
		6	42.25
	20	4	27.20
		5	29.42
		6	33.74
	30	4	25.99
		5	29.19
		6	32.29

25	10	4	26.98
		5	35.90
		6	38.63
	20	4	26.14
		5	26.49
		6	36.57
	30	4	25.73
		5	26.08
		6	33.26

Hipótesis nula: La composición del electrolito no tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas.

Hipótesis alternativa: La composición del electrolito tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas.

Nivel de significancia α: 0.05 (ver Figura 6.25).

Tabla 6.24. ANOVA, efecto de la composición del electrolito sobre la energía superficial

Fuente	GL	SC	MC	F	p
% H_2O en EG	5	633.2	126.63	8.89	0.0001
Error	40	569.8	14.24		
Total	45	1202.9			

Dado que p<0.05, se rechaza la hipótesis nula, por tanto, la composición del electrolito tiene un efecto significativo en la energía superficial de las piezas electrodisueltas.

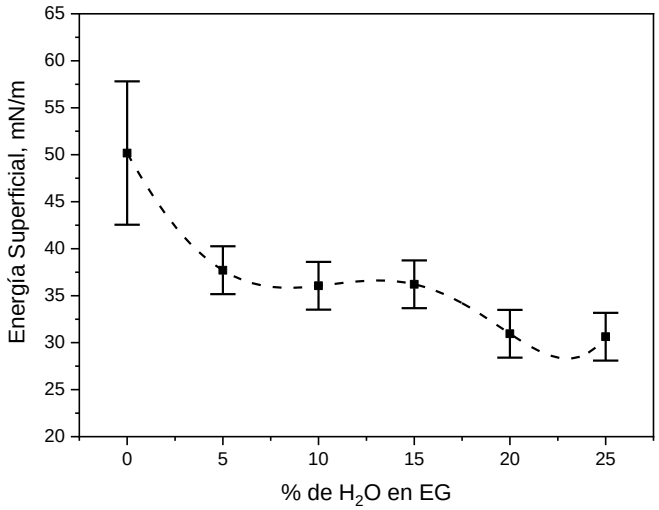


Figura 6.25. Gráfica de intervalos de energía superficial vs % de H_2O en EG, 95% IC para la media.

En la Figura 6.25, se observa que en las electrodisoluciones realizadas con los electrolitos que contienen 20% y 25% de agua en etilenglicol, se logran superficies con menor energía superficial, con respecto a las demás, por lo que las fuerzas de atracción en la superficie de dichas piezas son más débiles y, por tanto, hay un menor grado de adhesión. Además, se determinó que a las concentraciones antes mencionadas y 4V, se obtienen ángulos de contacto mayores a 100°, lo que caracteriza a las superficies como hidrofóbicas. En este sentido, según Espriú (2020), esta propiedad de repeler el agua puede reducir el deterioro de las superficies causado por la corrosión en medios acuosos. Por tanto, se seleccionaron las piezas electrodisueltas a 4V, en el electrolito que contiene 20% y 25% de agua en EG, para los análisis posteriores.

6.5.2. Rugosidad

En las Tablas 6.25 y 6.26, se muestran los valores de la rugosidad media aritmética del acero inoxidable electrodisuelto a diferentes composiciones, potenciales y tiempos de tratamiento. Al aplicar un potencial de 4 V se obtienen superficies menos rugosas en comparación con el acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento. A 5 V y 6 V la rugosidad aumenta, por la presencia de cavidades que se forman al liberarse gas hidrógeno en el ánodo (ecuación 6.3). Según Kyungsik (2015), estos acabados irregulares se deben a que la presencia de agua en los electrolitos aumenta la solubilidad de los óxidos formados, modificando el equilibrio entre disolución y formación de óxidos, generando así zonas de la superficie más propensas a llevar a cabo las reacciones de oxidación.

$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (6.3)$$

Tabla 6.25. Rugosidad del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% de H_2O en EG.

Composición del electrolito	Potencial (V)	Tiempo (min)	R_a (µm)	R_z (µm)
72.60 % EG, 9.25 % NaCl, 18.15 % H_2O	4	10	0.202	1.446
		20	0.175	0.951
		30	0.130	0.699
	5	10	0.760	4.304
		20	1.261	6.977
		30	1.548	8.035
	6	10	1.276	5.611
		20	2.056	9.685
		30	2.682	11.344

Tabla 6.26. Rugosidad del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% de H_2O en EG.

Composición del electrolito	Potencial (V)	Tiempo (min)	R_a (µm)	R_z (µm)
67.40 % EG, 10.14 % NaCl, 22.46 % H_2O	4	10	0.157	1.027
		20	0.136	0.650
		30	0.107	0.568
	5	10	0.953	5.829
		20	1.582	8.893
		30	2.320	11.782
	6	10	2.193	10.652
		20	2.654	10.781
		30	3.593	16.983

Además, en las Tablas 6.25 y 6.26, se muestran los valores de altura máxima de la rugosidad media (R_z), la cual representa la suma del pico y la profundidad máxima de un perfil de rugosidad. En este sentido, la profundidad de las cavidades en la superficie de las piezas electrodisueltas a potenciales de 5 V y 6 V es mayor que la de las cavidades en la superficie de las piezas electrodisueltas a 4 V, lo que hace que las piezas electrodisueltas a 5 V y 6 V sean más propensas a la corrosión localizada.

Las Figuras 6.26-6.31, representan los perfiles de rugosidad de las piezas electrodisueltas a diferentes condiciones, observándose más a detalle los picos y valles presentes en la superficie de la pieza tratada, siendo los de menor altura los de las piezas electrodisueltas a 4 V.

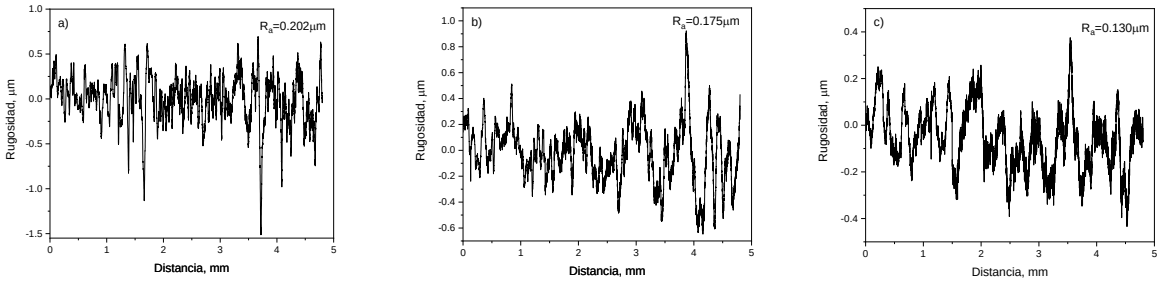


Figura 6.26. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min.

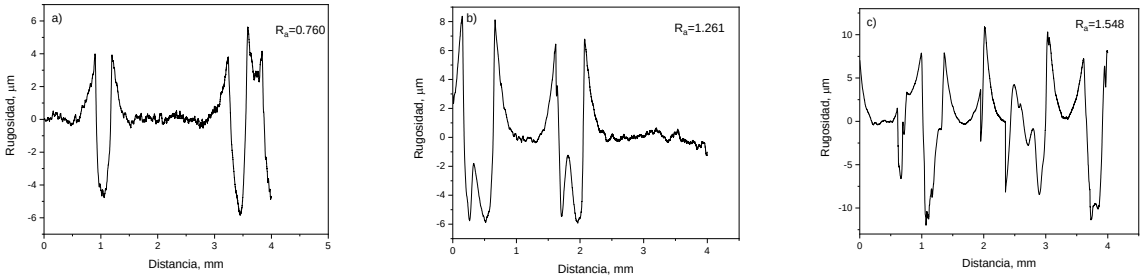


Figura 6.27. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 5V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min.

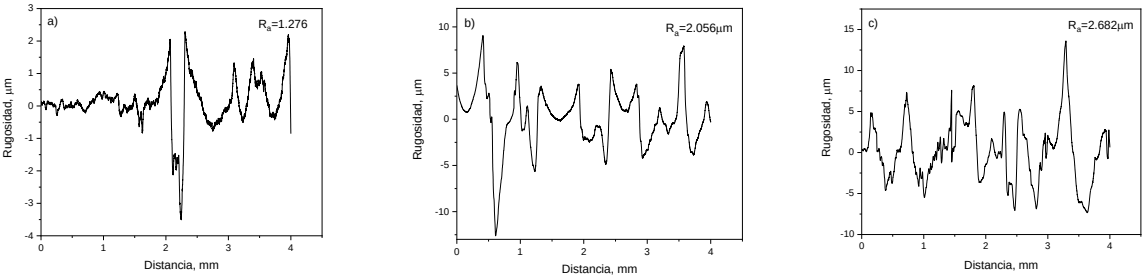


Figura 6.28. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 6V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min.

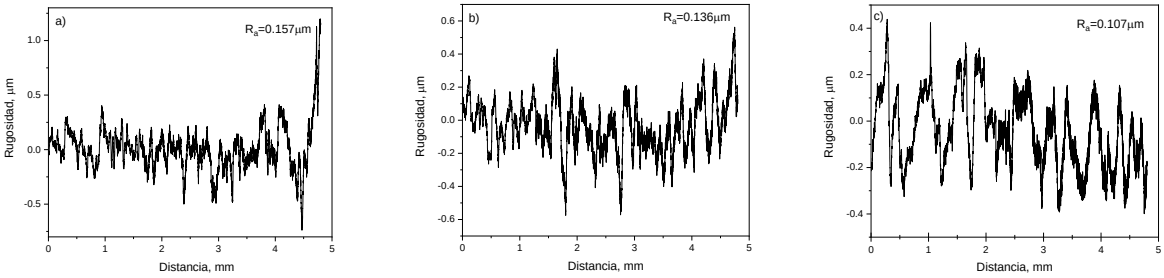


Figura 6.29. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min.

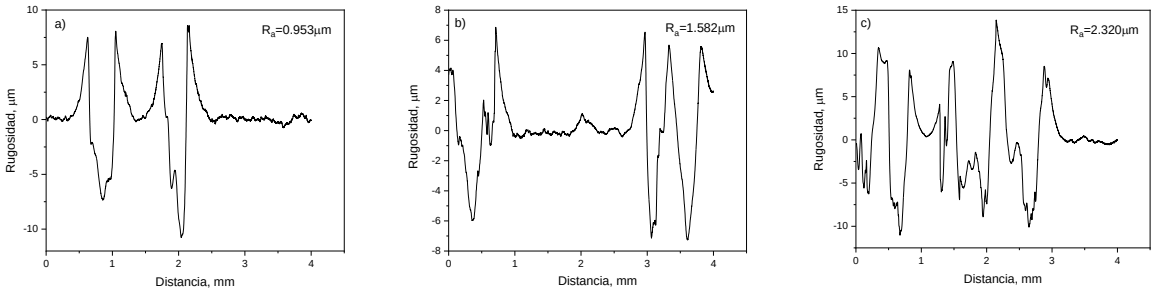


Figura 6.30. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 5V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min.

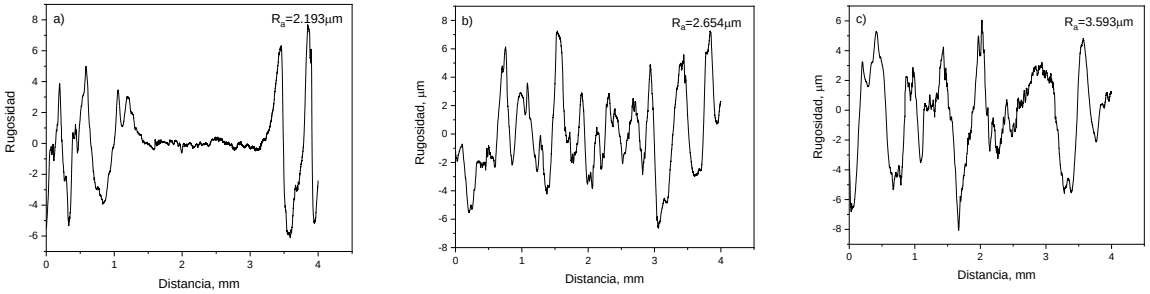


Figura 6.31. Perfil de rugosidad AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 6V a diferentes tiempos a) 10 min, b) 20min, c) 30min.

6.5.3. Microestructura

El análisis por MEB de las piezas electropulidas permitió caracterizar la superficie electrodisuelta a diferentes tiempos de tratamiento. En las Figuras 6.32-6.37, se observa que la superficie del acero inoxidable AISI 304 se vuelve uniforme y nivelada, revelándose los granos de austenita, característicos de este tipo de aceros. Además, se observa que, a mayor tiempo de tratamiento, la intensidad del brillo aumenta, obteniéndose una superficie más lisa y brillante, de modo que, según Łyczkowska, Lochyński y Nawrat (2020), la capa superficial queda protegida contra cambios estructurales.

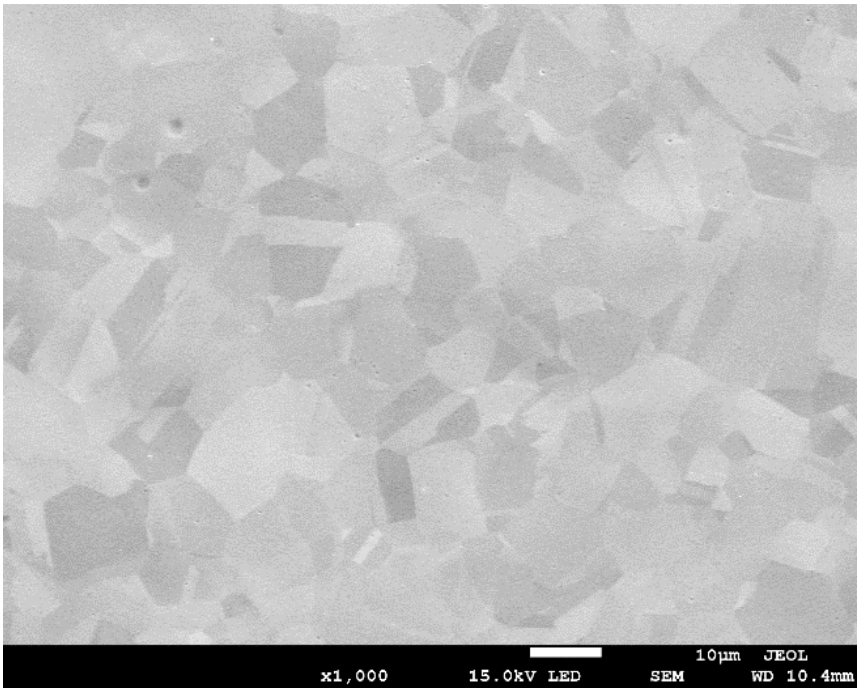


Figura 6.32. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, 10min.

