



Universidad de Valladolid




ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Recubrimientos con polímeros
conductores para mejorar la resistencia a
la corrosión en aceros inoxidables
austeníticos.** 

Autor:

González Agudo, Teresa

Tutor:

**García Cabezón, Cristina
Departamento
CMeIM/EGI/ICGF/IM/IPF
Valladolid, julio 2016.**

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Manuel y Basi, por la infinita paciencia y únicos responsables de que hayamos llegado hasta aquí. No podrían haberlo hecho mejor.

A mi hermano, Manu, por contagiarme siempre su buen humor y confiar en que era capaz de hacer lo que me propusiera.

A mi tutora, Cristina, por no rendirse y animarme a no hacerlo cuando las horas en el laboratorio eran más duras. Gracias por su implicación, por guiarme y ofrecer siempre una alternativa.

A mis compañeros de laboratorio, por el buen ambiente. En especial, agradecer a Laura Martín Cuesta el gran trabajo que dejó hecho para que yo pudiera continuar.

A mis amigos de la escuela: Laura, Sara GF, Javier Hdez, Javier Rodríguez, Sara GdR, Dani, Cris, Gon y Guillermo, por las risas y los ratos de estudio. Gracias por hacer de estos años los mejores de mi vida.

A mis amigos de Salamanca, los de siempre: Isa, Teresa, María M, María B, Irene y Juan. Siempre hacíais que me sintiera bien cuando algo se torcía.

Gracias,

Valladolid, julio 2016

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

RESUMEN

El trabajo que a continuación se presenta pretende mejorar el comportamiento frente a la corrosión en medio ácido de cloruros del acero 316L pulvimetalúrgico, sinterizado en vacío o en nitrógeno-hidrógeno, y deformado plásticamente, mediante revestimientos de distintos polímeros conductores utilizando diferentes dopantes. El estudio se completa con el efecto que tiene en el revestimiento que mejores resultados haya proporcionado la adición de nanopartículas metálicas. Para todo esto se utiliza polímeros conductores tales como el polipirrol, la polianilina (PANI) y el poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) y nanopartículas de oro y de óxidos como el níquel, el cerio y el titanio. El análisis del comportamiento a corrosión se realizará con ensayos de potencial a circuito abierto y de polarización anódica.

Palabras claves: corrosión, polímeros conductores, nanopartículas, acero pulvimetalúrgico, recubrimiento.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

ÍNDICE

1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	
DE FIN DE GRADO.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. Aceros inoxidables austeníticos.....	3
2.2. Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.....	4
2.3. Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos y la corrosión.....	5
2.4. Técnicas de protección mediante polímeros conductores....	7
2.4.1. PEDOT.....	8
2.4.2. Polipirrol.....	9
2.4.3. Polianilina.....	9
2.5. Polímeros y dopantes.....	10
2.6. Polímeros conductores y nanopartículas metálicas.....	14
3. PROCESO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Material. Proceso de obtención metalúrgico.....	17
3.2. Generación de las películas poliméricas.....	22
3.3. Preparación de electrodos.....	25
3.4. Procesos de generación de recubrimientos.....	25
3.4.1. Polianilina.....	27
3.4.1.1. Polianilina y ácido sulfúrico.....	27
3.4.1.2. Polianilina y ácido oxálico.....	29
3.4.2 PEDOT.....	30
3.4.2.1. PEDOT y PSS.....	30
3.4.2.2. PEDOT y perclorato de litio.....	31
3.4.2.3. PEDOT y acetonitrilo.....	33
3.4.3. POLIPIRROL.....	36
3.4.3.1. Polipirrol y ácido oxálico.....	36
3.4.3.2. Polipirrol y DBSA.....	37
3.5. Modificación de las películas con nanopartículas metálicas.....	38
3.5.1. Generación de nanopartículas de oro.....	38

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

3.5.2. Generación de nanopartículas de óxido de titanio, de cerio y de níquel.....	39
3.6. Ensayos de corrosión.....	40
3.6.1. Potencial a circuito abierto.....	40
3.6.1.1. Desarrollo experimental del OCP.....	
3.6.2. Polarización anódica.....	
3.6.2.1. Desarrollo experimental de la polarización anódica...	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1. Caracterización de los materiales.....	50
4.1.1. Aceros pulvimetalúrgicos.....	50
4.1.2. Acero deformado plásticamente. Acero Wrought.....	55
4.2. Ensayo de corrosión. Metal base.....	56
4.2.1. Potencial a circuito abierto.....	57
4.2.2. Polarización anódica.....	59
4.3. Ensayos de corrosión. Materiales con recubrimiento.....	60
4.3.1. Recubrimientos con polianilina.....	60
4.3.1.1. Polianilina con ácido oxálico.....	60
Probeta sinterizada al vacío.....	61
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	63
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	65
4.3.1.2. Polianilina con ácido sulfúrico.....	67
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	67
4.3.2. Recubrimientos con PEDOT.....	69
4.3.2.1. Pedot con perclorato de litio y PSS.....	69
Probeta sinterizada al vacío.....	70
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	71
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	73
4.3.2.2. Pedot con perclorato de litio y acetonitrilo.....	75

Probeta sinterizada al vacío.....	76
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	77
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	79
4.3.2.3. Pedot-PSS comercial.....	81
Probeta sinterizada al vacío.....	82
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	83
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	85
Probeta deformada plásticamente.....	87
4.3.3. Recubrimientos con polipirrol.....	89
4.3.3.1. Polipirrol con ácido oxálico.....	89
Probeta sinterizada al vacío.....	89
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	91
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	93
Probeta deformada plásticamente.....	95
4.3.3.2. Polipirrol con DBSA.....	97
Probeta sinterizada al vacío.....	97
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	99
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	101
Probeta deformada plásticamente.....	103
4.4. Estudio microestructural. Polipirrol con DBSA.....	105
4.5. Recubrimientos de polipirrol modificados con nanopartículas.....	109
4.5.1. Nanopartículas de oro obtenidas por generación Probeta sinterizada al vacío.....	109

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	111
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	113
Probeta deformada plásticamente.....	115
4.5.2. Nanopartículas de óxido de cerio.....	117
Probeta sinterizada al vacío.....	117
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	119
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	121
Probeta deformada plásticamente.....	123
4.5.3. Nanopartículas de óxido de níquel.....	125
Probeta sinterizada al vacío.....	125
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	127
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	129
Probeta deformada plásticamente.....	131
4.5.4. Nanopartículas de óxido de titanio.....	133
Probeta sinterizada al vacío.....	133
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua.....	135
Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.....	137
Probeta deformada plásticamente.....	139
5. CONCLUSIONES	143
6. REFERENCIAS.....	145

1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO

El trabajo de fin de grado que se presenta a continuación tiene la finalidad de mostrar las condiciones en que se generan diferentes recubrimientos a base de polímeros conductores y el efecto anticorrosivo que tienen sobre aceros pulvimetalúrgicos 316L sinterizados en diferentes condiciones, esto es, en vacío y en una atmósfera de nitrógeno – hidrógeno y que posteriormente se enfrían en agua y en horno. Además, se utilizará como comparación una muestra de acero deformado plásticamente, el cual ofrece, entre otras cosas, un mejor comportamiento en medios corrosivos. El mejor comportamiento de los aceros deformados se debe principalmente a la porosidad que caracteriza al material pulvimetalúrgico, que se traduce en que el área expuesta al medio corrosivo sea mayor y origine mayores problemas de corrosión localizada en grietas y resquicios. Se pretende también disminuir la distancia que separa a los aceros pulvimetalúrgicos de los deformados plásticamente en este aspecto.

El estudio se ha centrado en el comportamiento de los aceros pulvimetalúrgicos inoxidable debido al interés que suscitan por su amplio abanico de aplicaciones en campos como automoción, industria química o aeronáutica, donde es indispensable que los materiales tengan buena resistencia a la corrosión, dureza y buenas características mecánicas.

Los polímeros conductores ofrecen la posibilidad de aportar a estos aceros una mejora a su comportamiento frente a la corrosión. Para este trabajo de fin de grado se ha hecho un estudio de las condiciones en las que estos polímeros recubren la superficie del acero, así como el efecto de dopantes con objeto de conseguir la mejor resistencia a la corrosión. También se ha estudiado el efecto que se obtiene al añadir nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos al recubrimiento plástico. Se ha pensado en utilizar polímeros como el poly-3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT), la polianilina y el polipirrol. Como modificadores se ha pensado utilizar nanopartículas de oro o de óxidos metálicos como el titanio, el níquel y cerio.

Las películas protectoras se crearán a partir de una disolución que contenga el polímero con el dopante y en las condiciones más recomendables se optará por añadir nanopartículas y se estudiará el efecto que tienen. Estos recubrimientos se generarán aplicando técnicas electroquímicas como

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

cronopotenciometría, cronoamperometría o voltametría cíclica para después someterlas a ensayos de circuito abierto y de polarización anódica de modo que seamos capaces de evaluar su resistencia a la corrosión en medios altamente agresivos.

2. INTRODUCCIÓN

Llamamos aceros a los productos siderúrgicos que se obtienen a partir de una mezcla homogénea de hierro y carbono (entre 0,03% y 1,8%) que está dotada de características como dureza, resistencia mecánica o elasticidad de acuerdo a las proporciones y tratamiento que se le haya dado [1].

Se conocen como aceros inoxidable aquellos que contienen un mínimo de 10,5% de cromo. Esta cantidad de cromo en presencia de oxígeno forma una película de óxido pasiva que le aporta una razonable resistencia a la corrosión, ya que impide que pasen los posibles agentes corrosivos y, en caso de romperse por causas mecánicas, vuelve a regenerarse automáticamente. Los aceros inoxidable tienen, además, un bajo contenido en carbono, que disminuye su resistencia a la corrosión al combinarse con el cromo formando carburos y, por tanto, reduciendo su capacidad anticorrosiva. Asimismo, estos carburos introducen una segunda fase que origina la corrosión galvánica. Además de carbono y cromo cuentan con elementos como el níquel, manganeso, molibdeno, etc [2].

Por lo general, los aceros inoxidable se clasifican en los siguientes grupos según la microestructura constituyente: austeníticos (series 200 y 300), ferríticos (series 400), martensíticos (series 400 y 500), endurecidos por precipitación y dúplex, siendo los aceros inoxidable austeníticos los que se utilizarán a lo largo de este trabajo.

2.1. Aceros inoxidable austeníticos

Los aceros inoxidable austeníticos suelen estar compuestos de cromo (entre 16% y 25%), níquel y manganeso.

Son aleaciones que presentan una elevada resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, excelente soldabilidad y ductilidad, con bajo coste de mantenimiento, amagnéticos, reciclables y se endurecen por conformado en frío y no por tratamiento térmico.

Su estructura austenítica es estable independientemente de la temperatura. Tienen una proporción de cromo del 16% al 26%, del 6% al 22% de níquel y porcentajes de carbono en torno al 0,1%, aumentable hasta 0,25% en caso de contenidos máximos de cromo y níquel. Pueden añadirse elementos de aleación como el tungsteno, silicio o cobre para mejorar determinadas propiedades [3].

2.2. Aceros inoxidable pulvimetalúrgicos

La pulvimetalurgia es el proceso de conformación metálica que consiste en prensar los polvos de origen metálico hasta darles una forma determinada. Sus cuatro etapas fundamentales son las siguientes [1]:

- **Manufactura de los polvos metálicos:** Las propiedades de los polvos de los que se parte determinarán en gran medida las propiedades finales del producto obtenido. Algunas de estas características a tener en cuenta son composición, tamaño de las partículas y distribución, pureza, estructura del grano, densidad o compresibilidad.

El método a seguir para la obtención de los polvos metálicos dependerá de las características que se deseen para la pieza que se obtenga finalmente. Las posibles técnicas a seguir para ello son:

- Atomización: La corriente del metal líquido se inyecta en un pequeño orificio y se desintegra en contacto con un gas inerte, aire o agua. El tamaño de partículas metálicas que resulte dependerá de la temperatura del metal, el caudal, el tamaño de la boquilla y las características de los chorros.
- Reducción de óxidos metálicos: Gases como hidrógeno o monóxido de carbono actúan como reductores. Los óxidos metálicos se reducen a polvos metálicos al ponerlos en contacto con el gas a una temperatura que es inferior a la de fusión.
- Electrolisis: El metal actúa como ánodo y se sumerge en un electrolito. El tanque actúa como cátodo y, al aplicar corriente, se obtiene al cabo de cierto tiempo un depósito de polvo muy fino.
- Aleación mecánica: Se mezclan polvos de dos o más metales en un molino de bolas. Al impactar sobre los polvos se produce la ruptura de los polvos y la unión de los mismos por difusión.
- Otros métodos son pulverización, precipitación de una solución química o condensación de vapor.

- **Dosificación y mezcla:** Generalmente, para obtener un determinado resultado de características especiales, habrá que mezclar polvos metálicos de diferentes naturalezas que se habrán conseguido por diferentes procedimientos, por lo tanto, lo ideal es conseguir que las partículas de cada metal se distribuyan de manera

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

uniforme. Se pueden añadir aditivos que actúen como lubricantes de manera que se obtenga una menor fricción entre las partículas y el molde, el flujo del metal hacia los moldes es mejor y facilita la extracción de la pieza de la matriz.

- **Compactado:** Es la etapa en la cual la mezcla de polvos se introduce en el molde y se compacta bajo presión obteniendo una pieza en verde cuyas dimensiones son muy parecidas a las que se buscan para la final. El resultado que se obtiene en esta etapa debe de ser lo suficientemente fuerte para su correcta extracción de la matriz y para poder manipularlo hasta la siguiente etapa de sinterizado. El objetivo de esta fase es unir las partículas de polvo metálico al generar enlaces entre los átomos. Las prensas suelen ser hidráulicas o mecánicas y suelen ser uniaxiales, por lo que el polvo se comprime en una única dirección.

- **Sinterizado:** La mezcla de polvos adquiere sus características resistentes finales en esta etapa mediante el control de las características obtenidas en la pieza en verde en la fase de compactado y el control de la temperatura, atmósfera y tiempos del horno donde se le realiza el tratamiento isotérmico.

Se introducen las piezas en verde en un horno cuya temperatura no debe de exceder la de fusión del metal base, con lo que se logra la difusión atómica del metal y la unión entre los polvos de diferentes naturalezas, mejorando la uniformidad de la pieza. La atmósfera en la que se lleva a cabo el proceso debe controlarse para evitar la posible oxidación de la pieza.

- **Operaciones de acabado y tratamiento térmico:** Generalmente el proceso de sinterizado es el último que se lleva a cabo, aunque es habitual realizar operaciones adicionales como tratamientos superficiales o térmicos.

2.3. Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos y la corrosión

En la naturaleza, los metales se suelen encontrar formando compuestos como sulfuros, óxidos, carbonatos, etc. Únicamente los metales que se conocen como “nobles” aparecen en estado puro y para conseguir que los primeros se puedan usar en su forma elemental se necesita que sean sometidos a un proceso de reducción, para lo cual es necesario aportar cierta cantidad de energía, es decir, aumentar su energía de Gibbs. De esta manera, el metal tiende a perder este aumento de energía para volver a su estado

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

termodinámico más estable. Este proceso del material de recobrar su estado natural se conoce como corrosión y representa la conversión progresiva del metal en sus formas combinadas [4].

Todos los materiales metálicos, cerámicos y plásticos tienen tendencia a sufrir el proceso de corrosión. En metales y cerámicos consiste en un fenómeno de deterioro del material, mientras que en plásticos se refiere a un proceso de degradación.

La corrosión origina el deterioro de la superficie del material, lo que se traduce en una reducción de la resistencia. Depende del medio en el que se encuentra el material y de la composición del mismo. Los medios pueden ser químicos (como puede ser el caso de ácidos o sales), el entorno (como oxígeno, contaminación o lluvia ácida) o agua. Los materiales como metales no ferrosos materiales no metálicos o los aceros inoxidable como los que se tratarán en este trabajo parten, por lo general, de una elevada resistencia a la corrosión.

Cuando la corrosión ocurre sobre toda la superficie del material se dice que está localizada y recibe el nombre de picado. Cuando ocurre a lo largo de los límites de grano del material se conoce como corrosión intergranular [2].

Las aplicaciones de los aceros pulvimetalúrgicos están limitadas principalmente por la existencia de cavidades y oclusiones que hacen que la resistencia a la corrosión que ofrecen sea peor que las de otros tipos de aceros. El tamaño, porcentaje de la porosidad, tamaño del poro individual y su homogeneidad son algunos de los factores que caracterizan el comportamiento a la corrosión de los aceros pulvimetalúrgicos.

Otros elementos del proceso de conformado del acero que afectan al resultado son el tamaño de los polvos de los que se parte o la composición química de la superficie, como en el caso de los óxidos superficiales sobre los polvos que dificultan la sinterización y favorecen la corrosión por picaduras. Factores como la eliminación incorrecta del lubricante o bajas velocidades de enfriamiento tras el procesado minoran también la resistencia a la corrosión del material [5]. En este sentido, la precipitación de fases secundarias que pudieran deteriorar la capa pasiva del acero debe evitarse utilizando medios de enfriamiento más severos. Por todo ello en este trabajo se utilizarán dos atmósferas de sinterizado diferentes y dos velocidades de enfriamiento distintas con objeto de analizar el efecto de estas variables.

2.4. Técnicas de protección mediante polímeros conductores

Los polímeros son macromoléculas construidas por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En ocasiones la repetición es lineal, formando algo semejante a una cadena de eslabones. Otras veces la cadena está ramificada o interconectadas.

Una forma de minimizar el efecto corrosivo sobre los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos son los recubrimientos de polímeros conductores generados mediante técnicas electroquímicas. En este trabajo se ha pensado en utilizar este tipo de método protector frente a otros como recubrimientos orgánicos (lacas, pinturas, etc), inorgánicos (vitrificados o esmaltes vítreos), metálicos o de películas pasivas, debido al carácter rígido y fuerte de los plásticos, su ligereza, su manejabilidad y su bajo coste. Estos materiales no se oxidan y se clasifican entre termoplásticos, que a temperaturas elevadas se funden y al enfriar se convierte en un material duro en estado de transición vítrea, o los termoestables, que sólo funden la primera vez que se calientan y una vez que se enfrían no puede recuperarse. La ventaja añadida de los polímeros en estudio es precisamente su semiconducción y, dado que la corrosión es un proceso de transferencia de electrones, es muy interesante conocer el efecto de estos materiales al respecto.

Por lo general, los polímeros son materiales no conductores y por ello se suelen utilizar como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y la banda de conducción vacía con una distancia amplia entre ambas que los electrones no tienen capacidad de superar.

La conductividad eléctrica de algunos polímeros puede mejorarse con el dopado, que consiste en la inclusión de impurezas como polvo metálico, sales o yoduro en el polímero que actúan como aceptores o donadores de electrones. No obstante, también se ve afectada por la alternancia de enlaces simples y dobles.

Los dopantes conocidos como tipo p remueven electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente, mientras que los de tipo n agregan electrones a la banda de conducción, con lo que la carga de la molécula resultará de signo negativo. El polímero se convierte así en conductor de electricidad. La adición de un reactivo químico que oxida o reduce el sistema es la manera de dopar al polímero. Esto hace que los electrones se muevan de la banda de valencia a la banda de conducción, haciendo que el sistema sea más conductor.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Esta conductividad está basada en la libertad de movimiento de electrones que no están unidos a los átomos. La dificultad reside en que para que el electrón pase del orbital a un estado en el que se pueda mover es necesario dar al polímero una gran cantidad de energía y para ello se realiza el dopaje [6].

Se conocen dos técnicas de dopaje:

-Dopaje químico: La solución de monómero se oxida con una molécula cuyo potencial corresponde al de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor.

-Dopaje electrónico: Se usa un electrodo recubierto con un polímero y al sumergirlo en una solución electrolítica se aplica una corriente eléctrica que provoca la oxidación.

El dopado puede originar cambios en las propiedades originales del polímero, como el color, el volumen o la porosidad, relacionadas con el estado de oxidación que tiene el polímero [1].

Los polímeros conductores utilizados en este trabajo son: poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), polipirrol y polianilina.

2.4.1. PEDOT

Los politiofenos son una familia de polímeros que se originan a partir de la reacción de polimerización del tiofeno, un heterociclo aromático sulfurado de cinco componentes. Puede llegar a ser conductor como resultado de la deslocalización de electrones de los orbitales p conjugados tras aplicar técnicas de dopado. La molécula de EDOT se forma mediante la unión de las posiciones 3 y 4 del tiofeno con el grupo etilendioxi, monómero que produce polímeros muy estables y que cuentan con una elevada estabilidad [7][8].

Polimerizando de los monómeros de EDOT se genera el poli(3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT. El PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)) ha adquirido una especial importancia sobre otros polímeros debido a sus excelentes propiedades. Cuenta con una elevada conductividad que puede llegar hasta 500 S/cm al generarlo y alcanzar valores desde los 2000 a 4000 S/cm, después de someterlo a tratamientos con ácidos. Además, presenta un bajo gap, una buena estabilidad frente a la oxidación atmosférica y compatibilidad en medio y los procesos de dopaje y desdopaje son rápidos [9]. La estructura del monómero EDOT se muestra en la siguiente imagen:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

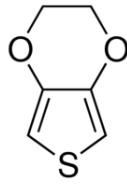


Figura 1. Molécula de EDOT

2.4.2. Polipirrol

El polipirrol es un polímero orgánico formado a partir de la polimerización del pirrol. Es uno de los polímeros conductores más prometedores debido a su alta conductividad, estabilidad y facilidad de síntesis. Sus aplicaciones van desde dispositivos electrónicos hasta sensores químicos. Es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico con tendencia a la polimerización en presencia de ácidos fuertes y/o de oxidantes. Consiste en un anillo de cinco miembros cuya fórmula es C_4H_5N . Es un líquido incoloro a temperatura ambiente siendo su densidad de 0.97 g/ml. Es poco soluble en agua, aunque puede mezclarse con la gran mayoría de disolventes orgánicos [1]. La estructura del pirrol se muestra en la siguiente imagen:

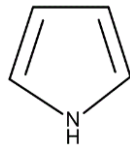


Figura 2. Molécula de pirrol

Las láminas de polipirrol suelen ser amorfas, con difracción débil y son materiales quebradizos. Hasta 150° son estables en aire y a partir de esa temperatura el dopante empieza a evolucionar.

Constituye un aislante, aunque sus derivados oxidados son buenos conductores eléctricos. La conductividad depende de las condiciones y los reactivos utilizados en la en el proceso de oxidación. Su conductividad va de 2 a 100 S/cm.

El polipirrol ha demostrado ser una excelente alternativa a los recubrimientos anticorrosión en aceros inoxidable, por ello ha sido una de las elecciones para este trabajo.

2.4.3. Polianilina

La polianilina es el polímero que resulta de la polimerización del monómero llamado anilina. Presenta propiedades típicas de los polímeros

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

como ductilidad, es flexible y elástica, posee gran dureza a temperaturas bajas y una baja densidad respecto a otros polímeros. Es un polímero estable en el ambiente y su sintetizado se puede lograr fácilmente por métodos electroquímicos que no utilicen agentes oxidantes tóxicos para lograrlo, al contrario de lo que ocurre con la síntesis química. En algunos ensayos precedentes a este trabajo se ha estudiado la electropolimerización de la polianilina en materiales como el acero al carbono en una disolución de ácido oxálico, que permite llegar a un estado de pasivación sin el bloqueo de la superficie hacia la oxidación de anilina [10]. La estructura de la anilina se presenta en la siguiente figura:

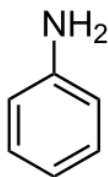


Figura 3. Molécula de anilina

Uno de sus puntos cruciales de investigación es el método de síntesis, puesto que será definitivo a la hora de definir unas propiedades que deben ser adecuadas para su aplicación. La síntesis puede ser por vía química, vía electroquímica o vía enzimática.

La polianilina es un polímero muy polivalente que se ha aplicado en campos como la electrónica, la medicina o como recubrimiento, siendo ésta la aplicación que se le ha dado en este trabajo. Ayudada de un medio ácido como dopante, se ha comprobado que la polianilina ofrece buenos resultados como película anticorrosiva en los aceros inoxidables.

2.5. Polímeros y dopantes

Como se ha comentado anteriormente, los polímeros se han considerado siempre materiales aislantes que, mediante técnicas de dopaje, pueden adquirir una alta conductividad, obteniendo un comportamiento semejante al de los materiales conductores o metales. La principal diferencia que existe entre los polímeros conductores y semiconductores inorgánicos es la movilidad de sus electrones y al aplicar el dopaje, se facilita la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. El dopado se puede llevar a cabo mediante técnicas de oxidación o técnicas de reducción química o electroquímica.

La electroneutralidad del material se mantiene incorporando dopantes que actúan como estabilizadores de iones en la matriz polimérica.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Se trata de un proceso reversible, puesto que al eliminar el dopante se vuelve de nuevo a la estructura inicial del material. Controlando el grado de dopado se consigue la posibilidad de obtener cierta variedad de polímeros conductores con distinta conductividad eléctrica.

En este trabajo se utilizarán diferentes dopantes para los distintos polímeros utilizados: ácido oxálico, ácido sulfúrico, PSS (poli(estireno-sulfonato)), DBSA (dodecibencenosulfotano de sodio) y perclorato de litio (LiClO_4). Se han llevado a cabo distintas disoluciones con diferentes concentraciones de productos y se han depositado mediante diferentes técnicas electroquímicas.

- **Ácido oxálico:** Se trata de un ácido carboxílico descrito por la fórmula $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o bien por HOCCOOH . Su densidad es de $1,9 \text{ g/cm}^3$ y es un ácido orgánico saturado de cadena muy fuerte gracias al enlace de dos grupos carboxilos. Es un sólido cristalino e incoloro parcialmente soluble en agua, etanol y otros disolventes. Puede obtenerse mediante la oxidación de carbohidratos como el almidón o haciendo dos oxidaciones consecutivas, la primera se realiza con ácido nítrico y la segunda con el oxígeno del aire [10]. En ambos casos se utiliza un catalizador. La molécula del ácido oxálico se muestra en la siguiente figura:

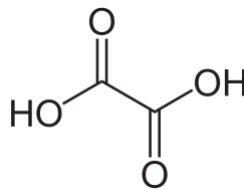


Figura 4. Ácido oxálico

Se ha encontrado en trabajos anteriores a este que usando el ácido oxálico como dopante con polímeros como el polipirrol y la polianilina, los resultados obtenidos en la creación de la película protectora sobre los aceros inoxidables eran satisfactorios. En este trabajo se han buscado reproducir las condiciones necesarias para llegar al mismo resultado, como se mostrará más adelante.

- **Ácido sulfúrico:** El ácido sulfúrico al 100% es un líquido incoloro, inodoro, denso y viscoso. Está compuesto de agua, aire y azufre. A 338°C pierde el trióxido de azufre y pasa a ser un ácido de 98,3%.

Su fórmula es H_2SO_4 y su peso molecular es $1,84 \text{ g/cm}^3$. Le caracterizan algunas propiedades como ser un ácido fuerte que, en disolución acuosa se disocia fácilmente en iones de hidrogeno (H^+) e

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

iones sulfato(SO_4^{2-}), es conductor de la electricidad, neutraliza los álcalis y corroe metales activos.

Se trata de un compuesto químico que es muy corrosivo. Los usos del ácido sulfúrico son variados, como la obtención de fertilizantes, síntesis de sulfatos y otros ácidos, potabilización de agua, producción de la pulpa del papel, fabricación de productos orgánicos, explosivos [11].

La estructura de la molécula de ácido sulfúrico es la siguiente:

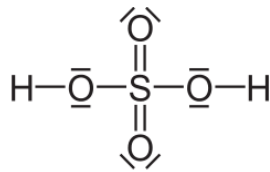


Figura 5. Ácido sulfúrico

Mientras que algunos polímeros como el polipirrol pueden depositarse desde soluciones neutras, otros como la polianilina necesitan de medios ácidos como el ácido sulfúrico para poder realizar un proceso de electrodeposición adecuado [12].

- **Poli(estireno-sulfonato):** El sulfonato de poliestireno de sodio es un poliestireno sulfonado. La molécula del poliestireno tiene la siguiente estructura:

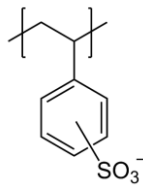


Figura 6: PSS

El PEDOT- PSS o bien poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) es el polímero que resulta de la unión de la unión del sulfonato de poliestireno de sodio con el PEDOT, formándose una sal macromolecular.

Se usa con asiduidad en la industria en forma de un polímero transparente, conductor y altamente dúctil. Su conductividad puede aumentar con la adición de compuestos orgánicos, lo que permite que pueda ser usado como electrodo transparente, en distintas aplicaciones como pantallas táctiles, LEDs orgánicos y papel

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

electrónico. Esta conductividad también puede ser mejorada con un post-tratamiento con varios compuestos como el etilenglicol [13].

Se ha visto que el PEDOT-PSS es una buena alternativa a la hora de buscar un recubrimiento anticorrosivo. El PEDOT es un polímero de alta estabilidad temporal y conductor, lo que le hace interesante para esta aplicación, y el PSS, al ser un compuesto organosulfurado, muestra una buena afinidad hacia las superficies de los metales y mejoran el anclaje entre el recubrimiento y el sustrato metálico.

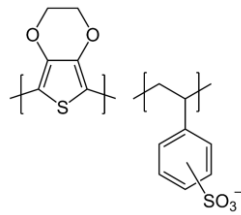


Figura 7: PEDOT- PSS

- **Dodecibencenosulfotano de sodio:** El dopante utilizado para el polipirrol para mantener la conductividad será el DBSA, con fórmula química $C_{18}H_{29}NaO_3S$. Tiene una densidad de $1,06 \text{ g/cm}^3$

Se utiliza en la industria alimentaria y de la limpieza entre otras y la estructura de su molécula es la siguiente:

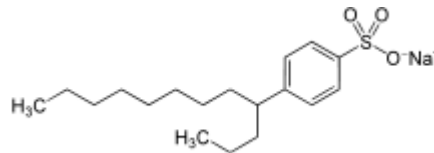


Figura 8: DBSA

Es muy soluble en agua, incluso a baja temperatura, elevado poder espumante, gran biodegradabilidad, buena capacidad de procesamiento y bajo coste de fabricación. Es muy estable y compatible con todo tipo de ingredientes presentes en los productos en los que se emplea [1].

El resultado obtenido al utilizar el DBSA como dopante del polipirrol es uno de los más sobresalientes que se han obtenido en este trabajo.

2.6. Polímeros conductores y nanopartículas metálicas

Una nanopartícula es aquella partícula con, al menos, una dimensión menor que 100 nm. Se está desarrollando una potente investigación científica por su gran variedad de aplicaciones potenciales en los campos biomédicos, ópticos, y electrónicos. Se trata de partículas calificadas por su diámetro: partículas ultrafinas están entre 1 y 100 nanómetros de tamaño, partículas finas están en un margen entre los 100 y 2,500 nanómetros y las partículas gruesas entre 2,500 y 10,000 nanómetros.

Las nanopartículas de metales nobles han generado un gran interés debido a sus excelentes propiedades aplicables a diversas disciplinas. Estas propiedades dependen en gran medida del tamaño y de la forma de las nanopartículas, que suelen venir determinadas por las condiciones en las que se han obtenido; por ejemplo, las propiedades ópticas del material cambian de manera notable si disminuye el tamaño de la partícula a escala nanométrica [1].

El material que reviste la superficie de las nanopartículas determina sus propiedades. Puede regular la estabilidad, solubilidad y focalización de las nanopartículas. Un revestimiento que es polimérico, como en este caso, da buena estabilidad. Añadir nanopartículas en una matriz polimérica suele mejorar la dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión del acero inoxidable en comparación con un recubrimiento del polímero exclusivamente. Las nanopartículas metálicas objeto de estudio de este trabajo son las nanopartículas de oro, óxido de titanio, óxido de cerio y óxido de níquel.

Nanopartículas de oro: Las propiedades físicas, químicas y biológicas que ofrecen son excelentes, por lo que suscitan un gran interés. Se han estudiado desde algunos puntos de vista como el reconocimiento molecular, reactividad, sensores de glucosa o la catálisis.

Uno de los problemas que se asocian a las nanopartículas de oro es su tendencia a flocular en presencia de electrolito, lo que hace necesario tomar las precauciones necesarias para evitar que se formen agregados o que precipiten.

Los metales nobles como el oro se caracterizan por su conductividad eléctrica y su resistencia a la corrosión en gran variedad de ambientes, lo que hace que las nanopartículas de este metal sean atractivas para este estudio [1][14].

Nanopartículas de óxido de titanio: Las nanopartículas de óxido de titanio han sido una opción a añadir a una matriz protectora exclusivamente

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

polimérica puesto que se ha demostrado que una capa de TiO_2 muestra un fuerte carácter pasivante.

Una matriz de polipirrol reforzada con nanopartículas de óxido de titanio ha suscitado un fuerte interés en el campo de la medicina debido al buen comportamiento a la corrosión que proporciona a los implantes. Estos recubrimientos permiten minimizar el efecto de los fluidos en el acero inoxidable 316L, que cuenta con componentes como el cromo, que es tóxico y cancerígeno, o el níquel, también cancerígeno y que provoca dermatitis. Las nanopartículas, además de mejorar el comportamiento de la matriz de polipirrol ante un medio corrosivo, mejora también las propiedades tribológicas de la capa protectora[14].

Nanopartículas de óxido de cerio: El CeO_2 es uno de los óxidos más atractivos que hay. Tiene varias aplicaciones en el campo de la prevención de la corrosión, celdas electroquímicas y propiedades electromagnéticas, térmicas, ópticas o fotoeléctricas. Además, el CeO_2 despierta una gran atención debido a las propiedades que lo caracteriza, como biocompatibilidad, capacidad de almacenamiento de oxígeno, propiedades térmicas y ópticas que se pueden aplicar en células solares, sensores de gas y biosensores. Existen diversos métodos para la síntesis de CeO_2 , como co-precipitación o el método sol-gel [15][16].

Hay un interés creciente en el potencial del óxido de cerio en la protección a la corrosión de los metales. Algunos estudios han demostrado su efectividad en medios como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico al combinarse con una matriz de polipirrol.

Nanopartículas de óxido de níquel: El níquel es dúctil, relativamente fuerte y muy resistente en la corrosión en algunos medios. Se ha estudiado el comportamiento que tiene un recubrimiento de óxido de níquel que se ha depositado por decapado químico, teniendo un resultado más efectivo que el que se obtendría con la misma muestra de acero sin recubrir o con otros recubrimientos. En ensayos realizados en otros proyectos mediante técnicas de deposición electroquímica, se han obtenido que recubrimientos con estas nanopartículas no ofrecen ningún tipo de protección frente a cloruros e incluso se puede favorecer el fenómeno de corrosión debido a la falta de homogeneidad de la capa, dando como resultados grandes picaduras [17].

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 Material. Proceso de obtención metalúrgico

El material del que se parte para la realización de este trabajo es el acero 316L en polvo, que tiene la siguiente proporción de elementos:

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Al	%Co	%Cu
0.03	0.036	1.35	0.031	0.003	17.18	1.86	10.34	0.0193	0.17	0.23
%Nb	%Ti	%V	%Wr	%Pb	%Sn	%As	%Ta	%B	%N	%Fe
0.01	0.0212	0.07	0.05	<0.001	0.009	0.019	0.003	0.002	0.0364	resto

Tabla 1: composición química del AISI 316L en % en peso.

A continuación, se desarrollará la técnica seguida para la obtención de las distintas muestras de acero que se han utilizado para realizar los experimentos.

Las probetas pulvimetalúrgicas fabricadas son cilíndricas con una masa de 4,5 g, diámetro de 12 mm y una sección de 113 mm². Cada una de las muestras se ha sometido a diferentes tratamientos térmicos y superficiales que determinarán en gran medida el comportamiento ante el proceso de corrosión.

Para comparar, se utilizarán probetas de acero deformado plásticamente obtenidas a partir de pletina, con sección rectangular de 41 mm².

Pesado y compactación de los polvos

El primer paso es pesar los polvos de los distintos elementos que constituyen las muestras en las cantidades que se han indicado en la tabla número.

Una vez conseguidos los polvos, se realiza la compactación de los mismos en una prensa hidráulica de compactación de simple efecto, donde sólo se mueve el carro y que se controla mediante un ordenador, y una matriz de compactación.

Se aplica sobre las probetas una carga de compactación de 85 kN (750MPa), durante un período de tiempo de 300 segundos a temperatura y humedad ambiente.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

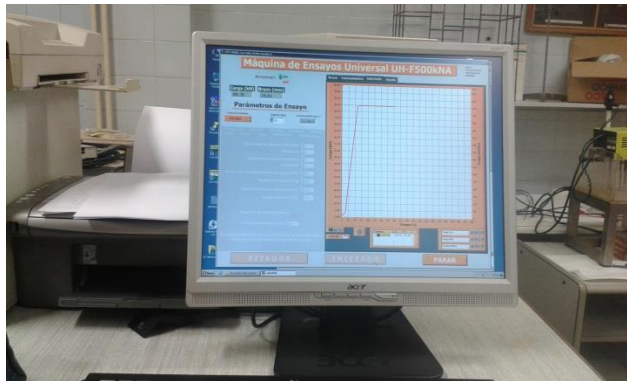


Figura 9: equipo de compactación

La compactación de las muestras se debe realizar bajo las siguientes circunstancias:

- Las superficies de la prensa y la matriz deben estar completamente limpias para no contaminar los polvos a compactar.
- Para extraer la probeta una vez compactada, se debe impregnar la matriz de la compactadora con un polvo lubricante que facilite la salida de la probeta.
- Se introducen los polvos en la matriz compactadora.
- Se pone en contacto el pistón de compactación con la matriz.
- Se introducen los parámetros del proceso en el ordenador que controla la matriz.
- Se comprime la probeta hasta alcanzar la carga límite de 85 kN. Al alcanzarla se mantendrá durante 300 segundos.
- Se procede a extraer la probeta de la matriz de compactación

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Proceso de sinterizado

Una vez compactadas las probetas se procede a su proceso de sinterización, que se realizará con un horno que cuenta con una bombona de gas nitrógeno-hidrógeno. Se cuenta también con utensilios que ayudarán en la colocación y extracción de las probetas en el horno.



Figura 10: Horno de sinterizado

Las probetas salen de la matriz compactadora en verde, se introducen en el horno y se cierran los dos extremos, conectando la salida a la bombona de gas de N_2-H_2 . El proceso durará una hora hasta alcanzar $1250^\circ C$.

Transcurrida la hora en el horno, la última etapa será el enfriamiento de la probeta. Este paso será crítico a la hora de determinar las características mecánicas finales de las probetas puesto que, según sea la velocidad a la que se enfrían, el resultado sobre la microestructura y, por tanto, sobre estas propiedades, será diferente.

Para este trabajo se llevarán a cabo dos tipos de enfriamiento, obteniéndose resultados diferentes y que se compararán entre ellos. Los enfriamientos a los que se han sometido las probetas son:

Enfriamiento en horno: Se dejan enfriar las probetas en el mismo horno en el que se ha realizado su sinterizado hasta el punto en que se alcanza la temperatura ambiente, momento en el que se procede a sacar las probetas. Las probetas tienen una velocidad de enfriamiento en el horno de $5^\circ C/minuto$. Debe mantenerse una atmósfera de vacío para evitar posibles oxidaciones sobre la superficie de las muestras.

Enfriamiento en agua o temple: Se introducen las probetas en un baño de agua fría desde la temperatura de sinterización de manera que, en pocos segundos, las probetas alcanzan la temperatura ambiente.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Caracterización microestructural

El siguiente paso será realizar una preparación que facilite la caracterización microestructural y el manejo de las probetas. Las etapas de esta preparación son las siguientes:

Corte: Se cortan las probetas en su dirección longitudinal con una tronzadora de precisión, obteniendo dos medias probetas.



Figura 11: sierra de precisión

Empastillado: Debido al tamaño pequeño de las probetas, se empastillan con metacrilato para facilitar su manipulación. Se utilizará la cara por la que se ha realizado el corte con la tronzadora como superficie de la pastilla. Para el empastillado se utilizará una prensa metalográfica que, en determinadas condiciones de presión y temperatura convierte el polvo de metacrilato en un sólido transparente por un proceso de polimerización.



Figura 12: Prensa metalográfica

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Taladrado: Se realiza un plano en un lateral de la pastilla y seguidamente se realiza un taladro que hará contacto con la probeta de acero. Una vez hecho el taladro, se rosca.

Desbaste: La superficie de la probeta sobre la que se va a trabajar debe de ser homogénea, lo que no se consigue de primeras al cortar y empastillar. La cara de trabajo presenta irregularidades que se tienen eliminar, para lo que se utilizarán discos de desbaste refrigerados en agua con granos de diferente tamaño. Se trata de cuatro discos con un tamaño de grano que va decreciendo, haciendo cada vez más fino el desbaste de la superficie. Al pasar de un disco a otro se gira la probeta un ángulo de 90°, de manera que se consigue un resultado correcto al eliminar las líneas del disco.

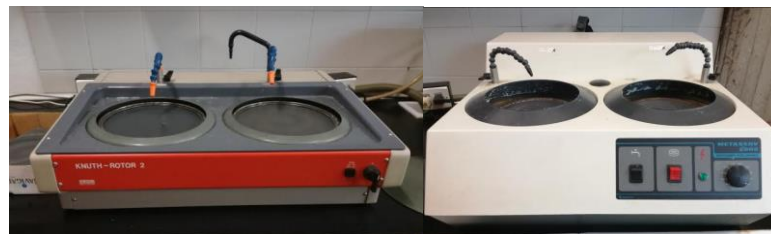


Figura 13: Discos de desbaste

Lavado en ultrasonidos: Se introduce la probeta en el baño de ultrasonido que limpia la superficie de impurezas.



Figura 14: Baño de ultrasonidos

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Pulido: Al sacarla de los ultrasonidos, se pule la superficie de la probeta con dos paños de pulido de 3 y 1 μm , refrigerando con agua y añadiendo un abrasivo de diamante. Entre ambos pulidos se realiza un lavado en los ultrasonidos. Al finalizar el proceso de pulido total se realiza un último baño en los ultrasonidos. Se introducen de nuevo en los ultrasonidos para que los poros aparezcan en la superficie.



Figura 15: Discos de pulido

Secado: El último paso, tras sacar las probetas de los ultrasonidos, es secarlas con aire caliente.