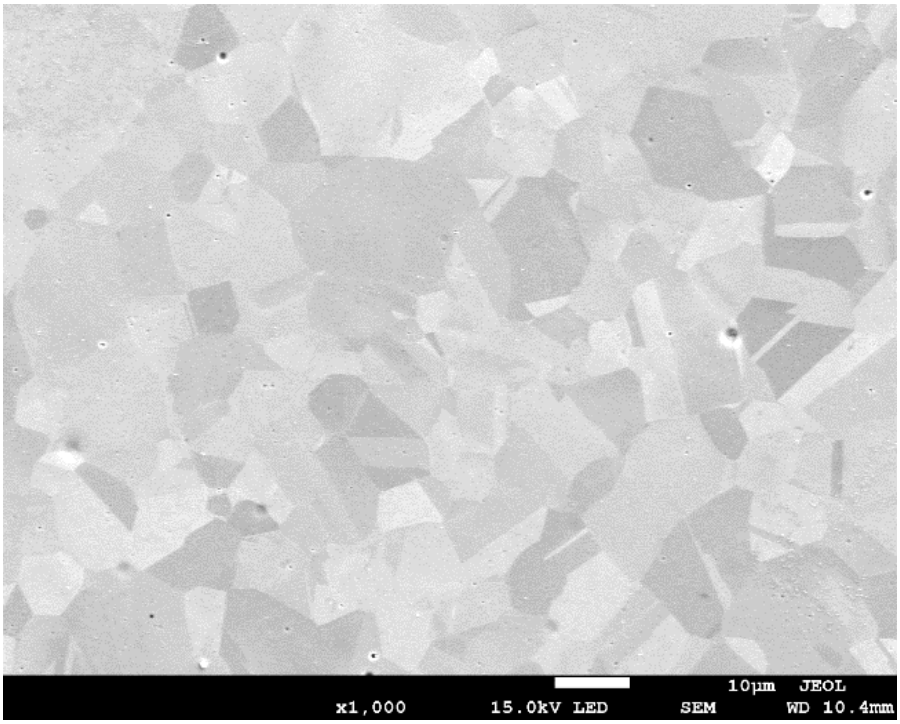


Figura 6.33. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, 20min.

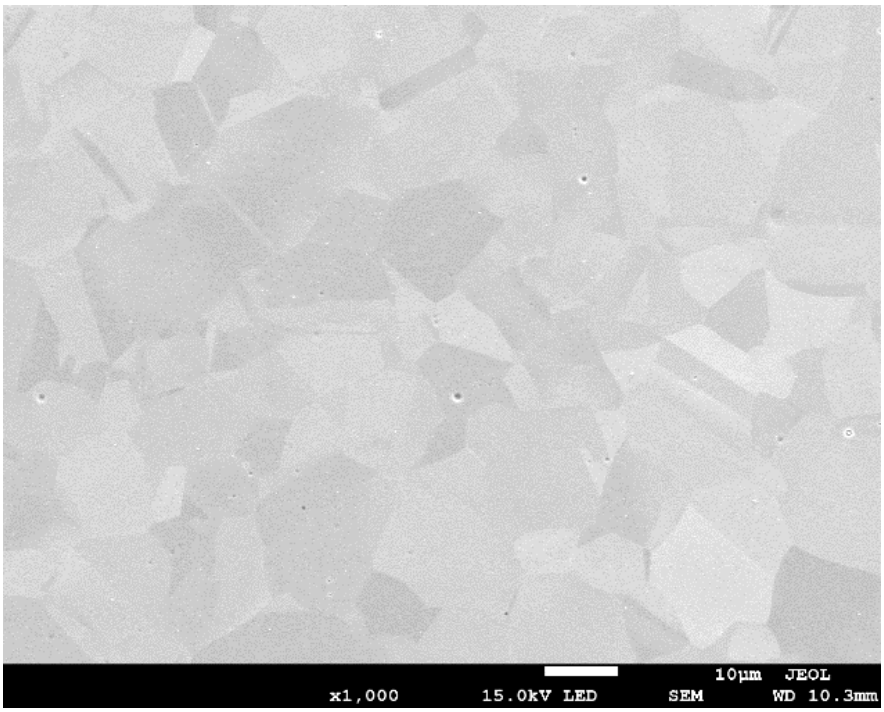


Figura 6.34. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, 30min.

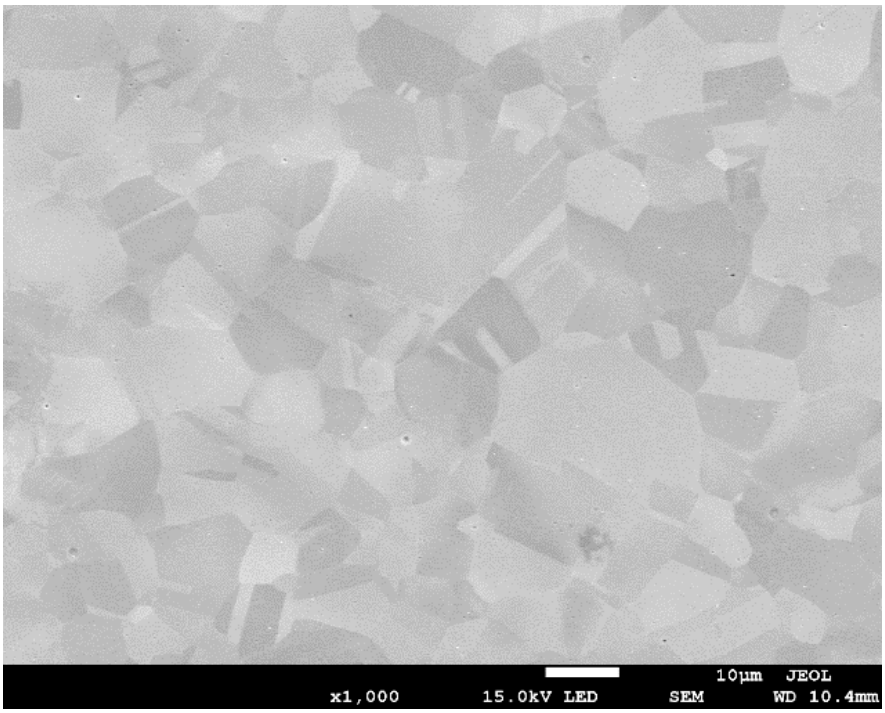


Figura 6.35. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, 10min.

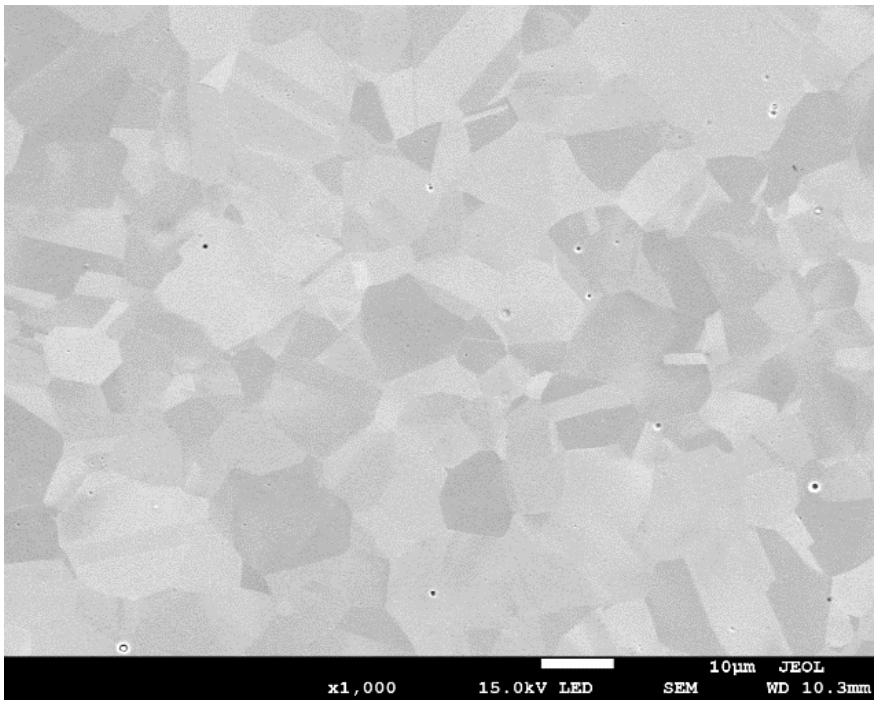


Figura 6.36. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, 20min.

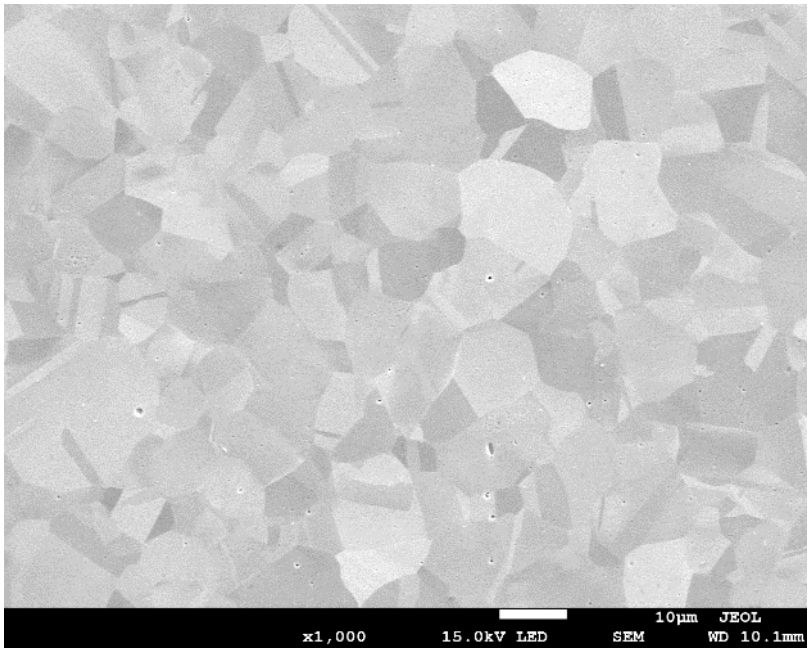


Figura 6.37. Microestructura del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto. SEM a 1000X, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, 30min.

6.5.4. Análisis elemental por EDS

En las Tablas 6.27 y 6.28, se muestran los porcentajes en peso obtenidos en el análisis elemental por EDS, de los principales elementos que conforman la superficie de las piezas electrodisueltas. Los datos indican que hay un aumento en el porcentaje de cromo en la superficie a mayor tiempo de tratamiento y, a su vez, hay una disminución en el porcentaje de hierro en la superficie, lo que indica, en principio, que el hierro se disuelve en mayor proporción que el cromo.

Tabla 6.27. Análisis elemental por EDS, AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V.

Elemento / % w	10min	20 min	30 min
Silicio	0.5319	0.5213	0.5678
Cromo	17.9490	17.9548	18.0661
Hierro	69.9328	69.8536	69.5102
Níquel	7.3530	7.4754	7.1085

Tabla 6.28. Análisis elemental por EDS, AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V.

Elemento / %w	10min	20 min	30 min
Silicio	0.4991	0.5282	0.5003
Cromo	17.6917	17.7579	17.9922
Hierro	69.8016	69.0743	69.0174
Níquel	7.0856	7.2254	7.1650

6.5.5. Análisis de escaneo lineal por MEB.

En las Figuras 6.38-6.43 se observa el perfil obtenido en el análisis de exploración lineal del corte transversal de las piezas de acero inoxidable electrodisueltas. Los perfiles del acero AISI 304 electrodisuelto, muestran un comportamiento lineal de todos los elementos en el interior de la pieza y una caída del cromo y hierro, que se empieza a notar a aproximadamente 3µm de la superficie. Las piezas electrodisueltas a 30 minutos muestran una disminución significativa en el contenido de hierro y cromo en la superficie con respecto a los demás tiempos de tratamiento, siendo más pronunciada la caída del hierro en relación a la del cromo, lo que confirma una electrodisolución selectiva del hierro con respecto al cromo.

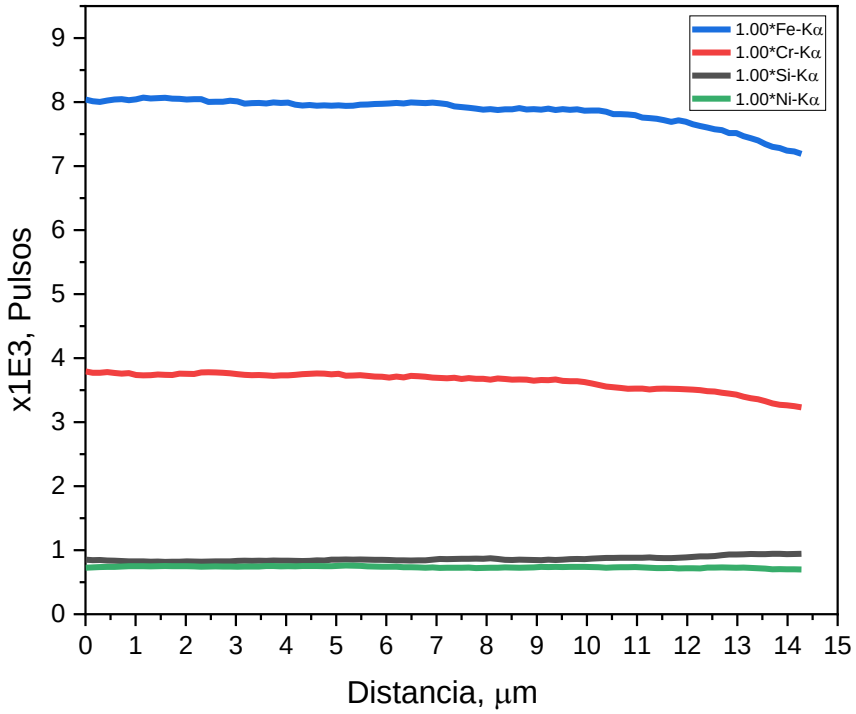


Figura 6.38. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V, 10 min.