3.2. Generación de las películas poliméricas

En este apartado del trabajo se hablará de las distintas técnicas con las que se han intentado generar las películas poliméricas y cada uno de los pasos intermedios seguidos hasta la obtención de las mismas. Las técnicas electroquímicas que se han utilizado para la deposición de la película polimérica son la cronopotenciometría (CP), la cronoamperometría (CA) y la voltametría cíclica (CV), siendo la primera la que mejores resultados ha proporcionado y la última la más ineficaz, puesto que en las pruebas que se realizaron no se consiguieron recubrimientos homogéneos. Antes de comenzar cualquiera de los tres métodos se dejaba probeta durante 5 segundos a circuito abierto. Las técnicas electroquímicas muestran la relación que hay entre la electricidad y los cambios en las disoluciones.

La **cronopotenciometría** es un procedimiento electrolítico que permite la polimerización del polímero aplicando una densidad de corriente que nos permita alcanzar el potencial de polimerización de dicho polímero, el cual no es constante en el tiempo. Con este método, el electrodo de trabajo, que es aquel donde se genera la película, recibe una corriente eléctrica constante y puede medirse la variación de su potencial en función del tiempo, generando un

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

gráfico representativo de cada experimento según las condiciones que se impongan.

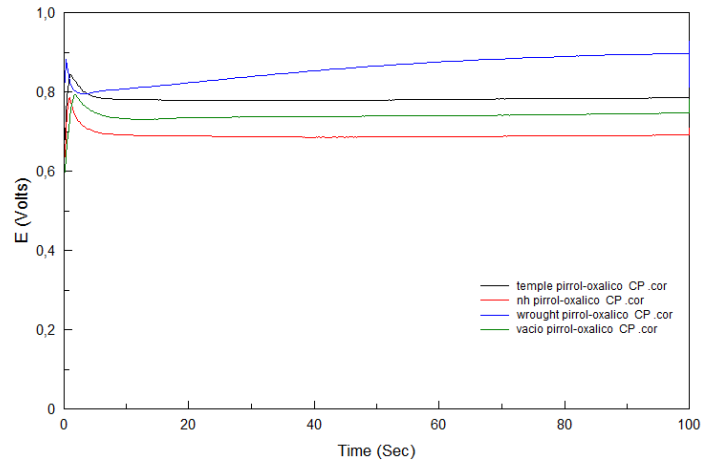


Figura 16: Ensayos de cronopotenciometría en las cuatro probetas para un recubrimiento de polipirrol con ácido oxálico

La **cronoamperimetría** es el procedimiento donde se aplica una diferencia de potencial entre el potencial de equilibrio del metal de la disolución hasta el potencial final elegido para la electropolimerización. Se parte de un potencial para el cual no suele ocurrir la oxidación y se busca alcanzar un potencial final en el que puede producirse la oxidación del monómero y con ello su polimerización. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica debe ajustarse al nuevo potencial y a partir de este momento comienza la electropolimerización. El resultado es una gráfica que registra la variación de la intensidad en función del tiempo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

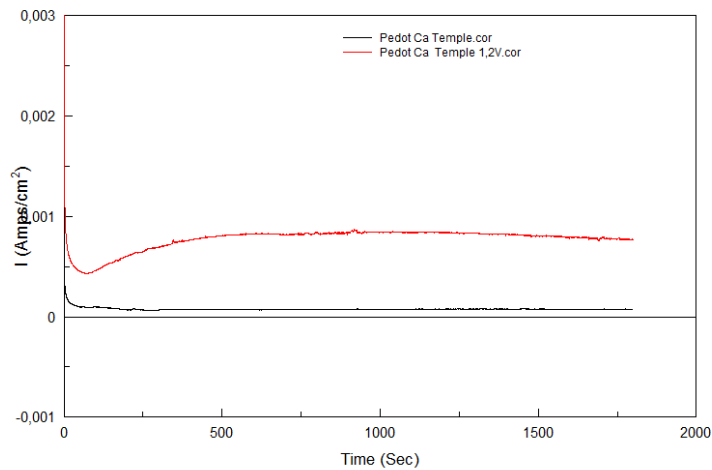


Figura 17: Ensayos de cronoamperimetría para dos muestras de temple a diferente potencial

La **voltametría cíclica** consiste en realizar un barrido de potencial que genera la película, aplicando un potencial que va variando al partir de un potencial inicial y que, una vez se ha alcanzado un determinado valor, vuelve al potencial inicial. Durante el barrido se electropolimeriza y se registra la variación de intensidad durante el barrido.

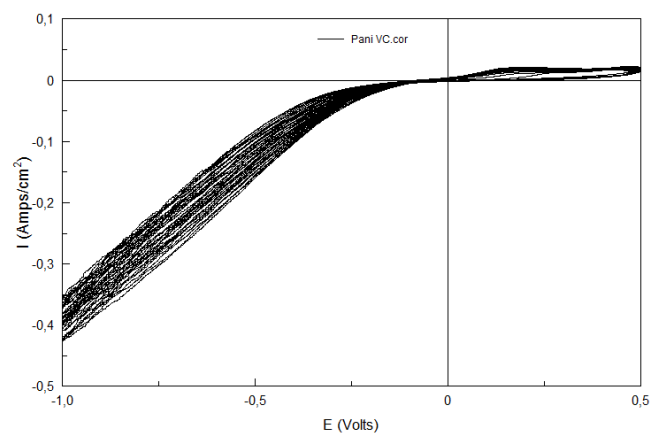


Figura 18: Ensayo de voltametría cíclica para una muestra de temple con polianilina

3.3. Preparación de electrodos

Como electrodo de trabajo se utilizarán las probetas de acero inoxidable sobre las que se pretende depositar el recubrimiento de los distintos polímeros.

Como contraelectrodo se cuenta con una chapa de platino de 2 cm² de sección. Este contraelectrodo tiene como destino hacer conducir la corriente desde la fuente hasta el electrodo de trabajo a través de la disolución en la que están sumergidos.



Figura 19: Chapa de platino

Por último, se utilizará como electrodo de referencia uno Ag/AgCl-KCl, que medirá la diferencia de potencial entre él mismo y el electrodo de trabajo en cada instante.



Figura 20: Electrodo de Ag/AgCl-KCl

3.4. Procesos de generación de recubrimientos

Los tres electrodos se sumergen en una celda electroquímica donde se añade la disolución del polímero con el dopante.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.



Figura 21: Celda electroquímica

En el centro de la misma se colocará el electrodo de trabajo y a sus lados se colocarán el electrodo de referencia y el contraelectrodo, poniendo la cara de la probeta sobre la que se va a depositar frente al contraelectrodo. Al añadir la disolución a la celda, se procede a sujetarla con una junta de goma, que permite aislar el contenido del interior de la celda del exterior. Se puede apreciar el montaje en la celda electroquímica en la siguiente imagen:



Figura 22: Montaje celda electroquímica

Para los recubrimientos en los que también se usaban nanopartículas se utilizó un agitador magnético que facilitaba la dispersión de las mismas.

A continuación, se desarrollarán las distintas técnicas utilizadas para cada uno de los polímeros.

3.4.1. POLIANILINA

3.4.1.1. POLIANILINA Y ÁCIDO SULFÚRICO

En el caso de la polianilina se han utilizado los tres posibles métodos de deposición electroquímica posibles: cronopotenciometría, voltametría cíclica y cronoamperometría.

La primera prueba con la polianilina se realizó partiendo de una disolución de 25 ml con 0,1M de anilina y 0,5M de H₂SO₄, que actuarán como dopante, en disolución acuosa. Se utilizaron 227 µl de anilina en la disolución de agua con ácido sulfúrico y se dejó la mezcla en los ultrasonidos hasta que quedó disuelta por completo.

Una vez montada la celda, se conectará al potencióstato del laboratorio que permitirá realizar los distintos experimentos.

El primer intento para generar el recubrimiento fue a través de la técnica de cronopotenciometría en una de las muestras pulvimetalúrgicas de 113 mm². La primera etapa del procedimiento es una estabilización del potencial durante 5 segundos para después, durante un intervalo de tiempo de 1000 segundos mantenerlo bajo una intensidad de 2,25 mA.

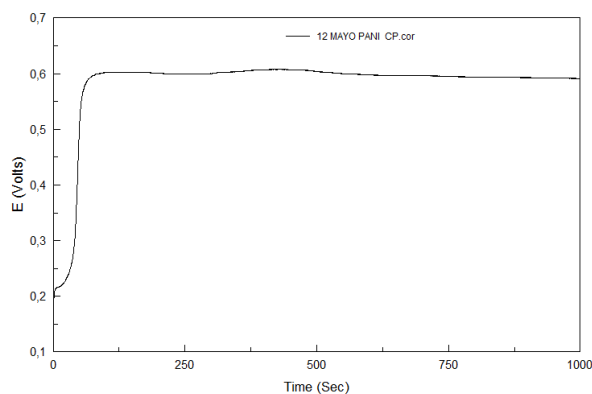


Figura 23: Gráfica de un proceso de cronopotenciometría con polianilina y ácido sulfúrico sobre una probeta de temple durante 1000 s.

El resultado que se obtuvo de esta prueba fue un recubrimiento que no era homogéneo y, por tanto, no resultaba útil. En la siguiente imagen se muestra el resultado de esta electrodeposición:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

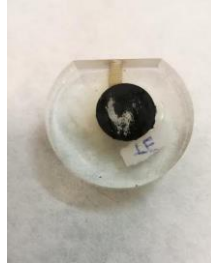


Figura 24: Resultado deficiente de un proceso de cronopotenciometría con polianilina y ácido sulfúrico en una probeta tipo temple.

Por no ser satisfactorio el resultado, se intentó depositar la disolución a través de voltametría cíclica, partiendo de un potencial de 0,5 V hasta -1 V. La gráfica resultante se muestra en la siguiente imagen:

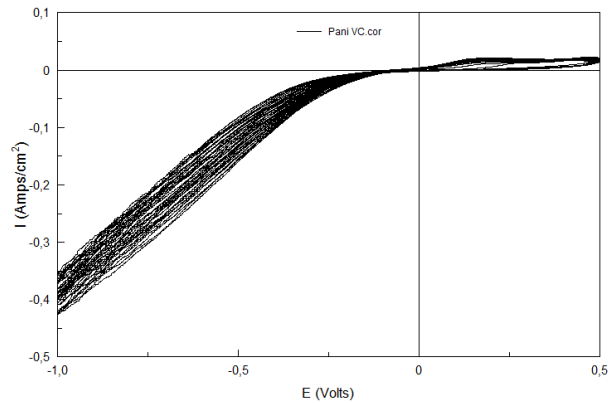


Figura 25: Gráfica de un proceso de voltametría cíclica con polianilina y ácido sulfúrico.

La película que se generó sobre la probeta tenía el mismo aspecto que en el intento con cronopotenciometría.

El último intento se realizó con la técnica de de cronoamperimetría, para la cual se probó primero con una intensidad de 1 V. Al notar mejores resultados que con los procedimientos anteriores, se fue elevando la tensión, probando con 1,2 V y consiguiendo finalmente un recubrimiento homogéneo y resistente con un potencial de 1,4 V durante un intervalo de tiempo de 300 segundos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

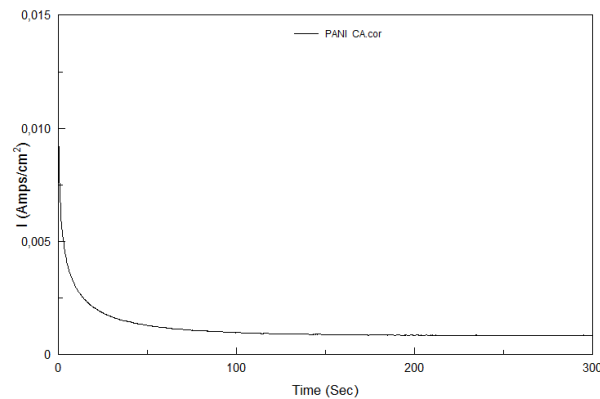


Figura 26: Gráfica de un proceso de cronoamperimetría con polianilina y ácido sulfúrico.

El resultado con este procedimiento y estas condiciones fue un recubrimiento que abarcaba toda la superficie de la probeta de forma homogénea, tal y como se muestra en la siguiente imagen:

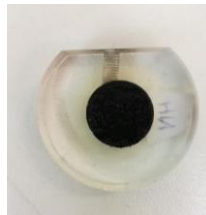


Figura 27: Resultado óptimo de un proceso de cronoamperimetría con polianilina y ácido sulfúrico en una probeta tipo NH.

Se decidió ensayar la muestra sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno aunque fue la única que se electrodepositó.

3.4.1.2. POLIANILINA Y ÁCIDO OXÁLICO

El segundo intento con la anilina se realizó con ácido oxálico como dopante. En un matraz de 25 ml se creó una disolución con 0,5 M de ácido oxálico, que se pesó y se añadió a un vaso de precipitado que contenía agua desionizada. Se metió la mezcla en el baño de ultrasonidos, hasta estar completamente disuelta para después añadir la misma cantidad de anilina que se usó en el caso del ácido sulfúrico, 227 μ l. El ácido oxálico se disuelve mal y rápidamente precipita de nuevo, lo que dificulta la electropolimerización y afecta en los resultados de los ensayos de corrosión. Por último, se disuelve la mezcla totalmente en los ultrasonidos.

El procedimiento que se sigue es el mismo que en los intentos anteriores: se conecta al potenciostato y se eligen las condiciones de electrodeposición.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

En este caso bastó con probar con el método de cronopotenciometría del que se tenía constancia que era el que mejores resultados daba. En un primer intento se impuso una intensidad de 2,25 mA para las probetas pulvimetalúrgicas durante un período de tiempo de 1000 segundos y después con 800 segundos, ya que con 1000 no se consiguió el resultado deseado. Para las probetas tipo wrought no se lograron resultados adecuados.

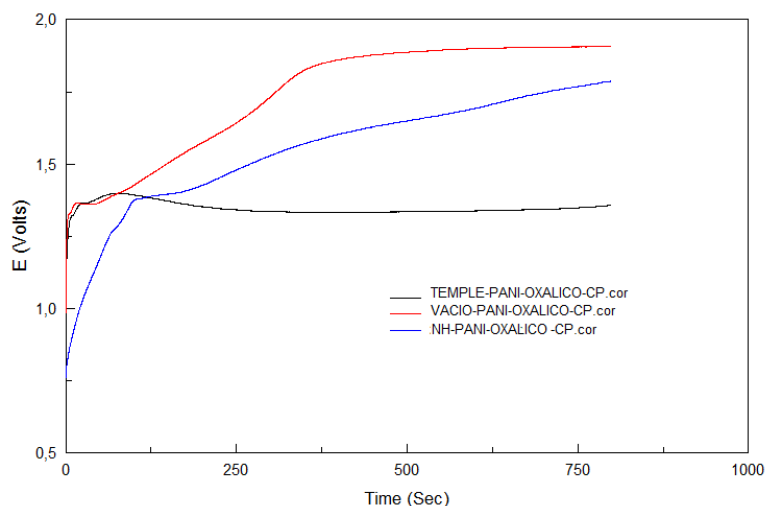


Figura 28: Gráfica los procesos de cronopotenciometría con polianilina y ácido oxálico.

Posteriormente, se realizaron los ensayos de corrosión de las dos probetas iniciales y se comprobó que el mejor resultado se obtenía con el oxálico como dopante, por lo cual se electrodepositaron el resto de muestras en las condiciones que habían funcionado para la muestra inicial con el ácido oxálico como dopante.

3.4.2. PEDOT

3.4.2.1. PEDOT Y PSS

En un primer intento se hizo una disolución acuosa de PEDOT 0,01M con poli(estireno sulfonato) 0,1M. Primero se disolvió el PSS en agua pura y después se añadió la cantidad de PEDOT, que eran 27 μ l. Se realizaron diferentes intentos con la técnica de cronopotenciometría, cronoamperometría y voltametría cíclica, con los que no se consiguió ningún tipo de resultado que fuera homogéneo y continuo sobre las probetas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

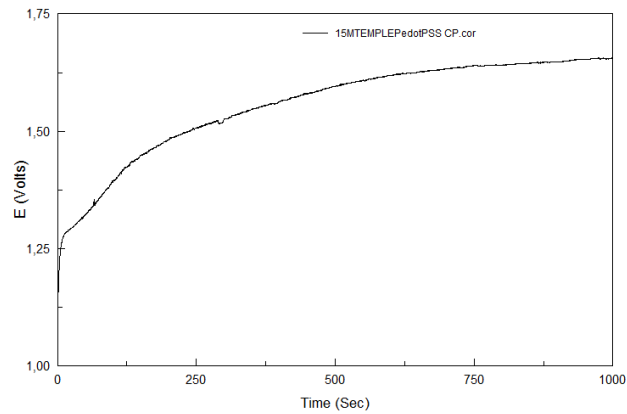


Figura 29: Gráfica de un proceso de cronopotenciometría con PEDOT y PSS durante 1000 segundos.

3.4.2.2. PEDOT Y PERCLORATO DE LITIO

Ante esta dificultad, se analizó la posibilidad de añadir perclorato de litio (LiClO_4) en la disolución. El perclorato de litio es un compuesto inorgánico que se encuentra en forma sólida granulada con el que se pretendía mejorar la solubilidad en la disolución creada, por tanto, se añadió a la disolución acuosa de PEDOT-PSS como agente dopante en una concentración 0,1 M. La nueva mezcla contaba con 0,25 g de PSS, 27 μl de EDOT y 0,266 g de LiClO_4 .

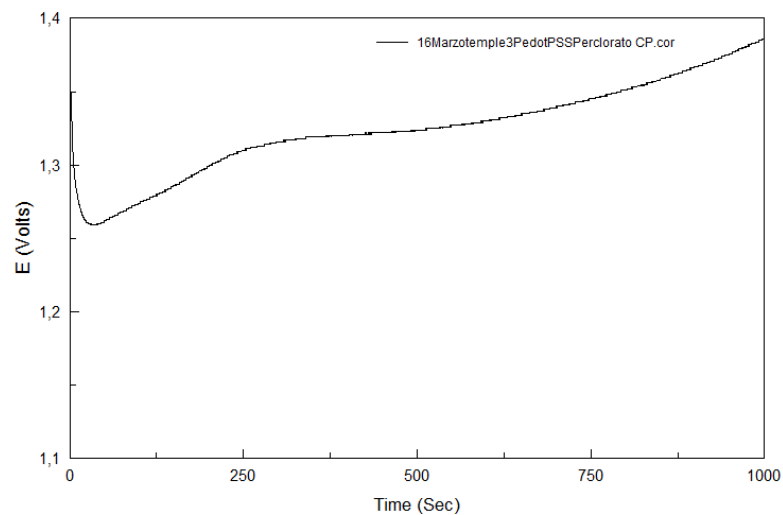


Figura 30: gráfica de un proceso de cronopotenciometría con PEDOT y PSS durante 1000 segundos.

Para la nueva disolución se observó que el potencial al que se estabilizaba era más bajo que en la anterior, para la que no se había usado el perclorato de litio.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

El proceso que se siguió para la generación de la película fue el mismo que el que se siguió con la polianilina. Se estableció una intensidad de corriente de 2,25 mA para las probetas metalúrgicas de 113 mm² y para las probetas deformadas plásticamente, que tienen un área de 41 mm², se impuso una corriente de 0,82 mA durante 1000 segundos. Para esta prueba sólo se consiguió que se generara una capa continua en las probetas sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno, lo que llevó a buscar la siguiente alternativa.

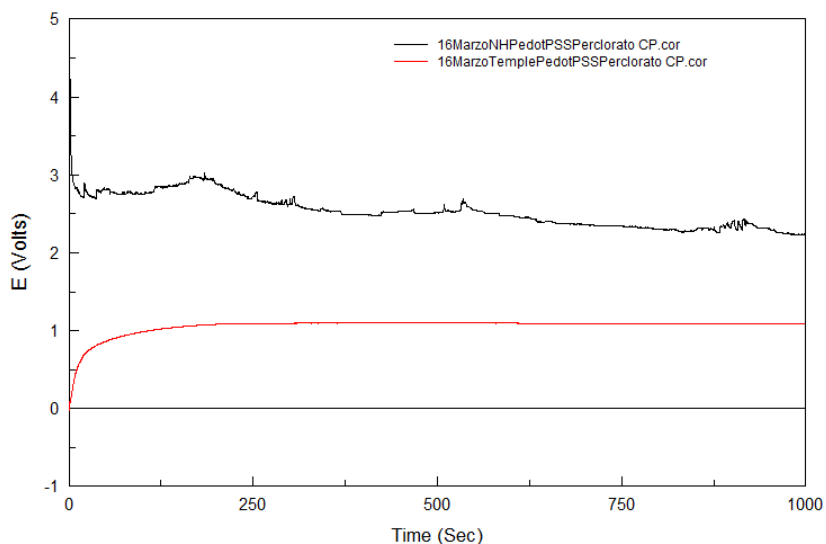


Figura 31: Gráfica de los procesos de cronopotenciometría con PEDOT, PSS y perclorato de litio en probetas sinterizadas en N-H durante 1000 segundos.

Se realizó una última prueba con esta disolución aplicando cronoamperimetría, haciendo barridos con potenciales fijos de 0,9 V, 1 V y 1,2 V con tiempos de hasta 1800 segundos. Se consiguió una capa en las probetas sinterizadas, aunque no se logró en la probeta deformada plásticamente.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

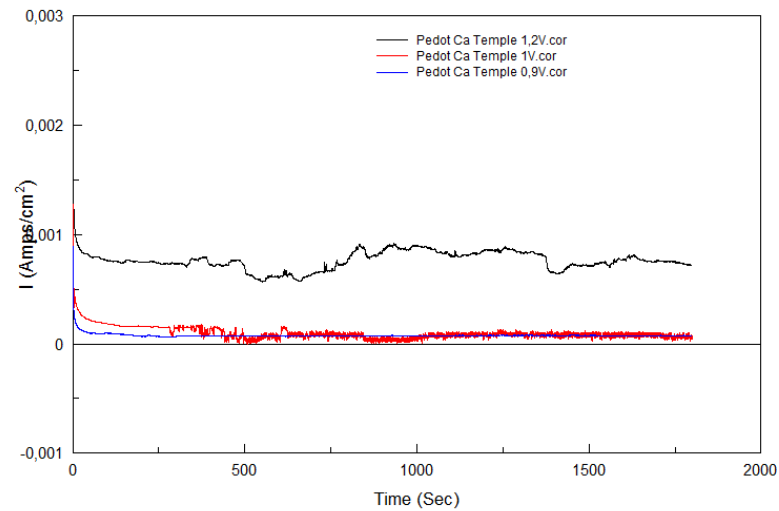


Figura 32: Gráfica de distintos procesos de cronoamperometría con PEDOT y PSS a diferentes potenciales durante 1000 segundos.

3.4.2.3. PEDOT Y ACETONITRILLO

El acetonitrilo (CH_3CN) es un compuesto líquido incoloro orgánico cuya principal función es actuar como disolvente, ya que éste es miscible con agua y solventes orgánicos, por lo cual se decidió sustituir como disolvente el agua pura por este compuesto. Tiene un peso molecular de 41,05 g y una densidad de 786 kg/m^3 .

La nueva disolución contenía 53,34 μl de EDOT y 0,532 g de perclorato de litio que se disolvieron en 50 ml de acetonitrilo y con la que se probó de nuevo con las distintas técnicas de electrodeposición, consiguiendo resultados finalmente con la cronoamperometría aplicando 1,5 V de potencial durante 1800 segundos. Los resultados obtenidos se representan en la siguiente gráfica, donde se ve que la intensidad de estabilización fue aproximadamente de 0,0005 A:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

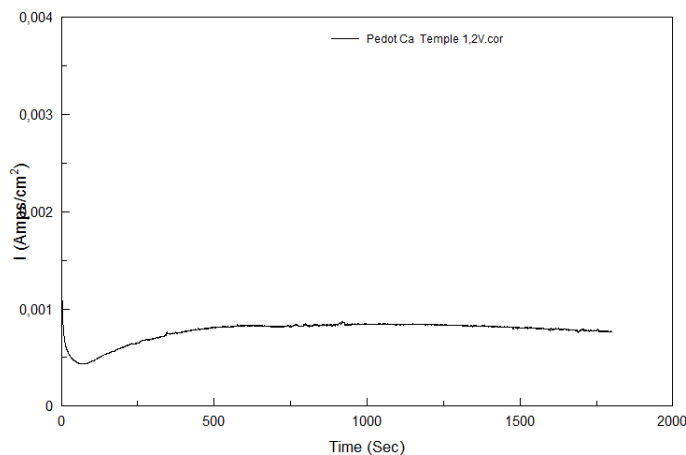


Figura 33: Gráfica de de cronoamperometría con PEDOT con perclorato de litio durante 1800 segundos en acetonitrilo.

Debido a la mejora que se obtuvo con el acetonitrilo como disolvente, se retomó la idea del EDOT con el PSS teniendo como disolvente el acetonitrilo. Se realizaron dos disoluciones: una de 25 ml de acetonitrilo, 27 μ l de EDOT y 0,25 g de PSS y una segunda con 25 ml de acetonitrilo, 0,25 g de PSS, 27 μ l de EDOT y 0,266 g de perclorato de litio. En ninguna de las dos mezclas se logró que el PSS se disolviera bien, por lo que se hizo una tercera prueba con disolviendo primero el PSS en agua pura y sumarla posteriormente a la formada por el EDOT y el acetonitrilo.

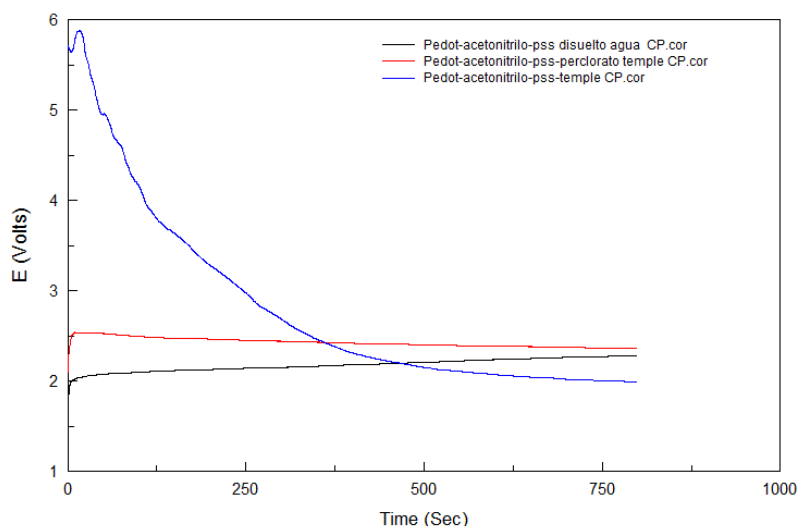


Figura 34: Gráfica de de cronopotenciometría para la electrodeposición del PEDOT en tres casos distintos durante 800 segundos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Aunque se logró una capa con las tres disoluciones, fue finalmente la disolución de acetonitrilo con EDOT y perclorato de litio la que proporcionó algún tipo de mejoría en el comportamiento ante el proceso de corrosión de las muestras estudiadas puesto que no se logró disolver el PSS correctamente.

Para las probetas de acero pulvimetalúrgico, se optó finalmente por la técnica de cronopotenciometría, aplicando 2,25 mA durante 1800 segundos. Para las probetas deformadas plásticamente, aunque se aplicó el mismo procedimiento, pero con una densidad de corriente de 0,82 mA, no se consiguió generar la capa que resistiera. El potencial que se para el cual se estabilizó el proceso fue de aproximadamente 1,5 V en todos los casos. La siguiente gráfica representa los procedimientos para las cuatro probetas depositadas:

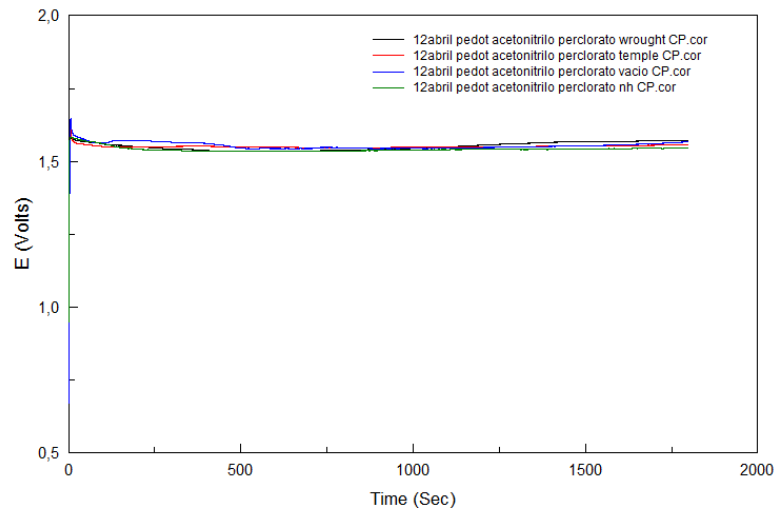


Figura 35: Gráfica de de cronopotenciometría con PEDOT con perclorato de litio en acetonitrilo durante 1800 segundos.

Otra alternativa que se tuvo en cuenta fue crear una capa de PEDOT – PSS comercial sobre la probeta de acero, añadida con una pipeta que cubría toda la superficie y haciendo un curado en una estufa durante media hora. Se probó también diluyendo el EDOT en agua pura en una relación 1:4 que también se curó en la estufa durante el mismo tiempo. Se hizo sobre los cuatro tipos de probetas y se representará el efecto protector que tuvo el recubrimiento así generado en el apartado de resultados.

3.4.3. POLIPIRROL

3.4.3.1. POLIPIRROL Y ÁCIDO OXÁLICO

La mezcla se realizó con 25 ml de agua desionizada como disolvente, con ácido oxálico como dopante 0,3 M y pirrol 0,2 M. Se pesaron 0,945 g de ácido oxálico que se añadieron en un vaso de precipitado con el agua pura y seguidamente se metió en el baño de ultrasonidos. Una vez disuelto, se añadieron 350 μ l de pirrol y se volvió a sumergir el vaso de precipitados en los ultrasonidos.



Figura 36: Pirrol

Con este procedimiento se consiguieron resultados rápidamente mediante cronopotenciometría, aplicando 2,25 mA en las probetas pulvimetalúrgicas y 0,82 mA en las probetas wrought. Los tiempos de ensayo fueron de 1000 segundos en todos los casos:

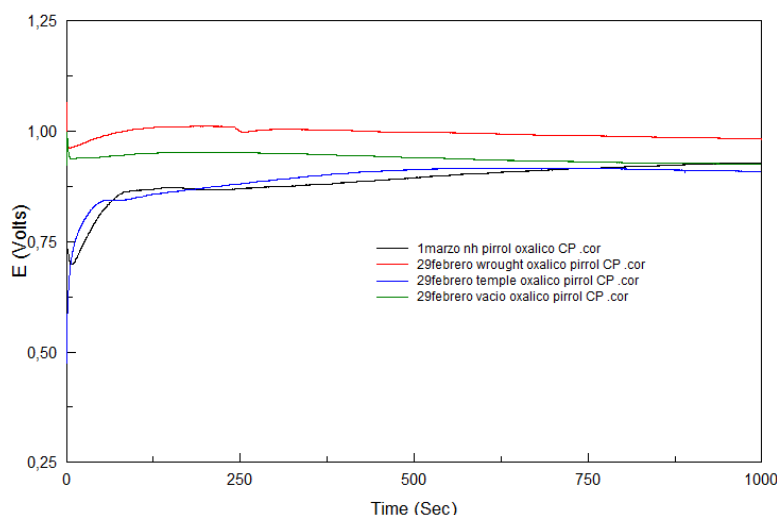


Figura 37: Gráficas de de cronopotenciometría con polipirrol con ácido oxálico durante 1000 segundos para todos los tipos de probetas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Se consiguió generar un recubrimiento homogéneo y resistente en los cuatro casos, por lo que se reservaron las cuatro probetas para realizar los ensayos de corrosión.



Figura 38: Muestra de recubrimiento en probeta de vacío con ácido oxálico

3.4.3.2.POLIPIRROL Y DBSA

Se parte de una disolución de 50 ml en la que se añade 700 μ l de polipirrol 0.2 M y que se enrasaron con una disolución acuosa de DBSA 0.1 M que actuará como dopante en este caso. Se utilizaron 1,7424 g de DBSA que se añadieron al agua desionizada en el vaso de precipitado que se sirvió del baño de ultrasonidos para disolver la mezcla. Una vez que es seguro que el DBSA está disuelto, se añade el pirrol y se vuelve a introducir el vaso en los ultrasonidos para garantizar que la disolución es homogénea.

Se consiguió un recubrimiento óptimo imponiendo las mismas condiciones que en el caso de utilizar el ácido oxálico como dopante. De nuevo, se consiguió electrodepositar las cuatro muestras con las que se realizaban los ensayos, por lo que se pudo estudiar el comportamiento de todas ellas en el ensayo de potencial a circuito abierto y el de polarización anódica que se desarrollará más adelante.

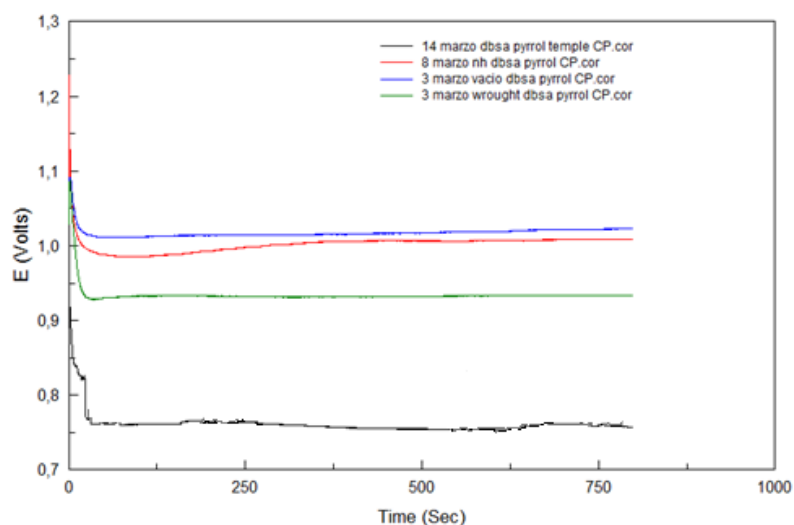


Figura 39: gráficas de de cronopotenciometría con polipirrol con ácido DBSA durante 800 segundos para todos los tipos de probetas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

El recubrimiento obtenido con polipirrol y DBSA como dopante fue el que como veremos a continuación mejor comportamiento ofreció en los ensayos de polarización anódica realizados tras los distintos procesos de generación de capas protectoras. Al observar estas buenas actuaciones, se decidió añadir en la disolución nanopartículas metálicas que pudieran mejorar lo ya obtenido, puesto que poseen notables propiedades catalíticas y conductoras.

Se probó con nanopartículas de oro y de óxidos como el titanio, cerio y níquel, las cuales se obtuvieron comercialmente, las tres últimas, o se generaron en el laboratorio en el caso del oro a partir de ácido cloroáurico mediante un proceso de cogeneración a la vez que se generaba la película de polipirrol.

En el siguiente apartado se desarrollará el proceso de modificación de las películas poliméricas al añadir nanopartículas metálicas.

3.5. MODIFICACIÓN DE LAS PELÍCULAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

3.5.1. GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Las nanopartículas de oro se obtienen a partir de una disolución de cloroáurico con 0,01 g de AuCl_3 en 25 ml de agua pura. Seguidamente se añade a la disolución explicada anteriormente de polipirrol en partes iguales 1:1 para la generación y se añaden tres partes de cloro áurico en una de polipirrol 1:3 para la generación. Así se conseguirá la polimerización del polipirrol y la formación de las nanopartículas de oro a partir de la reducción del ácido cloroáurico.



Figura 40: Disolución de la sal AuCl_3 .

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

La generación de nanopartículas se hace por el procedimiento conocido como cogeneración, puesto que se generan las nanopartículas a la vez que se deposita la película de polipirrol.



Figura 41: Mezcla de la disolución de polipirrol (izquierda) con cloroaurico (centro) y resultado final (derecha), adquiriendo un color oscuro.

3.5.2.GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO, DE CERIO Y DE NÍQUEL

La generación de nanopartículas de óxido de titanio, óxido de cerio y óxido de níquel se consigue a partir de un proceso similar al anterior, aunque para estos óxidos se optó por utilizar nanopartículas comerciales. Se prepara una disolución de 25 ml de agua pura a la que se le añadirán 0,005 g del tipo de nanopartículas que se esté utilizando. Esta disolución con la de polipirrol y DBSA que se explicó anteriormente se mezclarán a partes iguales y se colocará en los ultrasonidos como mínimo una hora para garantizar que la mezcla es homogénea. Este tiempo puede variar en función de la facilidad que tengan las nanopartículas para disolverse y el matraz debe permanecer tapado para evitar el efecto negativo que tiene la luz.

Como ocurría con el cloroaurico, estas nanopartículas de óxidos se generan por cogeneración, puesto que se incorporan al recubrimiento a la vez que éste se crea partiendo del polipirrol.

Las disoluciones de nanopartículas y polipirrol con DBSA se electrodepositan del mismo modo que sin ellas al haber comprobado el buen resultado que se obtenía con la técnica.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.



Figura 42: A la izquierda, las nanopartículas de óxido de titanio, en el centro las de cerio y a la derecha, las de níquel.

3.6. ENSAYOS DE CORROSIÓN

3.6.1. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

El potencial a circuito abierto (OCP o también Open Circuit Potencial) se corresponde al potencial del electrodo de trabajo, en este caso la muestra de acero inoxidable, medido con respecto al electrodo de referencia cuando no existe circulación neta de corriente, tal y como refleja la norma ASTM G15[6].

Electroquímicamente, el potencial a circuito abierto es interesante puesto que permite determinar los cambios composicionales entre el electrodo de referencia y el de trabajo, que en este trabajo es un electrodo Ag/AgCl-KCl.

Las razones por las que varía el potencial de circuito abierto pueden deberse únicamente a las variaciones que tienen lugar entre la intercara electrolito- metal, por lo que se exige que el electrodo de referencia sea de una elevada estabilidad. Al cabo de un determinado tiempo, este potencial tiende a estabilizarse y normalmente un incremento en este potencial suele deberse a la formación de una capa de pasivación en la superficie del metal al estar en contacto con el electrolito.

Se conoce como potencial de circuito abierto al que alcanza el material al estar sumergido tras cierto tiempo en un electrolito. La ecuación de Nerst muestra la dependencia que tiene el potencial “E” con el coeficiente de actividad iónico “ $\gamma+n$ ”, que es característico del metal y con la concentración que tiene este metal en la disolución. La expresión que refleja esta dependencia es la siguiente:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

$$E = E^0 - RT/nF \cdot \ln (\gamma_{+n}[\text{Me}^{+n}])$$

Donde:

- E es el potencial.
- E^0 es el potencial estándar.
- R es la constante universal de los gases.
- T es la temperatura del medio.
- n es el número de electrones que intervienen en el proceso.
- F es la constante de Faraday.
- γ_{+n} es el coeficiente de actividad iónico
- Me^{+n} es la concentración que hay de la especie metálica en el electrolito.

Los valores del potencial cambian al entrar el metal en contacto con el medio y comienza a variar con el tiempo. Estos cambios que ocurren pueden ser protectores, como la generación de la capa pasivadora que se ha comentado anteriormente y que implica un aumento del potencial con el tiempo. Sin embargo, una disminución de este potencial suele traducirse en una degradación del material, como la formación de una capa de óxido porosa, que es un efecto negativo. En un ensayo de corrosión, el OCP es una herramienta muy útil y permite conocer cuál es el potencial que tiene la probeta en un estado estacionario a circuito abierto y en este trabajo se ha utilizado como antesala a realizar los ensayos de polarización anódica.

Para la realización de estos experimentos se ha utilizado el potencióstato galvanostato EG&G 273, que conectaremos a la celda electroquímica con la que vamos a trabajar. El montaje de esta celda se hará a partir de las probetas de acero inoxidable, que constituyen los electrodos de trabajo, dos electrodos de grafito y un electrodo de referencia de calomelanos. Además, se utilizará una bombona de N_2 que tiene como función asegurar que se consiga un ensayo con desaireación. El electrolito utilizado será un medio ácido, generado a partir de 133,15 ml de H_2SO_4 y 146 g de NaCl disueltos en 5 l de agua destilada.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.



Figura 43: A la izquierda, bombona de N₂. A la derecha, montaje de la celda con los electrodos.

Se utilizó un “Setup” de OCP que registraba el potencial de las muestras durante 15 minutos al introducir la celda en un baño de agua destilada que se encontraba a 30° C. Con este experimento se pretendía estudiar la tendencia termodinámica que tenían cada una de las muestras con los distintos recubrimientos o libres de capa protectora en el medio ácido.



Figura 44: Ensayo de potencial a circuito abierto

Las gráficas resultantes de los experimentos registraban el valor que obtenía del potencial en función del tiempo. A partir de esto, se determina el valor de OCP, que se obtiene haciendo la media aritmética de los potenciales que se registran durante los último 5 minutos de ensayo, ya que se considera que para ese instante el proceso ya es estable.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

3.6.1.1. Desarrollo experimental del OCP

El potencióstato se encarga de registrar los datos que proporcionará el experimento que ocurrirá en la celda electrolítica. Durante todo el ensayo, reflejará y guardará la curva de potencial-tiempo que se genera a circuito abierto. Se generará una gráfica que servirá para discutir los resultados.

Las etapas que caracterizan el ensayo de OCP son:

Preparación de las probetas: Para poder manipular las muestras que se está estudiando y por estar sumergidas dentro de un electrolito, es necesario tratarlas para facilitarlas. Para esto, se han empastillado en metacrilato, se ha generado una cara plana en la superficie curva de la pastilla con una lija tratando que dicha cara sea paralela al eje longitudinal de la probeta. Para la sujeción de la probeta en el electrolito, se ha realizado un taladro perpendicular a la cara plana obtenida hasta que hace contacto con la probeta de acero. El agujero se realiza con un taladro vertical que utiliza una broca de 3 mm de diámetro o menor. Cuando se ha realizado este taladro, se rosca para que posteriormente se pueda roscar la varilla que sujetará la muestra y que debe estar en contacto con el material que se va a ensayar. Este contacto es necesario para que se pueda cerrar el circuito eléctrico sobre la superficie del metal que tenemos en la superficie de la pastilla y la varilla. Posteriormente, se realiza un proceso de desbaste y pulido anteriormente explicado para finalmente introducir la probeta en el baño de ultrasonidos. Cuando puedan observarse los poros de la muestra, estará lista para su uso.