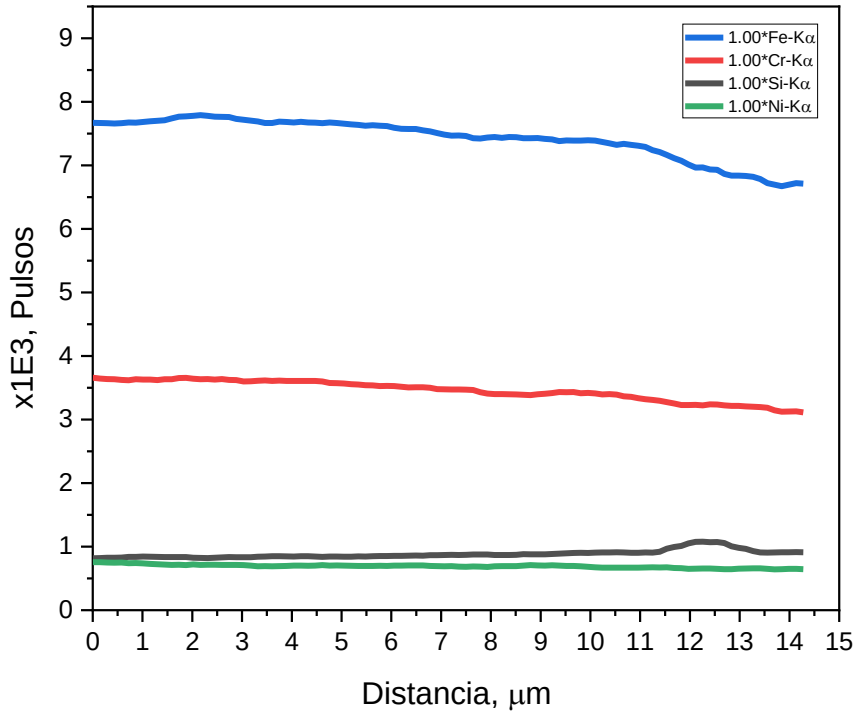


Figura 6.39. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V, 20 min.

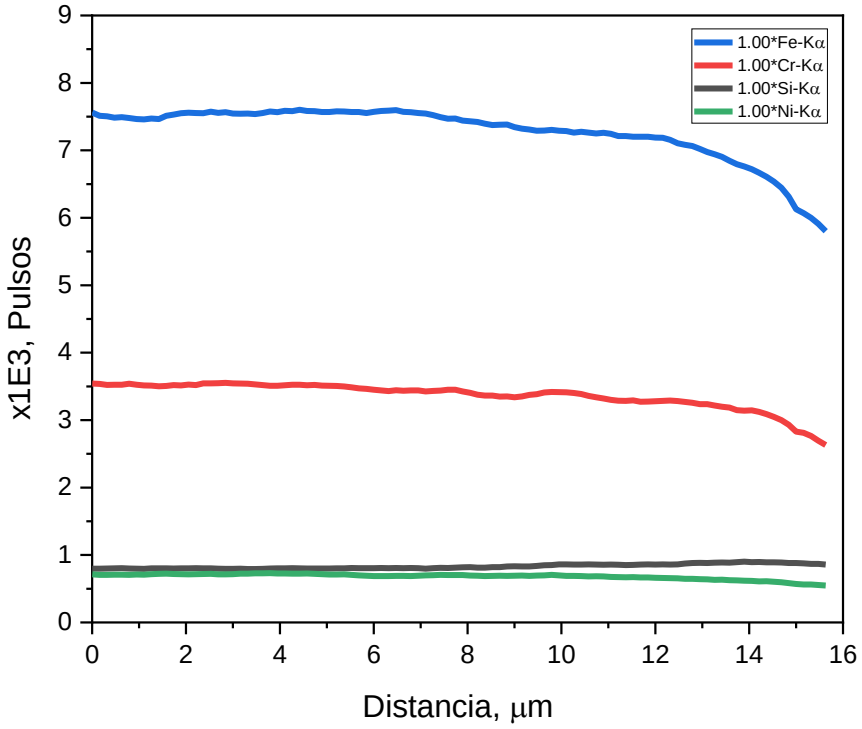


Figura 6.40. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 20% H_2O en EG, 4V, 30 min.

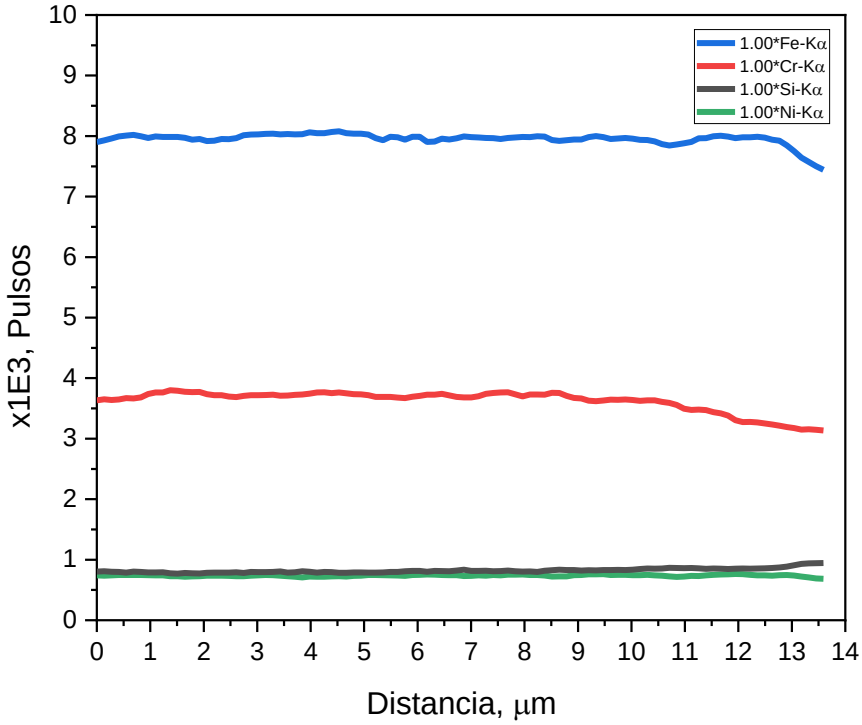


Figura 6.41. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V, 10 min.

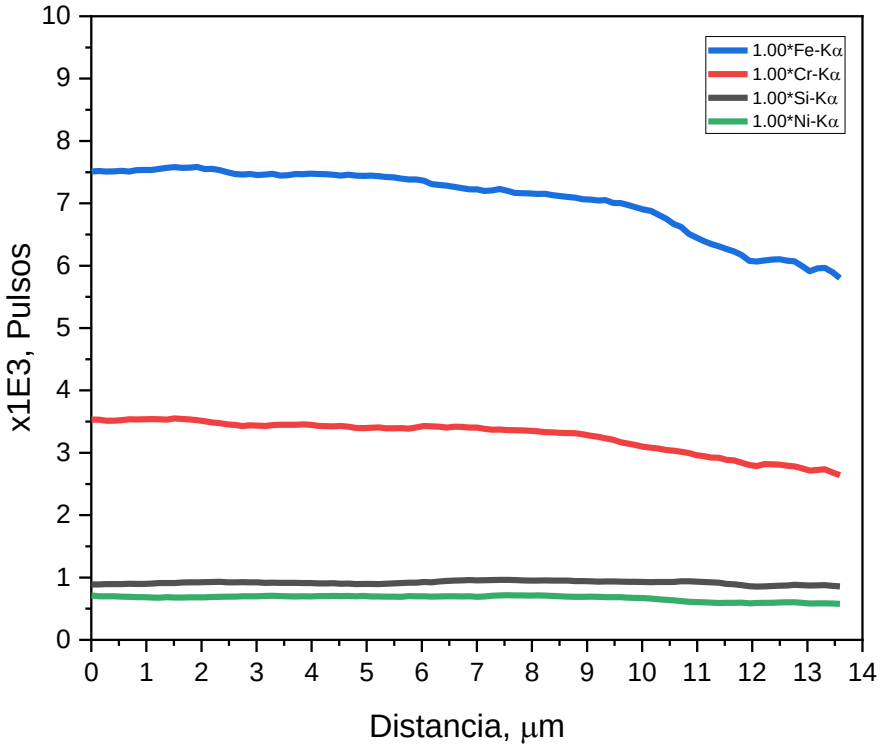


Figura 6.42. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V, 20 min.

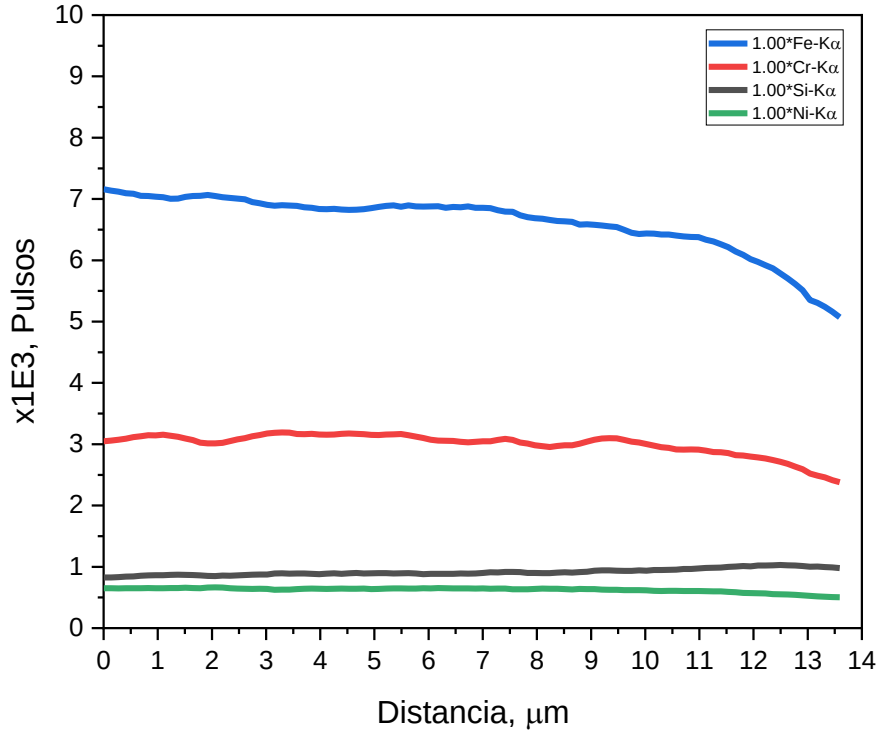


Figura 6.43. Corte transversal AISI 304 electrodisuelto, solvente 25% H_2O en EG, 4V, 30min.

6.6. Cromo y hierro disuelto en el electrolito.

La Tabla 6.29 muestra las concentraciones de hierro y cromo disuelto en el electrolito a diferentes tiempos de electrodisolución. Al aplicar un potencial de 4 V durante 10 minutos, el electrolito presenta una tonalidad tenue verde olivo. A 20 y 30 minutos de electrodisolución, el electrolito tiene una apariencia turbia de color verde olivo, que según Espriú (2020), se debe a la alta disolución de FeO y Fe_2O_3. Además, se determinó que la relación atómica Fe/Cr aumenta, en ambos electrolitos, a los 30 minutos de electrodisolución, con respecto a la relación Fe/Cr en la superficie del acero inoxidable sin tratamiento (Fe/Cr= 3.77), siendo la que alcanza un mayor valor, la pieza electrodisuelta en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG, 4V y 30 minutos de tratamiento (Fe/Cr=5.55).

Tabla 6.29. Cromo y hierro disuelto en el electrolito, posterior al proceso de electrodisolución.

Composición del electrolito	Potencial (V)	Tiempo (min)	[Fe] (mg/L)	[Cr] (mg/L)	Fe/Cr
72.60 % EG, 9.25 % NaCl, 18.15 % H2O	4 V	10	91.79	25.16	3.67
		20	145.86	55.31	2.63
		30	245.84	64.25	3.82
67.40 % EG, 10.14 % NaCl, 22.46 % H2O		10	128.16	32.29	3.96
		20	246.55	62.64	3.94
		30	390.27	70.45	5.55

En la Figura 6.44, se muestra la tendencia de la concentración de hierro y cromo disuelto en el electrolito. Se observa un mayor incremento en la electrodisolución del hierro cuando se incrementa el contenido del agua en el electrolito, tal como sugiere el análisis de escaneo lineal.

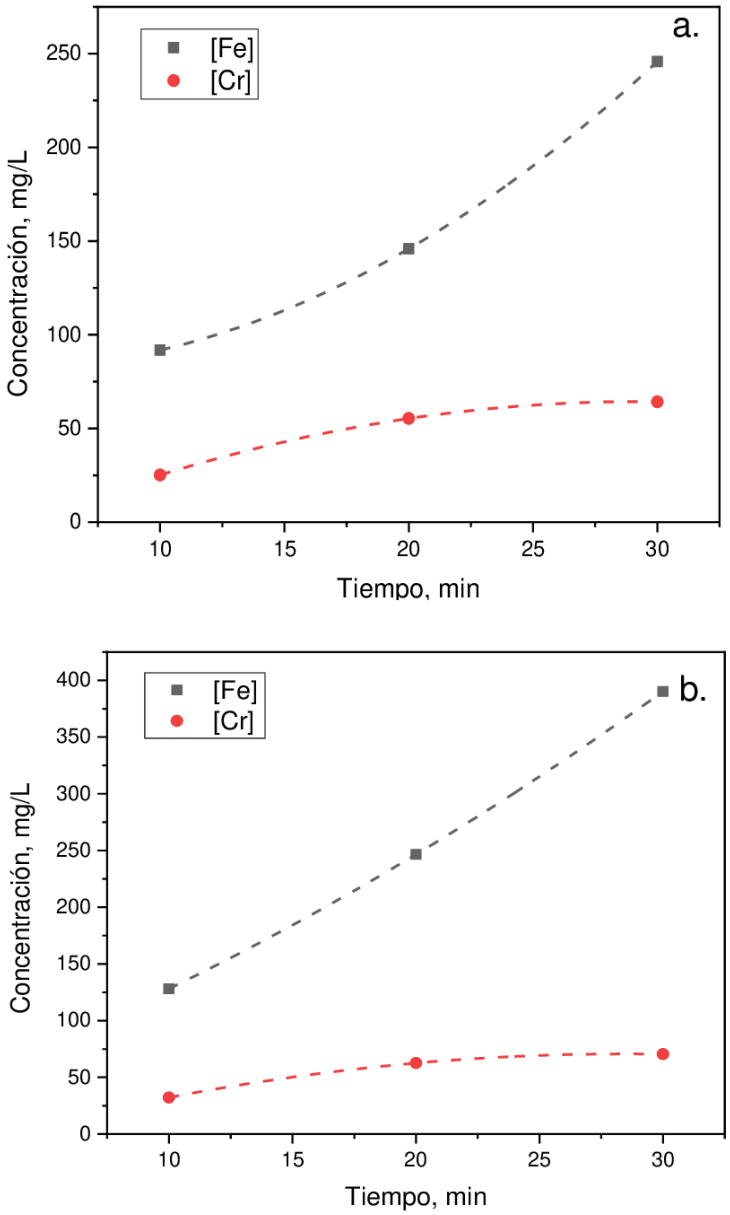


Figura 6.44. Concentración de hierro y cromo disuelto en el electrolito de a) 20% y b) 25% H_2O en EG a 10min, 20min, 30min de electrodisolución.

6.7. Resistencia a la corrosión

6.7.1. Resistencia a la corrosión general

Las Figuras 6.45 y 6.46 muestran una comparación de la curva Tafel del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento frente a las curvas Tafel del acero electrodisuelto a diferentes condiciones: 20% y 25% de H_2O en EG, 4V, 10-30min. A partir de dichas curvas, se realizó una extrapolación lineal de las curvas anódica y catódica según las ecuaciones 6.4 y 6.5, mediante el software EC-Lab®. El valor

de “x” y “y” en la intersección de ambas rectas corresponde al valor de I_{corr} y E_{corr} respectivamente.

$$y_a=\beta_a x+b_a \quad (6.4)$$

$$y_c=\beta_c x+b_c \quad (6.5)$$

En la Tabla 6.30 se muestran los valores de E_{corr} e I_{corr} y de las pendientes anódica y catódica de las curvas Tafel. Se observa que la corriente de corrosión I_{corr} y, en consecuencia, la densidad de corriente de corrosión J_{corr} (I_{corr}/A), disminuye en función del tiempo de electrodisolución y el porcentaje de agua, es decir hay una menor demanda de corriente, por tanto, según la ecuación 10.4, la velocidad de corrosión de las piezas electrodisueltas disminuye con respecto a la del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento. Además, se observa que los potenciales de corrosión de las piezas electrodisueltas son menores que el del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento, lo que indica que las piezas electrodisueltas tienden a ser más estables y menos reactivas que el material sin electrodisolver.

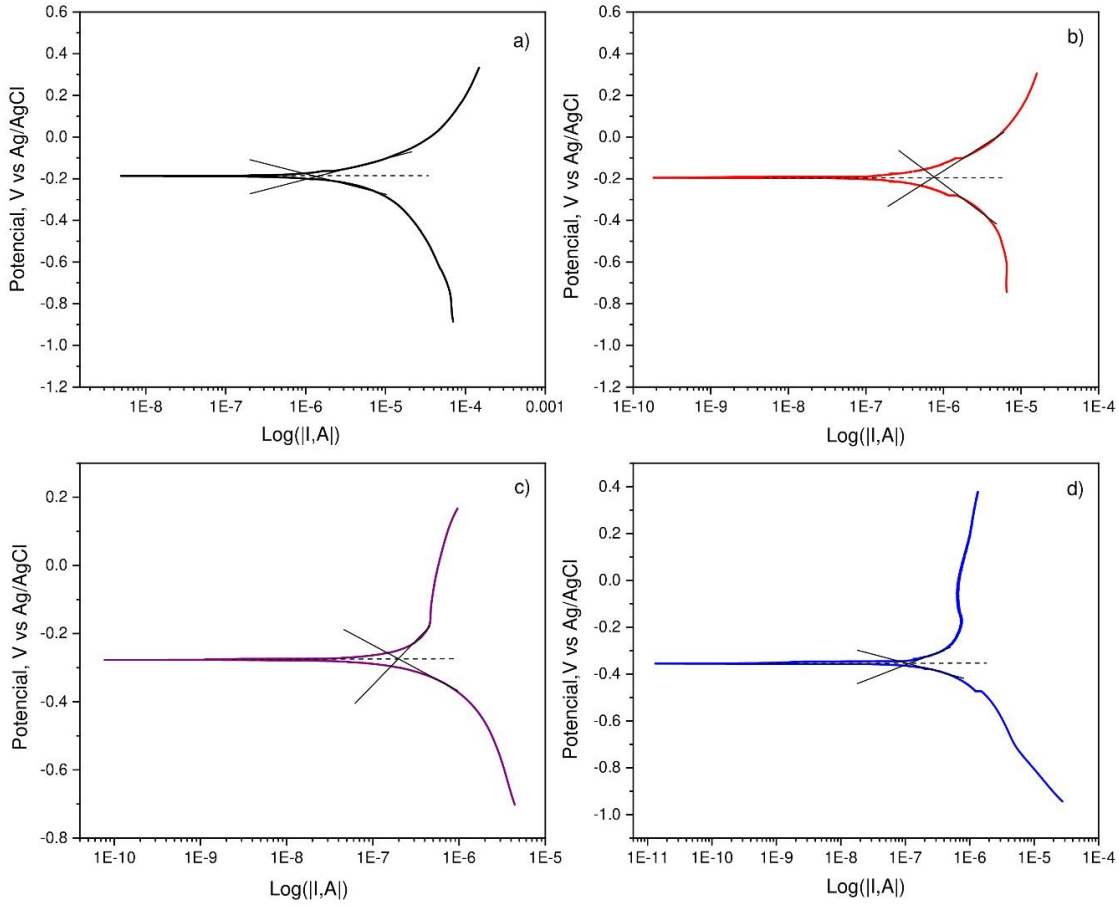


Figura 6.45. Curvas Tafel, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min.

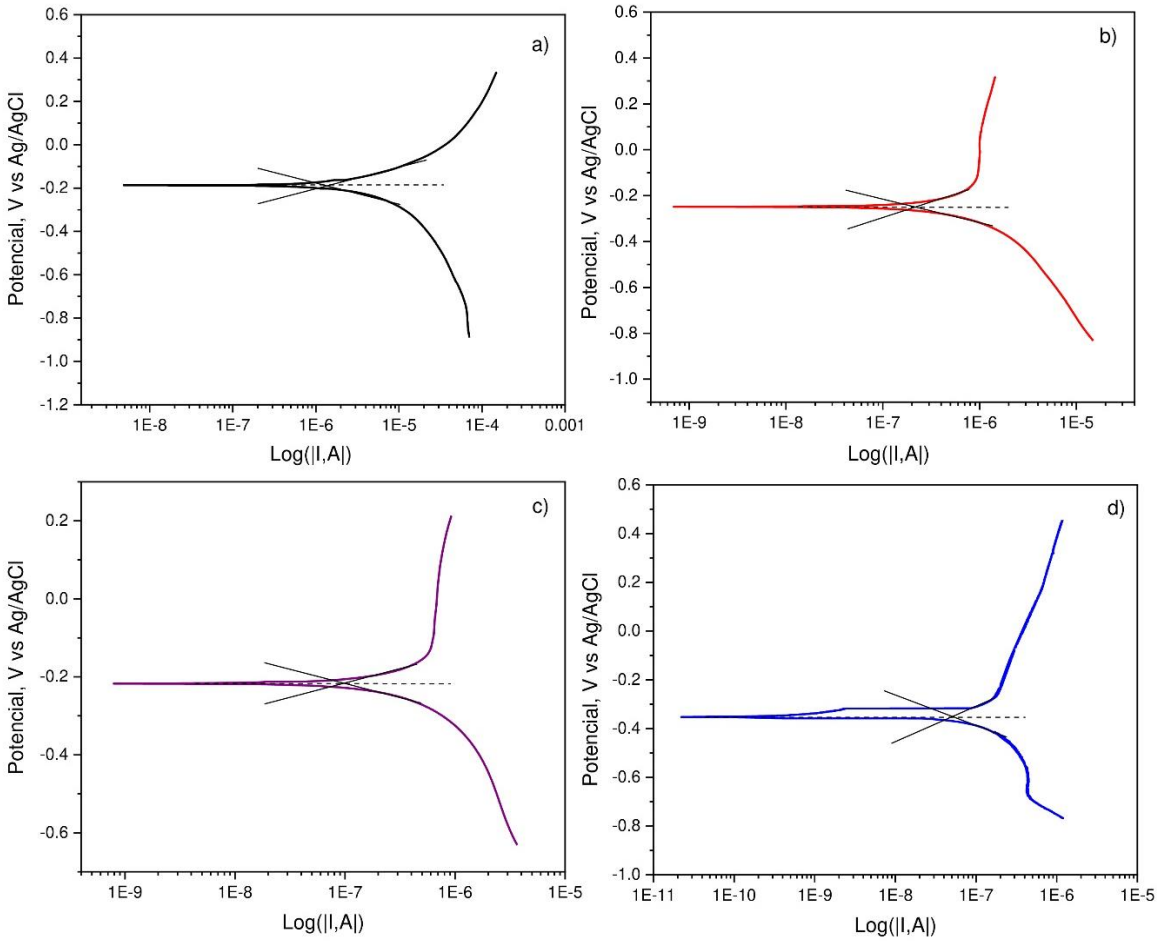


Figura 6.46. Curvas Tafel, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min.

Tabla 6.30. Parámetros de corrosión general.

Composición del electrolito %(m/m)	Potencial, V	Tiempo, min	E_{corr}, V	I_{corr}, µA	β_a, V	β_c, V	Tasa de corrosión, mmpy
ST	0	0	-0.188	1.585	0.10	0.10	0.020825
72.60% EG, 9.25% NaCl, 18.15% H_2O	4	10	-0.203	0.813	0.30	0.30	0.010306
		20	-0.275	0.204	0.30	0.10	0.002586
		30	-0.363	0.107	0.20	0.20	0.001355

67.40% EG, 10.14% NaCl, 22.46% H_2O	4	10	-0.251	0.207	0.10	0.09	0.0026227
		20	-0.218	0.099	0.07	0.07	0.001255
		30	-0.348	0.054	0.10	0.10	0.000684

Según la Tabla 6.30, la pieza electrodisuelta en el electrolito con 25% de H_2O en EG, a 4 V y 30 minutos, es la que presenta una menor velocidad de corrosión general (0.000684 mmpy) con respecto al acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento (0.020825 mmpy). Esta mejora en los parámetros electroquímicos del material electrodisuelto, se asocia a la formación de una capa pasiva de Cr_2O_3 más uniforme que la producida de forma natural por los aceros inoxidables y a la reducción de la rugosidad producto del nivelado y suavizado de la superficie electrodisuelta, lo que hace que el ataque por corrosión sea menos agresivo.

6.7.2. Resistencia a la corrosión localizada

En las Figuras 6.47 y 6.48 se muestran las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento y del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto a diferentes condiciones. En las curvas se señalan los potenciales que se requieren para el análisis de corrosión por picaduras: potencial de circuito abierto o potencial de corrosión (E_{corr}), potencial de nucleación de picaduras (E_{pit}) y potencial de repasivación (E_{rep}), estos dos últimos potenciales permiten definir tres regiones características de la curva de polarización, de la siguiente forma (Saadawy, 2012):

- $E>E_{pit}$ inicio de la formación de picaduras.
- $E<E_{rep}$ el acero inoxidable permanece en estado pasivo.
- $E_{rep}<E<E_{pit}$ no permite la formación de nuevas picaduras, pero sí el desarrollo de las ya existentes.

En este sentido, se conoce que el potencial de picaduras E_{pit} es el potencial crítico al cual la densidad corriente aumenta dramáticamente, de tal forma que se genere la corriente necesaria para la iniciación del poro. Y el potencial de repasivación se obtiene cuando la curva inversa (barrido de reversa) corta la curva de polarización directa (barrido hacia adelante). Según la Tabla 6.31, los valores de E_{pit} y E_{rep} aumentan en función del porcentaje de agua en el electrolito, esto puede ocurrir debido a que las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene mayor cantidad de agua, presentan menores valores de rugosidad superficial, con una reducción del 55.78% para el acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, en el electrolito con 25% de agua en etilenglicol, a 4V y 30 minutos, con respecto al acero sin tratar, lo que hace que la superficie del metal sea menos propensa al desarrollo de picaduras (Pedeferri, 2018).

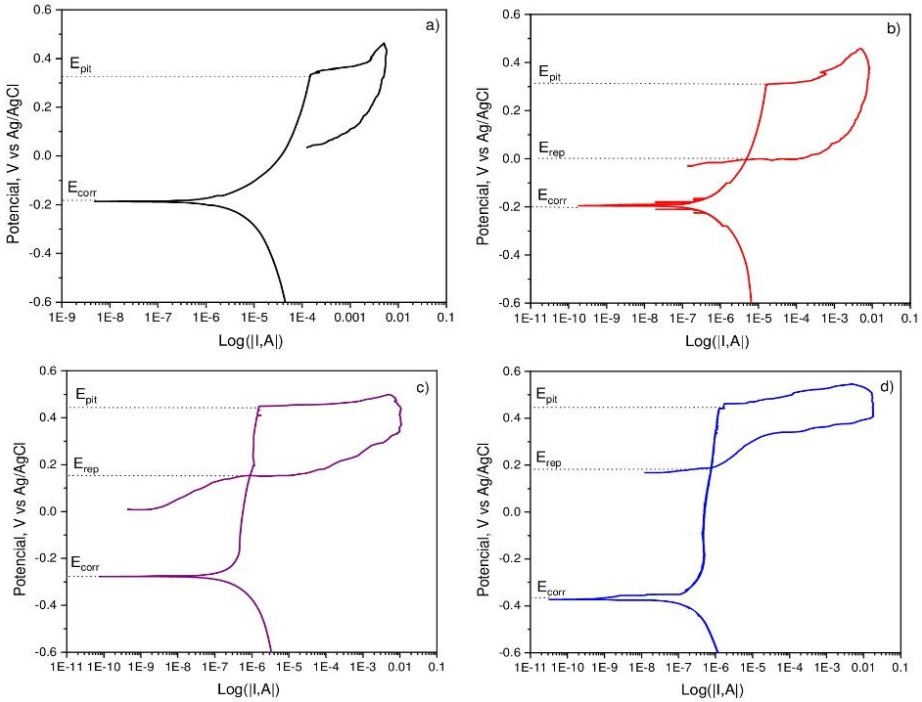


Figura 6.47. Curvas de polarización cíclica, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 20% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min.