Montaje del ensayo: Se llena el matraz del electrolito creado, que contiene 133,15 ml de ácido sulfúrico y 146 g de NaCl disuelto en 5 l de agua. Se introduce dicho matraz en un baño de agua destilada a 30° C y se colocan los electrodos de grafito, el electrodo de referencia y el tubo que se encarga de la desaireación. En el centro se coloca el electrodo de trabajo, que es la probeta y se comprueba la continuidad eléctrica. Por último, se conecta al potencióstato la celda electroquímica.

Configuración del ensayo: Una vez montada la celda y conectada al potencióstato, se abre la bombona de nitrógeno y puede comenzar el ensayo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Puesta en marcha del ensayo: Se activa el potencióstato a partir de un “SetUp”. El ensayo de OCP dura 900 segundos.

Finalización del ensayo y registro de datos: Una vez terminado todo el ensayo de OCP comienza el ensayo de polarización anódica. Las curvas de este ensayo quedan guardadas en el ordenador para su posterior estudio.

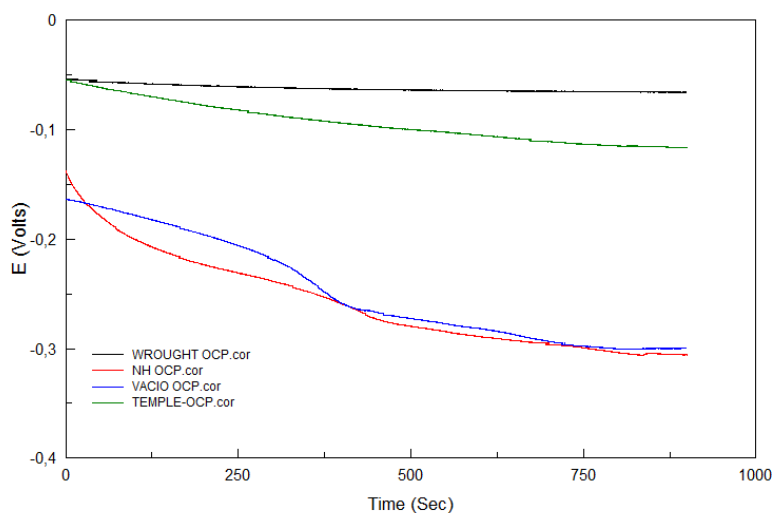


Figura 45: Curvas generadas para los cuatro tipos de muestra sin recubrimiento en un ensayo de OCP.

3.6.2.POLARIZACIÓN ANÓDICA

Se define como polarización anódica la diferencia de potencial que se obtiene entre todos los electrodos que forman el circuito eléctrico. Su utilidad reside en su capacidad para mostrar la cinética del proceso de corrosión.

La diferencia de potencial que se genera puede ser consecuencia de los cambios en las condiciones en la interfase metal-líquido y que provoca cambios en las velocidades de reacciones anódicas y catódicas. Existen tres tipos de mecanismos de polarización anódica: polarización de concentración o difusión, polarización de resistencia y polarización de activación.

Al alcanzarse el potencial de Nernst mencionado en el ensayo de OCP, se impone un sistema de potenciales superiores que provoca que el equilibrio se desplace en oxidación y se registre una respuesta en la intensidad.

Normalmente, al aumentar la intensidad y si no se genera antes la capa pasivada, se alcanza un punto para el cual el proceso anódico queda

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

restringido por la máxima velocidad de difusión, que hace que los cationes puedan abandonar la superficie anódica. Ocurre entonces un cambio de pendiente en la curva que se genera durante el ensayo y que se debe a la aparición del fenómeno de pasivación que es consecuencia de haber logrado la corriente límite de difusión.

En este trabajo se ha usado este tipo de ensayos para ver cómo de susceptibles son las muestras utilizadas a las picaduras. Para ello, se determina el potencial de picaduras, E_p , que es aquel para el cual la intensidad de corriente aumenta después de una zona pasiva. Este valor de potencial indica el origen para el cual las picaduras generadas nuclean y empiezan a propagarse.

Establecer la diferencia que hay entre el potencial de corrosión, E_{corr} , y el potencial de picaduras, E_p , nos dirá la resistencia que presenta el material en ese electrolito al proceso de corrosión.

La siguiente figura muestra las posibles curvas que se pueden lograr en un ensayo de polarización anódica.

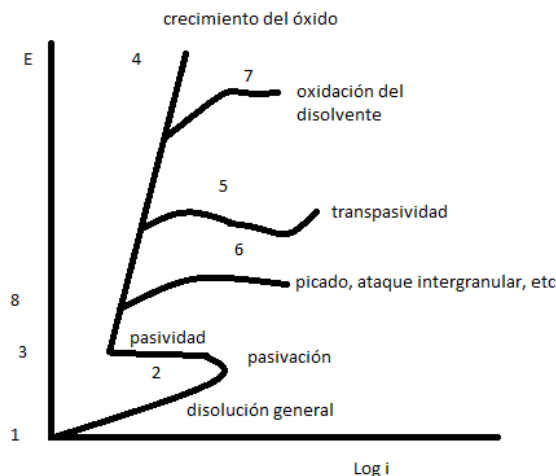


Figura 46: Gráfico característico de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión

Cuando la sobretensión no es muy grande, la relación entre ella y el logaritmo de la densidad de corriente suele ser lineal. Corresponde a la zona 1 y 2 y ocurre que el material se disuelve en forma activa.

En la zona de la gráfica que va del punto 2 al 3 aparece la zona de pasividad, que se caracteriza por aparecer una película muy fina de óxido sobre el metal que hace que su disolución sea más difícil.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

En el caso de que la película pasivante sea aislante, puede ocurrir que al aumentar el potencial el óxido aumente su espesor sin que se note un aumento importante de la densidad de corriente, lo que se refleja en la zona que va del punto 3 al punto 4. Otras posibilidades diferentes a esta son los que se reflejan en las curvas de los puntos 5, 6 y 7.

En la curva 5 se muestra el fenómeno de la transpasividad, el cual tiene lugar cuando la película pasivante que forman los elementos pueden oxidarse a una valencia mayor y genere productos solubles, que se traduce en un aumento de la corriente acompañando a la disolución del metal. Elementos como el cromo o el manganeso son los que presentan este fenómeno.

La curva 6 muestra como a partir de cierto potencial, si hay iones agresivos como pueden ser cloruros, nitratos, bromuros, etc, la película pasivante puede perder estabilidad y se produce lo que se conoce como corrosión localizada o picado, que se presenta en materiales como el cromo o el hierro.

Por último, la curva 7 refleja como, si el óxido pasivante, es un buen conductor de electrones, la solución empieza a descomponerse y aumenta la densidad de corriente una vez que se alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno. Si el potencial se puede mantener entre los valores de los puntos 3 y 8, la corrosión se puede desprestigiar y se dice que existe protección anódica. También se considera como imposible que ocurra la corrosión por debajo del punto 1.

3.6.2.1. Desarrollo experimental de la polarización anódica

El ensayo de polarización anódica está normalizado por la norma ASTM G-5. Este ensayo se ha realizado sobre las probetas ya mencionadas con una celda electroquímica convencional de tres electrodos y contando con un potencióstato/galvanostato modelo 273A.

El electrolito utilizado será de medio ácido con la misma composición que se utilizó para el ensayo de potencial a circuito abierto: 133,15 ml de ácido sulfúrico y 146 g de NaCl disueltos en 5 l de agua destilada donde los componentes tienen que estar completamente disueltos.

De nuevo, este tipo de ensayo requiere que las probetas a ensayar estén totalmente preparadas para su manipulación y para obtener unos resultados correctos, por lo que es necesario seguir el procedimiento de preparación de las muestras explicado anteriormente.

El ensayo de polarización anódica cuenta con las siguientes etapas:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

1. Etapa: parada de 30 segundos desde la inmersión de la muestra en la celda de ensayo con objeto de conseguir un valor estable del potencial de corrosión.

2. Etapa: acondicionamiento electroquímico previo que consta de una fase de ataque anódico a un potencial de $E = -220\text{mV}$ durante 2 minutos, parada de 5 minutos a potencial de circuito abierto y limpieza catódica a potencial $E = -600\text{mV}$ durante 1 minuto.

3. Etapa: barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida, $E_{\text{corr}} = -0.35\text{V}$ y el potencial final es $E = 1.2\text{V}$

4. Etapa: La velocidad de barrido es de $v = 300\text{mV/s}$.

Los parámetros analizados en dicha curva de polarización son:

- Potencial de corrosión
- Potencial/densidad de corriente máxima en la zona activa
- Potencia/densidad de corriente pasivo/a
- Potencial de rotura de la capa pasiva estable

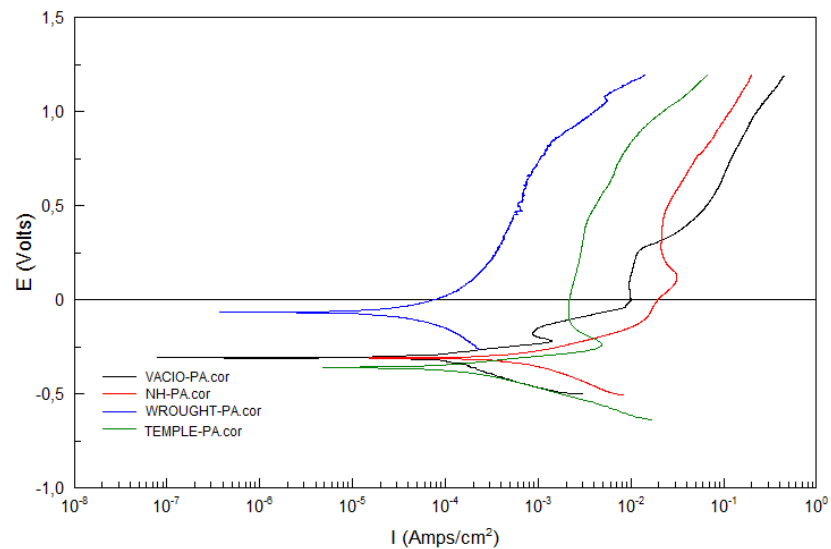


Figura 47: Curvas de polarización anódica para las cuatro muestras estudiadas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado del trabajo de fin de grado se expondrá y se discutirán los resultados que se han obtenido para los dos ensayos realizados, tanto OCP como polarización anódica sobre los aceros inoxidable sinterizados en diferentes condiciones y se compararán con la muestra de acero inoxidable deformado plásticamente. Primero se caracterizarán los materiales y después se analizarán las muestras sin recubrimientos y se compararán con las distintas capas protectoras que se han generado.

4.1. Caracterización de los materiales

Se desarrollará un estudio microestructural de los aceros utilizados en este trabajo, tanto del acero deformado plásticamente en frío (wrought) como de los aceros conformados por técnica pulvimetalúrgica. Para estas últimas muestras, debido a la porosidad que presentan este tipo de materiales, su estudio microestructural empieza con un análisis previo de la densidad y porosidad superficial que tienen las probetas para seguidamente realizar un estudio de sus fases y microconstituyentes, así como de los conformados por deformación plástica. A continuación, se expondrán los resultados obtenidos para los ensayos de OCP y polarización anódica de todas las muestras y se compararán entre ellos.

4.1.1. ACEROS PULVIMETALÚRGICOS

Previa constatación de que la porosidad superficial es análoga en todas las caras de las piezas, lo que es indicativo de una homogénea distribución de la presión ejercida sobre la pieza en el proceso de compresión, se procede a la adecuada preparación superficial de las probetas metalográficas y a su observación en estado de pulido a 100 aumentos. El estudio de metalografía cuantitativa relativo a la porosidad superficial se lleva a cabo mediante técnicas de análisis de imagen utilizando Omnimet como Software de aplicación. En cada probeta se analizan 7 campos elegidos de tal forma que sean representativos del total de la sección [1].

El estudio realizado nos permite obtener como parámetros más significativos, al margen del dato de porosidad superficial en porcentaje, otros tales como: área y grado de esfericidad de los poros.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

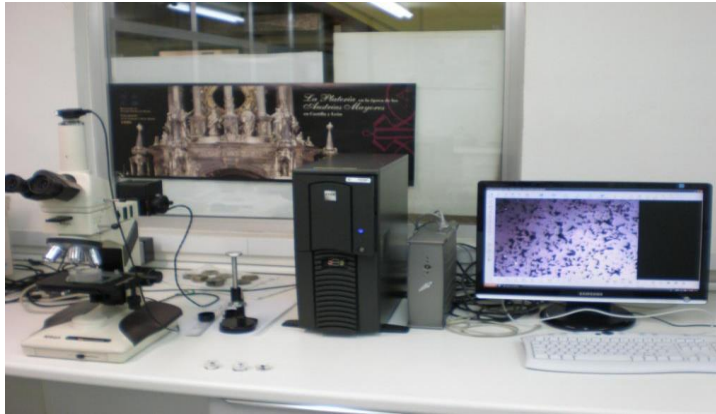


Figura 48: Equipo de estudio metalúrgico

En la siguiente tabla se recogen los resultados de porosidad para los tres aceros pulvimetalúrgicos utilizados, 316L sinterizado en atmósfera de nitrógeno 95% - hidrógeno 5% enfriado en agua, 316L sinterizado en atmósfera de nitrógeno 95% - hidrógeno 5% enfriado en horno y acero 316L sinterizado en vacío enfriado en horno.

	POROSIDAD	DENSIDAD
316L Sinterizado N-H. Horno	13.0%	6.77
316L Sinterizado N-H. Agua	11.2%	7.20
316L Sinterizado Vacío. Horno	11.9%	6.90

Tabla 2: Resultados obtenidos en porosidad de los aceros pulvimetalúrgicos.

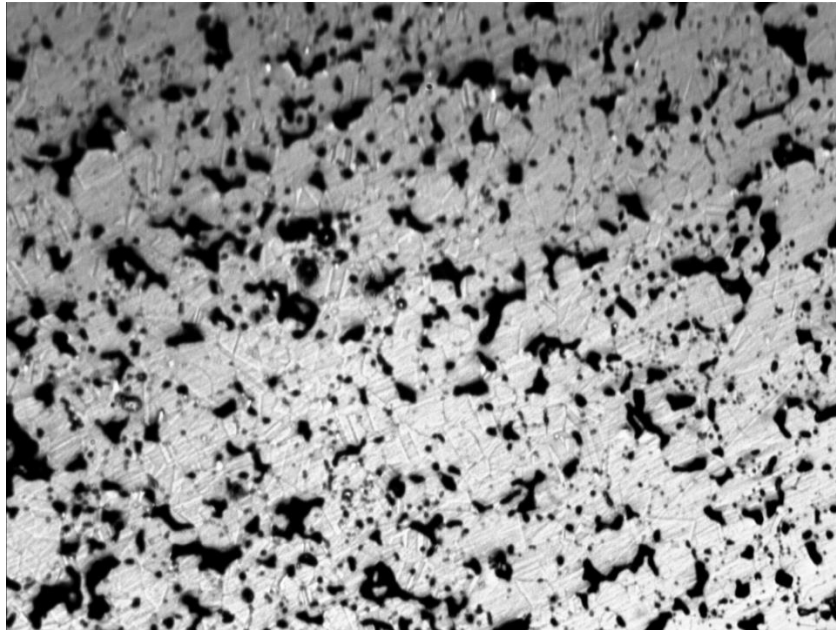
La porosidad superficial de los aceros base evaluada por análisis de imagen confirma los resultados previos de densificación obtenidos, siendo capaz de detectar diferencias más notables entre los tres materiales de partida. El acero base austenítico sinterizado en nitrógeno y enfriado en el horno es el que posee mayor porcentaje de poros y menor densidad. Ya se conoce que el nitrógeno y la precipitación de nitruros de cromo dificultan la difusión y, por tanto, es previsible una porosidad mayor que para la muestra enfriada en agua donde la precipitación de nitruros de cromo debe ser menor así como en la muestra sinterizada en vacío, en la que no existe difusión de nitrógeno. La muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua presenta el mejor comportamiento desde el punto de vista de su porosidad superficial.

Acero inoxidable austenítico AISI 316L (PM) sinterizado en nitrógeno y enfriado en agua. Probetas temple.

El acero base austenítico con enfriamiento rápido es muy resistente al ataque con el reactivo Vilella, de hecho, tras ser atacado durante 5 minutos,

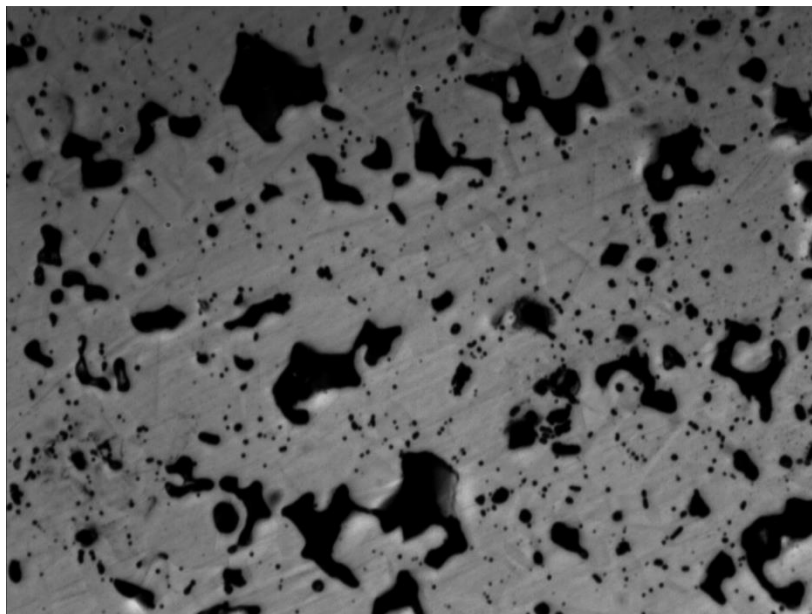
RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

aparece revelada una ligera precipitación intergranular en los bordes de grano. Corresponde a la micrografía n°1.



Micrografía n°1.

Existen zonas que, debido a su orientación, tienen un ligero ataque y se puede observar en ellas bordes de trazo poligonal con maclas en su interior que se identifica como austenita, donde aparecen el nitrógeno y el cromo como solución sólida. Es la micrografía n°2, donde no se pueden observar signos de otras fases, ni martensita ni ferrita.

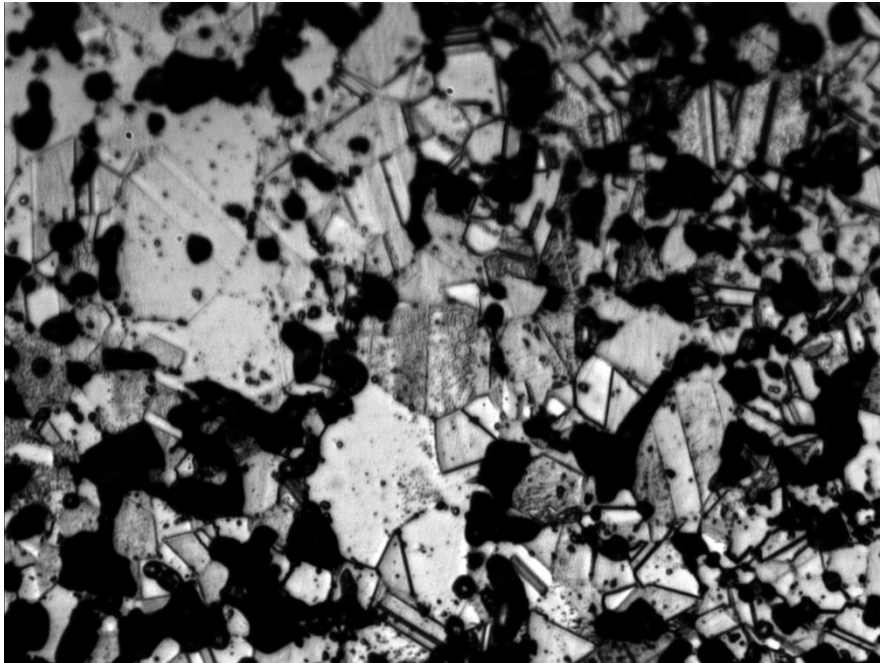


Micrografía n°2.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

La próxima micrografía muestra los resultados microestructurales de este acero tras ser atacado electrolíticamente con ácido oxálico con el fin de completar el estudio microestructural y valorar el riesgo de corrosión intergranular de este tipo de muestras enfriadas en agua a partir de su temperatura de sinterización.

El acero austenítico del que se parte muestra una escasa disolución. Tras el ensayo se observa que no se disuelven los bordes de grano, que no se revelan en su totalidad. En ciertas zonas de la muestra pueden verse bordes de grano rectos de trazo poligonal y en los que no hay precipitados que permitan identificar esta estructura como austenita tipo step y, por tanto, sin riesgo de corrosión intergranular. Algunos de los granos muestran una precipitación de tipo transgranular muy fina. Corresponde a la micrografía nº3.



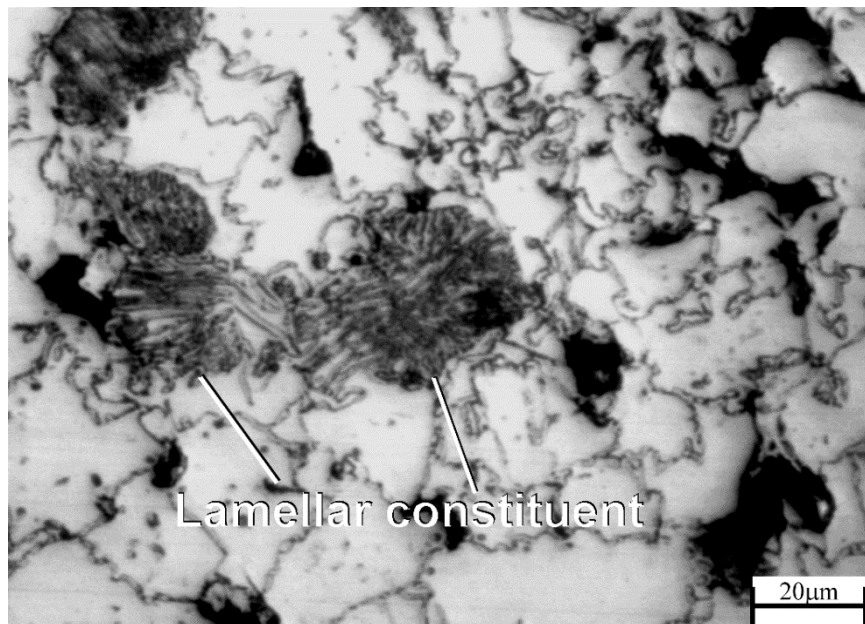
Micrografía nº 3.

Acero inoxidable austenítico AISI 316L (PM) sinterizado en nitrógeno y enfriado en horno. Probetas N-H.

Cuando se enfría en horno, el acero inoxidable sinterizado en nitrógeno ofrece una microestructura que nada tiene que ver con la explicada anteriormente. Tras el ataque con el reactivo Vilella se pueden observar dos tipos de microconstituyentes, uno de ellos es la austenita, como sucedía en la muestra anterior, y el otro es un tipo de constituyente laminar que está formado por láminas de nitruros o carbonitruros de cromo en una matriz que está descromizada y básicamente de austenita, que se ha originado por un crecimiento discontinuo de tipo celular. También hay una gran cantidad de

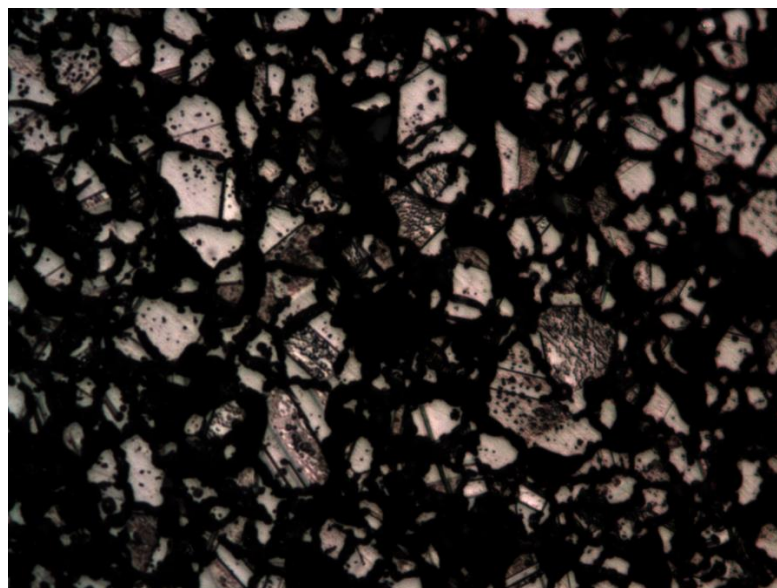
RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

precipitados en los bordes de grano, tal y como se muestra en la micrografía nº4.



Micrografía nº4.

Al atacar con ácido oxálico se revela una disolución que es prácticamente continua del constituyente laminar y una disolución completa del borde de grano austenítico. Este tipo de estructura se califica como “ditch”, que está constituida por fosas continuas de borde de grano y que, por tanto, son susceptibles a los procesos de corrosión intergranular. Se muestra en la micrografía nº5.



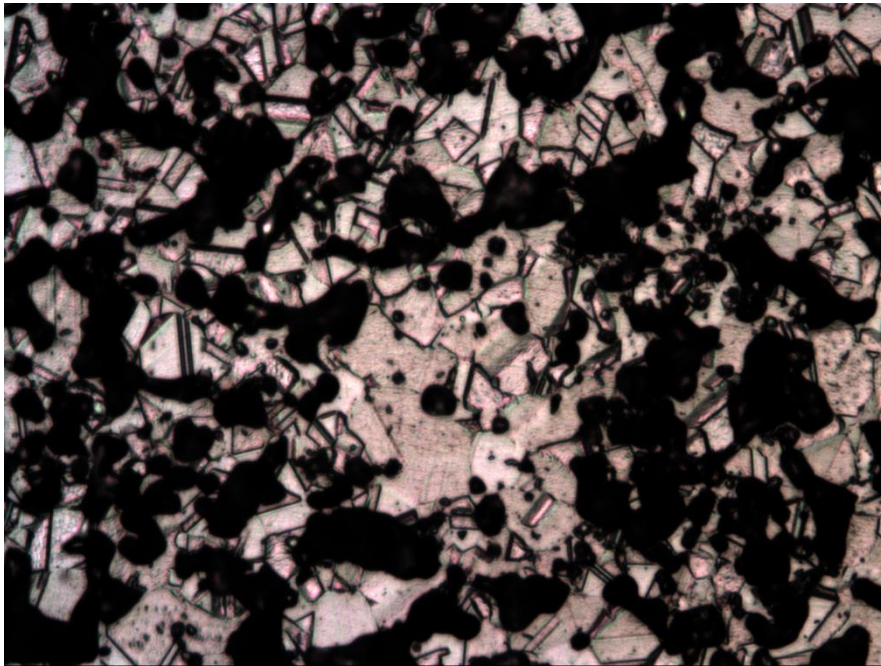
Micrografía nº 5.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Acero inoxidable austenítico AISI 316L (PM) sinterizado en vacío y enfriado en horno. Probetas vacío.

En la probeta sinterizada en vacío y enfriada en horno, el reactivo Vilella no provoca ningún tipo de ataque, lo que hace necesario un ataque electrolítico con ácido oxálico que haga que se revele la microestructura. Se puede observar una estructura de tipo austenítica en la que los bordes de grano tienen precipitados discontinuos, que constituyen la estructura tipo “step”, resistente a la corrosión.

Si se observa la micrografía n° 6, puede observarse que la probeta presenta una estructura austenítica de grano fino en la que los bordes de grano están prácticamente libres de precipitados y se observa una pequeña cantidad de precipitados en el interior de los granos. Se puede ver también una fuerte disolución en los poros de la muestra, que son indicadores de que el material es susceptible a la corrosión por crevice.



Micrografía n°6.

Un ataque sobre la probeta con persulfato amónico revela que el acero posee una microestructura austenítica con borde de grano prácticamente libre de precipitados. El tamaño de grano de la muestra es muy heterogéneo, pero en general puede considerarse que el tamaño de grano es fino. Los precipitados que presenta son escasos, son redondeados y se encuentran normalmente en el interior del grano. Se podría considerar que se trata de óxidos. Puede observarse en la micrografía n°7.

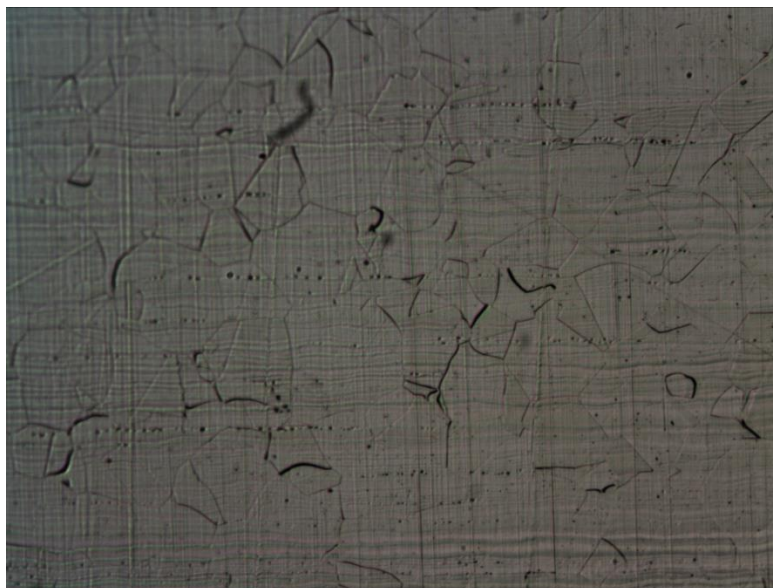
RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.



Micrografía n° 7.

4.1.2. Acero deformado plásticamente. Acero Wrought.

Al igual que las muestras pulvimetalúrgicas, el acero 316L que fue obtenido por deformación plástica (wrought) fue atacado con el reactivo de Vilella y, tras 15 segundos de ataque, apenas se consiguió que se revelaran microconstituyentes de este acero. Como ocurrió con los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos 316L, el ataque con Vilella duró 5 minutos. Puede observarse en la micrografía n°8 una estructura austenítica con un escaso grado de precipitación. Se pueden ver bandas de ferrita delta y, asociados a estas bandas, se puede observar que existen precipitados pequeños de carburos.

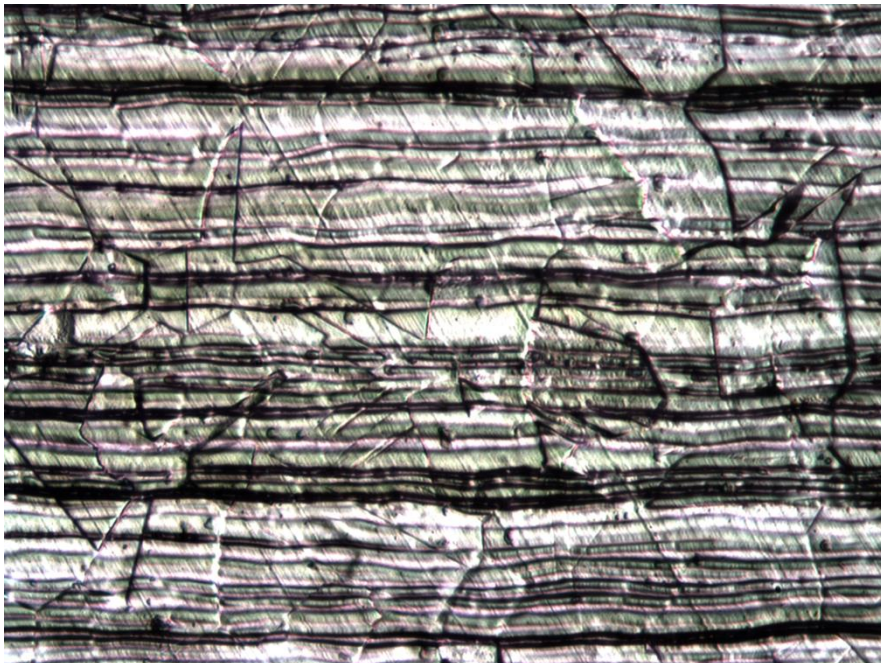


Micrografía n° 8.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

En la siguiente micrografía se muestra el resultado microestructural del acero tipo wrought al ser atacado electrolíticamente con ácido oxálico para completar su estudio microestructural y poder evaluar el riesgo de corrosión intergranular de las muestras enfriadas en agua desde la temperatura de sinterización.

Si se observa la micrografía n°9, puede verse una estructura austenítica con bandas de ferrita delta. En la misma imagen se apreciarán precipitados de carburos asociados a la ferrita delta, mientras que el resto de la microestructura no presenta carburos ni intergranulares ni transgranulares. La estructura que se consigue es tipo “step”, resistente a la corrosión.



Micrografía n° 9.

4.2. Ensayos de corrosión. Material base.

Para poder sacar conclusiones sobre el efecto que los recubrimientos poliméricos y los modificados con nanopartículas tienen sobre las muestras pulvimetalúrgicas y sobre la muestra deformada plásticamente, es necesario conocer el comportamiento que tiene el material base. Por tanto, antes de llevar a cabo las técnicas de electrodeposición, se realiza un estudio de todas las muestras frente a ensayos de potencial a circuito abierto y de polarización anódica.

El electrolito en el que se sumergió la probeta para los dos ensayos fue el medio ácido mencionado: 133,15 ml de H_2SO_4 y 146 g de NaCl disueltos en

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

5 l de agua destilada. Se sumergirá el matraz en el baño de agua destilada a 30° C y se procederá como se explicó en el apartado 3.6.

4.2.1.POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

El potencióstato al que está conectada la celda electroquímica registra el potencial frente al tiempo en el que se verá reflejado el resultado de acuerdo al tipo de acero, las condiciones en las que se ha sinterizado, su medio de enfriamiento, si tiene o no recubrimiento y nanopartículas.

La estabilización para las probetas se hizo durante 900 segundos para las cuatro muestras y seguidamente se realizó el ensayo de polarización anódica para todas ellas. El resultado obtenido se puede observar en la siguiente gráfica:

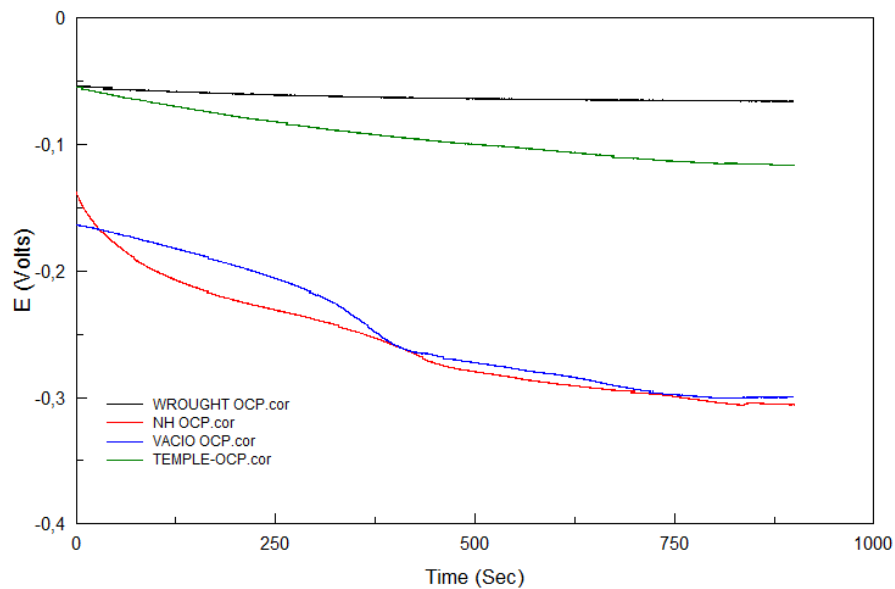


Figura 49: Ensayo de OCP para el material base de las cuatro probetas.

A partir de esta gráfica, puede observarse que los potenciales de estabilización son mayores para las probetas de temple y wrought al ser materiales menos activos, lo que es indicativo de que en ellos se forma una capa pasiva estable y por tanto serán más resistentes a la corrosión que el resto, la estructura austenítica que ambos presentan libre de precipitados puede explicar este comportamiento. Se observa además que el wrought es el de comportamiento más noble y que durante todo el ensayo es el que muestra el potencial más elevado, aunque al comienzo el potencial de temple sea similar, pero al avanzar el ensayo la porosidad inherente puede explicar esta

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

caída de potencial. Se puede observar también que las probetas de nitrógeno-hidrógeno y de vacío tienen un potencial de estabilización muy similar.

La conclusión es que la probeta de wrought es el material que menos tendencia termodinámica tiene a sufrir procesos de corrosión, puesto que su capa pasiva es lo suficientemente protectora. Seguido del wrought, la muestra más estable es la probeta de temple. Por último, se concluye que las probetas de nitrógeno-hidrógeno y de vacío presentan un comportamiento termodinámico muy semejante y son las que tienen menor resistencia a la corrosión en el medio estudiado.

Material	$E_{inicial}$ (V)	E_{final} (V)
Wrought	-0,054	-0,066
NH	-0,137	-0,306
Vacío	-0,163	-0,299
Temple	-0,055	-0,117

Tabla 3: Potencial inicial y final materiales base.

Si representamos los valores iniciales y finales del potencial en una tabla, podemos ver cómo, el acero deformado plásticamente tiene el potencial más elevado al comienzo, prácticamente igual a la de temple para que, finalmente, haya una diferencia considerable. Se puede ver también como las probetas de vacío y nitrógeno-hidrógeno enfriada en horno casi se igualan al final de ensayo, aunque la probeta de nitrógeno- hidrógeno enfriada en horno muestra el valor más negativo, lo que es lógico si se tiene en cuenta que su microestructura es la que tiene mayor cantidad de precipitados de cromo, lo que origina descromizaciones y hace que las capas pasivas sean menos estables termodinámicamente a lo que debemos añadir el grado de porosidad inherente en el material. El peor comportamiento observado en la muestra de vacío respecto a la sinterizada en nitrógeno no puede ser atribuido a los precipitados sino al efecto beneficioso del nitrógeno en la austenita presente en la muestra sinterizada en nitrógeno y templada.

4.2.2.POLARIZACIÓN ANÓDICA

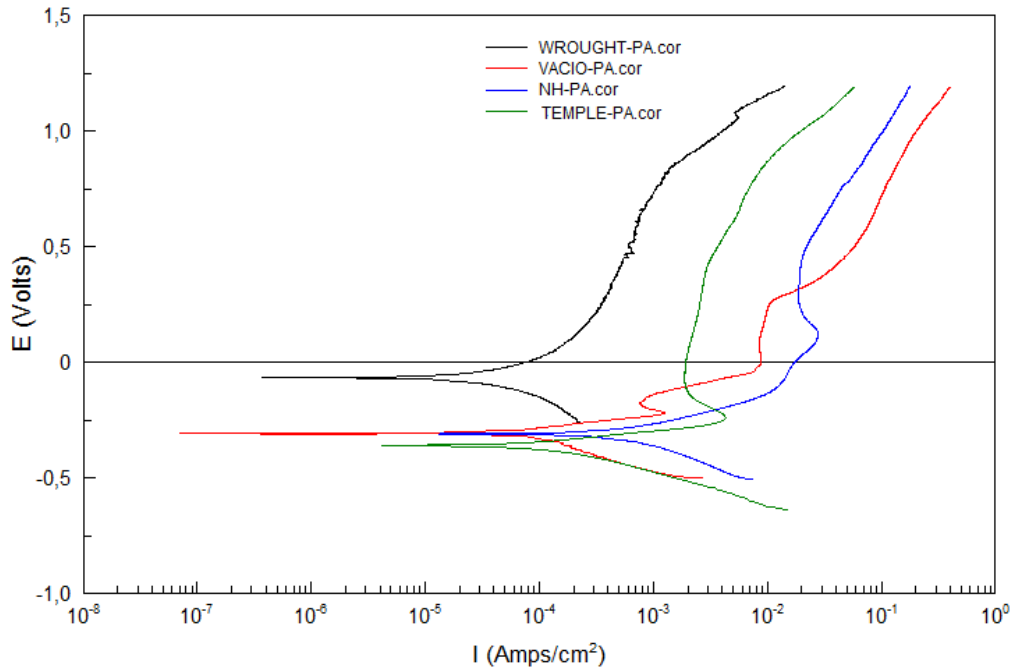


Figura 50: Gráficas de polarización anódica probetas material base.

Una vez terminado el ensayo de potencial a circuito abierto, comienza el ensayo de polarización anódica. La figura 49 muestra los resultados que se obtienen para las cuatro muestras, donde se pueden ver las distintas zonas que caracterizan este tipo de curvas que se han explicado en el apartado 3.6.

Como se puede observar, la probeta de la muestra deformada plásticamente es la que tiene el potencial más noble de las cuatro, mientras que las probetas pulvimetalúrgicas tienen un comportamiento en este aspecto prácticamente semejante.

En cuanto a la densidad de corriente, la probeta tipo wrought es la que tiene menor densidad de corriente, ya que el área expuesta es menor. Como era de esperar, la densidad de corriente para las muestras pulvimetalúrgicas es mayor que para la deformada plásticamente, siendo la de nitrógeno-hidrógeno enfriada en agua la que mejor comportamiento tiene, seguida por la muestra de enfriada en horno y por último la muestra sinterizada en vacío.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought	-0,0065	0,00013432	557,57	529,87
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
Vacío	-0,305	1,0171E-05	68,654	72,128
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63

Tabla 4: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas base.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Analizando los resultados que se muestran en la tabla de pendientes de Tafel, se ve que la probeta deformada plásticamente es la que se corroe a una velocidad más lenta y la que posee el potencial de corrosión más alto. La muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua presenta menor velocidad de corrosión que la enfriada en horno. Por tanto, podemos concluir que los dos ensayos de corrosión coinciden en señalar el peor comportamiento de las muestras porosas y las ventajas que la sinterización en nitrógeno y el enfriamiento en agua tienen desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión en medios ácidos con cloruros.

4.3. Ensayos de corrosión. Materiales con recubrimiento

4.3.1. RECUBRIMIENTOS CON POLIANILINA

Se electrodepositó polianilina en todas las muestras, tal y como se explicó en el apartado de desarrollo experimental, donde se utilizaron como dopantes ácido sulfúrico y ácido oxálico. A continuación, se compararán los resultados obtenidos para OCP y para polarización anódica en cada una de las muestras con cada uno de los dopantes.