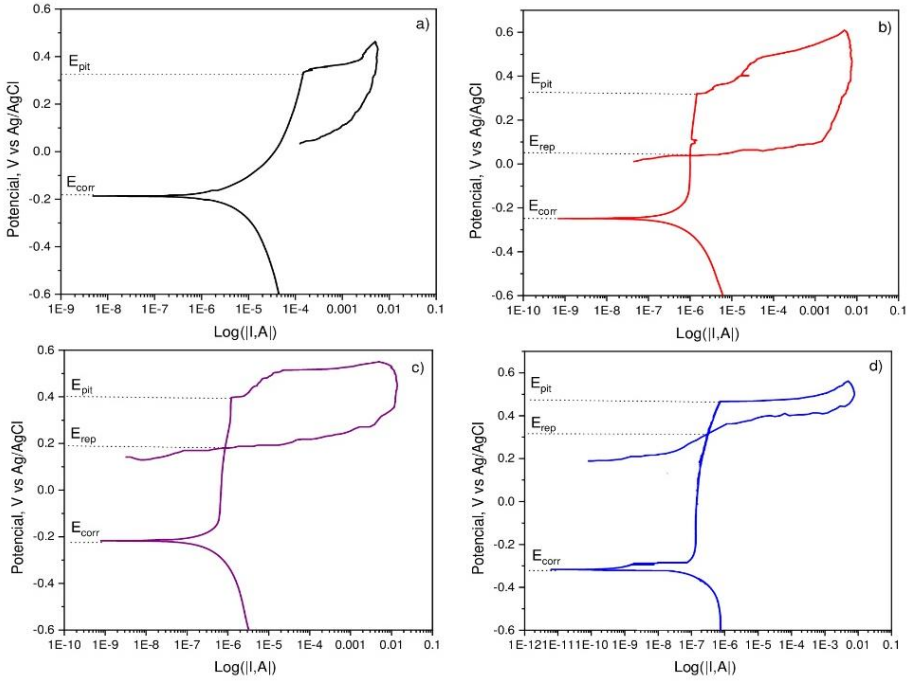


Figura 6.48. Curvas de polarización cíclica, 0.6 V/h. AISI 304 SS electrodisuelto, solvente 25% de H_2O en EG, 4V, a diferentes tiempos a) Sin tratamiento, b) 10min, c) 20min, d) 30min.

Tabla 6.31. Parámetros de corrosión por picadura.

Composición del electrolito %(m/m)	E_a, V	t, min	E_{corr}, V	E_{pit}, V	R_{pit}, V	E_{rep}, V	E_{pit}-E_{rep}, V	Tipo de histéresis
ST	0	0	-0.188	0.304	0.492	0	0.492	NA
72.60% EG, 9.25% NaCl, 18.15% H_2O	4	10	-0.203	0.311	0.514	0.001	0.310	+
		20	-0.275	0.421	0.696	0.155	0.266	+
		30	-0.363	0.443	0.806	0.180	0.263	+
67.40% EG, 10.14% NaCl, 22.46% H_2O	4	10	-0.251	0.320	0.571	0.039	0.281	+
		20	-0.218	0.400	0.618	0.180	0.220	+
		30	-0.348	0.499	0.847	0.315	0.184	+

Considerando el valor de E_{corr}, E_{pit} y E_{rep}, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión por picaduras, según los siguientes criterios (Saadawy, 2012):

1. Cuanto mayor sea la diferencia $|E_{corr}-E_{pit}|$ menos probable es la aparición de picaduras y, por tanto, mayor es la resistencia a la corrosión por picaduras.
2. Si $E_{rep}>E_{corr}$, el metal tendrá capacidad de regenerar la capa de pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la repasivación será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia .
3. Si $E_{rep}<E_{corr}$, el metal o aleación permanecerá en el estado activo una vez destruida la pasividad y las picaduras crecerán sin interrupción.

De acuerdo con la Tabla 6.31, el valor R_{pit} (ecuación 6.6) del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto a diferentes condiciones, aumenta con respecto al del acero sin tratar, lo que indica, según el criterio 1, que las piezas electrodisueltas son menos susceptibles a la corrosión por picaduras que el acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento.

$$R_{pit}=|E_{corr}-E_{pit}|. \quad (6.6)$$

Por otro lado, las curvas de polarización potenciodinámica cíclica de las piezas electrodisueltas, a diferentes condiciones, completan el bucle de histéresis, lo que indica repasivación. La histéresis anódica positiva que se forma en el escaneo

inverso, muestra que la corrosión por picaduras se produce a potenciales más positivos que E_{corr}, pero se detiene mediante la repasivación de las picaduras en la superficie (Esmailzadeh, Aliofkhazraei y Sarlak, 2018).

Además, se observa que el potencial de repasivasión de las piezas electrodisueltas aumenta en función del porcentaje de agua y del tiempo de tratamiento, siendo $E_{rep}>E_{corr}$ en todos los casos, por tanto, según el criterio 2, el acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto a estas condiciones: 20% y 25% de H_2O en EG, 4V, 10-30min, tiene la capacidad de regenerar la capa pasiva ante una ruptura de la misma.

Según los criterios 1, 2 y 3, la forma más efectiva de evitar picaduras es la elección de la pieza que presente mayores potenciales de nucleación de picaduras y de repasivación con respecto al potencial de corrosión y con valores pequeños de histéresis anódica (E_{pit}-E_{rep}). Por tanto, el acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, en el electrolito compuesto por 67.40% EG, 10.14% NaCl, 22.46% H_2O, a 4 V y 30 minutos, es el que presenta mejores propiedades de resistencia a la corrosión por picaduras, con un R_{pit} de 0.847 V.

VII. CONCLUSIONES

Estudio electroquímico

De acuerdo con el estudio electroquímico realizado mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal, se determinó que los intervalos óptimos de potencial para realizar el proceso de electrodisolución selectiva del acero inoxidable AISI 304, empleando un electrolito compuesto por NaCl-H_2O-EG, son los siguientes:

- 6.96% NaCl, 88.39% EG, 4.65% H_2O: 3.5 V-6.5 V
- 7.66% NaCl, 83.11% EG, 9.23% H_2O: 4 V-6 V
- 8.42% NaCl, 77.84% EG, 13.74% H_2O: 4.5 V-6.5 V
- 9.25% NaCl, 72.60% EG, 18.15% H_2O: 4 V-6 V
- 10.14% NaCl, 67.40% EG, 22.46% H_2O: 4 V-6 V

Condiciones de electrodisolución

A partir del diseño de experimentos y el análisis de varianza para determinar el efecto de las condiciones de electrodisolución sobre la energía superficial, se identificó que las piezas electrodisueltas con baños electrolíticos que contienen 20% y 25% de H_2O en EG, presentan menor energía superficial con respecto a las demás composiciones. Además, se determinó que a 4V se obtienen superficies con ángulos de contacto mayores a 100°, por lo que la pieza presenta una transición de hidrofílica a hidrofóbica, después del proceso de electrodisolución.

Caracterización superficial

El análisis por MEB de las piezas electrodisueltas, revela los granos austeníticos característicos del acero inoxidable austenítico y una superficie más uniforme que la del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento. Además, según los valores obtenidos de rugosidad, se comprueba que hay un cambio significativo en la uniformidad de la superficie, obteniéndose una reducción del 55.78%, en la rugosidad media aritmética de la pieza electrodisuelta en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG, a 4V y 30 minutos, con respecto al acero sin tratar.

Los datos obtenidos en el análisis elemental por EDS-MEB, de las piezas electrodisueltas en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG, a 4V, indican que a mayor tiempo de tratamiento hay un aumento en el porcentaje de cromo en la superficie y una disminución en el porcentaje de hierro, lo que sugiere que el hierro se disuelve en mayor proporción que el cromo, dicho comportamiento también se demuestra en el análisis de escaneo lineal y de espectrometría de absorción atómica de las soluciones residuales del proceso de electrodisolución.

Resistencia a la corrosión

Los ensayos de polarización cíclica mostraron una disminución en la tasa de corrosión del acero inoxidable AISI 304 electrodisuelto, con respecto al acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento, siendo la pieza electrodisuelta en el electrolito que contiene 25% de H_2O en EG, a 4V y 30 minutos, la que presentó mejores propiedades de resistencia a la corrosión en agua de mar simulada, obteniéndose una reducción del 96.71% en la velocidad de corrosión general y un aumento del 72.15% en la resistencia a la corrosión por picadura, con respecto al acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento.

VIII. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Caracterización superficial

- Aplicar la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, para determinar con mayor precisión la relación Cr/Fe en la superficie del acero inoxidable AISI 304 con y sin tratamiento, y estudiar el efecto que tiene sobre las propiedades anticorrosivas.

Condiciones de electrodisolución

- Realizar pruebas de electrodisolución selectiva a concentraciones mayores a 25% de agua en EG en el baño electrolítico, compuesto por NaCl-H_2O-EG, y evaluar su influencia sobre la resistencia a la corrosión.

- Estudiar el efecto que tienen otras variables, como la temperatura, el pH, la viscosidad y la reciclabilidad del electrolito, sobre las características superficiales del acero electrodisuelto.

Evaluación del desempeño antibioincrustante

- Realizar estudios microbiológicos y aplicar un post-tratamiento con técnicas electroquímicas como la electrodeposición de iones, para incrementar la resistencia a la biocorrosión.

IX. BIBLIOGRAFÍA

[1] Abbott, A., Gero, J., Karim, W. & Ryder, K. (2015). Anodic dissolution of metals in ionic liquids. *Progress in Natural Science: Materials International*, *25*(6), 595-602.

[2] Abouelata, A., Attia, A. & Youssef, G. (2021). Electrochemical polishing versus mechanical polishing of AISI 304: Surface and electrochemical study. *J Solid State Electrochem, 26*, 121–129.

[3] Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (1.ª ed.). Elsevier.

[4] Ahmed, A., Darweesh, M., Agour, Y., Elzayett, M. & Hammad, W. (2019). Electropolishing of steel in presence of some amines. *Progress in Organic Coatings*, *133*, 255-266.

[5] Alibaba (2022). Medidor de ángulo de contacto mejorado/instrumento de medición de ángulo de microgotas. https://spanish.alibaba.com/product-detail/Enhanced-contact-angle-meter-Droplets-angle-60817434484.html

[6] Alrbaey, K., Wimpenny, D., Al-Barzinjy, A. & Moroz, A. (2016). Electropolishing of Re-melted SLM Stainless Steel 316L Parts Using Deep Eutectic Solvents: 3 × 3 Full Factorial Design. *Journal of Materials Engineering and Performanc*, *25*, 2836–2846.

[7] American Iron and Steel Institute (2022). *Steel Technology*. https://www.steel.org/steel-technology/.

[8] Andrade, L., Xavier, S., Rocha, R., Bocchi, N. & Biaggio, S. (2005). Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration. *Electrochimica Acta*, *50* (13), 2623-2627.

[9] ASTM (2011). ASTM G5-94: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM International.

[10] ASTM (2013). ASTM A276-10. Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes. ASTM International.

[11] ASTM (2015). ASTM G102-89: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. ASTM International.

[12] ASTM (2018). ASTM G61-86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. ASTM International.

[13] ASTM (2019). ASTM G3-14: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. ASTM International.

[14] ASTM (2020). ASTM B322–99: Standard Guide for Cleaning Metals Prior to Electroplating. ASTM International.

[15] ASTM (2020). ASTM G59–97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International.

[16] Awad, A., Abdel, N. & Dahy, T. (2010). Removal of tarnishing and roughness of copper surface by electropolishing treatment. *Applied Surface Science*, *256* (13), 4370-4375.

[17] Awad, A., Ghazy, E., Abo, S. & Mahmoud, M. (2012). Electropolishing of AISI-304 stainless steel for protection against SRB biofilm. *Surface and Coatings Technology*, *206*(14), 3165-3172.

[18] B., P. (2022). *¿Qué es la energía superficial y cómo influye a la hora de seleccionar la cinta adhesiva?* Trayma. https://www.trayma.es/que-es-la-energia-superficial/

[19] Bagotsky, V. (2006). *Fundamentals of Electrochemistry* (2.ª ed.). John Wiley & Sons, Inc.

[20] Bontempelli, G., Dossi, N. Toniolo, R. (2016). Linear Sweep and Cyclic. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12200-0.

[21] Chatterjee, B. (2015). Science and Industry of Electropolishing. Galvanotechnik, 71(1), 71 – 93.

[22] Chen, S., Tu, G. & Huang, C (2005). The electrochemical polishing behavior of porous austenitic stainless steel (AISI 316L) in phosphoric-sulfuric mixed acids. *Surface and Coatings Technology*, *200* (7), 2065-2071

[23] Criado, M., Fajardo, S., Valdez, B. & Bastidas J. (2013). Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad. B. Valdéz & M. Schorr (Eds.), *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial* (pp. 11-32). OmniaScience.

[24] Datta, M. (2021). *Electrodissolution Processes Fundamentals and Applications* (1.ª ed). Taylor & Francis Group, LLC

[25] Esmailzadeh, S., Aliofkhazraei, M. & Sarlak, H. (2018). Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals. Review article. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 54 (5), 976-989.

[26] Espriú, S. (2020). *Empleo de solventes eutécticos profundos en el proceso de electropulido de piezas metálicas* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de Nuevo León.

[27] Feroze, P., Damien, W.,Thompson, P. & Grégoire, H. (2011). Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *16*, 1389-1397.

[28] Forster, R., Walsh D., Adamson, K. y Spain E. (2018). Voltammetry | Overview. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.14562-7

[29] Fragmento, A. (2020). Chapter 4.3.1-X-ray photoelectron spectroscopy. Characterization of Nanoparticles. *Measurement Processes for Nanoparticles, Micro and Nano Technologies*, (pp. 349-371).

[30] Fushimi, K. & Habazaki, H. (2008). Anodic dissolution of titanium in NaCl-containing ethylene glycol. *Electrochim, 53*, 3371–3376.

[31] Habibzadeh, S., Li, L., Davis, E., Shum, D. & Omanovic, S. (2014). Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility. *Corrosion Science*, *87*, 89-100.

[32] Han, W. & Fang, F. (2020). Eco-friendly NaCl-based electrolyte for electropolishing 316L stainless steel. *Journal of Manufacturing Processes, 58*, 1257-1269.

[33] Han, Y., Mei, J., Peng, Q., Han, H. & Ke, W. (2016). Effect of electropolishing on corrosion of nuclear grade 316L stainless steel in deaerated high temperature water. *Corrosion Science*, *112*, 625-634.