4.3.1.1. Polianilina con ácido oxálico

Para este recubrimiento sólo se logró generar recubrimientos en las probetas de tipo pulvimetalúrgico, por lo que no se puede hacer una comparación con la probeta tipo wrought. La porosidad favorece la adherencia de los recubrimientos, con lo que es lógico que cuando estos no presentan buena adherencia sean sólo en las probetas pulvimetalúrgicas en las que conseguimos recubrimientos continuos y homogéneas. Los resultados obtenidos para estos recubrimientos se desarrollan a continuación.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

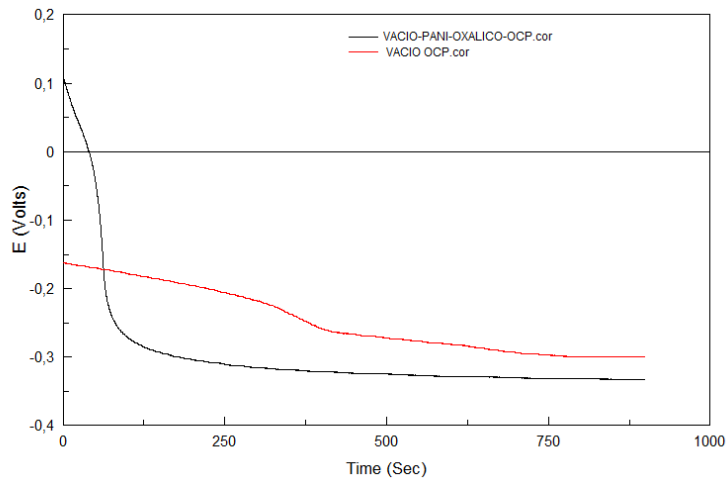


Figura 51: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con polianilina y ácido oxálico como dopante.

La figura 51 muestra el comportamiento de una de las muestras pulvimetalúrgicas, la sinterizada en vacío como ejemplo para observar el efecto del recubrimiento. De acuerdo al resultado obtenido para el ensayo de OCP, la probeta recubierta con polianilina y ácido oxálico como dopante comienza con un potencial más noble que la probeta sin recubrimiento, para después caer y estabilizarse ambos en un potencial muy similar. Se pueden observar este comportamiento representando en una tabla los valores iniciales y finales del potencial en los dos casos:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío	-0,163	-0,299
Vacío + PANI +Oxál.	0,111	-0,333

Tabla 5: Potencial inicial y final de la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PANI y ácido oxálico como dopante.

La gran discrepancia entre el valor del potencial inicial y final para esta muestra es indicativa de que en la primera fase del ensayo, el recubrimiento tienen un efecto muy positivo en la resistencia a la corrosión pero que este comportamiento no es extrapolable a largo plazo.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En el ensayo de polarización anódica se observa un potencial más noble, aunque de forma muy leve, para la probeta con recubrimiento de PANI y ácido oxálico. En el aspecto en el que se observa una clara mejoría con el recubrimiento es la densidad de corriente, lo que implica una velocidad de corrosión más lenta.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

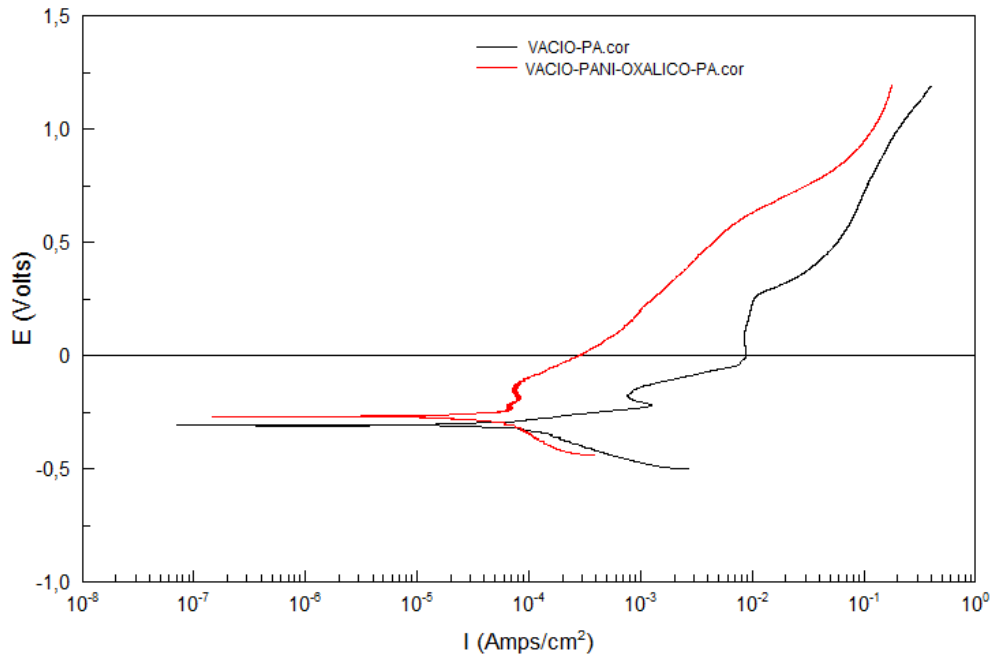


Figura 52: Ensayos de polarización anódica para probetas de vacío y probeta de vacío con PANI y ácido oxálico.

Observamos que, en cuanto a la morfología de las curvas, en ambos casos se trata de muestras que no muestran pasividad estable aunque es la muestra con recubrimiento la que presenta menor densidad de corriente durante todo el rango de pasividad inestable. También el potencial de picaduras es más noble con lo que en principio el comportamiento en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión localizada mejora con el recubrimiento de PANI.

Material	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío	-0,305	1,0171E-05	68,654	72,128
Vacío + PANI + Oxálico	-0,26687	0,00023603	1,1455E-08	469,54

Tabla 6: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de PANI + oxálico.

En el análisis de Tafel se ve que la velocidad de corrosión es mucho más pequeña cuando tenemos recubrimiento con polianilina dopada con ácido oxálico que cuando la probeta está sin recubrimiento.

Por tanto, podemos concluir que estos recubrimientos mejoran el comportamiento frente a la corrosión localizada, aunque a largo plazo podrían perder este efecto tal y como ha registrado el ensayo de OCP.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Para la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua, el recubrimiento de polianilina y ácido oxálico induce un potencial final más estable y noble que la probeta sin recubrir, además de producirse una caída del mismo más suave, aunque al comienzo se puede observar que parte de un potencial más negativo.

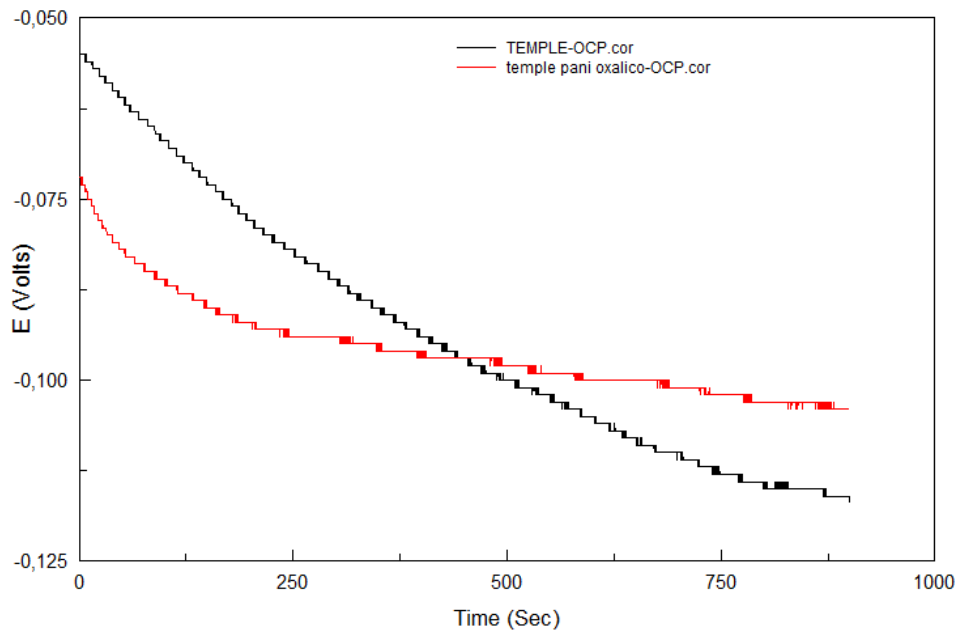


Figura 53: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con polianilina y ácido oxálico como dopante.

En la tabla se muestran los valores de los potenciales inicial y final y se puede comprobar cómo, tal como se ha visto en la gráfica, la probeta sin recubrimiento comienza con un potencial más noble, pero finalmente es la probeta con recubrimiento la que tiene una mejor estabilización.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple	-0,055	-0,117
Temple + PANI +Oxál.	-0,072	-0,104

Tabla 7: Potencial inicial y final de la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PANI y ácido oxálico como dopante.

El resultado obtenido indica que la microestructura del acero base también influye en el comportamiento de la muestra recubierta. En el caso de la probeta de temple, a diferencia de lo que ocurre con la de vacío, se observa un efecto positivo del recubrimiento. La muestra con recubrimiento parece alcanzar un potencial estable que no se observa en la de partida. Además, el potencial al final del ensayo es claramente más noble. Comparando con la

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

muestra sinterizada en vacío se observa una clara mejora con potenciales iniciales y finales mucho más nobles.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La figura 54 muestra la superposición de los resultados obtenidos en polarización anódica de la probeta de nitrógeno-hidrógeno sin recubrimiento y con recubrimiento de PANI y ácido oxálico. Se puede observar una mejora significativa en el valor del potencial, siendo mucho más noble para la probeta con recubrimiento que sin ella. En cuanto a la velocidad de corrosión, no se observa una fuerte diferencia entre las dos muestras, aunque sí se puede intuir una leve mejora al final del ensayo para la probeta con recubrimiento de polianilina con ácido oxálico. Esta diferencia se puede observar mejor en la tabla que resume el análisis de Tafel (Tabla 8).

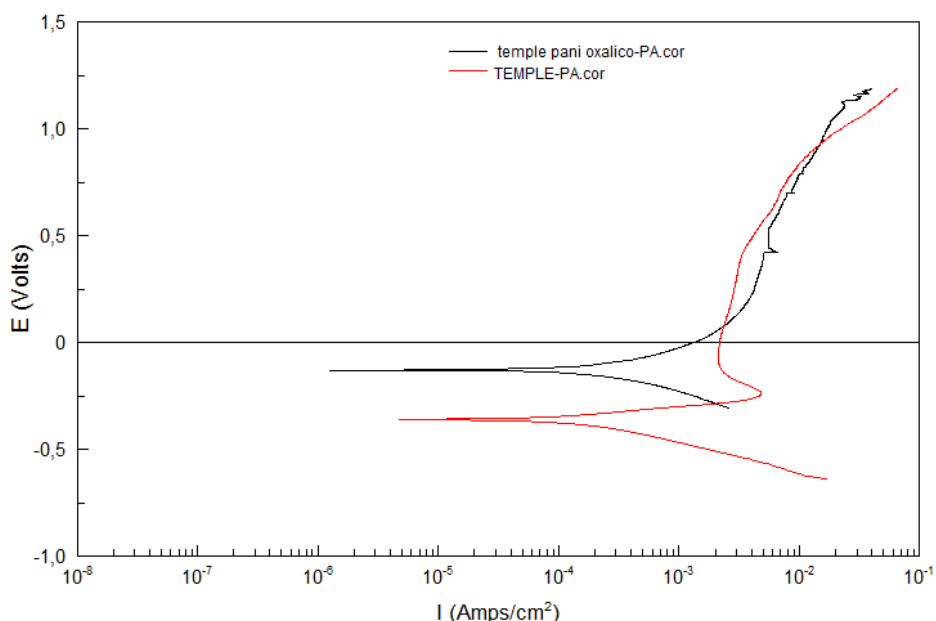


Figura 54: Ensayos de polarización anódica para probetas de temple y probeta de temple con PANI y ácido oxálico.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63
Temple + PANI + Oxálic.	-0,12494	3,1425E-05	79,809	80,263

Tabla 8: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y temple con recubrimiento de PANI + oxálico.

Los datos obtenidos del análisis de Tafel muestran claramente que tanto termodinámica como cinéticamente el recubrimiento tiene un efecto beneficioso, aunque la susceptibilidad a la corrosión localizada no experimenta una gran mejora. Para explicar esto último debemos considerar que como ya

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

se observó en el apartado anterior esta era la muestra pulvimetalúrgica que presentaba de partida un mejor comportamiento.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

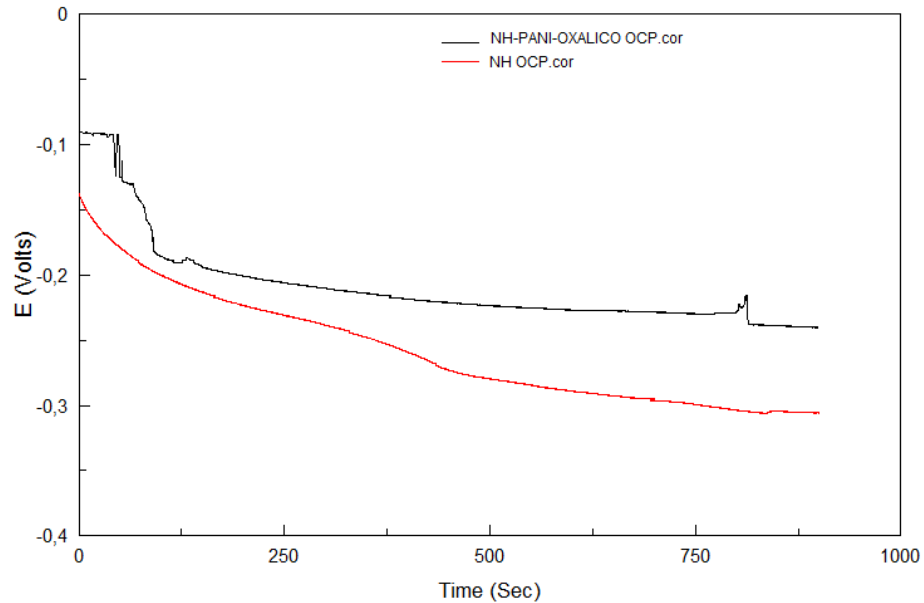


Figura 55: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polianilina y ácido oxálico como dopante.

La probeta recubierta con PANI y ácido oxálico parte de un potencial mucho más elevado que la probeta sin recubrimiento. Además, termina también teniendo un potencial más noble y la caída de potencial que experimenta es menos brusca que la que sufre la probeta de nitrógeno-hidrógeno enfriada en horno sin recubrimiento. Por tanto, para el ensayo de OCP el recubrimiento de polianilina con ácido oxálico es siempre una buena opción.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH + PANI +Oxál.	-0,09	-0,241

Tabla 9: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PANI + oxálico.

En la tabla 9 se observa los valores numéricos de los potenciales iniciales y finales del ensayo de potencial a circuito abierto, donde queda demostrado que los valores para la probeta con recubrimiento son mayores. Por tanto, para esta muestra, durante todas las fases del ensayo se consigue una capa protectora mejor y más estable cuando se electrodeposita PANI. Se

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

sigue observando el efecto del sustrato. Esta muestra es más activa que la enfriada en agua tanto con como sin recubrimiento.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

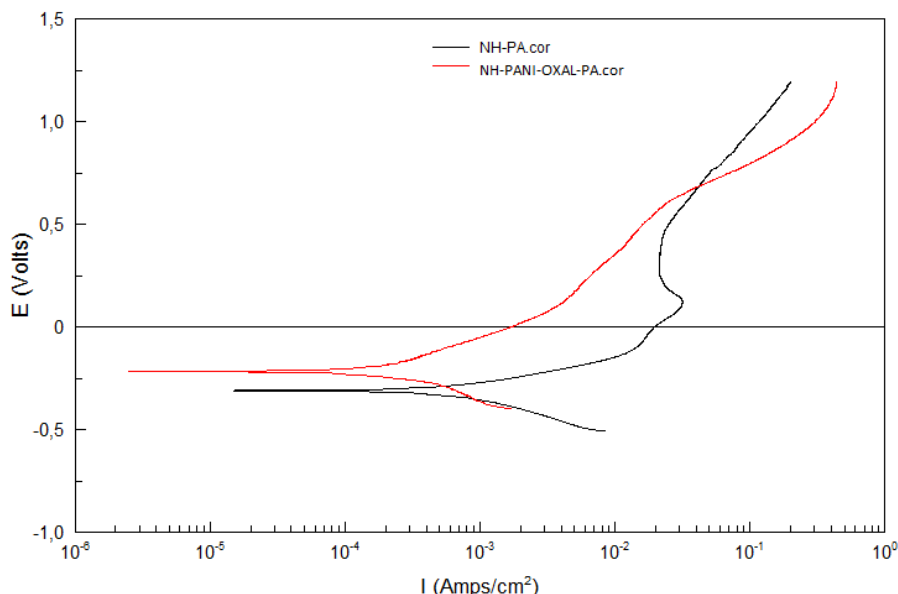


Figura 56: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polianilina y ácido oxálico como dopante.

En el ensayo de polarización anódica se encontró que el potencial de corrosión para la probeta con recubrimiento de PANI y ácido oxálico como dopante era más noble que en la probeta sin recubrimiento, aunque en la parte final del ensayo nos encontramos con que la densidad de corriente es mayor para la probeta que tiene capa protectora. No obstante, durante gran parte del barrido anódico la densidad de corriente es menor aunque presenta un claro potencial de picaduras a 0.75V que indica que a partir de este potencial el recubrimiento deja de cumplir su efecto protector, en la muestra sin recubrimiento la disolución es continua y por ello no se observa un claro potencial de picaduras.

Material	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + PANI + Oxálic.	-0,215	0,00087951	1203,1	464,81

Tabla 10: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PANI + oxálico.

Los resultados del análisis de Tafel indican que para esta probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno, aunque se obtuvo un buen resultado en el ensayo de potencial a circuito abierto y un potencial de

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

picaduras más noble, desde el punto de vista cinético el uso de recubrimiento en cuanto a la velocidad de corrosión no lograba los resultados esperados.

4.3.1.2. Polianilina con ácido sulfúrico

Para esta disolución sólo se logró un recubrimiento en la muestra sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno. Además de no lograrse resultados en las demás probetas, se verá a continuación que el comportamiento de la muestra en el medio corrosivo no mejoraba con el uso del recubrimiento. Esto es indicativo de que a pesar de que en apariencia el recubrimiento era continuo tampoco en esta probeta se había electrodepositado adecuadamente.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

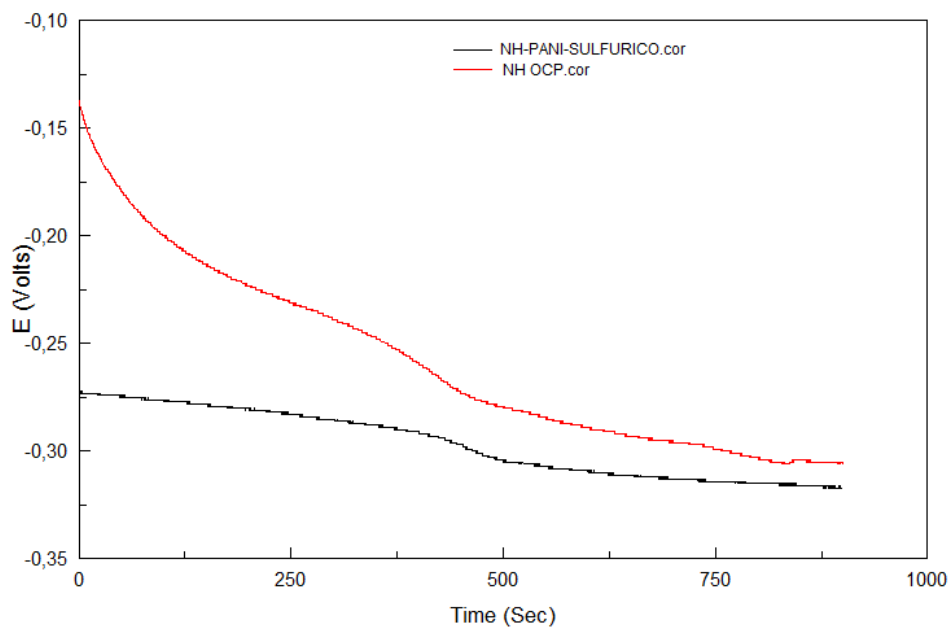


Figura 57: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polianilina y ácido sulfúrico como dopante.

Ya en el ensayo de potencial a circuito abierto queda patente la diferencia que existe entre los potenciales de estabilización de las dos muestras, siendo mucho más noble el comportamiento de la probeta que no tiene recubrimiento, aunque la probeta con PANI y ácido sulfúrico muestra una estabilización más suave y finalmente se estabilizarán en un potencial cercano

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

entre ellos. La siguiente tabla muestra los valores de los potenciales iniciales y finales para estos ensayos:

Material	$E_{inicial}$ (V)	E_{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH + PANI +Sulfúrico.	-0,273	-0,317

Tabla 11: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PANI + ácido sulfúrico.

Se puede observar la distancia entre los potenciales con los que parten ambas muestras y, finalmente, el potencial de estabilización alcanza un valor semejante. Por tanto no se consigue mejorar el comportamiento cuando se utiliza el ácido sulfúrico como dopante en la polianilina.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

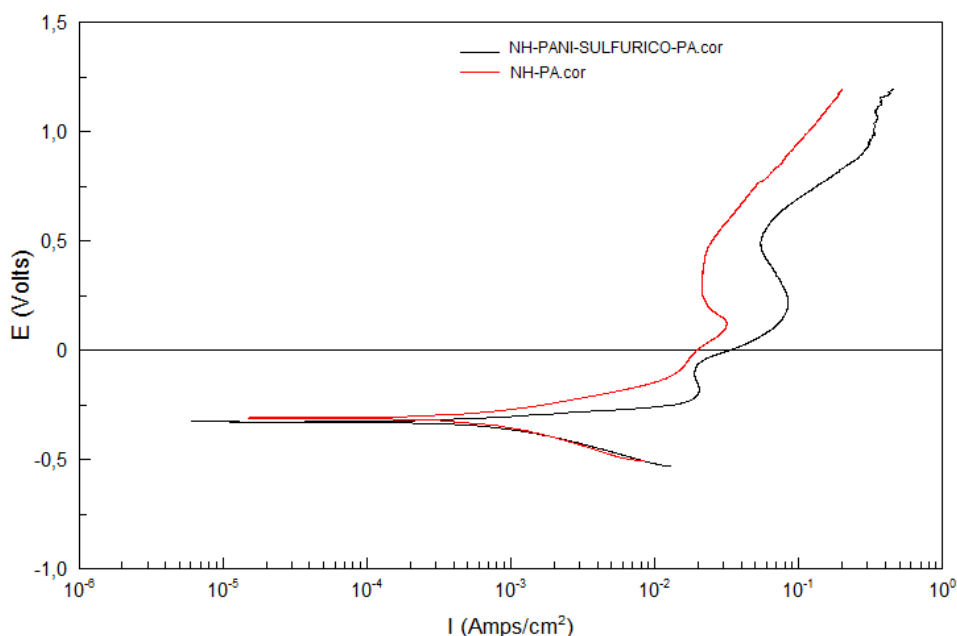


Figura 58: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polianilina y ácido sulfúrico como dopante.

En el ensayo de polarización anódica se ve como, a pesar de tener un recubrimiento, la probeta con capa protectora está más desplazada hacia la derecha, siendo la probeta sin recubrir la que muestra una velocidad de corrosión mejor en este caso. En lo que concierne al potencial, se observan valores prácticamente iguales en ambos casos.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + PANI + Sulfúrico.	-0,326	0,00075253	90,591	166,29

Tabla 12: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PANI y ácido sulfúrico.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Se puede concluir que el recubrimiento de polianilina con ácido sulfúrico como dopante, además de no electrodeponerse en todas las muestras independientemente de su método de sinterizado, no ha mejorado el comportamiento a corrosión de la muestra y, por tanto, no es una elección a tener en cuenta.

4.3.2. RECUBRIMIENTOS CON PEDOT poli(3,4-etilendioxitiofeno)

Tal y como se explicó en el apartado sobre los métodos experimentales, el PEDOT ha sido uno de los polímeros con los que más se ha trabajado en este trabajo. Se han buscado distintas condiciones que permitieran formar películas continuas sobre la superficie de nuestros sustratos, tratando de conseguir las mejores condiciones que pudieran ser reproducibles. Para ello se han hecho ensayos con agua o con acetonitrilo como disolventes; perclorato de litio o poliestireno como dopante y finalmente se ha probado la utilidad de una disolución de PEDOT-PSS comercial haciendo un posterior curado sobre el material. A continuación, se discutirán los resultados obtenidos en dichos ensayos.

4.3.2.1. PEDOT con perclorato de litio y PSS

Con este tipo de polímero y dopante sólo se lograron recubrimientos en las probetas sinterizadas y no se lograron resultados con la probeta deformada plásticamente. Una vez más se comprueba que la porosidad es una ventaja a la hora de generar recubrimientos continuos y adherentes. Analizamos a continuación el comportamiento de estas películas para los diferentes materiales pulvimetalúrgicos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

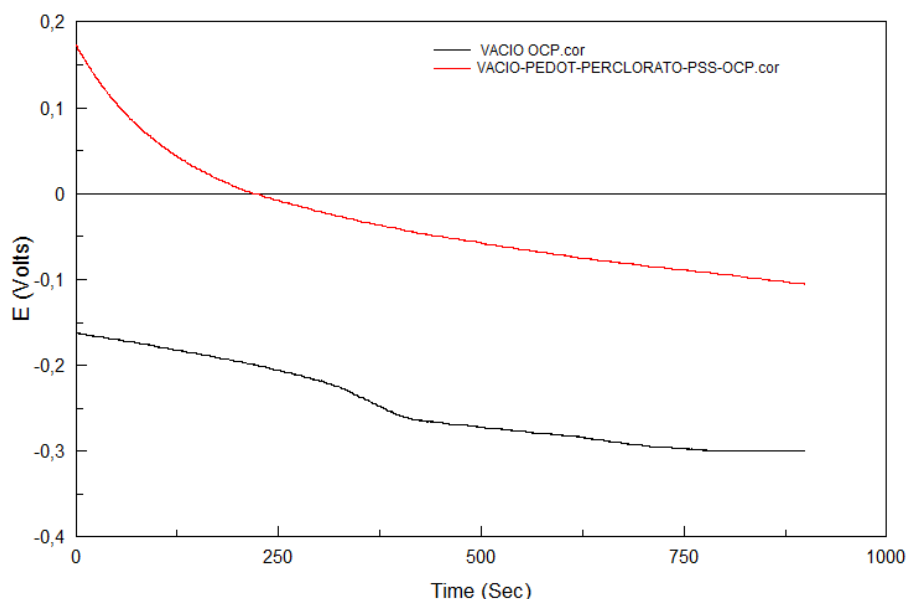


Figura 59: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Las gráficas de OCP muestran cómo el recubrimiento presenta un comportamiento mejor a corrosión: el potencial registrado es más alto en todo el registro, existiendo siempre una diferencia con el material base de más de 200 mV durante todo el ensayo, tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío	-0,163	-0,299
Vacío+ PEDOT+ LiClO ₄ +PSS	0,173	-0,106

Tabla 13: Potencial inicial y final en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y PSS.

También se observa que, en ambos casos el potencial disminuye, lo que supone una degradación de la capa pasiva. Mientras el material con recubrimiento empieza con un potencial positivo y termina en un valor alto, el potencial de la muestra sin recubrir comienza en valores negativos y el valor final del potencial es mucho menor que con recubrimiento.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

A continuación del ensayo de OCP, se realizó el ensayo de polarización anódica para las mismas probetas. El resultado que se obtuvo para estas muestras fueron los esperados: un potencial de picaduras más elevado y una curva desplazada hacia la izquierda para la probeta con PEDOT, perclorato de

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

litio y PSS. Todo esto implica una mejora en el comportamiento a corrosión de la muestra recubierta en el electrolito.

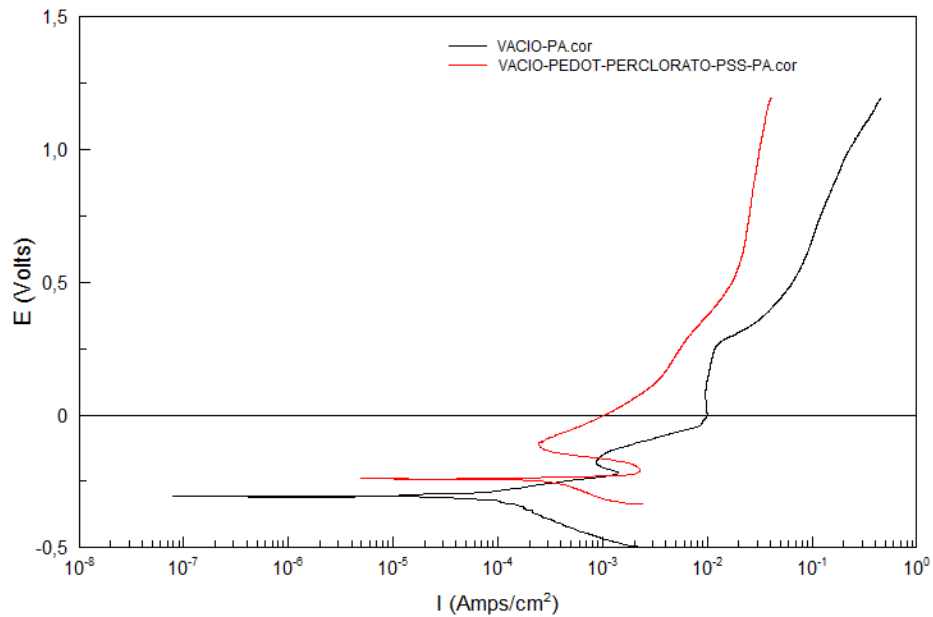


Figura 60: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Se puede concluir, en líneas generales, que para la muestra sinterizada en vacío se produce una mejora en el comportamiento a corrosión en el medio ácido con el recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío	-0,305	1,0171E-05	68,654	72,128
Vacío + PEDOT+ LiClO ₄ +PSS	-0,24	0,00051906	69,445	202,23

Tabla 14: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de PEDOT, perclorato y PSS.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En el ensayo de OCP para esta muestra se observa una clara mejora en cuanto al potencial de estabilización con el PEDOT, aunque se produce una caída más pronunciada para esta que para el material base lo que indicaría que el recubrimiento se va deteriorando durante el ensayo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

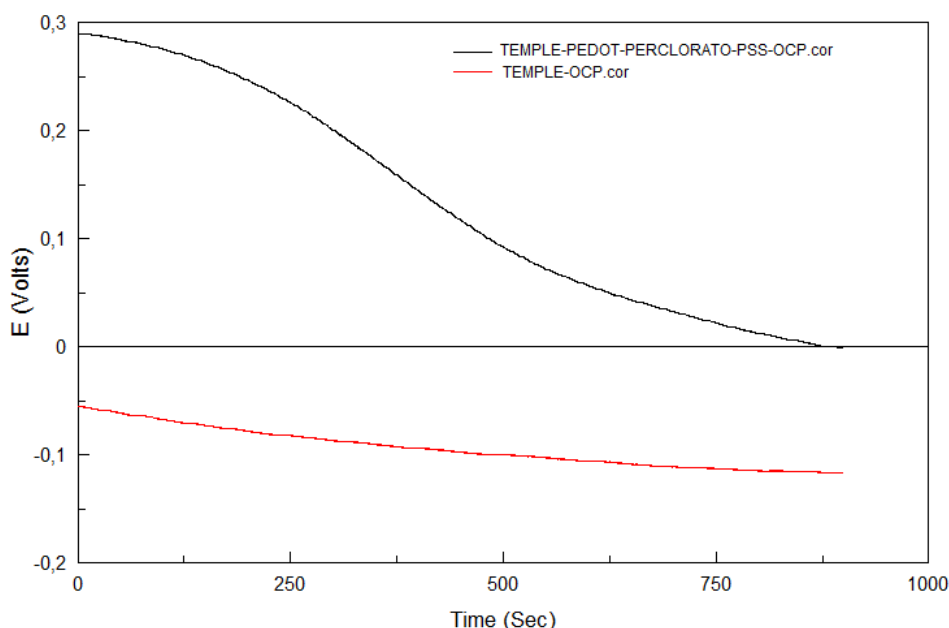


Figura 61: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Numéricamente, se pueden comparar los valores obtenidos para los potenciales iniciales y finales en este ensayo y ver cómo se cumple lo explicado:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple	-0,055	-0,117
Temple+PEDOT+ LiClO ₄ +PSS	0,29	-0,001

Tabla 15: Potencial inicial y final en las probetas de temple y temple con recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y PSS.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Para el ensayo de polarización anódica, quedó registrada una mejora en potencial de picaduras al recubrir la probeta con PEDOT, perclorato de litio y PSS. A parte de conseguir este potencial más noble, la curva se desplazó hacia la izquierda, lo que se refleja también en una mejora en la velocidad de la probeta a la corrosión en este medio cuando el acero sinterizado en nitrógeno y enfriado en agua se protege con este polímero en estas condiciones.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

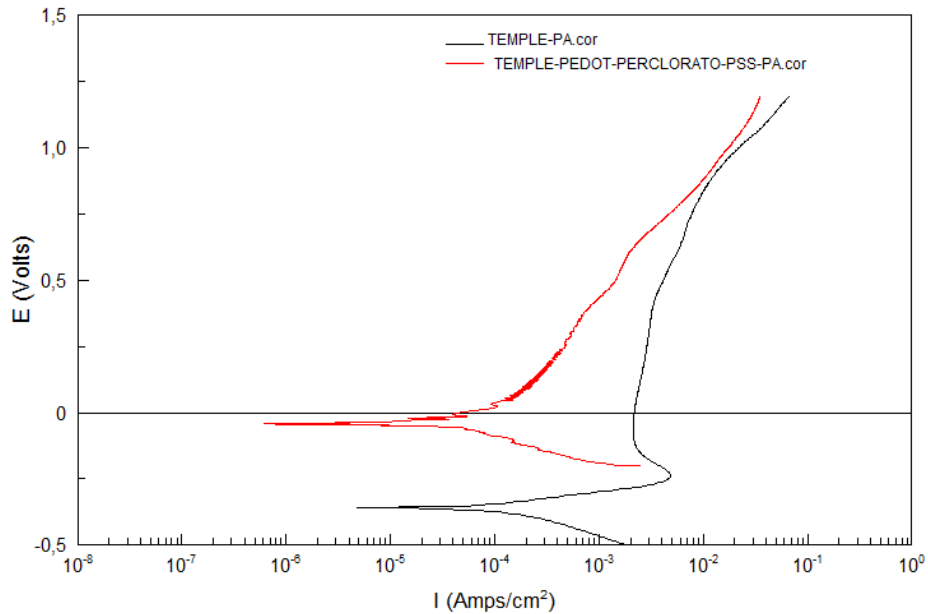


Figura 62: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Se reflejan los resultados obtenidos y se comprueba cómo se corresponden a las conclusiones deducidas en las gráficas en la siguiente tabla de Tafel:

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63
Temple + PEDOT+ LiClO ₄ +PSS	-0,040375	2,4267E-05	139,76	93,387

Tabla 16: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y temple con recubrimiento de PEDOT, perclorato y PSS.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Pese al buen comportamiento observado para la muestra templada con este recubrimiento, en el caso de la muestra sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno no se lograron los ensayos esperados en ninguno de los dos casos. Ya en el ensayo de potencial a circuito abierto se observa que la muestra con recubrimiento tiene un potencial más negativo durante todo el ensayo, aunque la caída con el tiempo es menor en la muestra con recubrimiento. La probeta base parte de un potencial más noble y pese a su brusca caída se mantiene durante todo el ensayo un potencial más positivo que el de la probeta con PEDOT.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

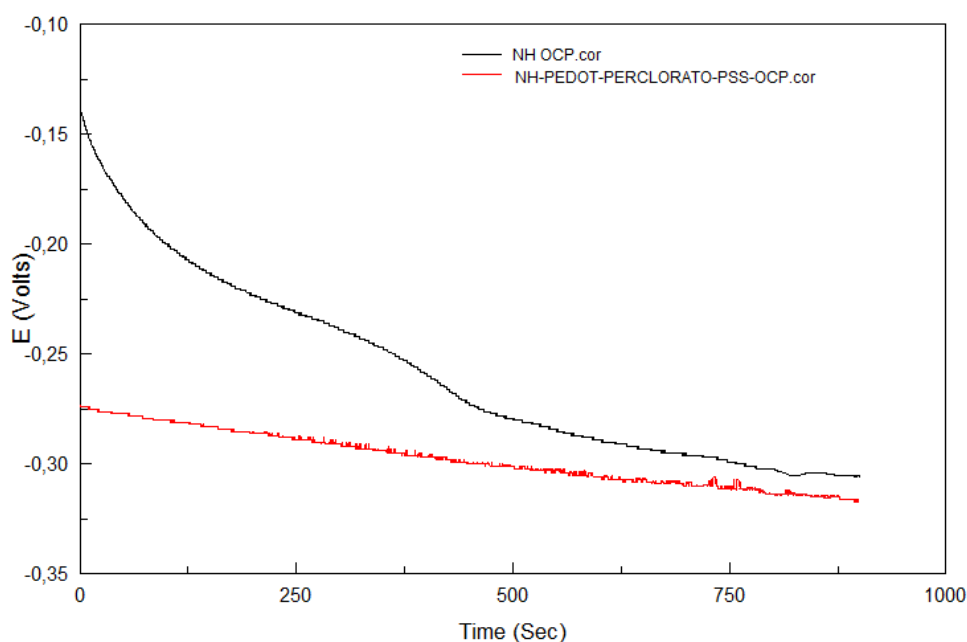


Figura 63: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Además de los resultados deducidos de la gráfica, se puede observar que el PEDOT no está teniendo efecto en el comportamiento de la muestra en la siguiente tabla:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH+ PEDOT+ LiClO ₄ +PSS	-0,273	-0,317

Tabla 17: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y PSS.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Del mismo modo que ocurre con el ensayo de potencial de circuito abierto, en el ensayo de polarización anódica se descubre que el recubrimiento de PEDOT no está protegiendo el acero, puesto que el comportamiento que se refleja tanto en la gráfica como en la tabla de Tafel coincide en ambos casos. Esto puede deberse a una electrodeposición incorrecta o bien a que como la muestra enfriada en horno es la más susceptible a la corrosión localizada el recubrimiento realizado no ha sido capaz de conseguir una mejora sustancial. La figura 64 muestra este comportamiento en el ensayo de polarización anódica:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

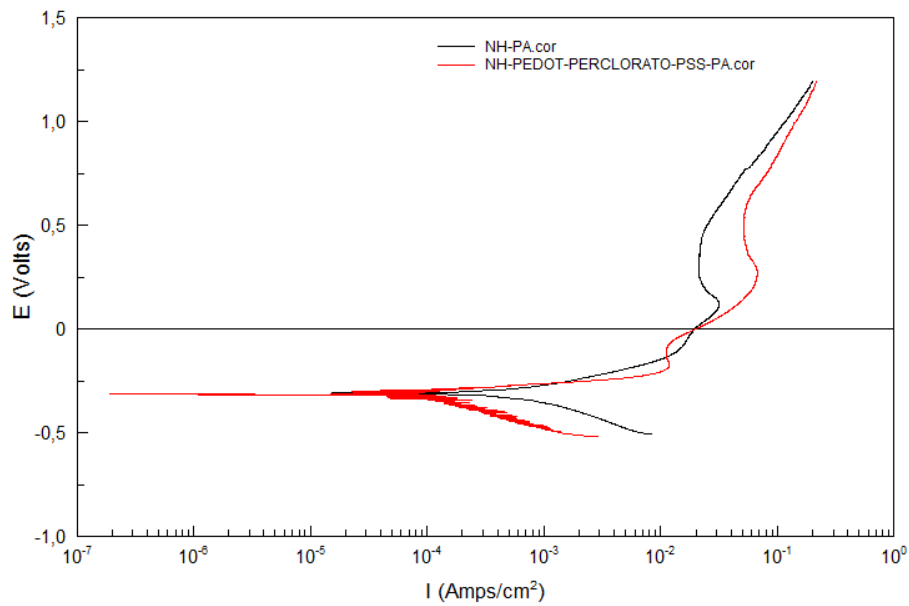


Figura 64: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con PEDOT, perclorato de litio y PSS.

Puede concluirse que para la muestra de nitrógeno-hidrógeno enfriada en horno, el recubrimiento de PEDOT con PSS y perclorato de litio no cumple su misión de proteger la probeta de acero inoxidable, tal y como se ve en la tabla de Tafel.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + PEDOT+ LiClO ₄ +PSS	-0,3135	5,807E-06	40,126	66,185

Tabla 18: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PEDOT, perclorato y PSS.

Como no se conseguía para la probeta deformada plásticamente generar un recubrimiento, se pasará a desarrollar el resultado que se consiguió con el acetonitrilo como disolvente del PEDOT.

4.3.2.2. PEDOT con perclorato de litio y acetonitrilo

La siguiente prueba de electrodeposición que se realizó fue con PEDOT, que se llevó a cabo sustituyendo el agua pura por acetonitrilo como disolvente. De nuevo, los resultados obtenidos se limitan a las probetas sinterizadas, impidiendo la comparación con la probeta deformada plásticamente.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

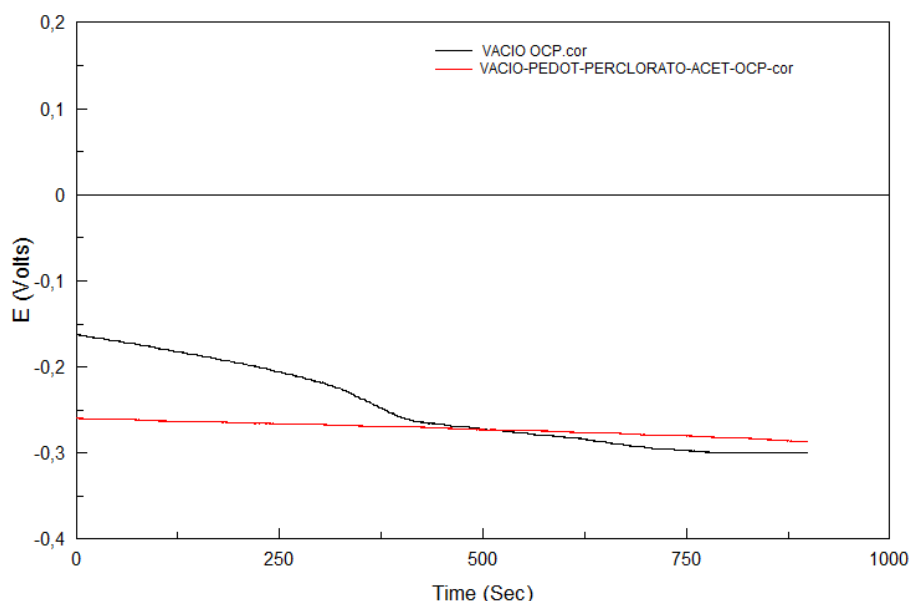


Figura 65: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PEDOT, perclorato de litio en acetonitrilo.