[34] Henning, T., Sam, M., Christoph, F., Joffrey, L. (2022). Analysis of Plasma-Electrolytic Polishing Process Initiation. *Procedia CIRP*, *108*, 782-786.

[35] Hocheng, H., Kao, P. & Chen, Y. (2001). Electropolishing of 316L stainless steel for anticorrosion passivation. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 414-418.

[36] Huang, C., Yung, F. & Han C. (2011). Electropolishing behavior of pure titanium in sulfuric acid–ethanol electrolytes with an addition of water. *Corrosion Science*, *53*(2), 589-596.

[37] ISO 4287:1997. Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Terms, definitions and surface texture parameters.

[38] Ji, G., Sun, H., Duan, H., Yang, D., Sun, J. (2021). Effect of electrolytic plasma polishing on microstructural evolution and tensile properties of 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, *420*.

[39] Kannan, M. (2018). Chapter 8: Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications*. A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology* (pp. 81-92), Daya Publishing House.

[40] Karim, W. (2021). Electropolishing of pure metallic titanium in a deep eutectic solvent. *Arabian Journal of Chemistry*, *14*(1).

[41] Kityk, A., Danilov, F., Protsenko, V., Pavlik, V., Boča, M. & Halahovets, Y. (2020). Electropolishing of two kinds of bronze in a deep eutectic solvent (Ethaline). *Surface and Coatings Technology*, *397*.

[42] Kityk, A., Protsenko, V., Danilov, F., Kun, O. & Korniy, S. (2019). Electropolishing of aluminium in a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, *375*, 143-149.

[43] Krzysztof, R., Lahtinen, J., Hryniewicz, T. & Rzadkiewicz, S. (2015). XPS depth profiling analysis of passive surface layers formed on austenitic AISI 304L and AISI 316L SS after high-current-density electropolishing. *Surface and Coatings Technology*, *276*, 516-520.

[44] Kuleuven (2022). Environmental scanning electron microscope Philips XL30 ESEM FEG. Kuleuven. https://www.mtm.kuleuven.be/equipment/microscopy/ESEM-XL30-FEG.

[45] Kyungsik, D., Sung S., Yonghwan, K. & Chung, W. (2015). Effect of added ethanol in ethylene glycol–NaCl electrolyte on titanium electropolishing. *Corrosion Science*, *98*, 494-499.

[46] Landolt, D. (1987) Fundamentals aspects of electropolishing. Review article. *Electrochimica Acta*, *32* (1), 1-11.

[47] Landolt, D. (2007). *Corrosion and Surface Chemistry of Metals* (1.ª ed). EPFL Press.

[48] Latifi, A., Imani, M., Khorasani, M. & Joupari, M. (2013). Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, *221*,1-12.

[49] Lin, C. & Hu, C. (2008). Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model. *Electrochimica Acta*, *53* (8), 3356-3363.

[50] Lin, C., Hu, C. & Lee, T. (2009). Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology. *Surface & Coatings Technology*, *204*(4), 448-454.

[51] Łyczkowska, E., Lochyński, P. & Nawrat, G. (2020). Electrochemical Polishing of Austenitic Stainless Steels. *Materials, 13.*

[52] Ma, C., Han, E., Peng, Q. & Ke, W. (2018). Effect of Polishing Process on Corrosion Behavior of 308L Stainless Steel in High Temperature Water. *Applied Surface Science*, *442*, 423-436.

[53] Ma, D., Li, S. & Liang, C. (2009). Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions. *Corrosion Science*, *51*(4), 713-718.

[54] Mahadeshwara, M. R. (2022). Surface Roughness Measurement- About tribology. https://www.tribonet.org/wiki/surface-roughness-measurement/.

[55] Martínez, B. & Vargas, G. (2021). Electrodissolving surfaces of AISI 304 SS using sodium clorides in ethylene glycol. XXIX International Materials Research Congress.

[56] McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science* (1.ª ed). Springer Science+Business Media, LLC.

[57] Metrohm, (2022). Vionic Potentiostat. https://www.metrohm.com/en/products/3/5000/3500001080.html

[58] Moazzam, P., Giorgio, L., Amir, R., Ehsan, A. & Pavel, G. (2019). Effect of molecular-scale surface energy alteration of aluminium on its corrosion resistance behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 562*, 26-33.

[59] Mousselli, J. (2019). *On surface electropolishing for the development of metallic stents* [Tesis de maestría]. Université Laval Québec, Canada.

[60] Neergat, M. & Weisbrod, K. (2011). Electrodissolution of 304 stainless steel in neutral electrolytes for surface decontamination applications. *Corrosion Science*, *53*(12), 3983-3990.

[61] Newby, J. (1985). Metals Handbook: Metallography and Microstructures. ASM International, The Materials Information Society.

[62] Owen, J. & Walker, K. (2016). Chapter 4 - Graphene Functionalization for Biosensor Applications. Silicon Carbide Biotechnology. *A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications*, (pp. 85-141).

[63] Pedeferri, P. (2018). *Corrosion Science and Engineering*. Springer Nature Switzerland AG.

[64] Perez, N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science* (1.ª ed.). Kluwer Academic Publishers.

[65] Phull, B. (2010). *Marine Corrosion*. *Shreir's Corrosion*, *2*, 1107-1148,

[66] Rahman, Z., Lawrence, K. & Haider, C. (2017). The effects of parametric changes in electropolishing process on surface properties of 316L stainless steel. *Applied Surface Science*, *410*, 432-444.

[67] Revie, R. & Uhlig, H. (2008). *Corrosion and corrosion control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering* (4.ª ed.). John Wiley & Sons, Inc.

[68] Rezaei, B. & Irannejad, N. (2019) Chapter 2 - Electrochemical detection techniques in biosensor applications. *Electrochemical Biosensors*, (pp. 11-43).

[69] Rodríguez, O., Martínez, L. & Videa, M. (2020). Electropolishing and anodization of titanium in water/ethylene glycol baths for the production of TiO_2 nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, *22* (119).

[70] Rotty C., Mandroyan A., Doche M. & Hihn J. (2016). Electropolishing of CuZn brasses and 316L stainless steels: Influence of alloy composition or preparation process (ALM vs. standard method). *Surface and Coatings Technology*, *307*, 125-135.

[71] Rotty, C., Doche, M., Mandroyan, A. & Hihn, J. (2017). Electropolishing Behavior of Additive Layer Manufacturing 316L Stainless Steel in Deep Eutectic Solvents. *Journal of The Electrochemical Society*, *77* (11), 1199-1207.

[72] Rotty, C., Doche, M., Mandroyan, A., Hihn, J., Montavon, G. & Moutarlier, V. (2017). Comparison of electropolishing behaviours of TSC, ALM and cast 316L stainless steel in H_3PO_4/H_2SO_4. *Surfaces and Interfaces*, *6*, 170-176.

[73] Saadawy, M. (2012). Kinetics of Pitting Dissolution of Austenitic Stainless Steel 304 in Sodium Chloride Solution. *International Scholarly Research Network*.

[74] Saleem, S. (2012). *Electropolishing in Deep Eutectic Solvents* [Tesis de doctorado]. Leicester: University of Leicester.

[75] Schweitzer P. (2010). *Fundamentals of Corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods* (1.ª ed.). CRC Press.

[76] Siddaiah (2021). Chapter 1 - Introduction to tribocorrosion. Siddaiah, A., Ramachandran, R. & Menezes, P. (Eds). *Tribocorrosion Fundamentals, Methods, and Materials*, (pp. 1-16).

[77] Smith, E., Abbott, A. & Ryder, K. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, *114*, 11060-11082.

[78] Spica, A., Roche, J., Arurault, L., Horville, M. & Rolet, J. (2021). Evolution of model roughness on quasi-pure aluminum during plasma electrolytic polishing. *Surface and Coatings Technology*, *428*.

[79] Tapia L., Álvarez R. (2017). Análisis del Electrodisolución de probetas de acero SAE 1020. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.

[80] TECNASA, Tecnologías Asociadas (2022). Potenciostato multicanal PARTAST MC. https://tecnasa.es/sistemas-de-test-de-baterias-potenciostato-multicanal-partast-mc/

[81] Telegdi, J., Shaban, A. & Vastag, G. (2017). Biocorrosion- Steel. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13591-7

[82] Trimble, H. (1931). Solubilities of Salts in Ethylene Glycol and in Its Mixtures with Water. *ACS Publications, 2*, 165–167.

[83] Vante, N. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, vol. Ia (1.ª ed). e-libro.net, Buenos Aires.

[84] Winiarka, J., Marczewski, M. & Tylus, W. (2019). Resistencia a la corrosión del acero inoxidable 304 después de la polarización anódica en baño no acuoso de cloruro de colina-ácido oxálico. *Protección contra la corrosión*, *3*, 78-81.

[85] Zaki, S., Zhang, N. & Gilchrist, M. (2022). *Electropolishing and Shaping of Micro-Scale Metallic Features*. MDPI Micromachines.

[86] Zoski, C. (2007). *Handbook of Electrochemistry* (1.ª ed). Elsevier B.V.

X. ANEXOS

10.1. Diagrama de flujo del proceso de electrodisolución del AISI 304 SS.

En la Figura 10.1 se muestra la secuencia de pasos que implica el proceso de electrodisolución del acero inoxidable AISI 304.

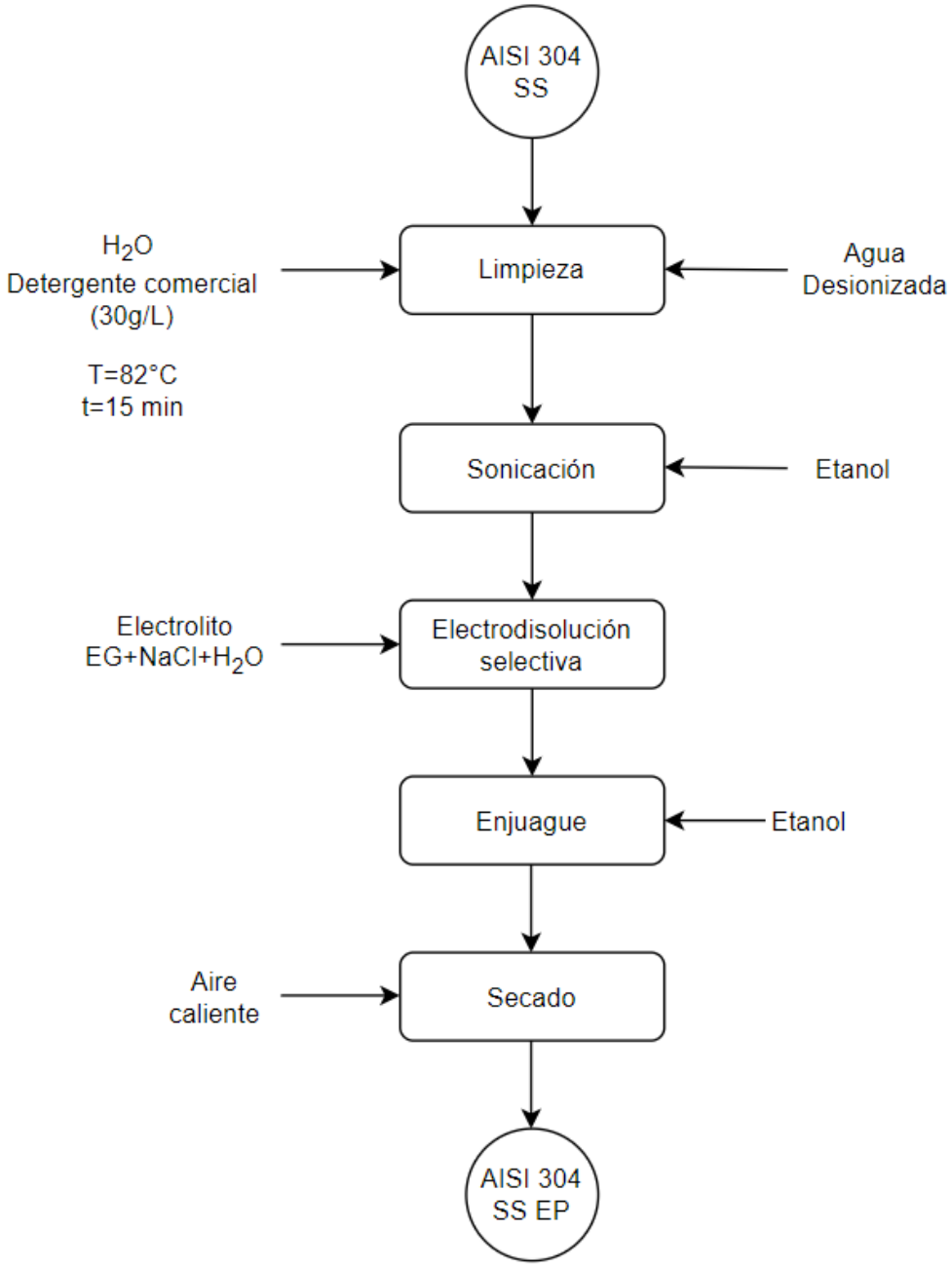


Figura 10.1. Diagrama de flujo del proceso de electrodisolución de acero inoxidable AISI 304.

10.2. Herramientas electroquímicas para el proceso de electrodisolución.

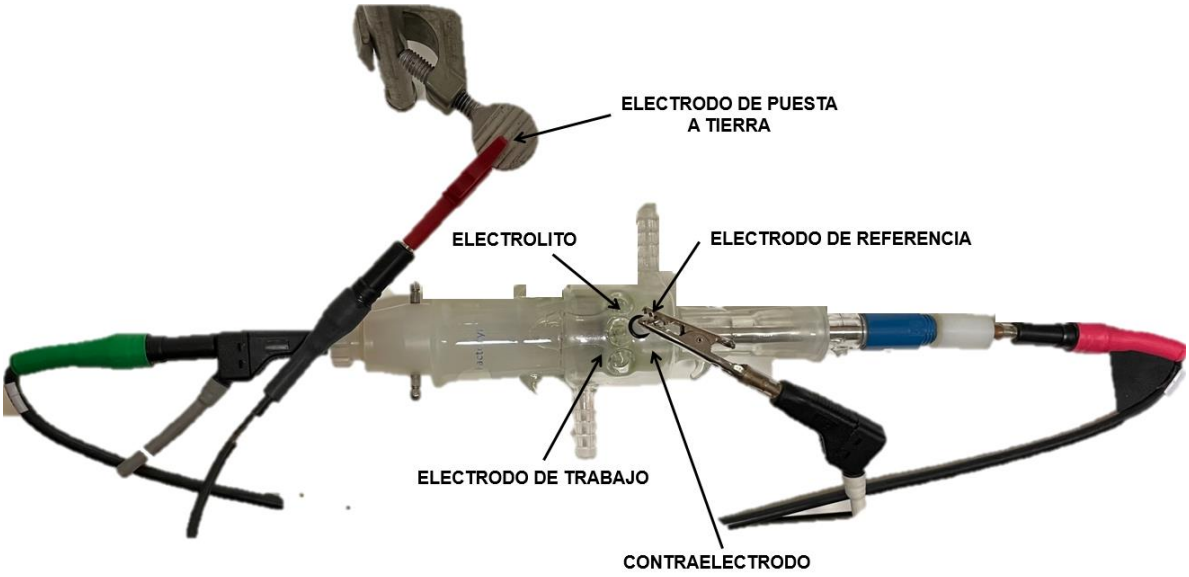


Figura 10.2. Montaje de celda electroquímica, 30 mL.