El comportamiento de la probeta sin recubrimiento es más noble al comienzo del ensayo, pero con el tiempo se observa una caída de potencial más brusca que en la probeta con PEDOT, encontrando que al final las dos muestras se estabilizan prácticamente en el mismo potencial. La probeta con PEDOT muestra también la ventaja de tener una variación de potencial menos notable. Pueden compararse los valores inicial y final de dicho potencial en la siguiente tabla:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío	-0,163	-0,299
Vacío+ PEDOT+ LiClO ₄ +Aceton.	-0,259	-0,287

Tabla 19: Potencial inicial y final en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y acetonitrilo.

Puede verse la leve diferencia entre el potencial inicial y final de la probeta con recubrimiento y una divergencia mayor en la probeta sin recubrimiento, aunque su potencial inicial es más noble. Se concluye que el recubrimiento así realizado es menos protector que cuando se usa agua como disolvente y doble dopaje con perclorato de litio y PSS.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

El ensayo de polarización anódica de la muestra sinterizada en vacío con PEDOT en acetonitrilo y perclorato de litio mostró una curva levemente desplazada hacia la izquierda y un potencial de picaduras levemente superior al de la probeta sin recubrimiento.

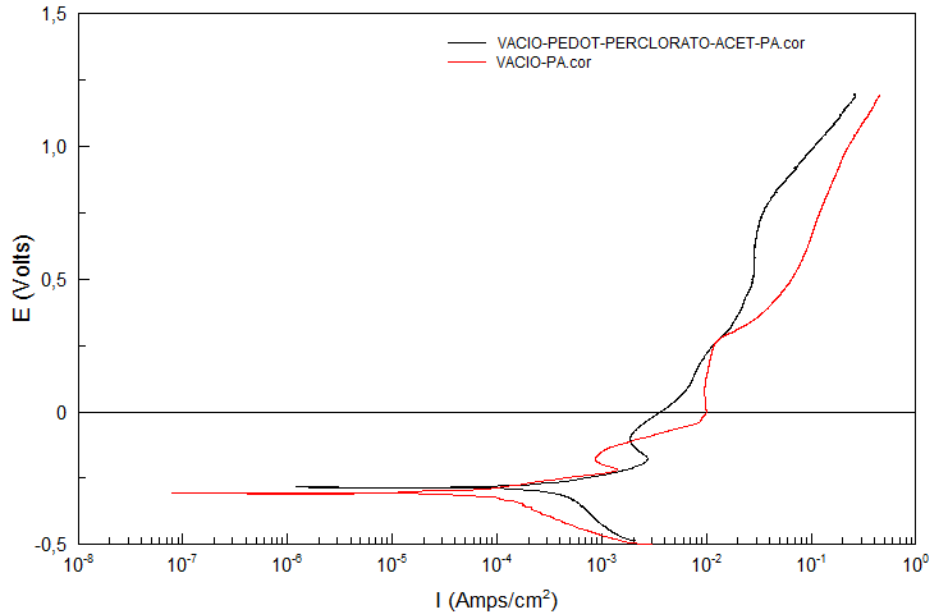


Figura 66: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PEDOT, perclorato de litio y acetonitrilo.

Puede concluirse que, aunque se mejora el comportamiento de la probeta, no es el mejor resultado que puede obtenerse, peor que el observado con disolución acusa y doble dopaje.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío	-0,305	1,0171E-05	68,654	72,128
Vacío + PEDOT+ LiClO ₄ +Aceton.	-0,28256	2,8408E-05	71,444	85,433

Tabla 20: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de PEDOT, perclorato y acetonitrilo.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Se vuelve a registrar un comportamiento ya visto: la probeta con PEDOT empieza con un potencial más elevado, proporcionando al material un mejor comportamiento frente a la corrosión y después sufre una caída que se asocia con la activación de la superficie. Sin embargo, la probeta base parte de un potencial más negativo, aunque su estabilización es más lineal. Al final del

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

ensayo se ve cómo las dos muestras convergen hacia un potencial parecido. El comportamiento es muy parecido al observado en la probeta sinterizada en vacío.

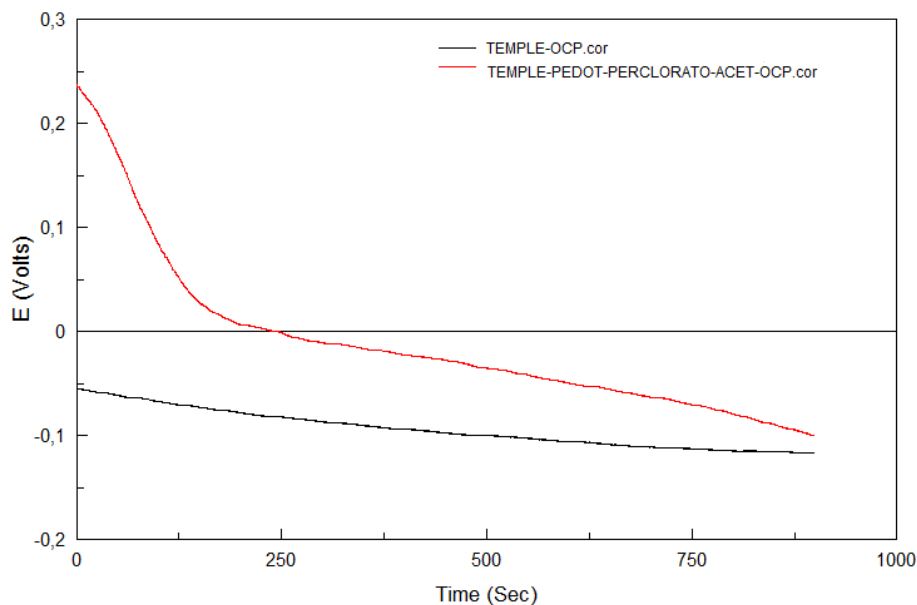


Figura 67: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PEDOT, perclorato de litio en acetonitrilo.

Se muestran los potenciales iniciales y finales de las probetas en la siguiente tabla:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple	-0,055	-0,117
Temple+PEDOT+ LiClO ₄ +Acet.	0,238	-0,1

Tabla 21: Potencial inicial y final en las probetas de temple y temple con recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y acetonitrilo.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En el ensayo de polarización anódica se ve claramente el efecto beneficioso del recubrimiento sobre la probeta. Es evidente que el potencial es mucho más noble para la probeta con PEDOT que el que se obtiene con la muestra sin recubrir. Además, se obtiene una curva más desplazada hacia la izquierda que, como ya se ha dicho, se traduce en una velocidad de corrosión más lenta para la probeta con capa protectora, la capa pasiva es estable y no aparece potencial de picaduras. Además de esto, puede verse que en la probeta base existe una zona de disolución anódica que no llega a aparecer en la probeta con PEDOT. Por tanto, se ha conseguido mejorar el comportamiento de la muestra a corrosión.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

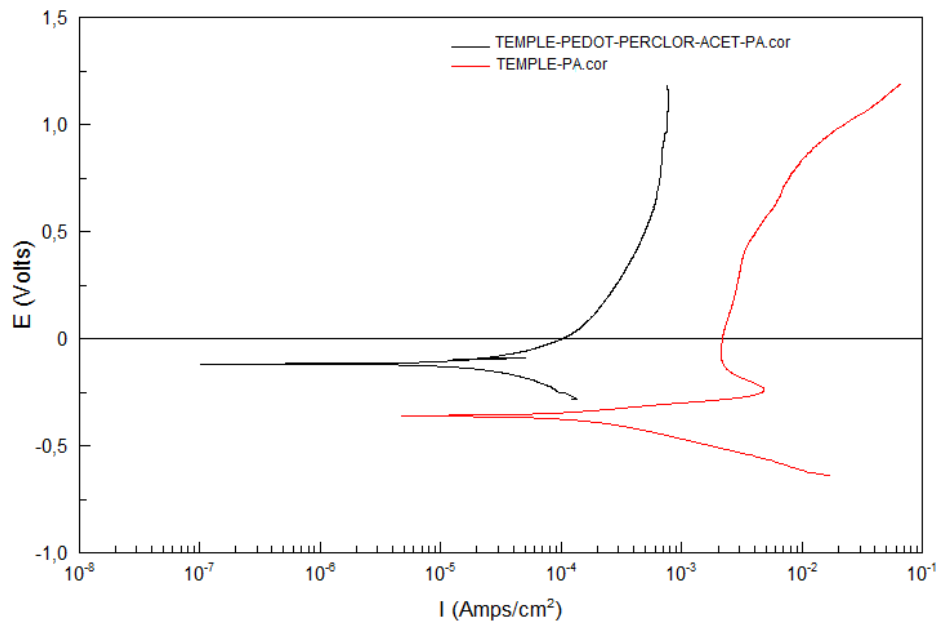


Figura 68: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PEDOT, perclorato de litio y acetonitrilo.

En la siguiente tabla puede comprobarse numéricamente cómo se cumple lo que queda reflejado en la gráfica:

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63
Temple + PEDOT+ LiClO ₄ +Acet.	-0,11387	2,47E-06	77,047	81,224

Tabla 22: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y temple con recubrimiento de PEDOT, perclorato y acetonitrilo.

Como conclusión, puede decirse que este tipo de recubrimiento cumple su función de proteger a la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua, que por otra parte era la más resistente de partida.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

El ensayo de potencial a circuito abierto muestra como la probeta sin recubrimiento comienza con un potencial más alto y, aunque mantiene siempre esa diferencia a lo largo del ensayo, la probeta con recubrimiento sigue un patrón más estable a lo largo del tiempo para que, al final del ensayo, alcancen ambas el mismo potencial prácticamente.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

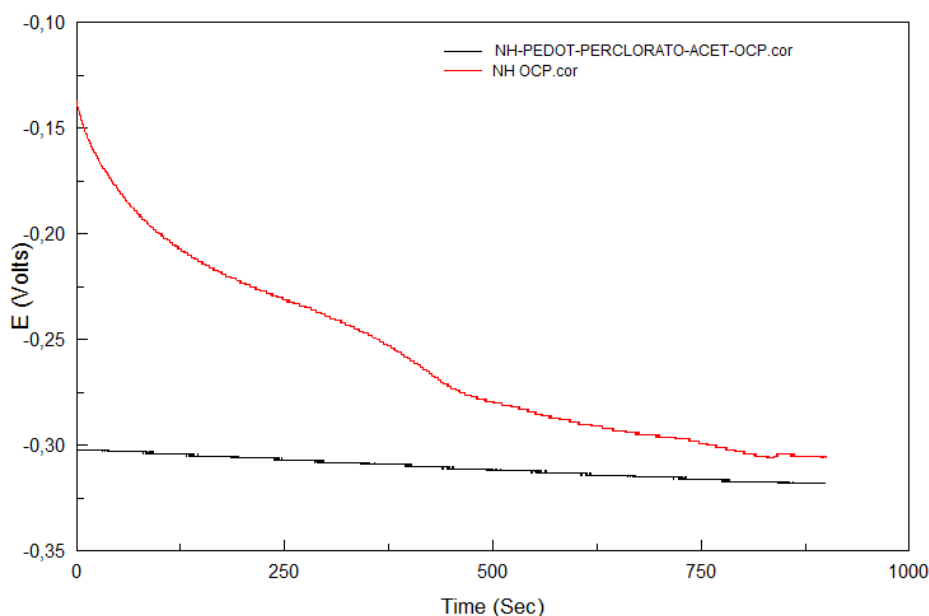


Figura 69: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con PEDOT, perclorato de litio en acetonitrilo.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH+ PEDOT+ LiClO ₄ +Acet.	-0,302	-0,318

Tabla 23: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PEDOT, perclorato de litio y acetonitrilo.

La tabla numérica muestra cómo la probeta sin recubrimiento parte de un mejor potencial y experimenta una caída del mismo hasta prácticamente alcanzar a la probeta con recubrimiento.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Tal y como ocurrió con la anterior prueba que se hizo con el PEDOT, en la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno, no se ha logrado una protección efectiva de la probeta con este recubrimiento. El potencial de picaduras está casi situado en el mismo valor que para la probeta libre de capas, además de obtenerse una densidad de corriente superior para la probeta con recubrimiento, lo cual significa que la probeta con PEDOT se corroe a una velocidad similar que la probeta base.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

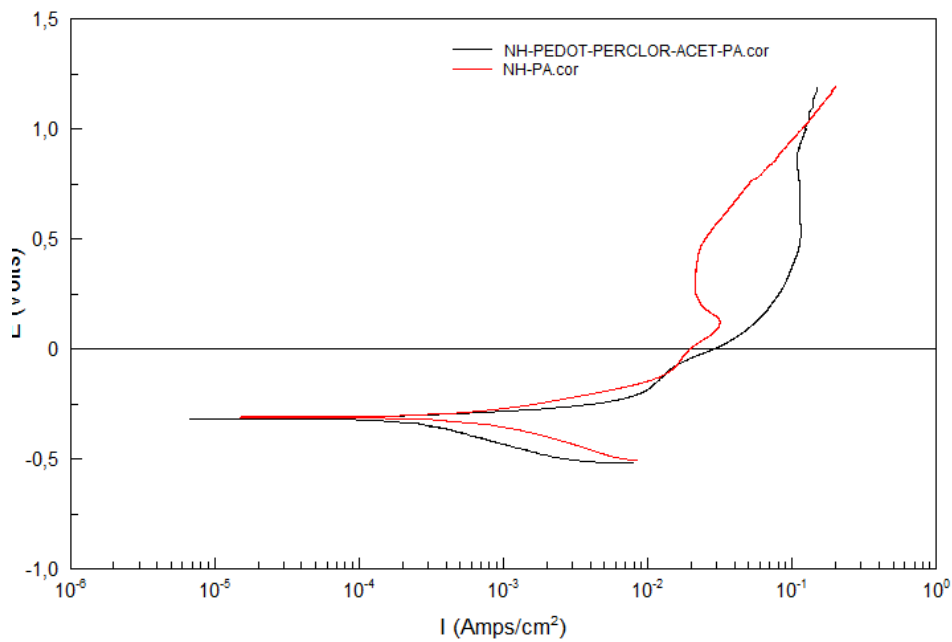


Figura 70: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con PEDOT, perclorato de litio y acetonitrilo.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + PEDOT+ LiClO ₄ +Acet.	-0,314	0,00048704	95,863	436,63

Tabla 24: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PEDOT, perclorato y acetonitrilo.

Puede concluirse que en general los recubrimientos de PEDOT electrodepositado no han permitido observar una mejora general del comportamiento para cualquier condición y material. Se observa que en general el dopaje con PSS y perclorato de litio en disolución acuosa es especialmente recomendable y que el recubrimiento utilizando acetonitrilo como disolvente sólo da resultados óptimos para la muestra sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua, hecho que también se ha observado en la probeta sinterizada en vacío.

4.3.2.3. PEDOT – PSS comercial

Se realizó una prueba partiendo de una disolución de PEDOT –PSS comercial, que se depositó sobre la probeta directamente y posteriormente se realizó un curado a 170°C para generar el recubrimiento. A continuación, se muestran los resultados de los ensayos que se obtuvieron para los cuatro tipos de probetas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

El potencial que se logró con este tipo de técnica en la probeta sinterizada en vacío fue satisfactorio. Se logró que fuera más noble que la probeta de origen durante todo el ensayo y se consiguió mantener una variación muy constante, lo que implica que se logra una protección a la corrosión que se provoca sobre la probeta.

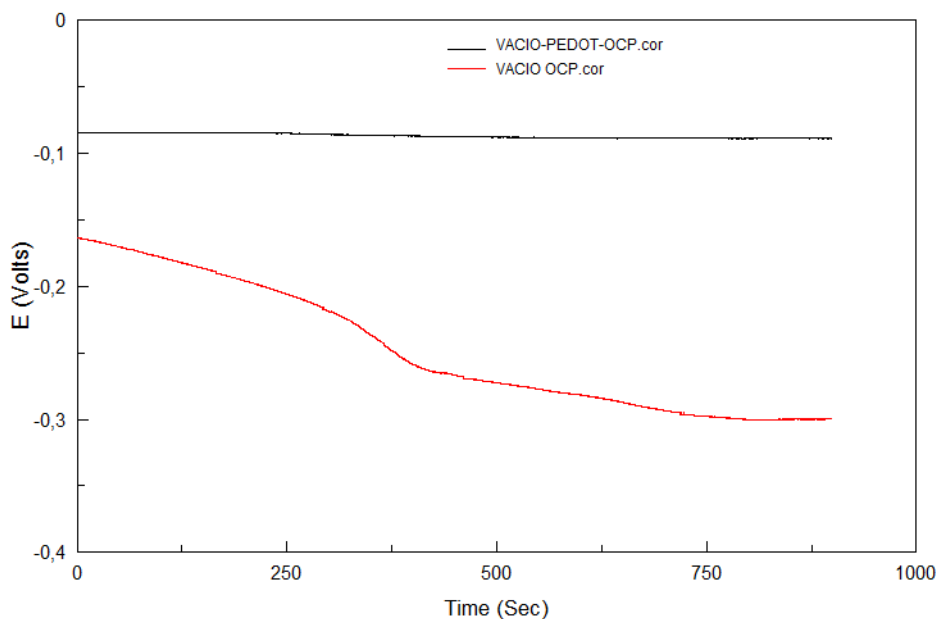


Figura 71: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PEDOT.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío	-0,163	-0,299
Vacío+ PEDOT	-0,084	-0,089

Tabla 25: Potencial inicial y final en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de PEDOT.

La tabla refleja cómo los valores para la probeta con PEDOT se mantienen más constantes y más nobles, mientras que sin recubrimiento la probeta sufre más variación de potencial y los valores son más negativos, esto es indicativo de que la capa generada es estable mientras que la capa pasiva generada espontáneamente en el acero base va perdiendo su carácter aislante con el tiempo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Una vez que finaliza el ensayo de polarización anódica vuelve a repetirse el patrón de mejora que se ha observado en ensayos anteriores para otros recubrimientos: el potencial ha subido, alcanzando valores más nobles que su probeta de referencia, del mismo modo que la curva se ha desplazado hacia valores de corriente más pequeños, lo que significa que la velocidad de corrosión disminuye se ha conseguido una importante mejora del comportamiento anódico utilizando esta técnica en este tipo de probetas sinterizadas.

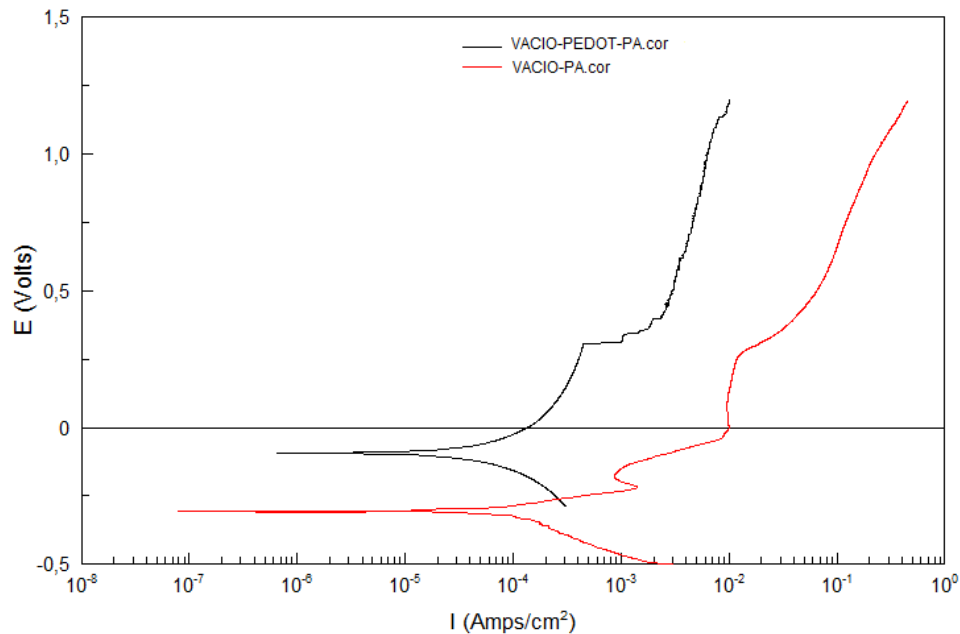


Figura 72: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con PEDOT.

Se puede ver que se ha logrado el objetivo en la siguiente tabla de Tafel que sirve de comparación entre ambos ensayos:

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío	-0,305	1,0171E-05	68,654	72,128
Vacío + PEDOT	-0,092438	0,0001548	531,19	456,48

Tabla 26: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío y de vacío con PEDOT.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

De nuevo se cumple el patrón de la probeta sin recubrimiento que experimenta una fuerte caída de potencial durante el ensayo, mientras que la probeta con PEDOT, aunque comienza con un potencial más negativo, tiene

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

una estabilización más lineal para, finalmente, terminar teniendo un potencial más noble que el que presenta la probeta base.

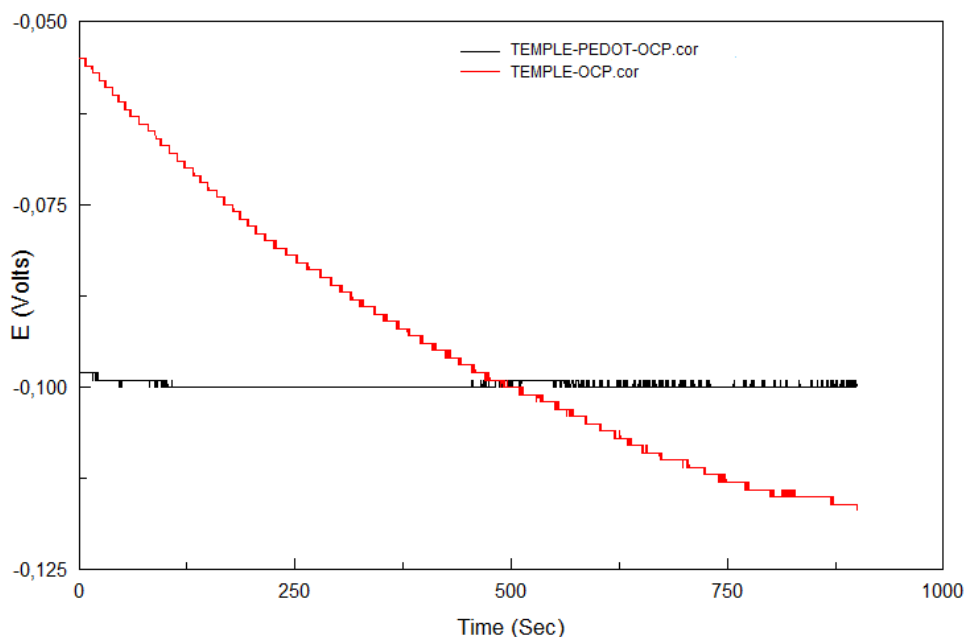


Figura 73: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PEDOT.

Con la tabla siguiente puede apreciarse fácilmente el efecto que se ha descrito:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple	-0,055	-0,117
Temple+PEDOT	-0,098	-0,1

Tabla 27: Potencial inicial y final en las probetas de temple y temple con recubrimiento de PEDOT.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Se puede observar que la curva de la probeta con recubrimiento está desplazada a la izquierda en comparación con la probeta sin revestimiento, por lo que supone un efecto beneficioso de los recubrimientos para esta muestra también. Se constata, por tanto, que el recubrimiento dota al material de un mejor comportamiento anódico en medio ácido. El potencial de la probeta con PEDOT es mayor y su densidad de corriente es menor durante todo el barrido. La mejora no es tan sustancial como en el caso de la probeta sinterizada en vacío.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

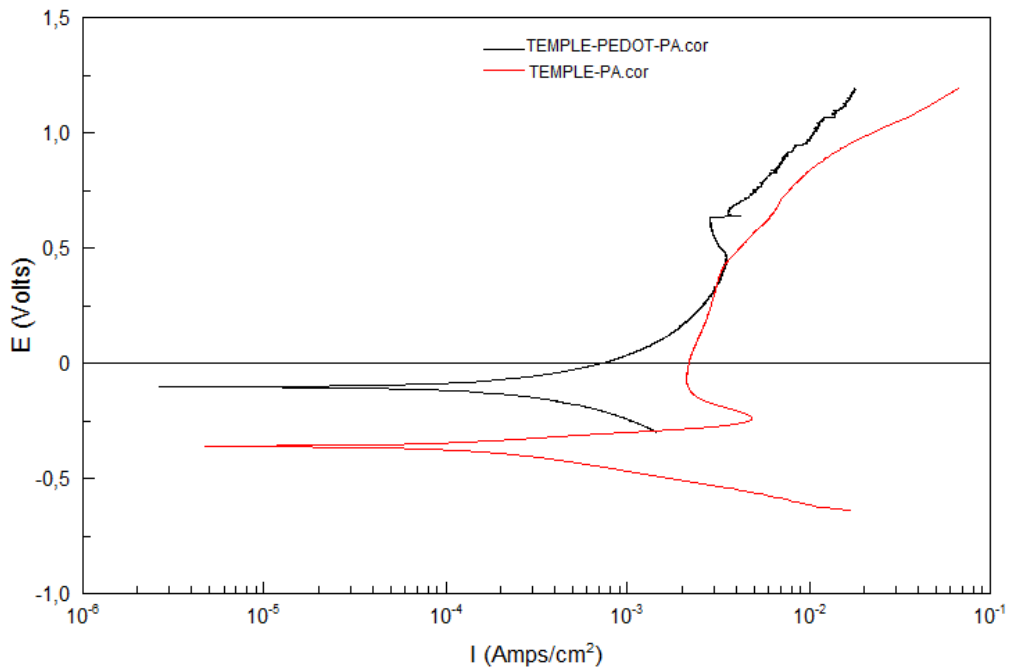


Figura 74: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con PEDOT.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63
Temple + PEDOT	-0,10131	0,00039171	294,3	296,3

Tabla 28: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y de temple con PEDOT.

La tabla 28 representa de nuevo el resultado obtenido por la gráfica a partir de un análisis de pendientes de Tafel. La mejora en el potencial y en la velocidad de corrosión es destacable.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno enfriada en horno muestra en este ensayo un potencial inicial superior cuando no cuenta con revestimiento. Después experimenta una caída de potencial evidente hasta casi llegar al mismo valor que se alcanza con la probeta sobre la que se ha generado la película de PEDOT. La curva de potencial que describe la probeta con recubrimiento, pese a ser más negativa que su probeta de referencia, experimenta una caída más estable, lo que es indicio de estar protegiendo al material.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

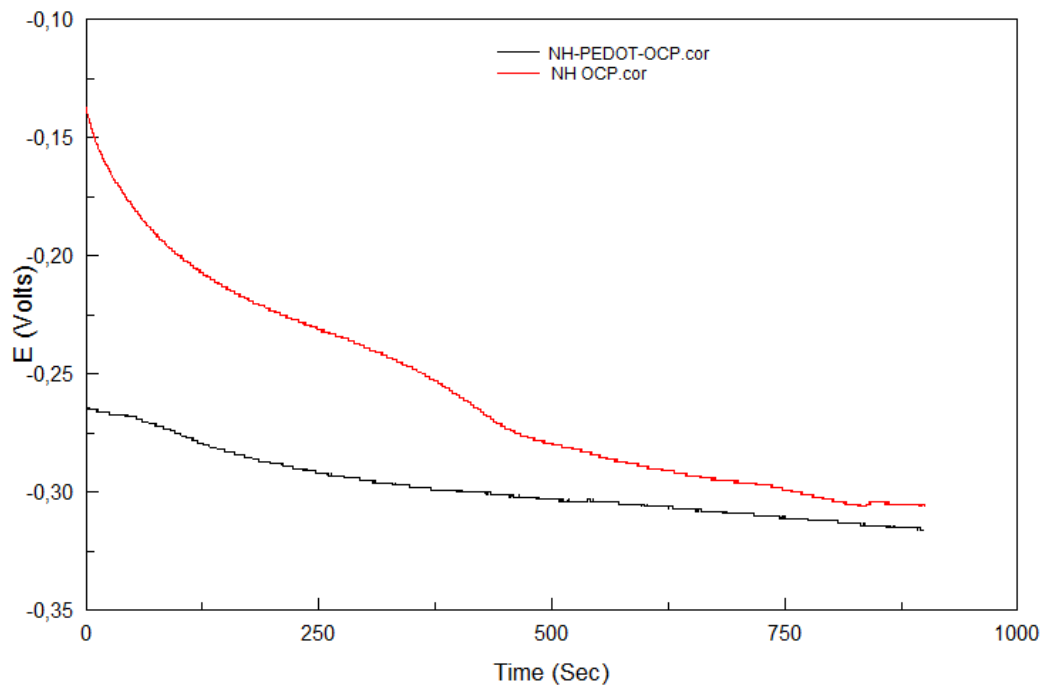


Figura 75: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con PEDOT.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH+ PEDOT	-0,264	-0,316

Tabla 29: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de PEDOT.

Los datos indican que para las muestras sinterizadas en nitrógeno no se observa inicialmente un potencial tan noble como el observado en la muestra sinterizada en vacío, pero a medida que avanza el ensayo el efecto beneficioso del recubrimiento es más evidente.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Del mismo modo que ocurrió con las demás pruebas que se realizaron con el PEDOT en este tipo de probetas sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y enfriadas en agua, el resultado no fue satisfactorio. No se logró mejorar el potencial de corrosión de la muestra y el potencial de picaduras se mantuvo en la misma posición que la probeta base.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

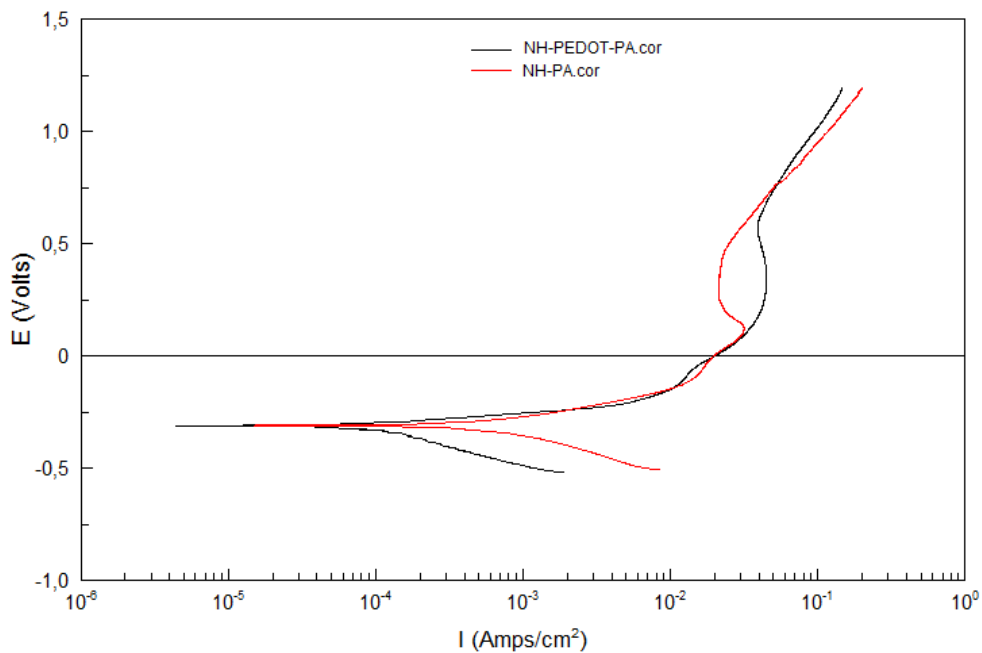


Figura 76: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con PEDOT.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + PEDOT	-0,30731	0,00017168	77,046	336,84

Tabla 30: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y de NH con PEDOT.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En este ensayo ya queda patente que el revestimiento de PEDOT no va a tener en las probetas deformadas plásticamente el mismo efecto que en las probetas sinterizadas. Se puede apreciar una curva de potencial más alta y más estable durante todo el tiempo de ensayo de la probeta base sin recubrimiento que el que se consigue al depositar la capa de PEDOT. Por tanto, no se está observando mejoras en el comportamiento en medio ácido con cloruros.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

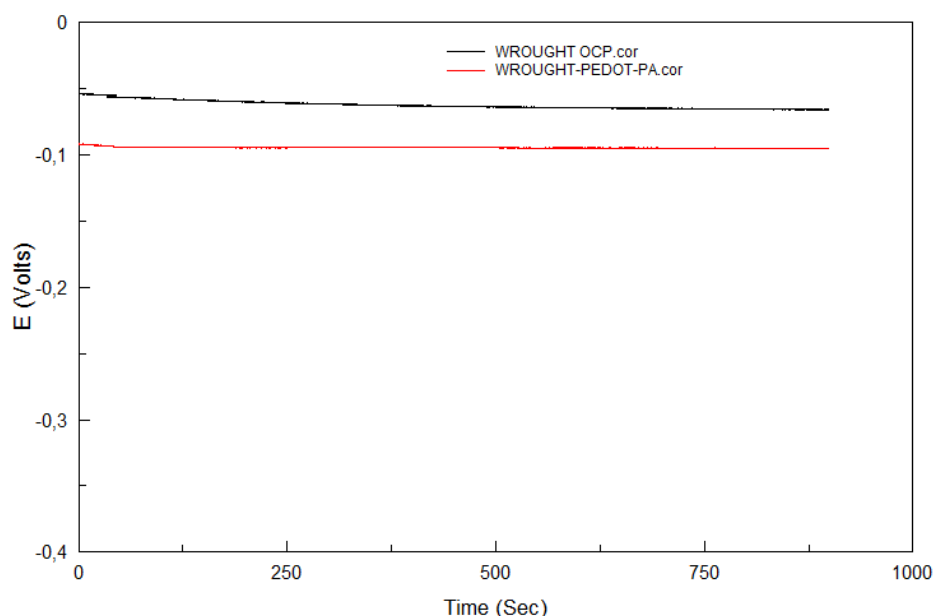


Figura 77: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de wrought sin recubrimiento y wrought con PEDOT.

La siguiente tabla muestra con valores numéricos la diferencia entre los potenciales iniciales y finales que se han obtenido en los dos ensayos.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought	-0,054	-0,066
Wrought+ PEDOT	-0,092	-0,095

Tabla 31: Potencial inicial y final en las probetas de wrought y wrought con recubrimiento de PEDOT.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Puede apreciarse que tampoco para el comportamiento en el ensayo de polarización anódica se consiguen los resultados que esperaban para estos revestimientos. La muestra base presenta un potencial de picaduras más elevado que la probeta con revestimiento y, respecto a la velocidad intensidad de corriente, aunque al final del ensayo se logra disminuir un poco la densidad de corriente, mostrando mayor pasividad el acero recubierto, el resultado no es el deseado.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

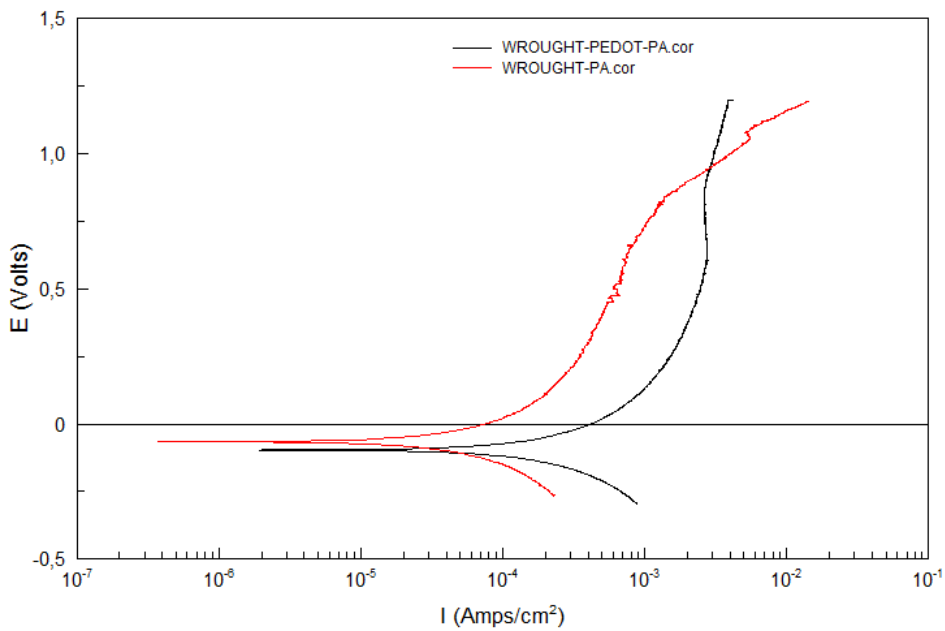


Figura 78: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought sin recubrimiento y wrought con PEDOT.

Este resultado se puede ver, al igual que las otras veces, en la tabla de análisis de Tafel:

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought	-0,0065	0,00013432	557,57	529,87
Wrought + PEDOT	-0,096	0,00043029	483,55	465,65

Tabla 31: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought y de wrought con PEDOT.

4.3.3. RECUBRIMIENTOS CON POLIPIRROL

En este apartado se desarrollarán los resultados obtenidos para las probetas de acero 316L sinterizadas y deformadas plásticamente en las que se ha generado un recubrimiento de polipirrol, bien con ácido oxálico como dopante, o bien con DBSA.

4.3.3.1. Polipirrol con ácido oxálico

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Las curvas del ensayo de potencial a circuito abierto muestran cómo al recubrir la probeta con polipirrol el potencial que alcanza es más noble que la muestra sin revestimiento, además de seguir una tendencia más estable, con una caída más suave durante todo el ensayo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

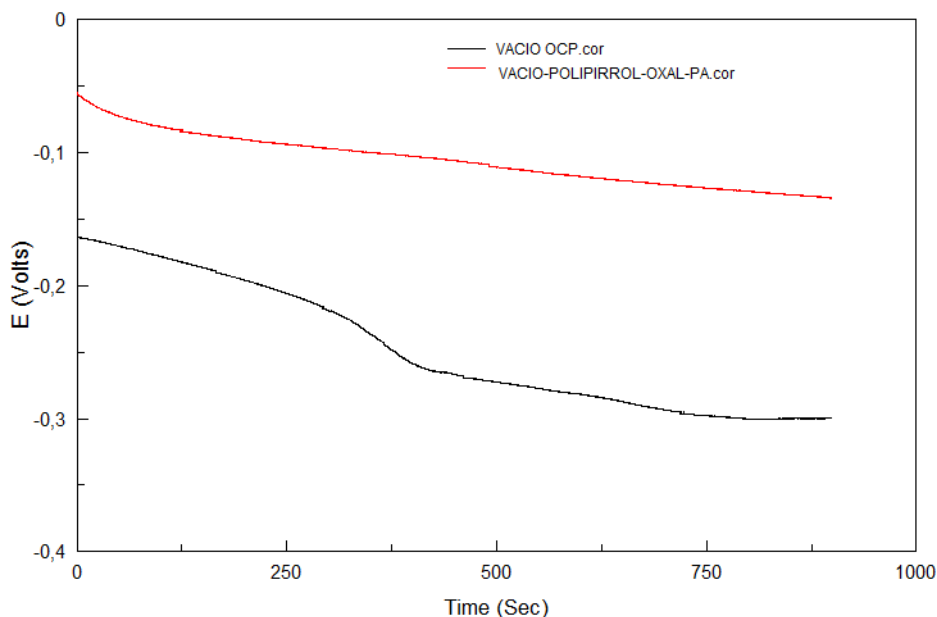


Figura 79: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con polipirrol y ácido oxálico.

Al igual que en los demás ensayos realizados con anterioridad, puede observarse en la siguiente tabla los valores de los potenciales iniciales y finales de los dos ensayos que muestran diferencias de más del 50% entre la probeta con y sin recubrimiento.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío	-0,163	-0,299
Vacío+Polipirrol+Oxál.	-0,055	-0,135

Tabla 32: Potencial inicial y final en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de polipirrol y ácido oxálico.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La curva anódica de la probeta con revestimiento de polipirrol y ácido oxálico se ha desplazado hacia la izquierda y hacia arriba en comparación con la probeta de la que se parte, lo que es indicativo de un mejor comportamiento anódico, aunque las diferencias no son muy notables. Al generar el recubrimiento, se observa que las densidades de corriente disminuyen y no se observa un potencial de picaduras claro sino más bien una disolución continua.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

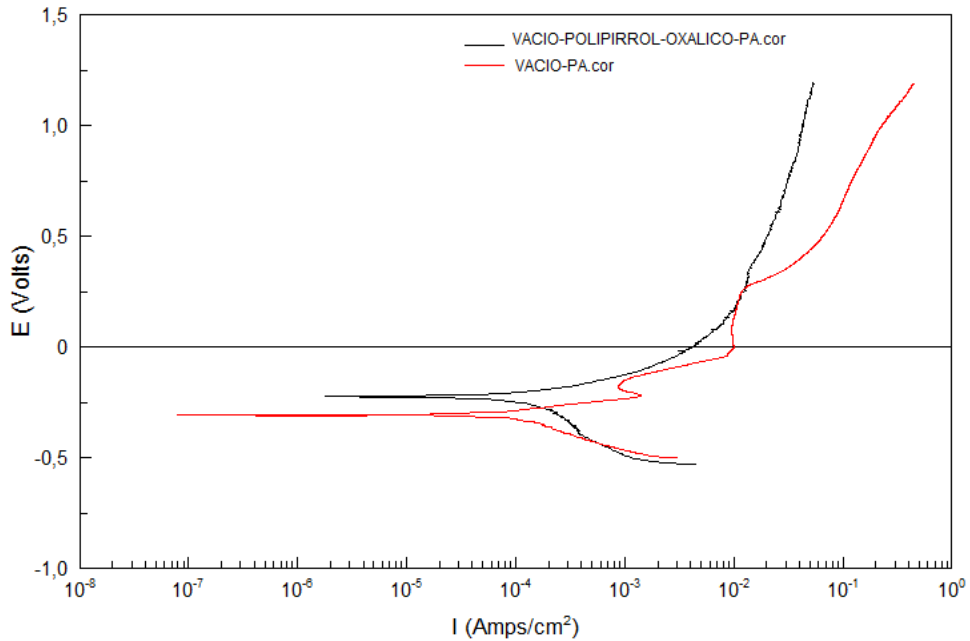


Figura 80: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con polipirrol y oxálico.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío	-0,305	1,0171E-05	68,654	72,128
Vacío + Polipirrol+Oxál.	-0,22244	0,00022929	143,66	654,67

Tabla 33: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío y de vacío con polipirrol y oxálico.