Figura 10.3. Potenciostato multicanal PARSTAT y celdas de Faraday.

10.3. Cálculos para determinar las composiciones del electrolito.

Las composiciones del electrolito se determinaron según los datos de solubilidad del sistema ternario etilenglicol-agua-cloruro de sodio mostrados en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1. Solubilidades de NaCl en la mezcla etilenglicol-agua.

%EG en solvente	g NaCl por 100g de solvente
0	36.09
19.17	28.44
38.99	21.46
59.07	15.54
79.45	10.4
100	7.09

(Trimble, 1931)

A partir de los datos mostrados en la Tabla 10.1, se realizó el siguiente ajuste polinómico:

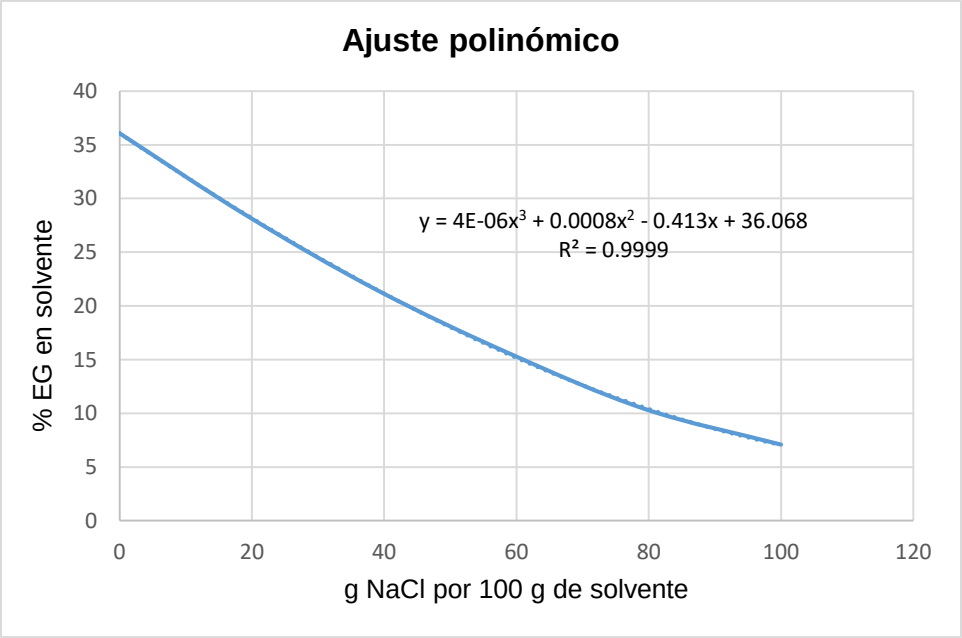


Figura 10.4. Ajuste polinómico.

En la Figura 10.4 se observa que los datos de solubilidad se ajustan a un modelo polinomial cúbico con un coeficiente de determinación R^2=0,9999. Según la

ecuación obtenida, se calculó la solubilidad del NaCl en la mezcla etilenglicol-agua para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG (Tabla 10.2).

Tabla 10.2. Solubilidad del NaCl en la mezcla etilenglicol-agua para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG.

%EG en solvente	% de H_2O en EG	g de NaCl por 100g de solvente
95	5	7.4825
90	10	8.2940
85	15	9.1995
80	20	10.1960
75	25	11.2805

Para el cálculo de las concentraciones de EG, NaCl y H_2O, se estableció una base de cálculo de 1.1Kg de EG. En la Tabla 10.3, se muestran las cantidades másicas de EG, H_2O y NaCl.

Tabla 10.3. Cantidades másicas en la mezcla EG, H_2O y NaCl, para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG.

g de EG	g H_2O	g NaCl
1110	58.4211	87.4271
1110	123.3333	102.2927
1110	195.8824	120.1346
1110	277.5000	141.4695
1110	370.0000	166.9514

De acuerdo con la Tabla 10.3, se calculó el porcentaje másico de cada uno de los compuestos, en el equilibrio (Tabla 10.4).

Tabla 10.4. Porcentaje másico de EG, H_2O y NaCl, para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG.

%EG	%H_2O	%NaCl
88.39	4.65	6.96
83.11	9.23	7.66
77.84	13.74	8.42
72.60	18.15	9.25
67.40	22.46	10.14

En la Figura 10.5 se muestra el diagrama ternario del sistema EG-H_2O-NaCl, la curva de equilibrio y se representan las composiciones de trabajo.

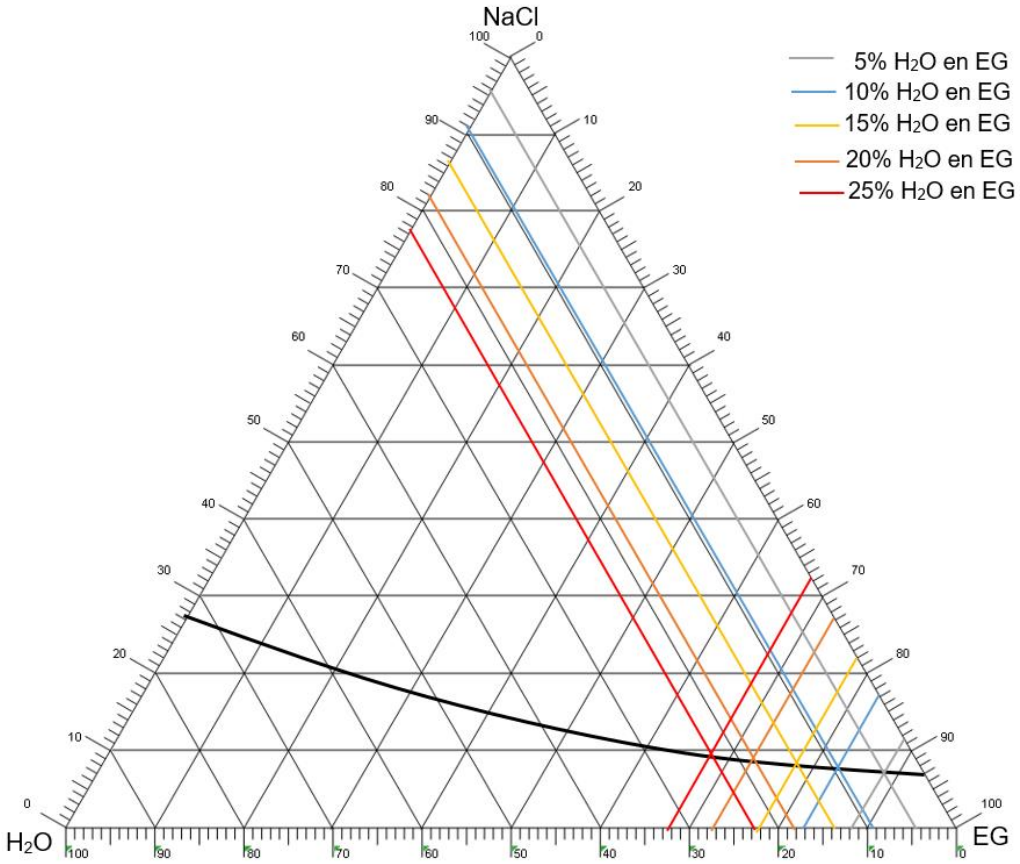


Figura 10.5. Diagrama ternario del sistema EG-H_2O-NaCl (Basado en Trimble, 1931).

La curva de equilibrio presentada en el diagrama ternario, se basa en los datos de la Tabla 10.5.

Tabla 10.5. Datos de equilibrio del sistema ternario EG-H_2O-NaCl

% EG	% H_2O	% NaCl
0	73.48	26.52
14.93	62.93	22.14
32.11	50.22	17.67
51.13	35.42	13.45
71.97	18.61	9.42
93.38	0	6.62

(Trimble, 1931)

En la Tabla 10.6, se muestran las composiciones de cada componente de la mezcla EG-NaCl-H_2O para un 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de agua en EG.

Tabla 10.6. Composiciones de los electrolitos.

Electrolito	Composición		
	(%m/m) NaCl	(%m/m) EG	(%m/m) H_2O
E_1	6.96	88.39	4.65
E_2	7.66	83.11	9.23
E_3	8.42	77.84	13.74
E_4	9.25	72.60	18.15
E_5	10.14	67.40	22.46

10.4. Procedimiento para la preparación de agua de mar simulada.

Para preparar un litro de solución se disolvieron 30.667 g de cloruro de sodio (NaCl) y 5.117 g de sulfato sódico anhidro (Na_2SO_4) en 0.7 litros (700 ml) de agua.

Posteriormente se añadieron lentamente y con agitación, 25 mililitros de la solución A (Tabla 10.7) y 12.5 mililitros de la solución B (Tabla 10.7) y se adicionó agua desionizada a la solución, hasta obtener 1 litro.

Finalmente, se ajusta el pH a 8.2 con una solución de hidróxido sódico (NaOH) a 0.1 N.

Tabla 10.7. Soluciones stock para la preparación de agua de mar simulada.

Solución A			**Solución B**				
$MgCl_26H_2O$ [g/L]	$CaCl_2$ [g/L]	$SrCl_26H_2O$ [g/L]	KCl [g/L]	$NaHCO_3$ [g/L]	KBr [g/L]	H_3BO_3 [g/L]	NaF [g/L]
555.571	57.943	2.114	69.457	20.100	10.057	2.714	0.300

10.5. Normas

10.5.1. ASTM B322 – 99: Guía estándar para la limpieza de metales antes de la galvanoplastía.

Describe el procedimiento de limpieza de superficies de metales antes de un proceso de galvanoplastía. Además, indica que la limpieza adecuada requiere una combinación de procedimientos. La elección de estos procedimientos se basa en el conocimiento de los metales a limpiar y de la suciedad a eliminar.

La norma B322–99, se divide principalmente en 4 partes que consisten en lo siguiente:

Parte I: Limpieza previa (uso de un solvente, emulsión o rociado alcalino) para eliminar la mayor parte de la suciedad.

Parte II: Limpieza alcalina.

Parte III: Electrolimpieza final, para eliminar trazas de sólidos y especialmente impurezas adheridas.

Parte IV: Resolución de problemas.

Para efectos de la presente investigación se decidió aplicar una limpieza alcalina, descrita en el apartado II de la norma.

Según la norma, para este tipo de limpieza se sugiere utilizar una concentración de 30 a 120 g/L de un limpiador alcalino y el proceso se debe realizar a una temperatura de 82°C, por períodos de 3 a 15 min.

10.5.2. ISO 4287-1997: Especificaciones geométricas de producto. Textura superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros de textura superficial.

Especifica los términos, definiciones y parámetros para la determinación del estado superficial (perfiles de rugosidad, de ondulación y primario) mediante el método del perfil.

Definiciones generales:

Filtro de perfil: Filtro que separa el perfil en componentes de longitud de onda larga y componentes de longitud de onda corta [ISO 11562].

Nota− Los instrumentos de medida utilizan tres filtros para medir los perfiles de rugosidad, de ondulación y primario. Los tres filtros tienen las mismas características de transmisión, definidas en la Norma ISO 11562; sin embargo, tienen longitudes de onda de corte diferentes.

Filtro de perfil λ_s: Filtro que define la separación entre las componentes de rugosidad y las componentes de longitud de onda aún más corta, presentes en la superficie.

Filtro de perfil λ_c: Filtro que define la separación entre las componentes de rugosidad y las componentes de ondulación.

Filtro de perfil λ_f: Filtro que define la separación entre los componentes ondulación y las componentes de longitud de onda aún más corta, presentes en la superficie.

Especificación de parámetros:

Filtro gaussiano.

Suposiciones:

-El perfil ya ha sido filtrado por L_s.

-El perfil tiene puntos igualmente espaciados a lo largo del eje X.

-No hay ninguna forma presente en el perfil.

Algoritmo:

-Filtro gaussiano de onda larga: una convolución ponderada discreta en el dominio espacial.

-Filtro gaussiano de onda corta: la diferencia entre el perfil de la superficie y el componente del perfil de onda larga, resultante del filtro gaussiano de onda larga con la misma longitud de onda de corte.

Recomendaciones:

Se elimina un corte en cada extremo del perfil para minimizar la distorsión en los extremos del perfil.

El número mínimo de cortes en el perfil medido (longitud de evaluación) es tres, para minimizar la distorsión del perfil debido a la longitud finita del perfil.

Debe haber al menos cincuenta puntos por longitud de onda de corte, para minimizar la distorsión del perfil debido a la cantidad de puntos por longitud de onda de corte.

Valores de longitud de onda de corte recomendados: 0.25 mm; 0.8 mm y 2.5 mm.

Perfil de rugosidad:

Para obtener el perfil de rugosidad, primero se filtra el perfil primario utilizando el filtro de perfil gaussiano de onda corta con un valor de longitud de onda de corte L_c. Esto dará como resultado la pérdida de una longitud de muestreo l_r al principio y una longitud de muestreo l_r al final del perfil.

A continuación, el perfil restante se divide en segmentos adyacentes. Aparte posiblemente del último segmento al final del perfil, cada segmento tiene la misma longitud que la longitud de muestreo. Si el último segmento no tiene la misma longitud que la longitud de muestreo, entonces se elimina. El perfil resultante se denomina perfil de rugosidad.

El cálculo de los parámetros se realiza sobre un número de segmentos previamente especificado, que aquí se denomina número de cálculo CN. El CN por defecto dado en ISO 4288-1996 es cinco. Si el perfil de rugosidad contiene más de segmentos CN, en los cálculos posteriores solo se utilizan los primeros segmentos. Si el perfil de rugosidad contiene menos de segmentos CN, todos los segmentos se utilizan en los cálculos posteriores junto con una advertencia que indica cuántos segmentos se utilizaron realmente.