De nuevo, en la tabla se ve cómo la probeta de vacío sin recubrimiento tiene un potencial menos noble que la probeta con polipirrol.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En este tipo de ensayo observamos que para la probeta de nitrógeno-hidrógeno enfriada en agua, el recubrimiento no produce ningún efecto beneficioso sobre la muestra. Al contrario, durante todo el barrido el potencial a circuito abierto es claramente más negativo durante todo el ensayo para la muestra con recubrimiento.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

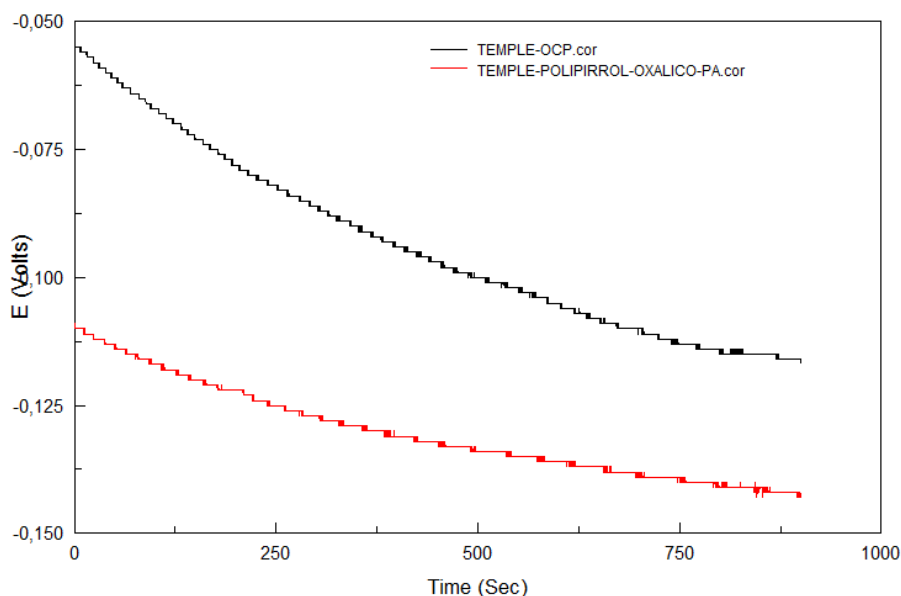


Figura 81: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con polipirrol y ácido oxálico.

En la siguiente tabla se refleja los potenciales con los que parten las probetas y el final que se alcanza a circuito abierto, siendo la muestra con recubrimiento la que tiene potenciales más electronegativos:

Material	$E_{inicial}$ (V)	E_{final} (V)
Temple	-0,055	-0,117
Temple+Polipirrol+Oxálic.	-0,109	-0,142

Tabla 34: Potencial inicial y final en las probetas de temple y temple con recubrimiento de polipirrol y ácido oxálico.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En la figura 82 se refleja que en las curvas de polarización anódica tampoco este recubrimiento produce una mejora en el comportamiento anódico de la probeta tratada respecto de la probeta sin tratar, aunque las densidades de corrientes de ambos ensayos se igualen al final del mismo. Si se observa que el potencial de corrosión es más noble en la probeta recubierta y un cambio en la morfología de la curva sin que se aprecie disolución máxima sino más bien una disolución continua.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

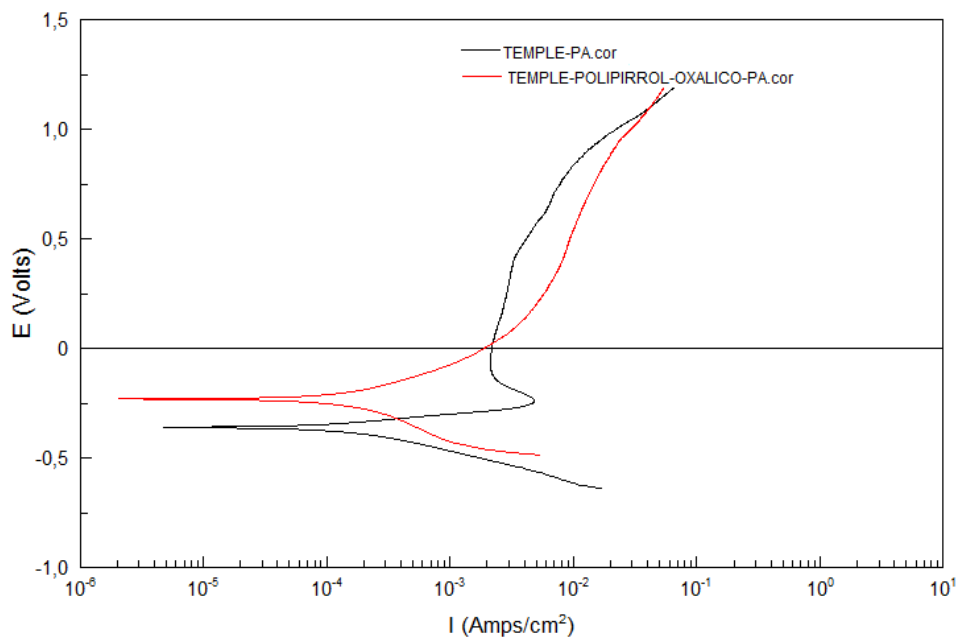


Figura 82: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con polipirrol y oxálico.

La tabla de análisis de Tafel refleja cómo no se consigue mejorar la velocidad de corrosión, aunque se logra mejorar el potencial.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63
Temple + Polipirrol+Oxál.	-0,22863	0,00027922	261,92	361,6

Tabla 35: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y de temple con polipirrol y oxálico.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En este tipo de muestra de probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno sí se logró que el potencial de circuito abierto fuera más noble que el de su probeta referente, empezando y terminando siempre en valores más altos, lo que implica una tendencia termodinámica menor a experimentar fenómenos de corrosión con la utilización del recubrimiento de polipirrol en disolución de ácido oxálico.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

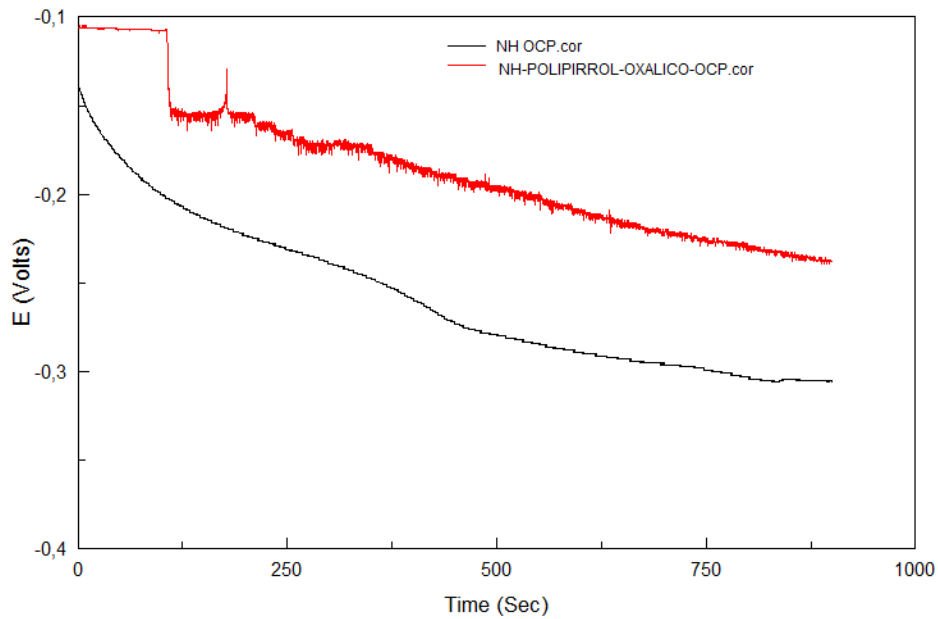


Figura 83: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polipirrol y ácido oxálico.

Los valores de los potenciales vienen reflejados en la siguiente tabla:

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH+ Polipirrol+Oxálic.	-0,106	-0,237

Tabla 36: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de polipirrol y ácido oxálico.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La mejora observada en el potencial a circuito abierto no se observa en las curvas de polarización anódica. Según las curvas que se han registrado, sin embargo, sí se observa un pequeño desplazamiento hacia la izquierda de la curva, lo que implica que las intensidades de corrosión disminuyen ligeramente, aunque el potencial de corrosión es el mismo con y sin recubrimiento.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

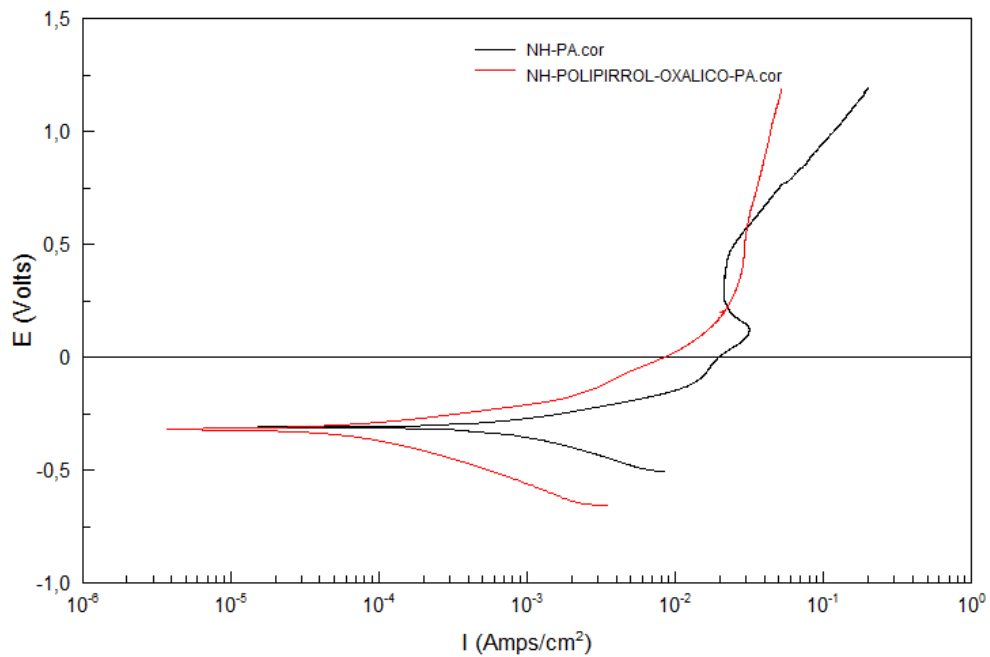


Figura 84: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polipirrol y oxálico.

Mediante el siguiente análisis de Tafel se puede ver que apenas hay variaciones en el potencial de corrosión ni en la velocidad de corrosión con la aplicación del recubrimiento.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + Polipirrol + Oxálic.	-0,31657	7,2596E-05	96,714	209,75

Tabla 37: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y de NH con polipirrol y oxálico.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La probeta deformada plásticamente con revestimiento de polipirrol comienza con un potencial muy superior a la probeta de referencia, para después caer de forma brusca hasta potenciales mucho más bajos, es decir, que la evolución de la probeta deformada plásticamente con recubrimiento no es positiva, ya que su potencial se desplaza hacia potenciales mucho menos nobles con el tiempo. En la tabla 38 puede verse la variación de potencial entre el inicio y el final de ambos ensayos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

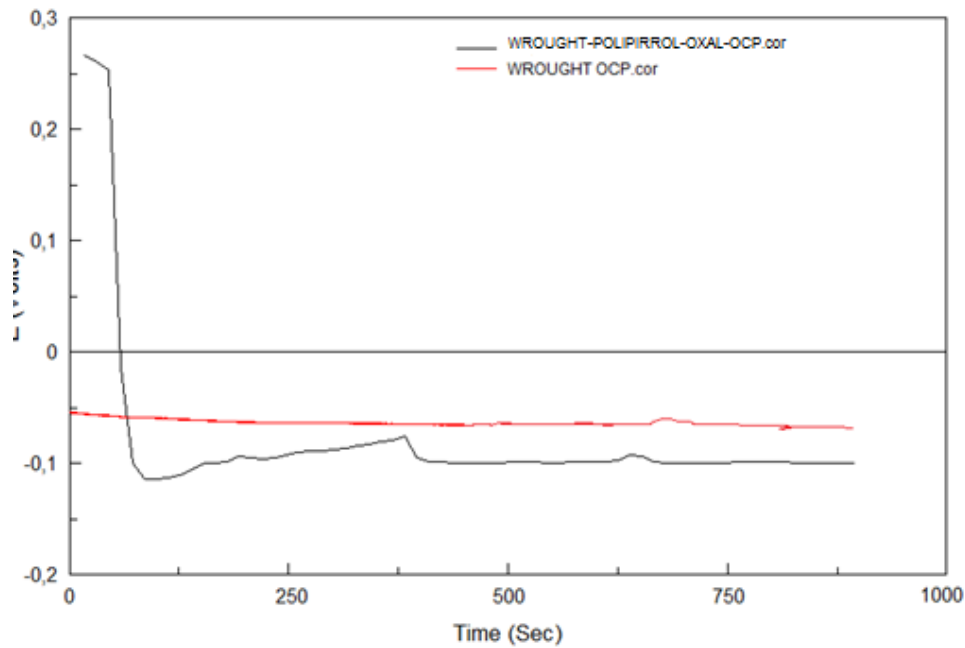


Figura 85: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de wrought sin recubrimiento y wrought con polipirrol y ácido oxálico.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought	-0,054	-0,066
Wrought+ Polipirrol+Oxálic.	0,267	-0,099

Tabla 38: Potencial inicial y final en las probetas de wrought y wrought con recubrimiento de polipirrol y ácido oxálico.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Como se ve en la gráfica, no se logra obtener un potencial de corrosión superior al que se obtenía para probeta sin revestimiento, por lo que no se está mejorando el comportamiento del material en medio ácido a la corrosión localizada desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, sí se observa una mejora en la velocidad de corrosión para la muestra con recubrimiento de polipirrol, aunque al final del ensayo se igualan las densidades de corriente de ambos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

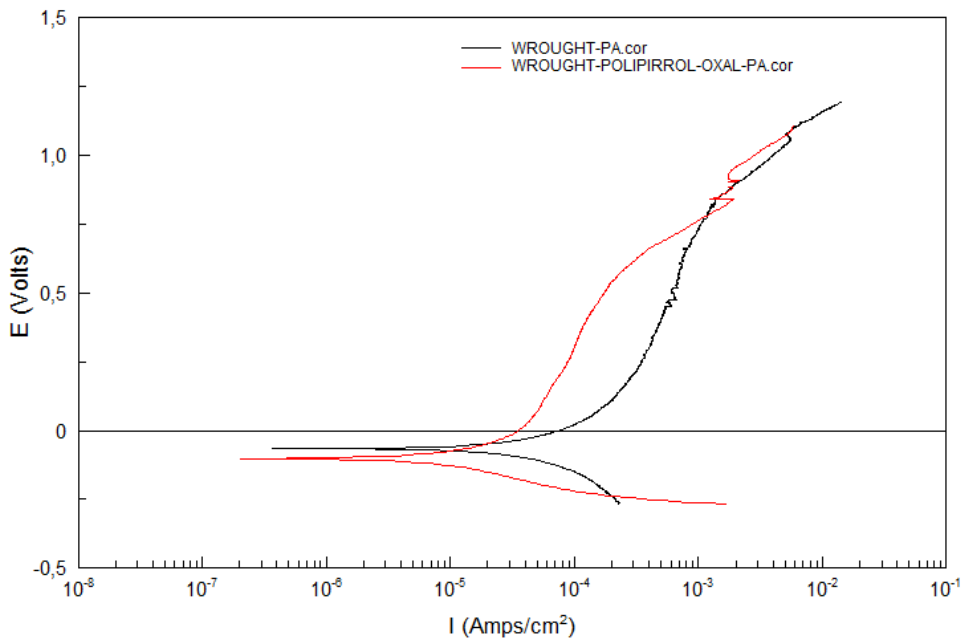


Figura 86: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought sin recubrimiento y wrought con polipirrol y oxálico.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought	-0,0065	0,00013432	557,57	529,87
Wrought + PEDOT	-0,096	0,00043029	483,55	465,65

Tabla 39: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought y de wrought con polipirrol y oxálico.

4.3.3.2. Polipirrol con DBSA

Por último, comentamos el comportamiento de las probetas recubiertas con polipirrol y DBSA como dopante. Seguiremos el mismo esquema que en casos anteriores.

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Desde el punto de vista termodinámico, vuelve a repetirse que la probeta con polipirrol presenta un mejor recubrimiento que su equivalente sin recubrimiento, al presentar un potencial más noble durante todo el ensayo. La tabla 40 expresa los valores de los potenciales iniciales y finales que se logran con este revestimiento en la probeta de vacío.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

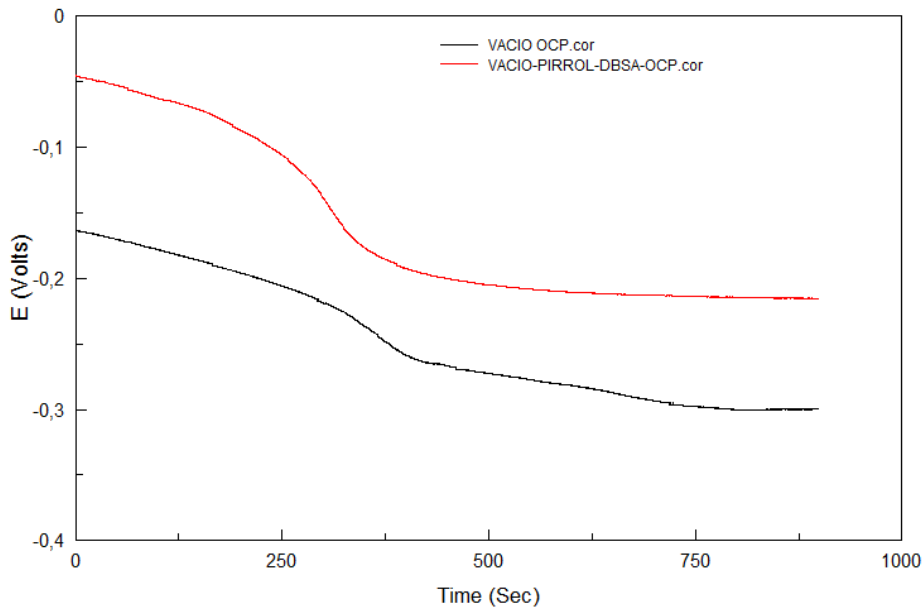


Figura 87: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con polipirrol y DBSA.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío	-0,163	-0,299
Vacío+ Polipirrol+DBSA	-0,045	-0,216

Tabla 40: Potencial inicial y final en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de polipirrol y DBSA.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La figura 88 permite observar claramente la mejora conseguida con el recubrimiento, vemos que el barrido anódico de la muestra recubierta se desplaza hacia arriba y hacia la izquierda, esto es potenciales más nobles y menores densidades de corriente, respecto a la probeta de partida.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

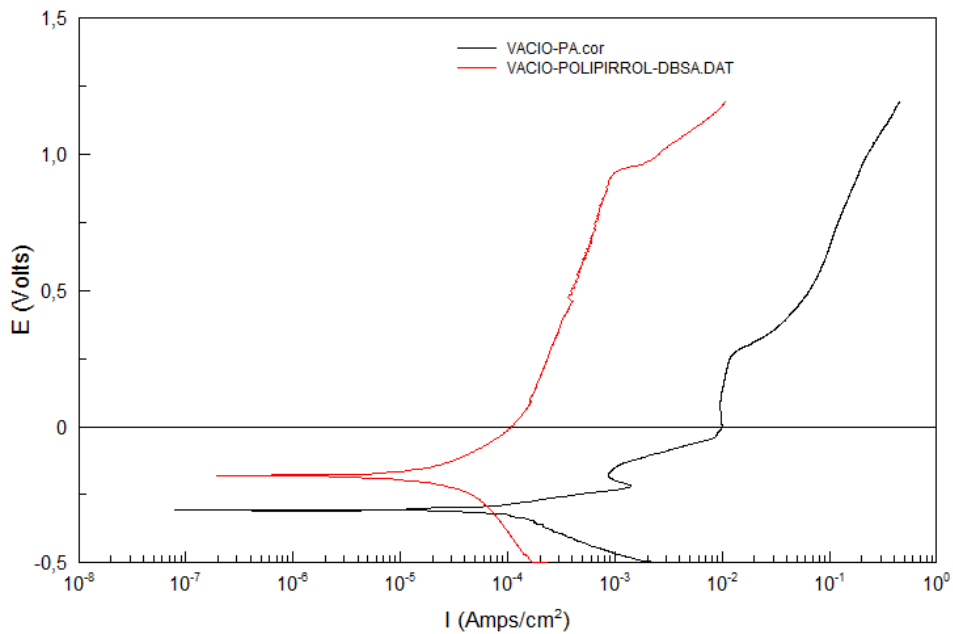


Figura 88: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con polipirrol y DBSA.

Por tanto, en este tipo de probeta se puede observar que el recubrimiento de polipirrol está protegiendo a la probeta en el medio ácido. Se nota una mejora en el proceso de corrosión localizada al desplazarse el potencial de corrosión hacia valores más elevados y se logra disminuir la velocidad de corrosión, además conseguimos una capa pasiva estable con un elevado valor de potencial de picaduras.

Este comportamiento se observa también con los datos cuantitativos obtenidos del análisis de Tafel.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío	-0,305	0,00012521	68,654	72,128
Vacío + Polipirrol+DBSA	-0,17932	7,6657E-05	698,69	680,66

Tabla 41: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío y de vacío con polipirrol y DBSA.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Como ya se ha observado para esta probeta con otros recubrimientos, también con la electrodeposición de pirrol y DBSA se consigue que el potencial de circuito abierto se desplace hacia potenciales más elevados al utilizar recubrimientos sobre las probetas, dotando al material que se está estudiando de un comportamiento a corrosión más resistente que su probeta de referencia sin revestir, aunque una leve caída de potencial al final hace que

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

ambas curvas se igualen prácticamente. En la tabla se puede observar la diferencia entre los valores inicial y final de los potenciales.

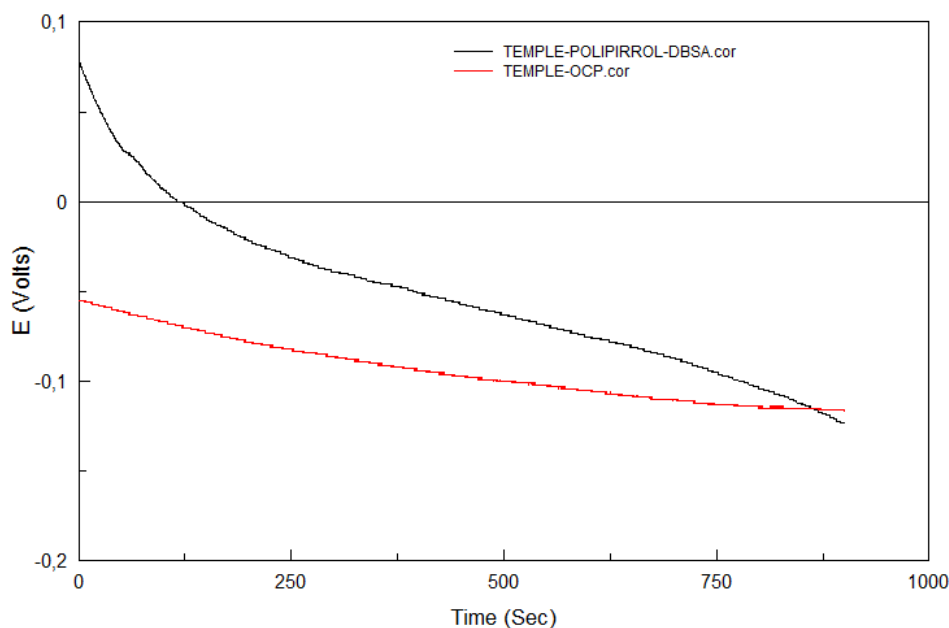


Figura 89: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con polipirrol y DBSA.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple	-0,055	-0,117
Temple+Polipirrol+DBSA	0,078	-0,124

Tabla 42: Potencial inicial y final en las probetas de temple y temple con recubrimiento de polipirrol y ácido DBSA.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Los resultados que se obtuvieron para la muestra sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua también fueron muy satisfactorios. La curva obtenida se desplazó hacia valores de densidad de corriente menores, lo cual se puede traducir en velocidades de corrosión más lentas y se logró que el potencial subiera hacia valores más nobles, lo que significa que el revestimiento está protegiendo a la probeta frente a fenómenos de corrosión localizada. Como también se ha observado en la probeta sinterizada en vacío, en la muestra recubierta también se consigue una pasividad estable que no se había observado con otros recubrimientos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

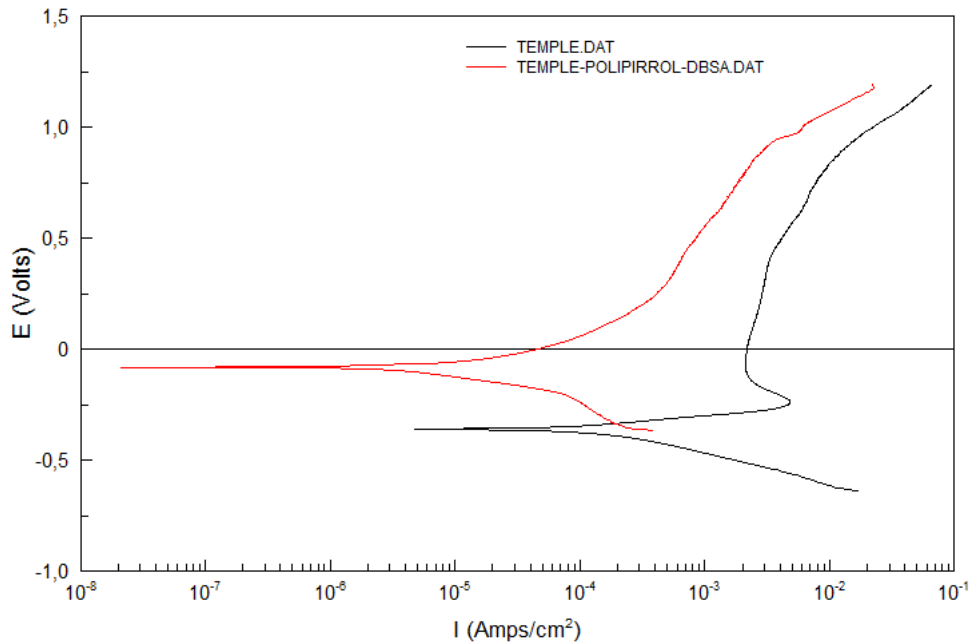


Figura 90: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple sin recubrimiento y temple con polipirrol y DBSA.

Pueden verse los resultados de esta probeta en el análisis de Tafel que se muestra en la tabla. Se observa que la reducción de la velocidad de corrosión es de casi dos órdenes de magnitud y también el desplazamiento de potencial es el más acusado de los observados hasta el momento.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple	-0,35807	0,00017152	93,292	140,63
Temple + Polipirrol+DBSA	-0,080064	6,0106E-06	111,89	125,1

Tabla 43: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y de temple con polipirrol y DBSA.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

De nuevo, se logra con este recubrimiento de polipirrol con DBSA como dopante que la probeta esté protegida frente al proceso de corrosión. Se logra un potencial más noble para la probeta con revestimiento del que se obtuvo para la probeta desnuda, además de conseguirse que el proceso de estabilización de dicho potencial fuese más lineal durante todo el ensayo, esto es indicativo de que la capa cumple con su función sin que se degrade con el tiempo de ensayo como se había visto para otros recubrimientos realizados sobre este material.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

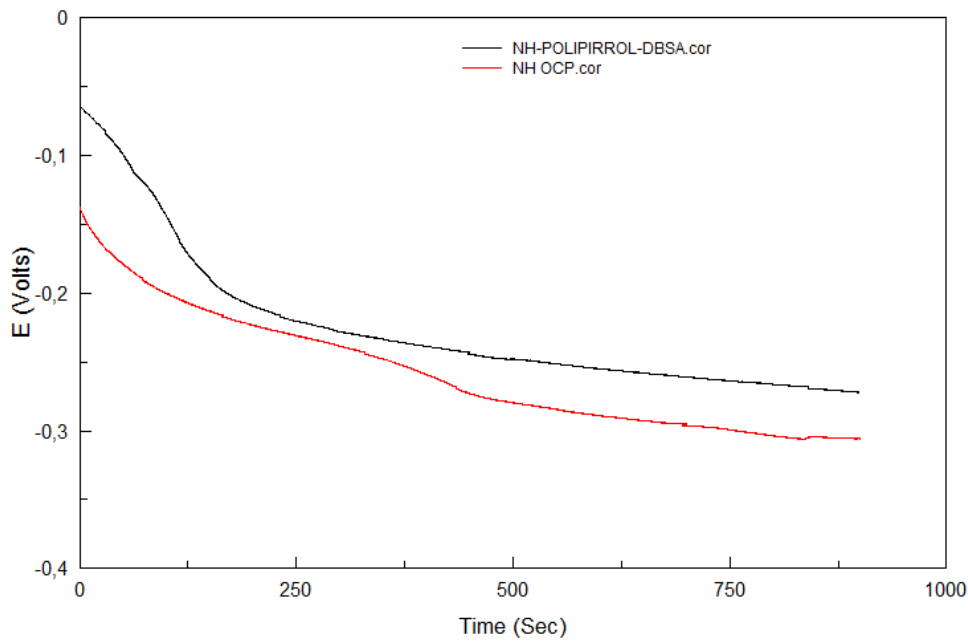


Figura 91: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polipirrol y DBSA.

De nuevo, la tabla 44 muestra los potenciales de los que parten y a los que llegan ambas probetas durante el ensayo, indicativos de una considerable mejora pese a ser este el material más susceptible a los procesos de corrosión localizada.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH	-0,137	-0,306
NH+ Polipirrol+DBSA	-0,064	-0,272

Tabla 44: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de polipirrol y DBSA.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno se consiguieron también resultados interesantes. La densidad de corriente se desplazó hacia valores más pequeños, mejorando así la velocidad de corrosión para la probeta en una magnitud considerable. El potencial de corrosión se mantiene, pero se consigue alcanzar un rango de pasividad estable por lo que los fenómenos de corrosión localizadas serán menores para la probeta con revestimiento que en la probeta sin él.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

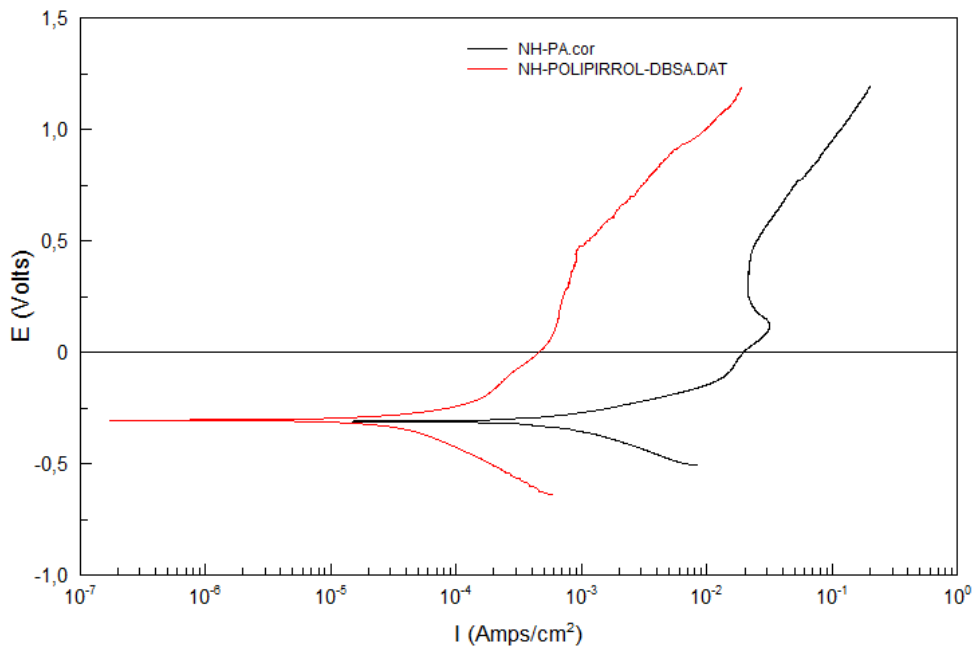


Figura 92: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polipirrol y DBSA.

Se observa en la tabla de Tafel la diferencia entre los valores del potencial de corrosión y los de las densidades de corriente, con diferencias de casi dos órdenes de magnitud en la velocidad de corrosión.

Material	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH	-0,30762	0,00098634	159,71	244,31
NH + Polipirrol + DBSA	-0,30332	1,7557E-05	126,23	164,71

Tabla 45: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y de NH con polipirrol y DBSA.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

El ensayo de potencial a circuito abierto de la probeta tipo deformada plásticamente mostró un recubrimiento que no presenta un potencial estable en el tiempo y es menos noble que el que se consiguió para su análoga sin ningún tipo de protección en el mismo medio ácido. La tabla 46 muestra las diferencias de potencial entre los dos ensayos.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

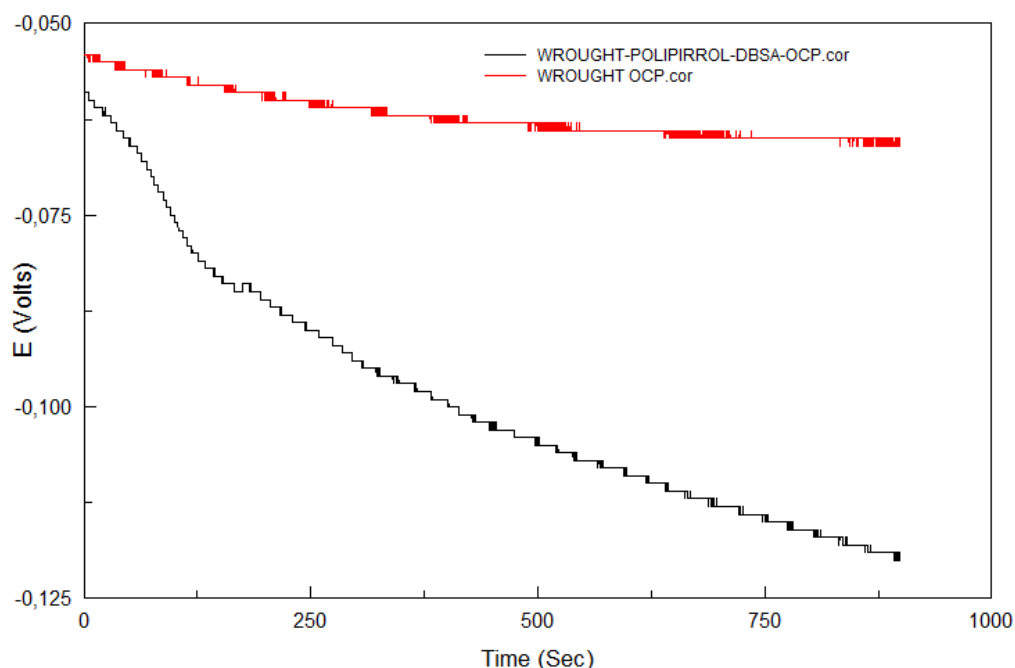


Figura 93: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH sin recubrimiento y NH con polipirrol y DBSA.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought	-0,054	-0,066
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,059	-0,12

Tabla 46: Potencial inicial y final en las probetas de wrought y wrought con recubrimiento de polipirrol y DBSA.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La figura 94 muestra las curvas que se obtuvieron para el ensayo de polarización anódica de las probetas deformadas plásticamente con polipirrol y DBSA como dopante y la misma probeta sin ningún tipo de recubrimiento. El resultado al revestir la probeta tal y como se ha mencionado es una curva de polarización en la que ha disminuido mucho su intensidad de corriente durante todo el barrido, puesto que se ha desplazado hacia izquierda. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, en lo referente al potencial, no se logra un potencial de corrosión más noble que el de la probeta original en buena correlación con el ensayo a circuito abierto.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

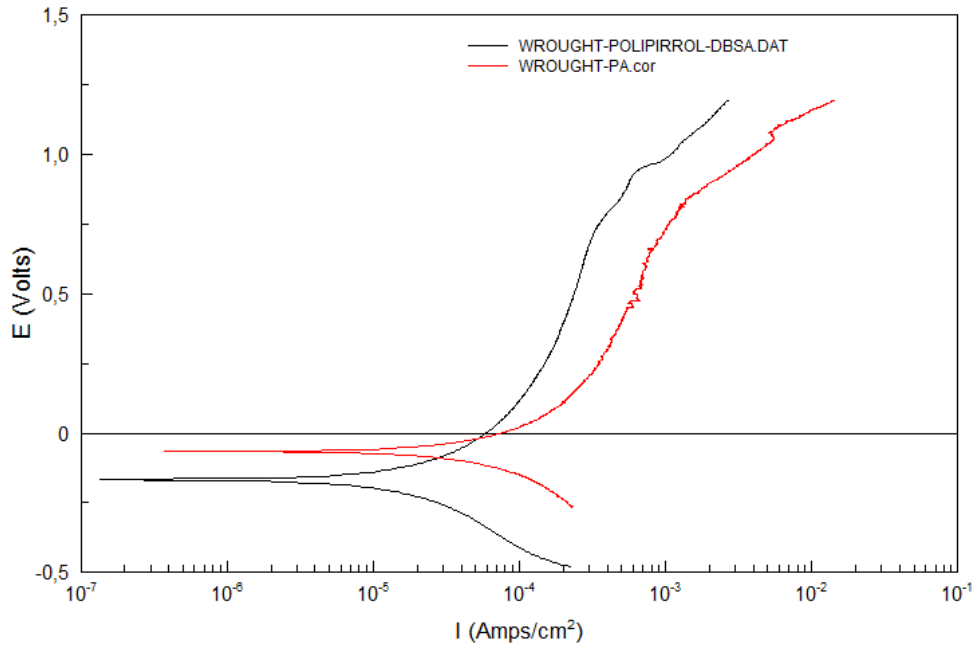


Figura 94: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought sin recubrimiento y wrought con polipirrol y DBSA.

El siguiente análisis de Tafel permite analizar los resultados obtenidos con el polipirrol y el DBSA en la probeta wrought.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought	-0,0065	0,00013432	557,57	529,87
Wrought + Polipirrol+DBSA	-0,1665	2,851E-05	384,12	432,18

Tabla 47: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought y de wrought con polipirrol y DBSA.

Visto el comportamiento de los diferentes materiales para los distintos polímeros y los dopantes utilizados, puede concluirse que los mejores resultados obtenidos desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión en medios ácidos se dieron para los recubrimientos de polipirrol y DBSA como dopante, lo que llevó a completar su estudio con un análisis microestructural y a buscar mejorar el resultado ya obtenido añadiendo nanopartículas metálicas en la siguiente fase. Los resultados obtenidos se muestran en los dos apartados siguientes.

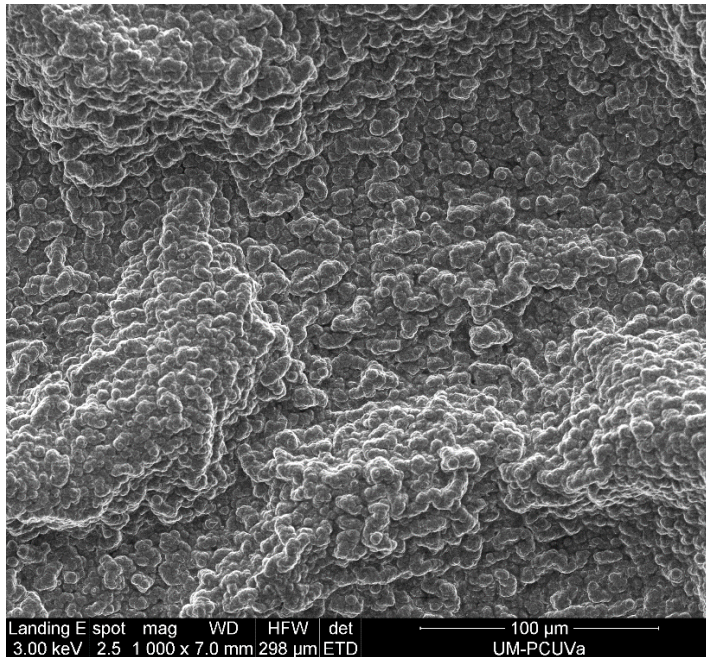
4.4. Estudio microestructural. Polipirrol con DBSA.

En este apartado se muestra la estructura de los revestimientos que se han generado sobre las probetas de acero con polipirrol y DBSA como dopante. Se deja claro que no se apreciaron diferencias a tenerse en cuenta entre los revestimientos que se lograron en los aceros pulvimetalúrgicos y aceros tipo wrought en lo que a la naturaleza de la capa se refiere. Sin embargo, sí se constató que los recubrimientos en la probeta deformada plásticamente

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

se desprendían con mucha más facilidad que los que se conseguían en las probetas de tipo metalúrgico. Por tanto, se puede concluir que la presencia de los poros en las muestras sinterizadas mejora la adherencia de los revestimientos de polipirrol cuando estos se generan mediante técnicas electroquímicas.

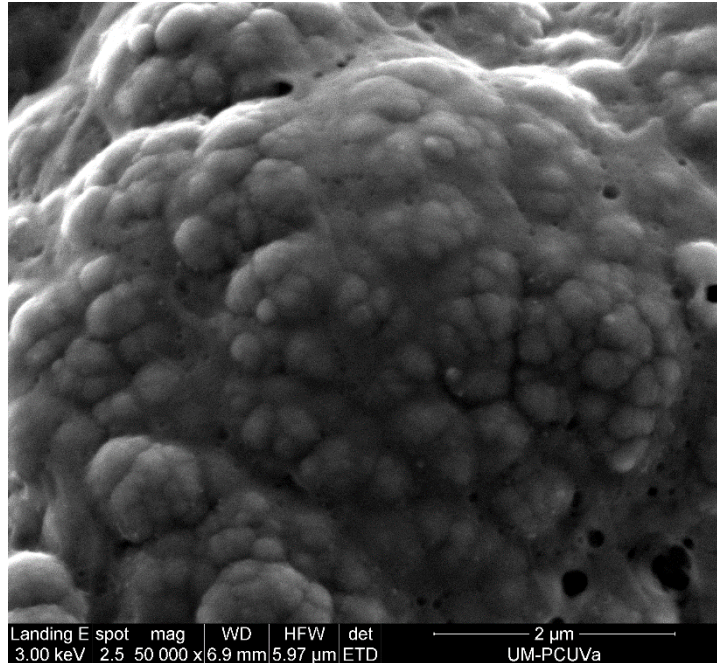
Se puede ver en la micrografía nº10 la microscopía electrónica de barrido sobre la probeta de acero tipo wrought, donde se puede apreciar una capa homogénea con una estructura típica “coliflor”.



Micrografía n°10.

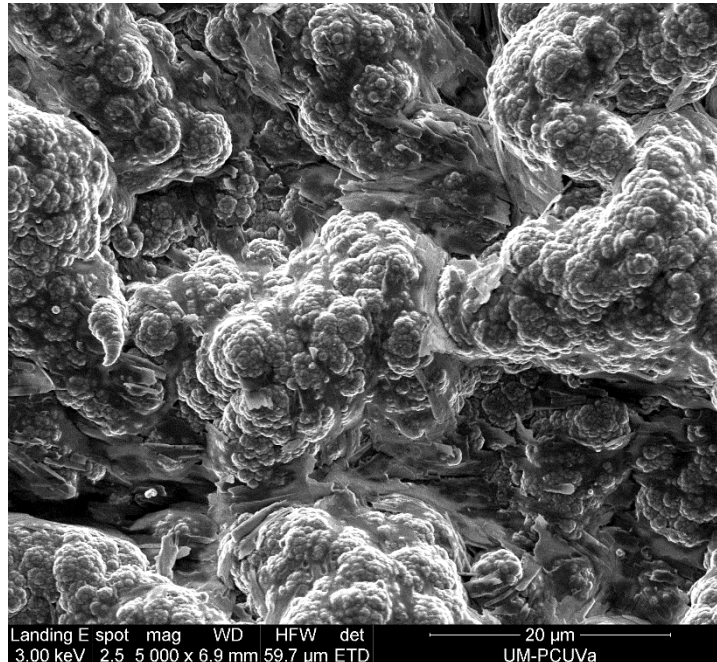
La siguiente imagen, micrografía n°11, muestra este recubrimiento a mayores aumentos, donde pueden apreciarse algunos poros en el interior de las protuberancias.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.



Micrografía n°11.

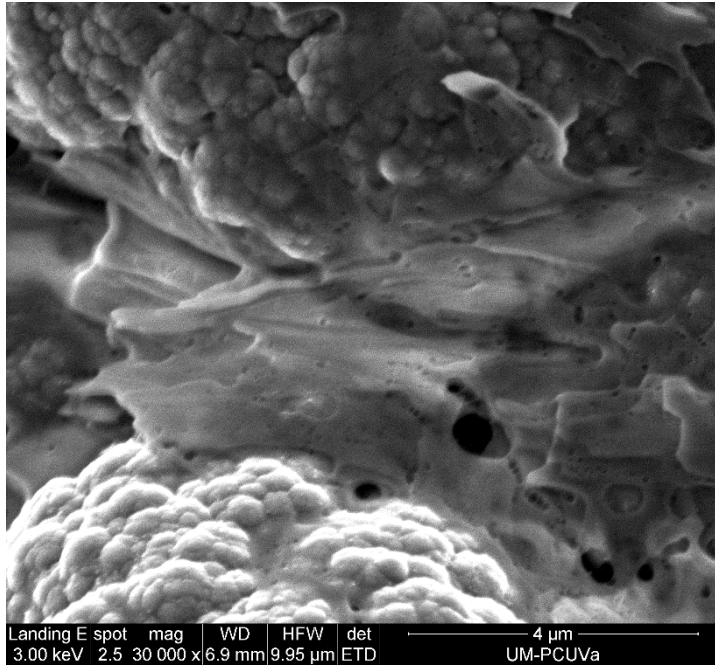
En la micrografía n° 12 queda patente que existen zonas más planas en el revestimiento que se cargan y que se pueden traducir en una menor conductividad.



Micrografía n°12.

La micrografía siguiente muestra con más detalle las zonas planas mencionadas.

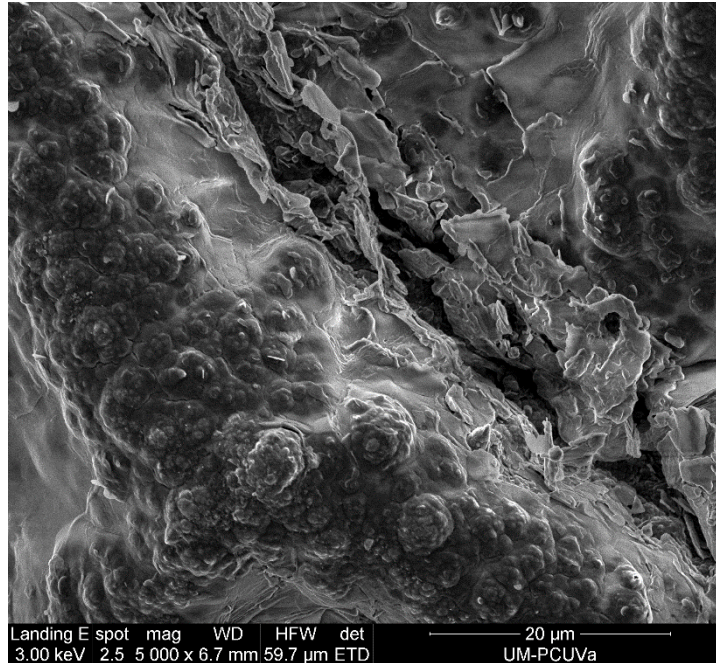
RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.



Micrografía n°13.

En lo referente a las probetas de acero pulvimetalúrgicos, no se observó ningún tipo de diferencia de ellas a pesar de obtenerse por diferentes métodos de sinterizado, aunque debemos recordar que la porosidad era similar en todas. La estructura de polipirrol para las probetas sinterizadas tanto en nitrógeno como en vacío también eran muy semejantes. Entre las de nitrógeno no se apreciaron diferencias que dependieran de la velocidad de enfriamiento.

En la micrografía n°14, que se obtuvo por microscopía electrónica de barrido, se puede observar que uno de los revestimientos sobre el acero 316L que se sinterizó en nitrógeno-hidrógeno y enfriado en agua. Se aprecia una capa homogénea sobre toda la superficie de la probeta que tiene la típica estructura de “coliflor”, que es característica del polipirrol, que está intercalada por algunas áreas más planas.



Micrografía n°14.

4.5. Recubrimientos de polipirrol modificados con nanopartículas.

Con el objetivo de completar el estudio de los recubrimientos de polipirrol y DBSA, que son los que nos han dado mejores prestaciones, se decidió añadir distintos tipos de nanopartículas para ver si estas podrían mejorar todavía más su comportamiento. Así, para este tipo de recubrimientos se realizaron ensayos de corrosión añadiendo a la disolución de polipirrol y DBSA nanopartículas de oro y de óxidos metálicos tales como el titanio, el cerio y el níquel. Todos los recubrimientos se han hecho mediante cronopotenciometría, con las condiciones que se explicaron en el apartado experimental. Los tipos de ensayo a los que se sometieron las probetas con este tipo de recubrimiento fueron el de potencial a circuito abierto y polarización anódica, al igual que con los recubrimientos anteriores, cuyos resultados se comentarán a lo largo de este apartado.

4.5.1. Nanopartículas de oro obtenidas por generación

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Al añadir nanopartículas de oro, el potencial de la curva parte de un potencial menos noble que la probeta con polipirrol solamente, aunque finalmente ambas probetas convergen hacia un potencial parecido al terminar el ensayo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

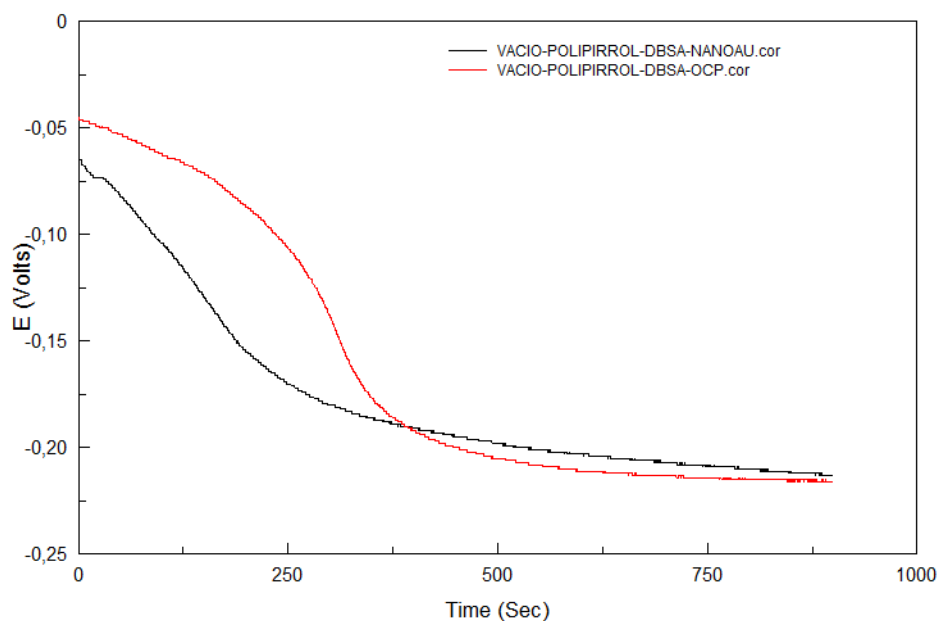


Figura 95: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío+ Polipirrol+DBSA	-0,045	-0,216
Vacío+ Polipirrol+DBSA+NanoAu	-0,064	-0,213

Tabla 48: Potencial inicial y final en las probetas de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

En la tabla 48 se puede observar la existencia de una diferencia de potencial entre ellas al comienzo del ensayo y como terminan el mismo en valores parecidos. Por tanto, desde el punto de vista termodinámico no hay grandes diferencias en el recubrimiento con nanopartículas.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

El barrido anódico de la probeta con recubrimiento de polipirrol y nanopartículas de oro también dotó a la probeta sinterizada en vacío de un mejor comportamiento a corrosión en el medio ácido con respecto al material de partida. Sin embargo, la adición de las nanopartículas no ejerce un efecto positivo, puesto que se ve cómo el revestimiento de polipirrol simple hace que se tenga un potencial mucho más noble que la probeta con nanopartículas y la primera probeta tiene valores más bajos en lo que se refiere a densidad de corriente, lo que implica que la adición de nanopartículas de oro no ha supuesto tampoco mejoras desde el punto de vista cinético.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

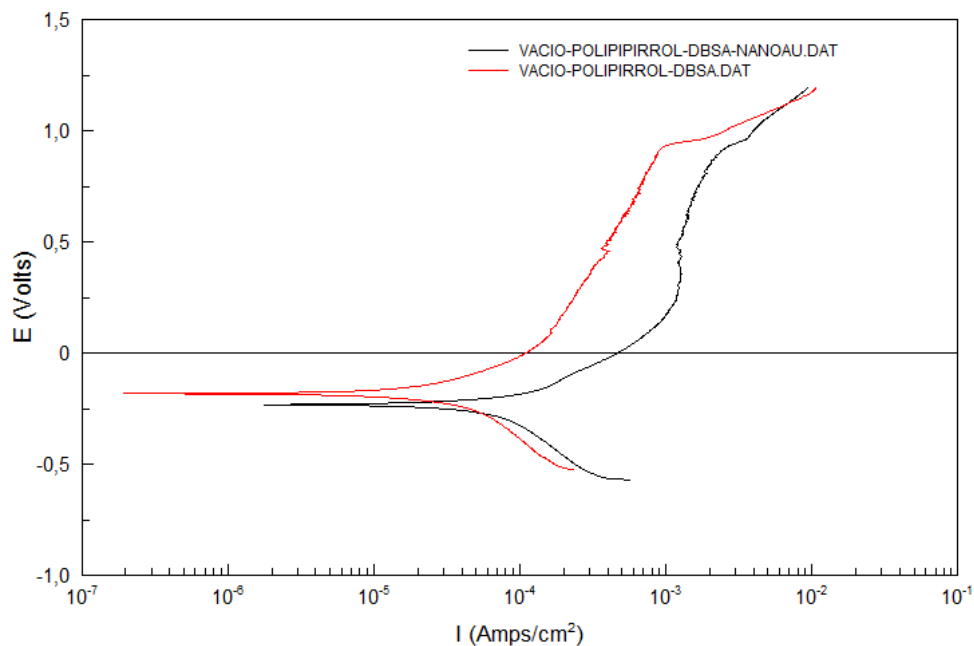


Figura 96: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío con polipirrol y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Como se ha hecho en los experimentos anteriores, se muestra el análisis de Tafel, donde se aprecia que para esta muestra no hay mejora en el potencial ni en las densidades de corriente con la adición de nanopartículas.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío + Polipirrol+DBSA	-0,17932	7,6657E-05	698,69	680,66
Vacío +Polipirrol+DBSA+NanoAu	-0,231	0,00029171	480,5	22974

Tabla 49: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío con polipirrol y de vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua, tiene un comportamiento diferente a la de vacío. La muestra con polipirrol y nanopartículas muestra un potencial muy estable e incluso experimenta una subida de potencial, al contrario que la probeta que sólo tiene recubrimiento de polímero, que sufre la típica caída de potencial que la convierte en menos estable termodinámicamente a medida que se prolonga el ensayo. Al final del ensayo, la probeta con polipirrol y nanopartículas de oro se ha estabilizado en un potencial mucho más noble que la muestra sin nanopartículas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

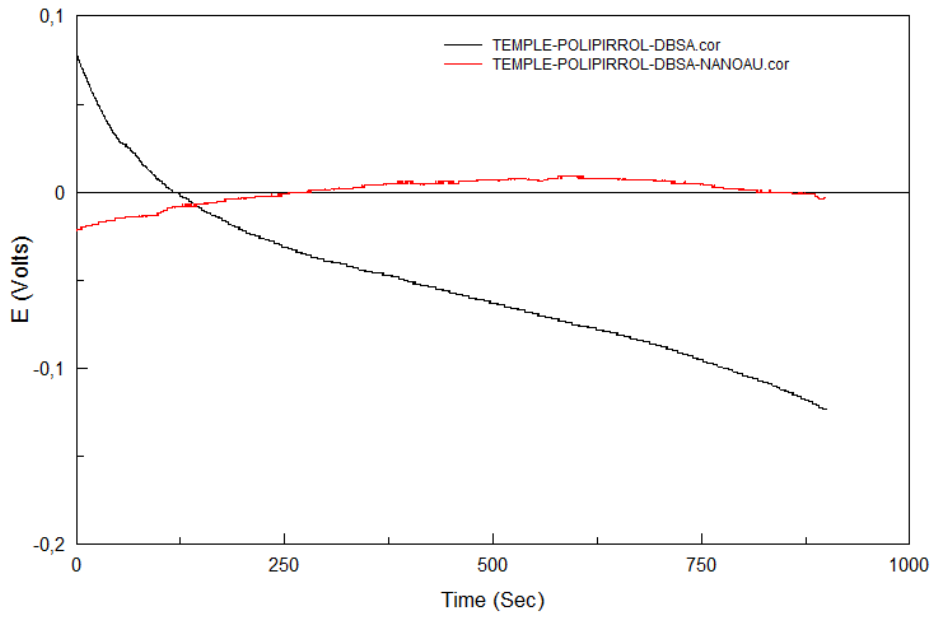


Figura 97: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple+Polipirrol+DBSA	0,078	-0,124
Temple+Polipirrol+DBSA+NanoAu	-0,022	-0,003

Tabla 50: Potencial inicial y final en las probetas de temple con polipirrol y DBSA y temple con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

El barrido anódico de la probeta de temple con revestimiento de polipirrol y nanopartículas de oro es similar al observado sólo con polipirrol. No se observa el efecto beneficioso de las nanopartículas que era previsible de acuerdo con el ensayo a circuito abierto.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

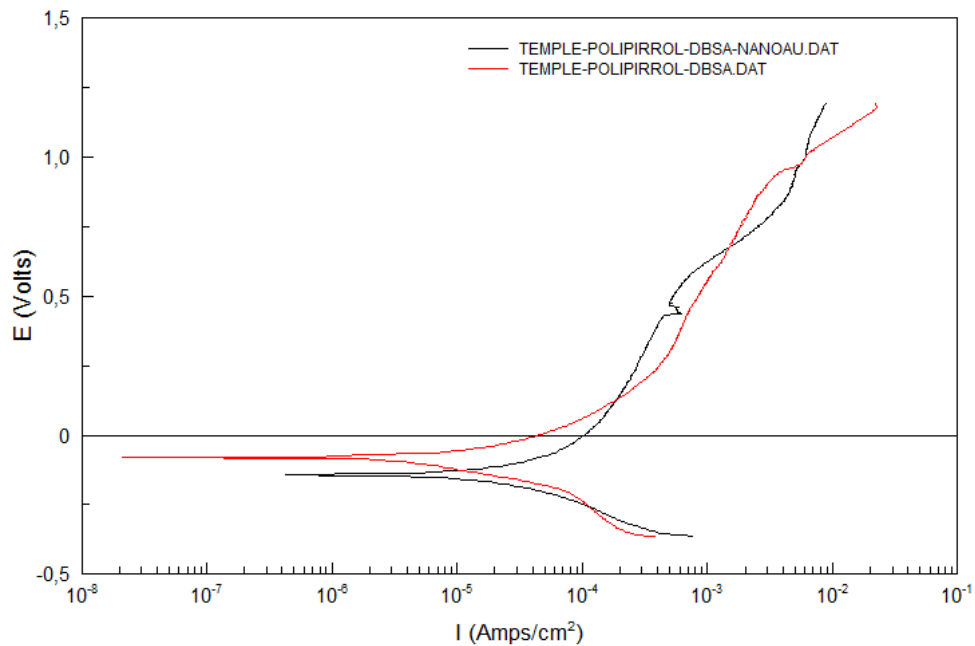


Figura 98: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Los datos del análisis de Tafel indican que tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico la adición de nanopartículas de oro no supone una ventaja.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple + Polipirrol+DBSA	-0,080064	6,0106E-06	111,89	125,1
Temple + Polipirrol+DBSA+NanoAu	-0,14169	3,6903E-05	277	218,78

Tabla 51: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y de temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En la siguiente gráfica se muestra el registro que se ha obtenido para el acero pulvimetalúrgico sinterizado en nitrógeno y enfriado en horno en el ensayo de potencial a circuito abierto con recubrimiento de polipirrol y nanopartículas de oro y para la misma muestra sólo con polipirrol. Se consigue mejorar el comportamiento a corrosión al utilizar recubrimiento con nanopartículas, tal y como refleja la curva, donde se ve que se ha logrado un potencial más noble. En la tabla 52 se puede observar que la probeta con polipirrol y nanopartículas empieza y acaba en un potencial más elevado. En ambos casos se observa una caída, pero el potencial inicial es más noble cuando se usan nanopartículas en la generación de la capa.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

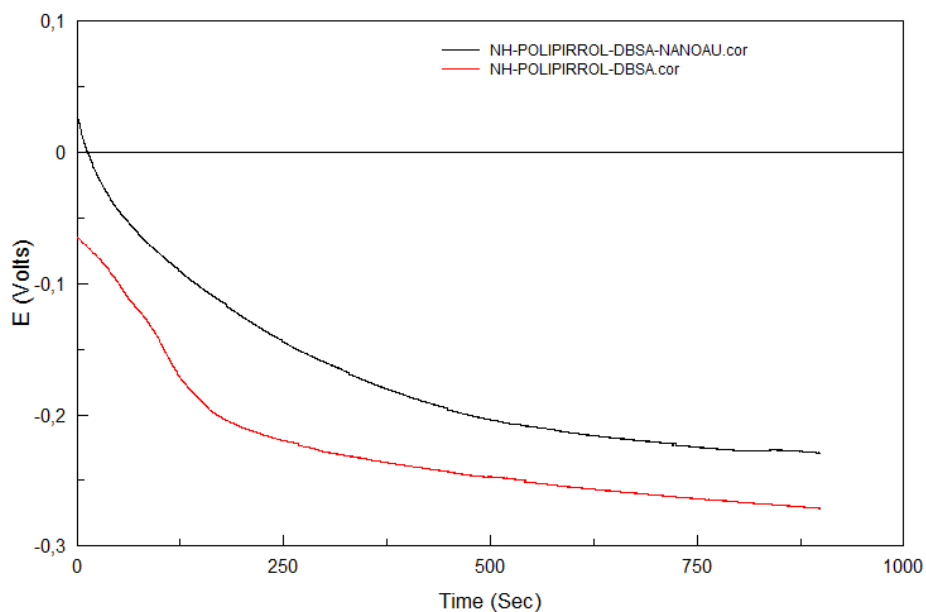


Figura 99: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH+ Polipirrol+DBSA	-0,064	-0,272
NH+ Polipirrol+DBSA+NanoAu	0,029	-0,229

Tabla 52: Potencial inicial y final en las probetas de NH con polipirrol y DBSA y NH con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Puede verse como la probeta con polipirrol y nanopartículas de oro presenta una curva de polarización anódica levemente más desplazada hacia la izquierda en comparación a su probeta de referencia hacia el final del ensayo. El potencial de corrosión es claramente algo superior al que se obtuvo para la probeta con polipirrol, por lo tanto, se ha logrado mejorar el comportamiento a fenómenos de corrosión localizada en el medio ácido con la adición de nanopartículas pero el efecto no es demasiado significativo.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

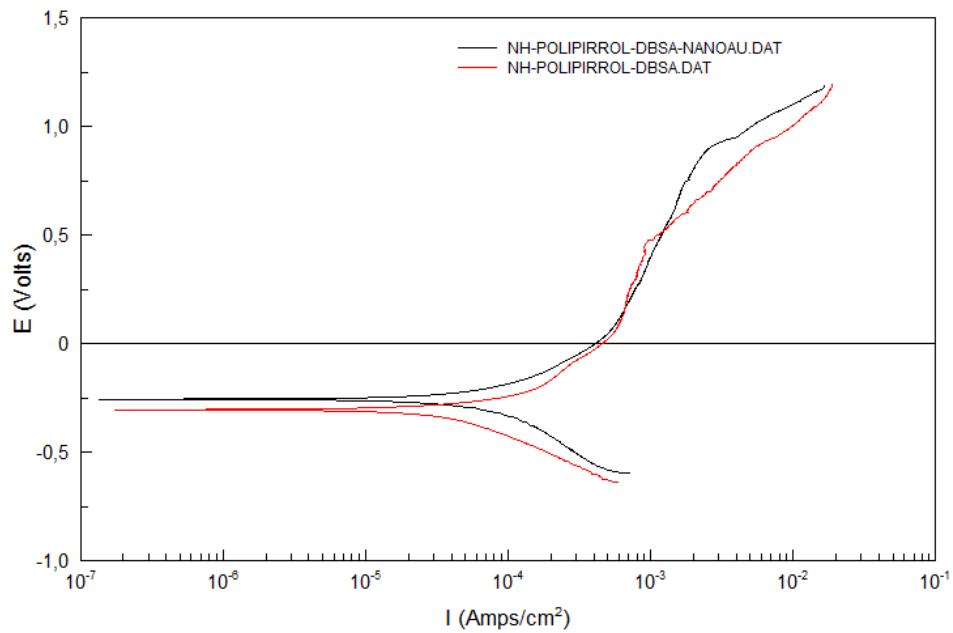


Figura 100: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

La tabla de Tafel refleja este comportamiento explicado de las dos probetas numéricamente, hay una mejora en el potencial de corrosión sin embargo la velocidad de corrosión es mayor cuando se usan nanopartículas de oro.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH + Polipirrol + DBSA	-0,30332	1,7557E-05	126,23	164,71
NH + Polipirrol + DBSA + NanoAu	-0,25388	0,00015123	467,1	636,62

Tabla 53: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH con polipirrol y DBSA y de NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La figura 101 muestra el registro que se ha obtenido para el acero deformado plásticamente en su correspondiente ensayo de potencial a circuito abierto con recubrimiento de polipirrol y nanopartículas de oro y para la misma muestra sin nanopartículas. Se consigue mejorar el comportamiento a corrosión al utilizar recubrimiento, tal y como refleja la curva, puesto que se ha conseguido alcanzar un potencial más noble. En la tabla 54 se puede observar que la probeta con polipirrol y nanopartículas empieza y acaba en un potencial más elevado.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

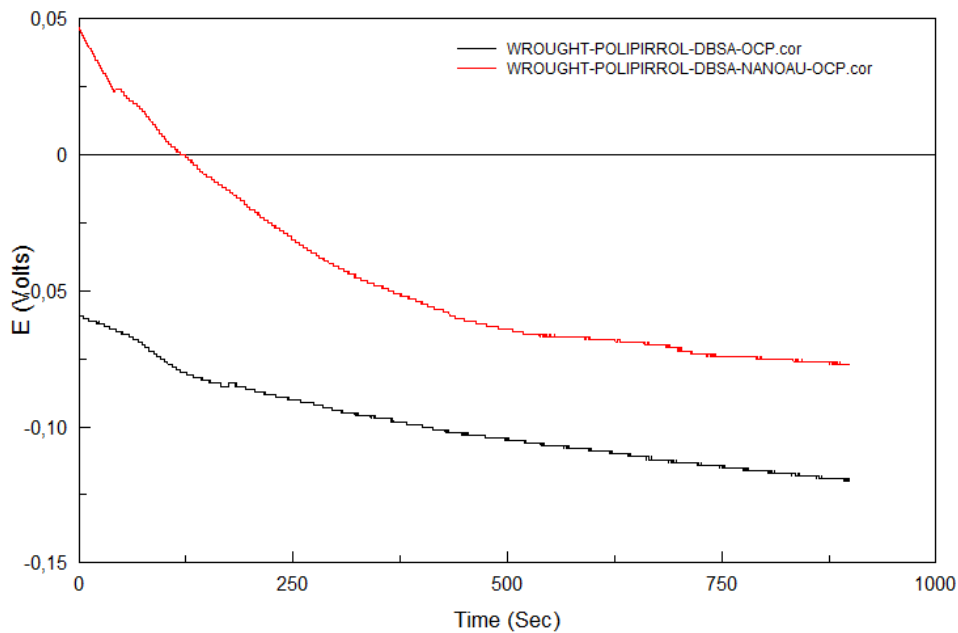


Figura 101: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,059	-0,12
Wrought+ Polipirrol+DBSA+NanoAu	0,047	-0.077

Tabla 54: Potencial inicial y final en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La probeta deformada plásticamente con polipirrol y nanopartículas de oro describe una curva de polarización anódica con valores de densidad de corriente de la zona pasiva más pequeños, por lo que se ha mejorado el comportamiento a corrosión en el medio ácido. También es esta probeta la que presenta valores de potencial más noble, por tanto, las nanopartículas en este caso si que parecen mejorar la resistencia a la corrosión desde el punto de vista termodinámico.

La tabla con el análisis de Tafel realizada sobre esta probeta muestra como en ésta también se ha logrado una mejora más sustancial que la observada en las muestras pulvimetalúrgicas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

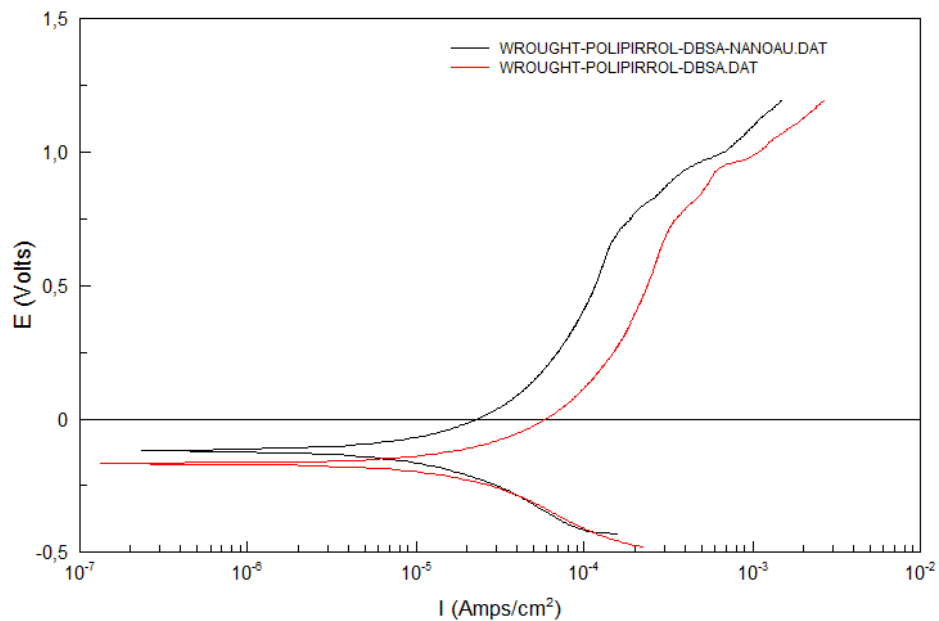


Figura 102: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought + Polipirrol+DBSA	-0,1665	2,851E-05	384,12	432,18
Wrought + Polipirrol+DBSA+NanoAu	-0,11788	1,9593E-05	503,76	404,89

Tabla 55: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y de wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de oro.

4.5.2. Nanopartículas de óxido de cerio

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Al comenzar el ensayo, existe una diferencia de potencial pronunciada entre ambas muestras, para después solventarse al sufrir la probeta con polipirrol una caída de brusca, que significa que el material se está volviendo más activo. Sin embargo, la muestra con nanopartículas de cerio, aunque parte con un potencial menos noble, su comportamiento durante el barrido es más estable, con una caída menor que para el revestimiento de polipirrol. Este comportamiento puede comprobarse en la tabla 56.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

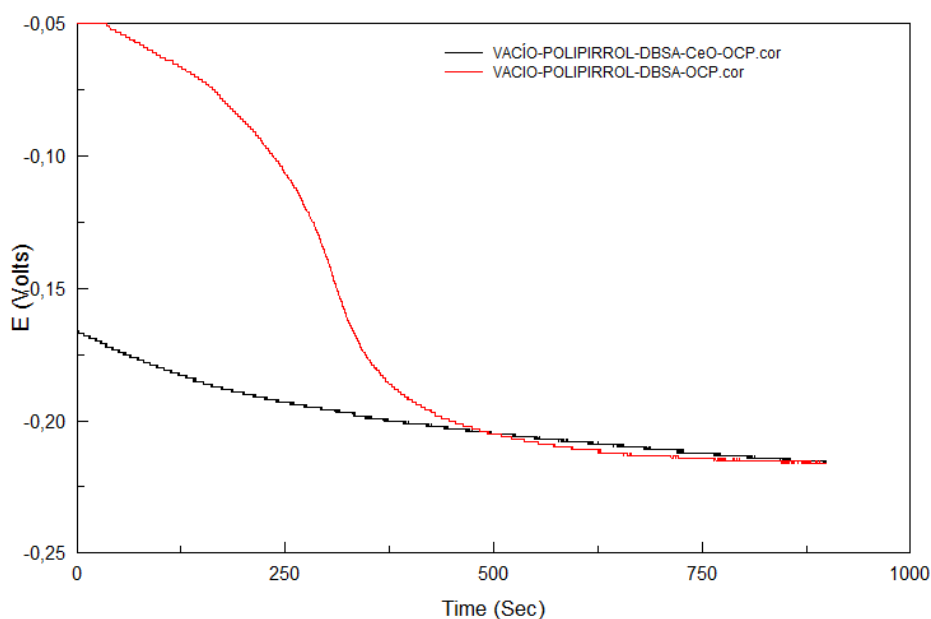


Figura 103: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío+ Polipirrol+DBSA	-0,045	-0,216
Vacío+ Polipirrol+DBSA+CeO	-0,166	-0,216

Tabla 56: Potencial inicial y final en las probetas de vacío y vacío con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Al contrario de lo que ocurrió en el ensayo a circuito abierto, la adición de nanopartículas de óxido de cerio no consiguió para este tipo probeta, sinterizada en vacío, mejorara su comportamiento en el ensayo de polarización anódica. En la figura podemos observar que se obtuvieron densidades de corriente mayores para la muestra con polipirrol y óxido de cerio, además de que el potencial se desplazó hacia valores menos nobles en comparación con la muestra que contaba sólo con el polipirrol, resultando una peor resistencia a la corrosión localizada. Es especialmente importante el desplazamiento en la densidad de corriente que indica que la capa formada con nanopartículas no es tan estable como la de partida.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

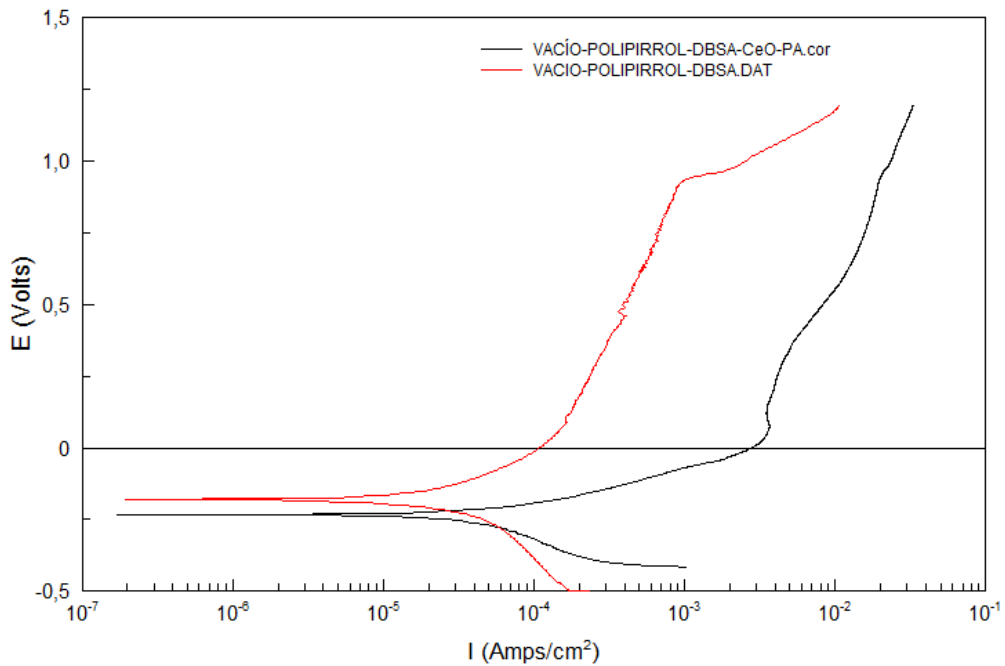


Figura 104: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío sin recubrimiento y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

La tabla de análisis de Tafel indican que las velocidades de corrosión son similares pero el potencial es claramente más noble en el revestimiento con polipirrol sin nanopartículas.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío + Polipirrol+DBSA	-0,17932	7,6657E-05	698,69	680,66
Vacío + Polipirrol+DBSA+CeO	-0,233	7,7267E-05	140,45	404,33

Tabla 57: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío con polipirrol y DBSA y de vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En la figura 105 se ve la comparación entre dos muestras sinterizadas en nitrógeno y enfriadas en agua con un recubrimiento de polipirrol o con polipirrol y nanopartículas de óxido de cerio. Se evidencia que el potencial de partida de la muestra sin nanopartículas es más elevado que el de la muestra con óxido de cerio, pero durante el tiempo de ensayo experimenta una caída de potencial para terminar siendo menos noble que la probeta que cuenta con nanopartículas. Todo esto puede verse reflejado en la tabla 58.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

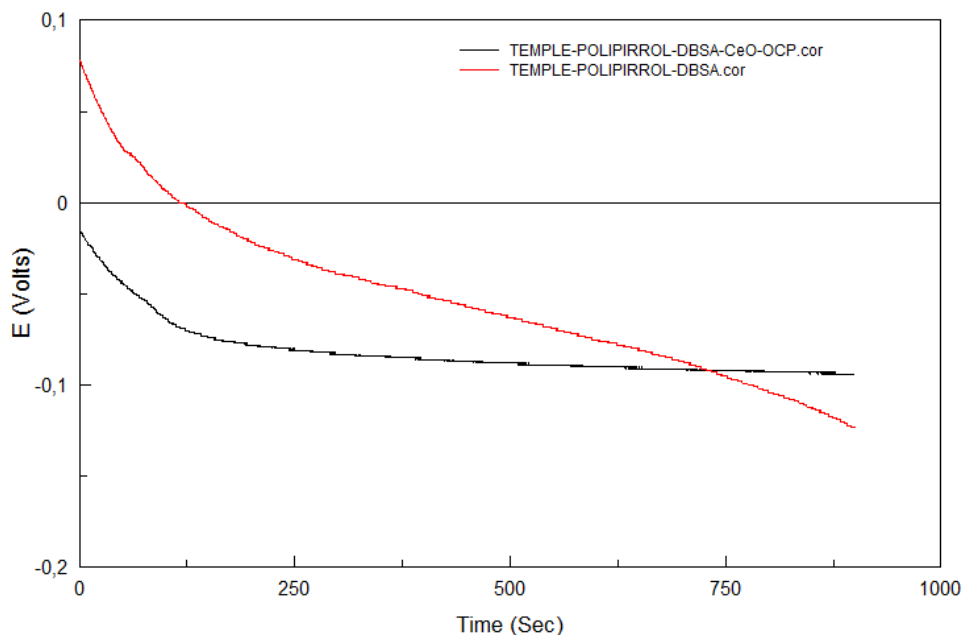


Figura 105: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple+Polipirrol+DBSA	0,078	-0,124
Temple+Polipirrol+DBSA+CeO	-0,015	-0,094

Tabla 58: Potencial inicial y final en las probetas de temple y temple con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Comparando las gráficas, se ve que la adición de polipirrol y nanopartículas no aporta ninguna mejora en el potencial de corrosión de la probeta, puesto que se alcanzan valores más elevados para la muestra que tiene recubrimiento únicamente de polipirrol. Del mismo modo que ocurrió para la de vacío en la que se usaron el mismo tipo de nanopartículas, no se ha logrado tampoco disminuir los valores de densidad de corriente. Se puede concluir que estas nanopartículas tampoco han beneficiado a la muestra en su barrido anódico en medio ácido. Estos resultados se reflejan en el análisis de Tafel, la velocidad de corrosión aumenta con la adición de nanopartículas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

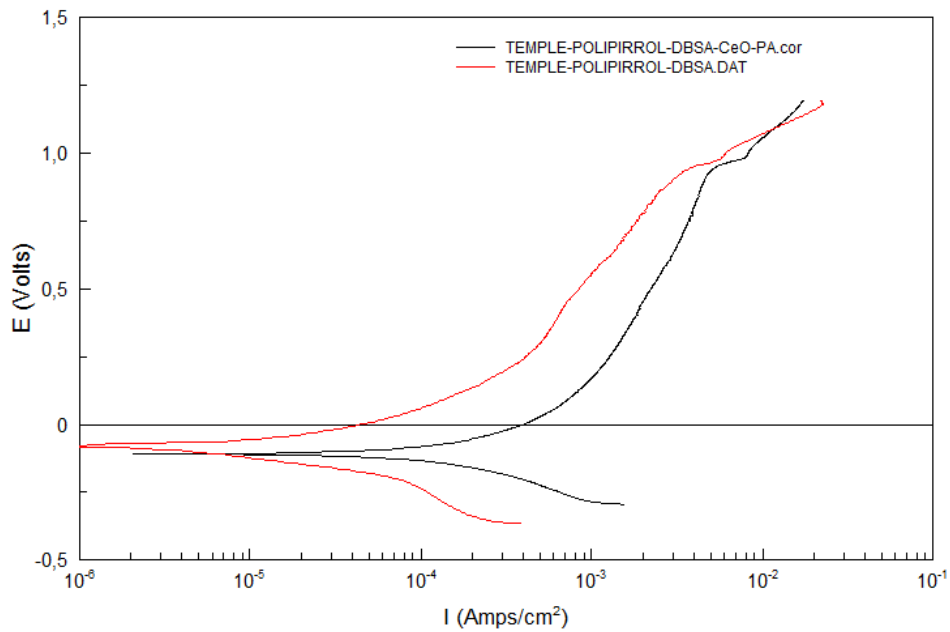


Figura 106: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple + Polipirrol+DBSA	-0,080064	6,0106E-06	111,89	125,1
Temple + Polipirrol+DBSA+CeO	-0,108	0,000345	494,59	370,73

Tabla 59: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple y de temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Aunque ambas muestras parten de un potencial similar, es la probeta con polipirrol y óxido de cerio la que experimenta una evolución más constante a lo largo de todo el tiempo que dura el barrido, mientras que la probeta sin nanopartículas experimenta una caída brusca de potencial al volverse menos pasiva a medida que se incrementa el tiempo de ensayo. Además de ser más estable, se logra que el valor del potencial sea claramente más elevado cuando contamos con el revestimiento con nanopartículas de óxido de cerio.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

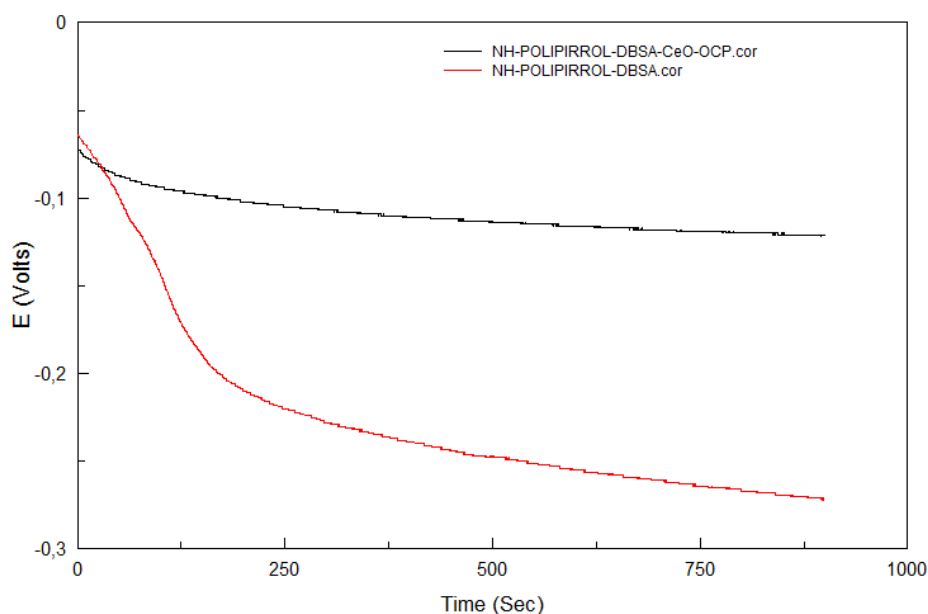


Figura 107: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH+ Polipirrol+DBSA	-0,064	-0,272
NH+ Polipirrol+DBSA+CeO	-0,072	-0,122