10.5.3. ASTM G59–97: Método de prueba estándar para realizar mediciones de resistencia de polarización potenciodinámica.

La norma ASTM G59-97 proporciona un método de prueba estándar para realizar mediciones de resistencia de polarización potenciodinámica. Este método de prueba describe un procedimiento experimental para mediciones de resistencia

de polarización que se puede utilizar para la calibración de equipos y la verificación de la técnica experimental. El método de prueba puede proporcionar potenciales de corrosión reproducibles y mediciones de resistencia de polarización potenciodinámica.

El método de prueba se puede utilizar para verificar el rendimiento del equipo de medición de la resistencia de polarización, incluidos los electrodos de referencia, las celdas electroquímicas, los potenciostatos, los generadores de escaneo y los dispositivos de medición y registro. Además, es útil para la preparación de muestras y técnicas experimentales para medir la resistencia a la polarización.

Según la norma, la resistencia a la polarización se puede relacionar con la tasa de corrosión general de los metales en o cerca de su potencial de corrosión, E_{corr}. El monitoreo de la corrosión en tiempo real es una aplicación común. La técnica también se puede utilizar como una forma de clasificar aleaciones, inhibidores, etc., en orden de resistencia a la corrosión general.

En este método de prueba, se aplica a una muestra de metal una pequeña exploración de potencial, ΔE(t), definida con respecto al potencial de corrosión ($\Delta E=E-E_{corr}$) y se registran las corrientes resultantes. La resistencia de polarización, R_p, de un electrodo corroído se define a partir de la ecuación 10.1 como la pendiente de una gráfica de potencial versus densidad de corriente en i=0.

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i}\right)_{i=0, dE/dt \to 0} \tag{10.1}$$

La densidad de corriente viene dada por i. La densidad de corriente de corrosión, J_{corr}, está relacionada con la resistencia de polarización por el coeficiente de Stern-Geary, B. (ecuación 10.2)

$$J_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \tag{10.2}$$

La dimensión de R_p es ohm-cm^2 , i_{corr} es muA/cm^2 y B está en V. El coeficiente Stern-Geary está relacionado con las pendientes de Tafel anódica, b_a y catódica, b_c, según la ecuación 10.3.

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \tag{10.3}$$

Las unidades de las pendientes de Tafel son V. La tasa de corrosión, CR, en mm por año se puede determinar a partir de la ecuación 10.4 en la que EW es el peso equivalente de las especies corrosivas, en gramos y ρ es la densidad del material corrosivo en g/ cm^3.

$$CR = 3.27 * 10^{-3} \frac{J_{corr} EW}{\rho} \tag{10.4}$$

10.5.4. ASTM G61–86: Método de prueba estándar para realizar mediciones de polarización potenciodinámica cíclica para la susceptibilidad a la corrosión localizada de aleaciones con base de hierro, níquel o cobalto.

Este método de prueba cubre un procedimiento para realizar mediciones de polarización potenciodinámica cíclica, con el fin de determinar la susceptibilidad relativa a la corrosión localizada (corrosión por picaduras y grietas) para aleaciones a base de hierro, níquel o cobalto en un entorno de cloruro.

Procedimiento:

- Rectifique en húmedo con papel de SiC de grano 240, pula en húmedo con papel de SiC de grano 600 hasta que se eliminen las rayas gruesas anteriores, enjuague y seque.
- Antes de ensamblar el portamuestras, desengrase ultrasónicamente la muestra durante 5 min en detergente y agua, enjuague completamente con agua destilada y seque.
- Monte la muestra en el portaelectrodos. Apriete el conjunto hasta que la junta de TFE-fluorocarbono esté lo suficientemente comprimida para evitar fugas en la junta.
- Prepare una solución de cloruro de sodio al 3.56 % (en peso) disolviendo 34 g de NaCl grado reactivo en 920 ml de agua destilada.
- Ensamble el portaelectrodos y colóquelo en la celda de polarización. Transfiera 900 ml de solución de prueba a la celda de polarización, asegurándose de que la muestra permanezca por encima del nivel de la solución.
- Lleve la temperatura de la solución a 25°C, sumergiendo la celda de prueba en un baño de agua a temperatura controlada o por otros medios convenientes.
- Coloque los electrodos auxiliares de platino, la sonda de puente salino y otros componentes en la celda de prueba. Llene el puente salino con solución de prueba y ubique la punta de la sonda aproximadamente a 1 mm del electrodo de trabajo. Nota- Los niveles de la solución en las celdas de referencia y de polarización deben ser los mismos. Si esto es imposible, se puede usar una llave de paso cerrada mojada con solución (no engrasada) en el puente salino para eliminar el sifón.
- Purgue la solución lo suficiente con un gas apropiado para eliminar el oxígeno antes de la inmersión de la muestra (mínimo de 1 h).
- Sumerja la muestra durante 1 h antes de iniciar la polarización. Se puede usar un sello deslizante para garantizar que se mantenga un entorno libre de oxígeno mientras se baja la muestra. Es importante que todo el oxígeno se elimine mediante purga antes de la polarización, de lo contrario, se observarán valores de potencial de corrosión inicial más nobles.
- Registrar el potencial de platino 50 min después de la inmersión de la muestra. Registre el potencial de la muestra en circuito abierto, es decir, el potencial de corrosión, el instante antes de comenzar la polarización.

- Escaneo de potencial: comience el escaneo de potencial 1 h después de la inmersión de la muestra, comenzando en el potencial de corrosión (E_{corr}), y escanee en la dirección más noble a una velocidad de escaneo de 0.6 V/h (65%). Registre la corriente continuamente con cambio de potencial en un registrador X-Y usando papel semilogarítmico.
- El inicio de la corrosión localizada suele estar marcado por un rápido aumento de la corriente anódica a potenciales por debajo del potencial de evolución de oxígeno. Cuando la corriente alcance los 5 mA (5×10^3 µA), invierta la dirección de exploración (hacia potenciales más activos).
- Continúe la exploración inversa hasta que se cierre el bucle de histéresis o hasta que se alcance el potencial de corrosión.
- Grafique los datos de polarización anódica en papel semilogarítmico (ordenada de potencial, abscisa de densidad de corriente).

10.6. Procedimiento aplicado en las curvas Tafel.

- Cálculo del peso equivalente del acero inoxidable AISI 304.

Según la norma ASTM G102-89, el peso equivalente, EW, se puede determinar como el recíproco del peso de un electrón equivalente para 1g de una aleación, Q (ecuación 10.5).

$$EW = \frac{1}{Q} = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \tag{10.5}$$

Donde:

n_i= valencia del i-ésimo elemento de la aleación.

f_i= fracción másica del i-ésimo elemento en la aleación.

W_i= peso atómico del i-ésimo elemento en la aleación.

A partir de los datos de la Tabla 10.8 y de la ecuación 10.5, se determinó el valor del peso equivalente del acero inoxidable AISI 304:

$$Q = \sum \frac{n_i f_i}{W_i} = 4.12$$

$$EW = \frac{1}{4.12} * 100 = 24.27$$

Tabla 10.8. Cálculos para determinar peso equivalente.

Elemento	Fracción másica	Peso atómico	Valencia más estable	$\frac{n_i f_i}{W_i}$
C	0.015	12.011	4	0.005
Si	0.243	28.085	4	0.035
Mn	1.680	54.938	6	0.183
P	0.044	30.974	3	0.004
S	0.014	32.065	2	0.001
Cr	18.04	51.996	3	1.041
Ni	9.560	58.693	2	0.326
Fe	68.08	55.845	2	2.438
Mo	1.76	95.950	4	0.073
Cu	0.541	63.546	2	0.017

- Ajuste de curva Tafel

A partir de los resultados obtenidos en la polarización potenciodinámica, se realizó una extrapolación lineal de las curvas Tafel, para determinar los principales parámetros de corrosión, mediante el software EC-Lab V10.19 de BioLogic Science Instruments. En la Figura 10.6, se muestra la interfaz del programa con un ejemplo del ajuste realizado a las curvas Tafel.

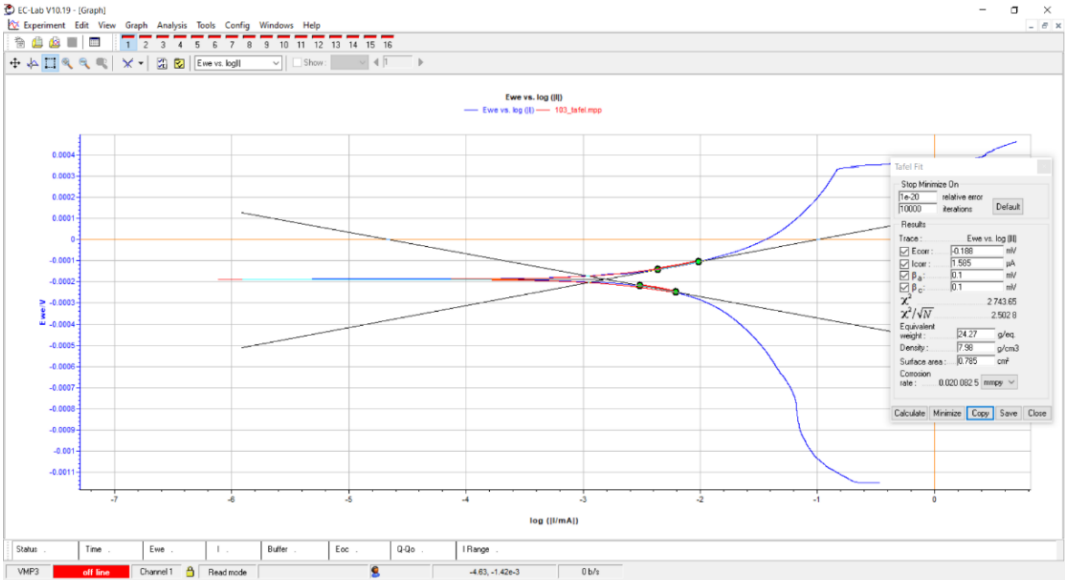


Figura 10.6. Ajuste Tafel, acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento

Finalmente, se determinó la velocidad de corrosión según la ecuación 10.4, a partir de los resultados obtenidos en la extrapolación lineal de las curvas Tafel.

10.7. Equipos

10.7.1. Fichas técnicas

<table>
<tr><td colspan="2">EQUIPO: Goniómetro modelo SI-CAM2000D</td></tr>
<tr><td colspan="2">Etapa del proceso: Caracterización superficial.
Técnicas aplicadas: Ángulo de contacto y energía superficial.</td></tr>
<tr><td colspan="2">ESPECIFICACIONES TÉCNICAS</td></tr>
<tr><td colspan="2">El rango de medición ángulo de contacto: 0 a 180 grados.
La resolución de medición del ángulo de contacto: 0.01 grados.
Los rangos de medición de tensión superficial (el método de caída colgante): 0 ~ 2000 mN/m.
Zoom óptico 0.7-4.5 × zoom continuo (solo parámetros de zoom, así como espejo trasero de amplificación incorporado) ampliación de la imagen: 50-318 pixel/mm.
Parámetros de línea CCD de velocidad USB 2.0 estándar industrial CCD25 700 cuadros/seg (CCD de alta velocidad opcional).</td></tr>
<tr><td>IMAGEN DE REFERENCIA</td><td>COMENTARIOS</td></tr>
<tr><td>
Fuente: Alibaba.com</td><td>Software utilizado: SI-CAM2000D</td></tr>
</table>

EQUIPO: Microscopio electrónico de barrido XL30.

Etapa del proceso: Caracterización superficial.

Técnica aplicada: Microscopía electrónica de barrido.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Resolución: 2.0 nm a 30 kV; 2.0 nm a 30 kV y 10 mbar de vapor H_2O.

Tensión alta continuamente variable desde 0.2 hasta 30 kV.

Cámara de muestras, ODP y dos RP de vacío previo: 1xE-4 Pa (1 mbar).

En modo de alto vacío y de 10 a 1330 Pa con vapor de H_2 o gas auxiliar.

Vacío intermedio, IGP: 1xE-5 Pa (1xE-7 mbar).

Vacío de pistola, IGP: 5xE-7 Pa (1xE-9 mbar).

Detector de electrones retrodispersados: 0.1 Z en Z= 30.

Imagen estándar (702 x 484 píxeles - 341 KB).

Imagen de alta definición (1404 x 968 píxeles - 1.31 MB).

IMAGEN DE REFERENCIA	COMENTARIOS
Fuente: Kuleuven	El microscopio electrónico de barrido Philips XL30 emplea un diseño de pistola basado en Schottky que utiliza un cátodo de fuente puntual de tungsteno, que tiene una capa superficial de zirconia (ZrO_2).

EQUIPO: Rugosímetro

Etapa del proceso: Caracterización superficial.

Técnica aplicada: Perfil de rugosidad con filtro Gaussiano.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Curso total eje X: 16.0 mm.

Curso Total/Sensor/Curso: 360 µm (-200 µm hasta +160 µm).

Curso Total/ Sensor/ Resolución: 360µm/ 0.02µm, 100 µm/ 0.006µm, 25µm/ 0.002 µm.

Velocidad de medición: durante la medición: 0.25 mm/s, 0.5 mm/s, 0.75 mm/s.

Retorno: 1 mm/s.

Fuerza de medición/ forma de la aguja: 4mN/90º, 5µmR (cuando el código termina con "-02").

Fuerza de apoyo: 400 mN o menos.

IMAGEN DE REFERENCIA	COMENTARIOS
 Fuente: Mitutoyo.com	Software utilizado para análisis de datos: Surftest SJ-210.

<table>
<tr><td colspan="2">EQUIPO: Potenciostato PARSTAT multicanal, AMETEK</td></tr>
<tr><td colspan="2">Etapa del proceso: Electrodisolución selectiva.
Técnicas aplicadas: voltamperometría de barrido lineal, cronoamperometría y polarización cíclica.</td></tr>
<tr><td colspan="2">ESPECIFICACIONES TÉCNICAS</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hasta 30 V de voltaje de polarización, 1 A de corriente y funcionalidad EIS hasta 7 MHz.</td></tr>
<tr><td>IMAGEN DE REFERENCIA</td><td>COMENTARIOS</td></tr>
<tr><td>
Fuente: TECNASA</td><td>Software utilizado:
VersaStudio.</td></tr>
</table>