Tabla 60: Potencial inicial y final en las probetas de NH y NH con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Para la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno también se puede comprobar que el recubrimiento de polipirrol con nanopartículas de óxido de cerio no resulta beneficioso para su comportamiento a corrosión en el medio ácido en comparación con la muestra sin nanopartículas. Se ha obtenido una curva desplazada hacia valores de densidad de corriente mayores que la probeta base, aunque el potencial de corrosión es claramente superior. A pesar de la mejor en el potencial, se puede concluir que este revestimiento con nanopartículas no ayuda a mejorar el comportamiento de la probeta en el medio ácido, del mismo modo que ocurría con las otras muestras. Pueden comprobarse los valores resultantes de la gráfica en su correspondiente análisis de Tafel, una vez más la velocidad de corrosión aumenta con la adición de nanopartículas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

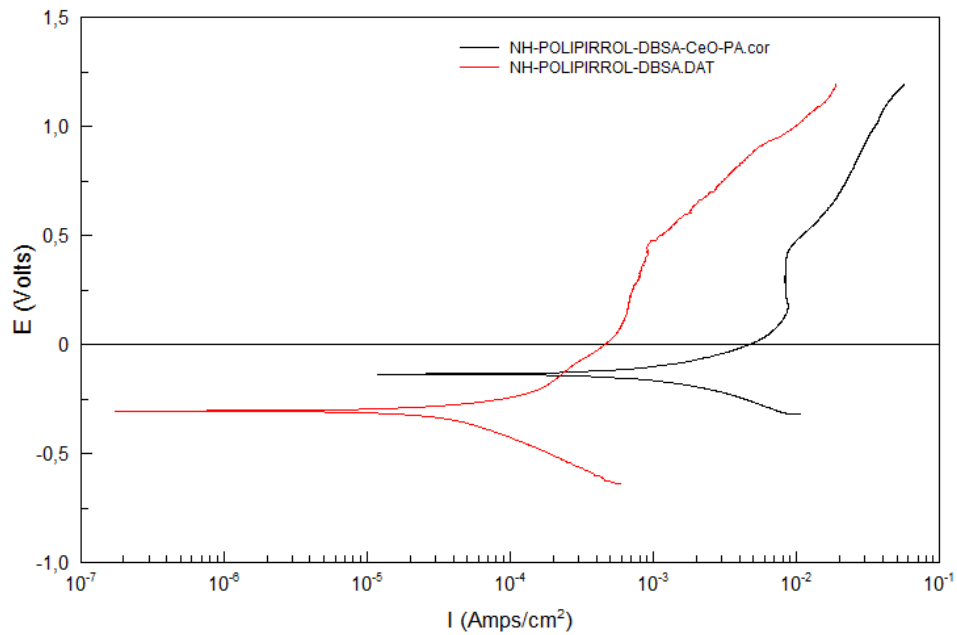


Figura 108: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH + Polipirrol + DBSA	-0,30332	1,7557E-05	126,23	164,71
NH + Polipirrol + DBSA + CeO	-0,134	0,00092631	177,97	162,64

Tabla 61: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH y de NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Para la probeta deformada plásticamente, se deduce de las gráficas que el potencial a circuito abierto sigue una tendencia más estable para la probeta con revestimiento de nanopartículas que para la muestra que no tiene, aunque parta de un potencial menos noble. La tabla 62 refleja como, a pesar de tener un potencial de partida menos noble al añadir nanopartículas, al final del ensayo se logra obtener una gráfica más estable, por lo que el material resulta menos activo termodinámicamente al añadir óxido de cerio, hecho que ya se ha observado también en las probetas pulvimetalúrgicas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

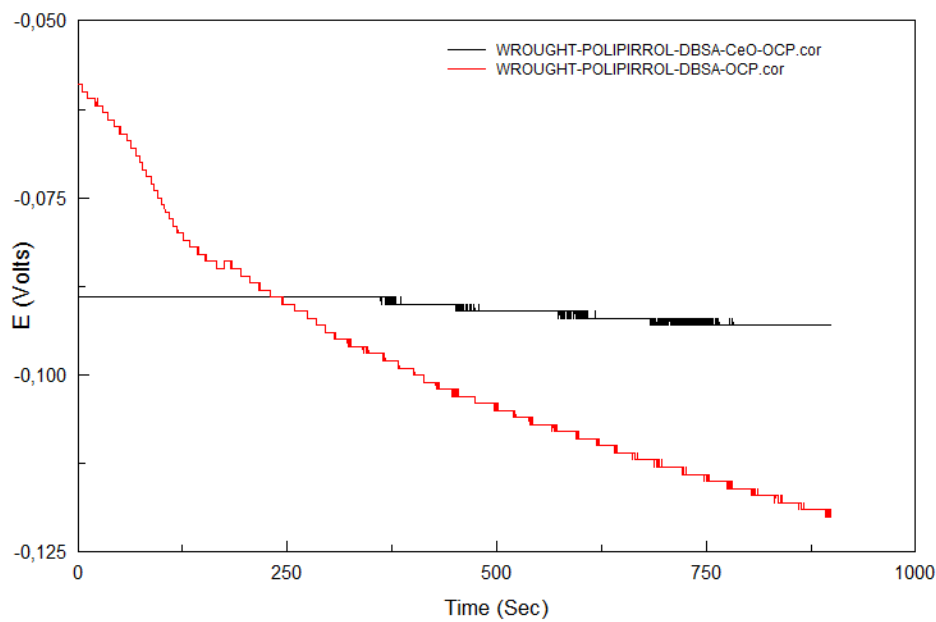


Figura 109: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,059	-0,12
Wrought+ Polipirrol+DBSA+CeO	-0,089	-0,093

Tabla 62: Potencial inicial y final en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

El revestimiento de polipirrol con nanopartículas de óxido de cerio tampoco ha demostrado ser efectivo muy efectivo en la probeta deformada plásticamente en su barrido anódico. Si se logra un potencial de corrosión ligeramente más elevado que el de la probeta con polipirrol pero no se consiguió desplazar la curva hacia valores de densidad de corriente menores que los de la probeta de referencia. Sin embargo, como se puede comprobar en la tabla con el análisis de Tafel correspondiente la adición de nanopartículas mejora el potencial y la velocidad de corrosión.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

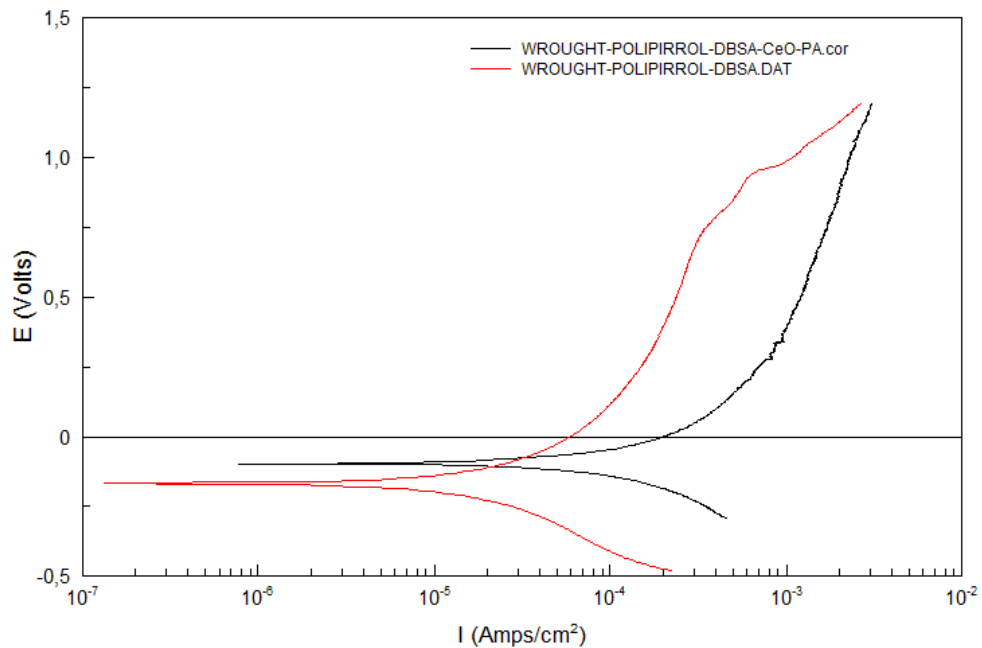


Figura 110: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Material	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,1665	2,851E-05	384,12	432,18
Wrought+ Polipirrol+DBSA+CeO	-0,025937	8,9011E-07	106,93	85,87

Tabla 63: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y de wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de cerio.

Puede concluirse que, aunque se logró que para la mayoría de los casos hacer que los distintos materiales fueran menos activos termodinámicamente en el medio ácido, no se lograron beneficios en general en su comportamiento anódico, resultando más recomendable utilizar un recubrimiento de polipirrol antes que uno que contenga además nanopartículas de óxido de cerio. Es posible que la adición de nanopartículas perjudique a la adherencia de la capa con lo que, aunque inicialmente el potencial de partida sea más noble, cuando la muestra se somete a potenciales positivos que originan su disolución la capa pasiva es menos estable y las densidades de corriente registradas aumentan.

4.5.3. Nanopartículas de óxido de níquel

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Las nanopartículas de níquel en el polipirrol hicieron que se registrara un valor de potencial a lo largo de todo el barrido muy estable, sin caídas de potencial bruscas y que, aunque comenzaba con un valor de potencial menor al de la muestra con polipirrol, terminó en valores superiores a la misma, tal y como se refleja en la tabla 64.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

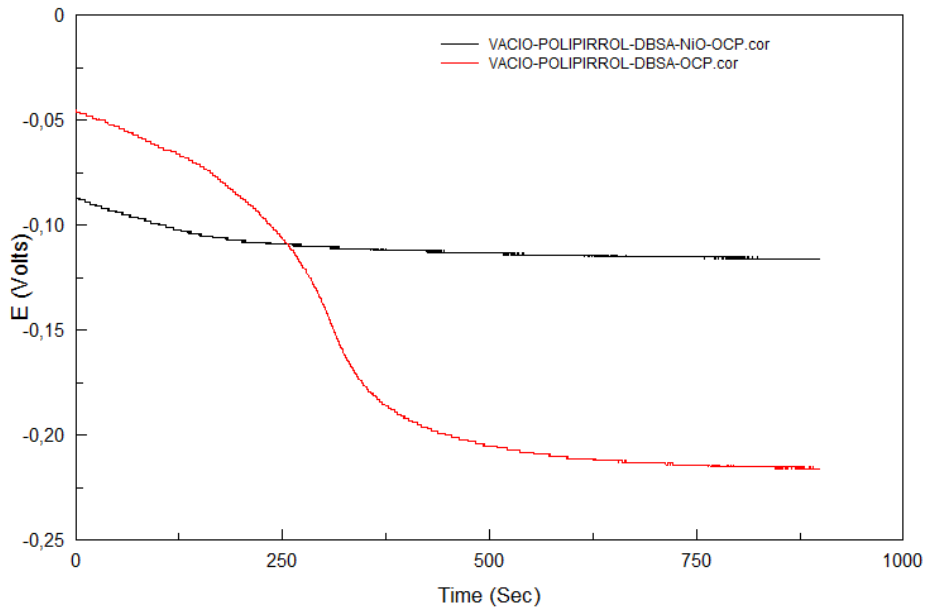


Figura 111: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío+ Polipirrol+DBSA	-0,045	-0,216
Vacío+ Polipirrol+DBSA+NiO	-0,087	-0,116

Tabla 64: Potencial inicial y final en las probetas de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

El comportamiento que se aprecia para este tipo de probeta sigue prácticamente el mismo patrón que el que siguió el revestimiento con nanopartículas de óxido de cerio. El potencial de corrosión es esta vez más noble para la probeta con revestimiento con nanopartículas, pero se vuelve a cumplir que las densidades de corriente se desplazan hacia valores mayores. Por tanto, no se puede concluir que las nanopartículas estén teniendo un efecto beneficioso en el comportamiento anódico del material.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

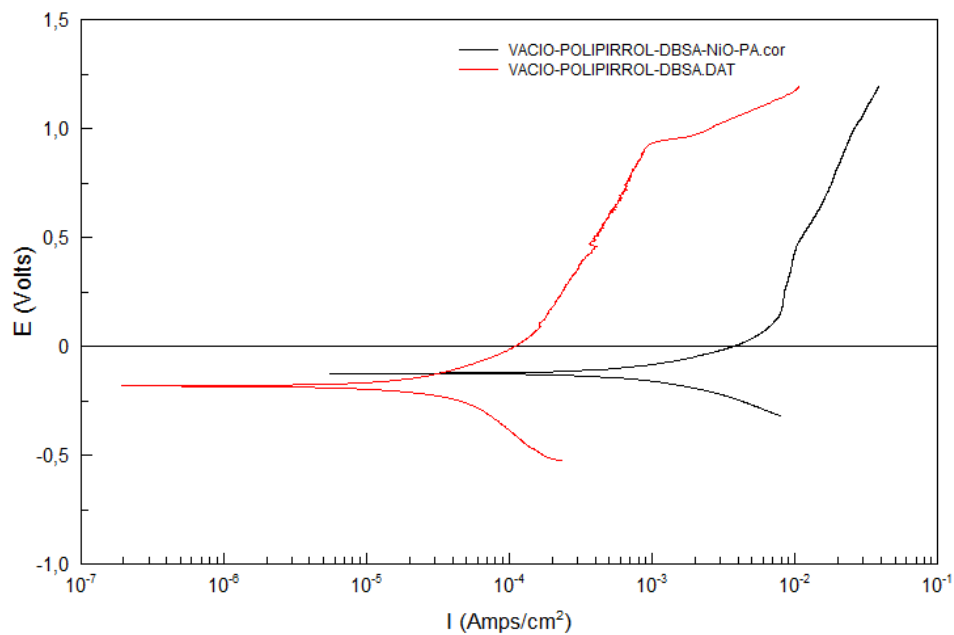


Figura 112: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío + Polipirrol+DBSA	-0,17932	7,6657E-05	698,69	680,66
Vacío + Polipirrol+DBSA+NIO	-0,123	0,00094608	204,02	184,87

Tabla 65: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío con polipirrol y DBSA y de vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Añadir nanopartículas de óxido de níquel estabilizó la curva de potencial a circuito abierto durante todo el barrido. Como ha ocurrido en ensayos anteriores, la probeta con polipirrol comienza con valores de potencial más elevados que para disminuir a lo largo del ensayo, volviéndose menos pasiva y empeorando su comportamiento a corrosión en el medio ácido. Finalmente, ambas muestras tienden al mismo valor de potencial, como puede verse en la tabla 66.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

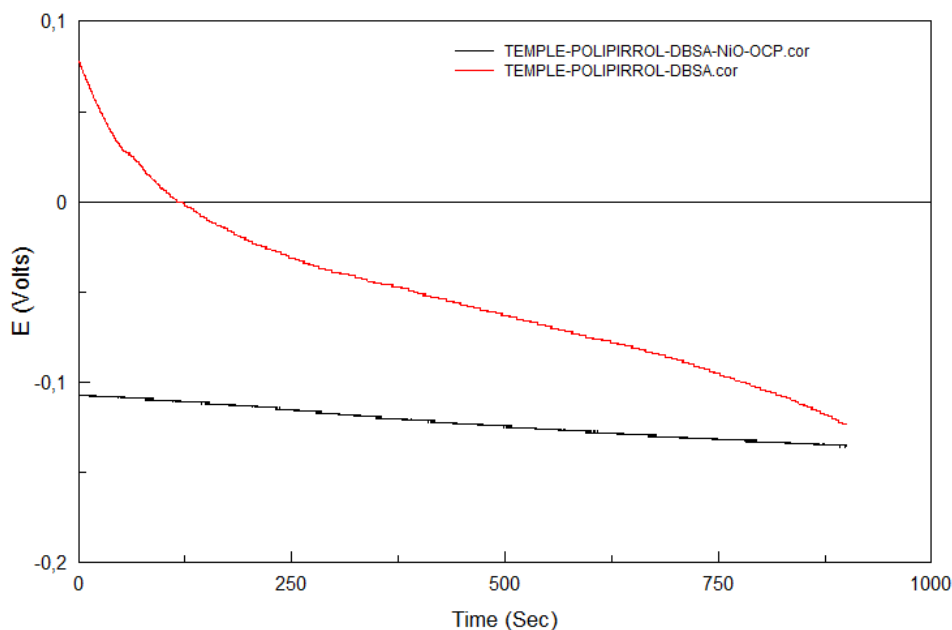


Figura 113: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple+ Polipirrol+DBSA	0,078	-0,124
Temple+ Polipirrol+DBSA+NiO	-0,107	-0,136

Tabla 66: Potencial inicial y final en las probetas de temple con polipirrol y DBSA y temple con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua no experimentó tampoco ninguna mejora al añadir nanopartículas de óxido de níquel en el recubrimiento. La densidad de corriente se trasladó hacia valores mayores respecto de la probeta con revestimiento de polipirrol, lo que es una desventaja. En definitiva y, tal como se ve en el análisis de Tafel, con la adición de nanopartículas de óxido de níquel no se han mejorado las condiciones del material con polipirrol.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

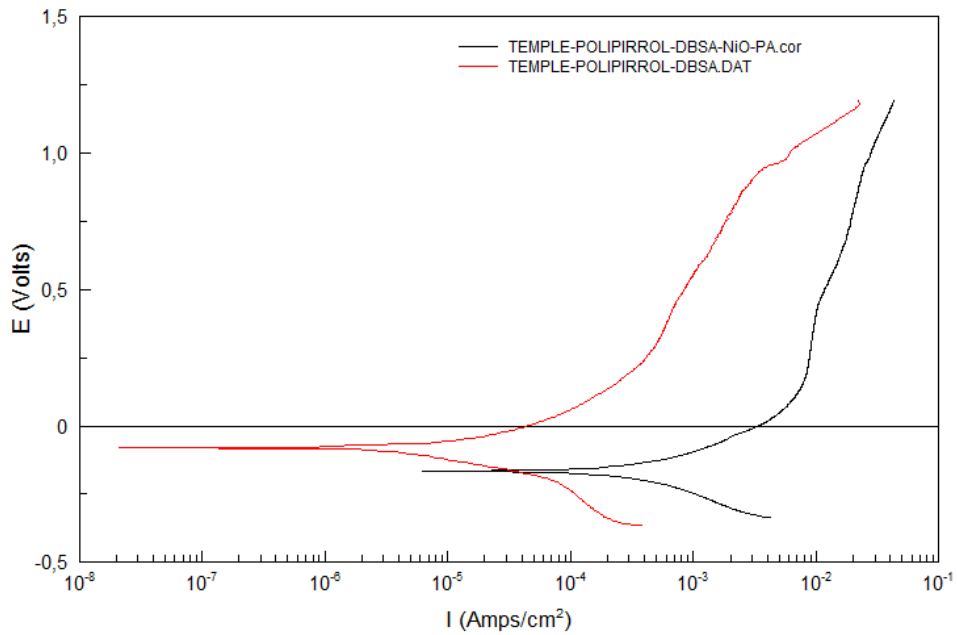


Figura 114: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple + Polipirrol+DBSA	-0,080064	6,0106E-06	111,89	125,1
Temple + Polipirrol+DBSA+NiO	-0,166	0,00057715	230,6	262,16

Tabla 67: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple con polipirrol y DBSA y de temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Se reproduce un modelo ya visto con anterioridad en otros ensayos. Partiendo las dos muestras estudiadas del mismo potencial, se desmarcan rápidamente debido a la adición de las nanopartículas, de manera que la probeta con óxido de cerio sigue una trayectoria más estable que la misma probeta con polipirrol. Puede verse la similitud del potencial inicial y la diferencia en los valores finales que alcanza en la tabla 68.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

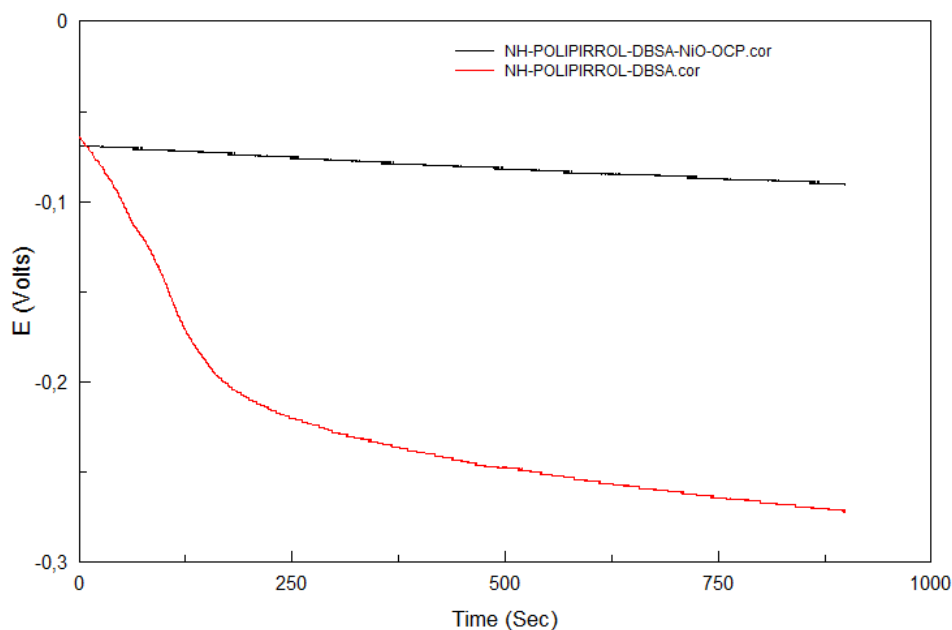


Figura 115: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH+ Polipirrol+DBSA	-0,064	-0,272
NH+ Polipirrol+DBSA+NiO	-0,069	-0,09

Tabla 68: Potencial inicial y final en las probetas de NH con polipirrol y DBSA y NH con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En este caso, la adición de nanopartículas de óxido de níquel consiguió mejorar a su probeta base desplazando el potencial hacia valores más nobles, aunque como ocurrió con las demás muestras ya estudiadas, no se logra una reducción adicional de la densidad de corriente durante el barrido anódico, aunque en este caso el potencial de picaduras y el rango de pasividad aumentan con la adición de nanopartículas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

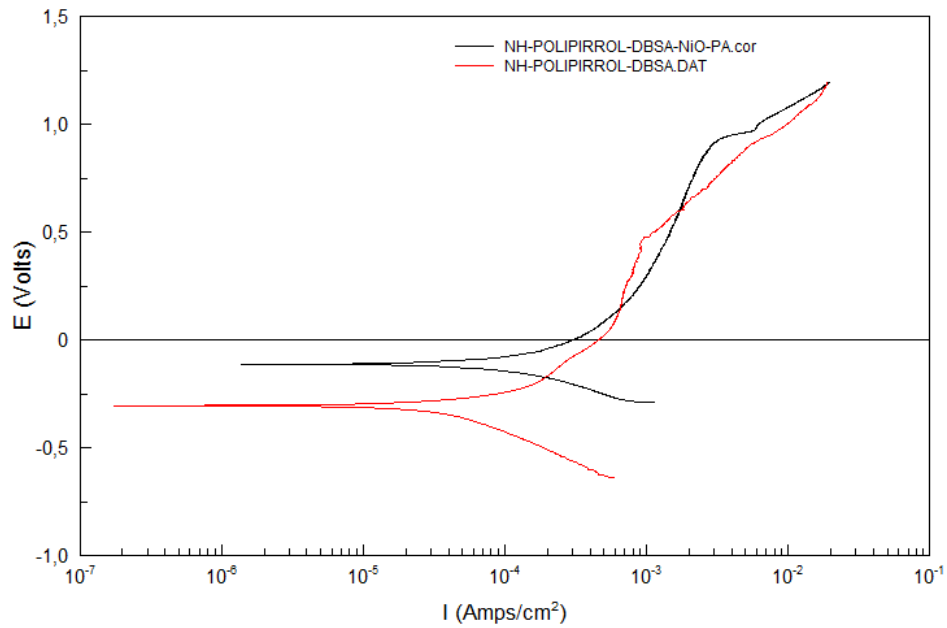


Figura 116: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH + Polipirrol + DBSA	-0,30332	1,7557E-05	126,23	164,71
NH + Polipirrol + DBSA + NiO	-0,1105	0,000152277	301,04	238,06

Tabla 69: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH con polipirrol y DBSA y de NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En la muestra deformada plásticamente, se observa una mejora clara con la adición de nanopartículas como también ocurría en el caso de las muestras pulvimetalúrgicas. En el ensayo de potencial a circuito abierto, se aprecia un mejor comportamiento en todos los aspectos. El potencial que se consiguió al añadir nanopartículas de óxido de níquel en el polipirrol subió sustancialmente el valor de los potenciales durante todo el barrido, manteniéndose siempre por encima tal y como reflejan la gráfica 117 y la tabla 60.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

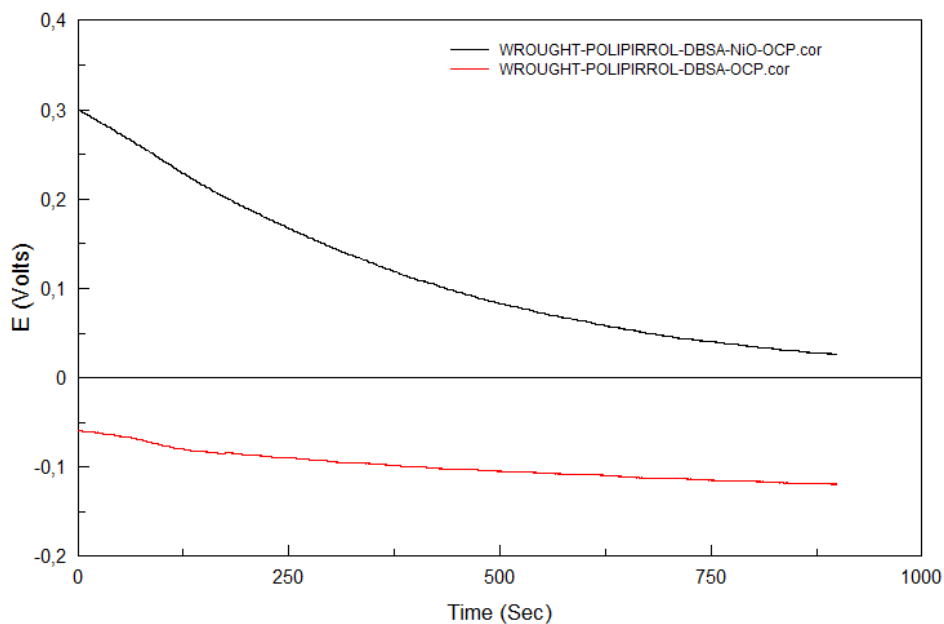


Figura 117: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,059	-0,12
Wrought+ Polipirrol+DBSA+NiO	0,301	0,026

Tabla 70: Potencial inicial y final en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

La adición de nanopartículas de níquel a la muestra deformada supone también una mejora en el comportamiento anódico a diferencia de lo observado en las muestras pulvimetalúrgicas. También en este ensayo se puede apreciar la clara diferencia en el efecto que tiene la adición de nanopartículas en el polipirrol. A diferencia de lo que ocurrió con las probetas pulvimetalúrgicas, añadir óxido de níquel en el polipirrol benefició a la probeta en su comportamiento a corrosión. El potencial logrado resultó mucho mayor, protegiendo a la muestra en procesos de corrosión localizada, además de desplazarse hacia valores menos de densidad de corriente. Esta mejora en el comportamiento se puede apreciar en el correspondiente análisis de Tafel, donde se ve que la muestra con nanopartículas tiene un potencial más noble y menor velocidad de corrosión.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÉTICOS.

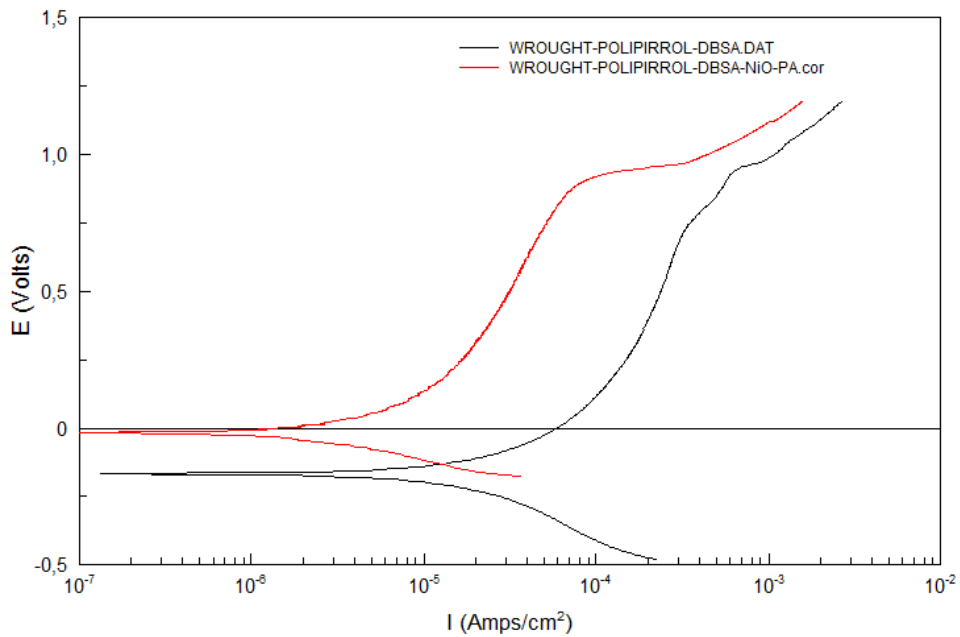


Figura 118: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,1665	2,851E-05	384,12	432,18
Wrought+ Polipirrol+DBSA+NiO	-0,015125	3,8158E-06	305,98	202,93

Tabla 71: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y de wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de níquel.

Por tanto, puede concluirse que las nanopartículas de óxido de níquel han reforzado el comportamiento de las muestras pulvimetalúrgicas desde el punto de vista termodinámico a circuito abierto sin embargo en el barrido anódico y por tanto desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión localizada se consiguen mejores resultados únicamente con el recubrimiento de polipirrol. Sin embargo, sí se han obtenido resultados óptimos para la probeta deformada plásticamente.

4.5.4. Nanopartículas de óxido de titanio

Probeta sinterizada en vacío

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Los registros que muestran la gráfica dejan ver que las nanopartículas de óxido de titanio tienen un efecto estabilizador en el recubrimiento de polipirrol, como ya se ha observado con el resto de nanopartículas de óxidos. La gráfica muestra cómo el barrido de potencial es prácticamente lineal durante todo el ensayo, al contrario de lo que ocurría con la probeta con polipirrol, que experimenta una caída de potencial en el tiempo que dura el ensayo. Es decir, mientras la probeta que tenía un revestimiento con nanopartículas tiene una capa pasiva muy estable que no se deteriora con

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

el tiempo de ensayo a diferencia de la que sólo tiene polipirrol, que se hace más activa termodinámicamente a medida que se prolonga la duración del ensayo.

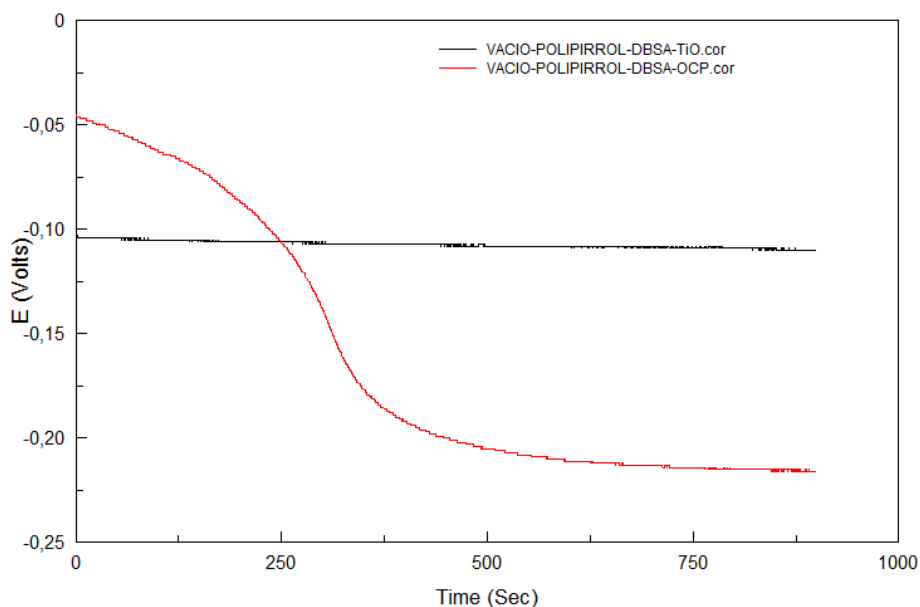


Figura 119: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

La tabla 72 refleja los valores que hay entre los potenciales iniciales y finales de las dos muestras.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Vacío+ Polipirrol+DBSA	-0,045	-0,216
Vacío+ Polipirrol+DBSA+TiO	-0,104	-0,11

Tabla 72: Potencial inicial y final en las probetas de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

También en el ensayo de polarización anódica se consiguieron mejoras en el comportamiento anódico de la probeta frente a los procesos de corrosión localizada en este medio. La adición de nanopartículas desplazó el potencial de corrosión hacia valores más nobles en comparación con la muestra de polipirrol. Hacia el final del ensayo, las densidades de corriente se trasladaron hacia valores menores, aunque no se refleja el mismo comportamiento durante todo el ensayo. Los datos del análisis de Tafel indican que el revestimiento con nanopartículas de óxido de titanio da lugar a potencial más noble y menor velocidad de corrosión.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

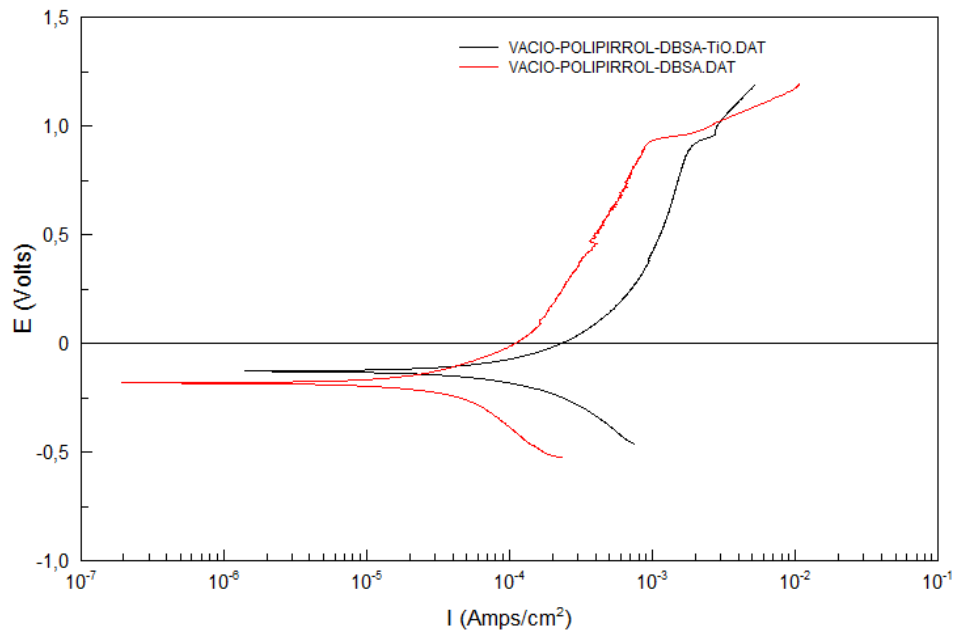


Figura 120: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de vacío con polipirrol y DBSA y vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

El análisis de Tafel de las curvas muestra las diferencias obtenidas entre ambos ensayos.

Material	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Vacío + Polipirrol+DBSA	-0,17932	7,6657E-05	698,69	680,66
Vacío + Polipirrol+DBSA+TiO	-0,12694	7,1423E-05	238,07	230,65

Tabla 73: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de vacío con polipirrol y DBSA y de vacío con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La figura 121 indica que una capa de polipirrol con nanopartículas de óxido de titanio hace que una probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua sea más resistente a corrosión que la misma probeta con recubrimiento de polipirrol y sin nanopartículas. El potencial de ambas muestras sigue prácticamente la misma tendencia, teniendo la muestra con recubrimiento de polipirrol y óxido de titanio mejor comportamiento al realizar su barrido en potenciales más nobles. En la tabla 74 se pueden apreciar las diferencias que se encontraron entre ambas muestras.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

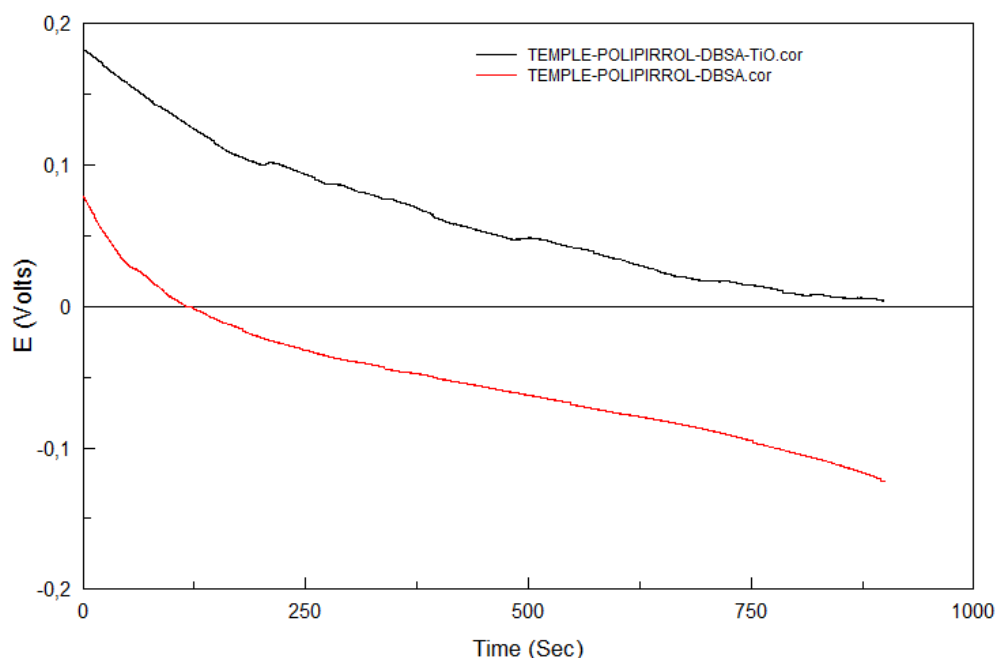


Figura 121: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Temple+ Polipirrol+DBSA	0,078	-0,124
Temple+ Polipirrol+DBSA+TiO	0,182	0,004

Tabla 74: Potencial inicial y final en las probetas de temple con polipirrol y DBSA y temple con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Analizando y comparando la figura 122, la probeta con recubrimiento de polipirrol tiene potencial más noble tanto de corrosión como de picaduras y menores densidades de corriente durante buena parte del barrido anódico que describe si se compara con la muestra que además tiene nanopartículas de óxido de titanio. Por tanto, en este caso no se consigue mejorar el comportamiento, si bien hay que tener en cuenta que esta era la muestra de mejor comportamiento anódico de las muestras pulvimetalúrgicas y que la mejora conseguida con el revestimiento de polipirrol ha sido muy significativa.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

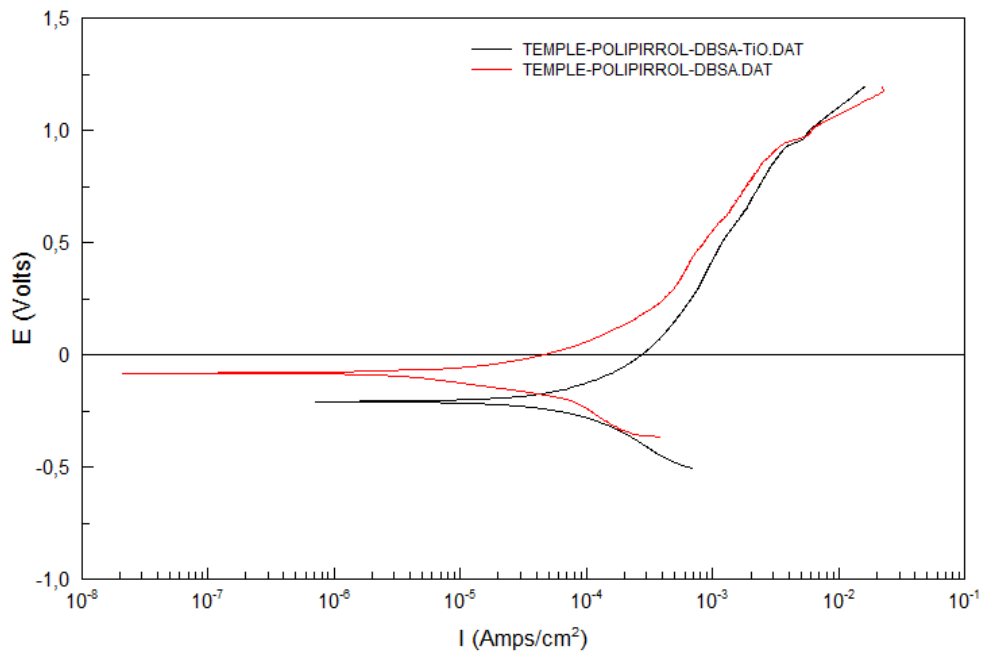


Figura 122: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Se completa el estudio con el correspondiente análisis de Tafel de las curvas obtenidas.

Material	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Temple + Polipirrol+DBSA	-0,080064	6,0106E-06	111,89	125,1
Temple + Polipirrol+DBSA+TiO	-0,20744	0,00013154	620,14	466,1

Tabla 75: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de temple con polipirrol y DBSA y de temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Un recubrimiento de polipirrol con nanopartículas de óxido de titanio estabiliza el potencial durante el barrido, como queda reflejado en la figura 123. Comparando las curvas que se han obtenido en los dos casos, puede verse cómo en la probeta con polipirrol sufre una caída de potencial al volverse más activa termdinámicamente, mientras que la misma muestra con polipirrol y nanopartículas de óxido de titanio, tiene un comportamiento más negativo, aspecto que puede verse en la tabla 76.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

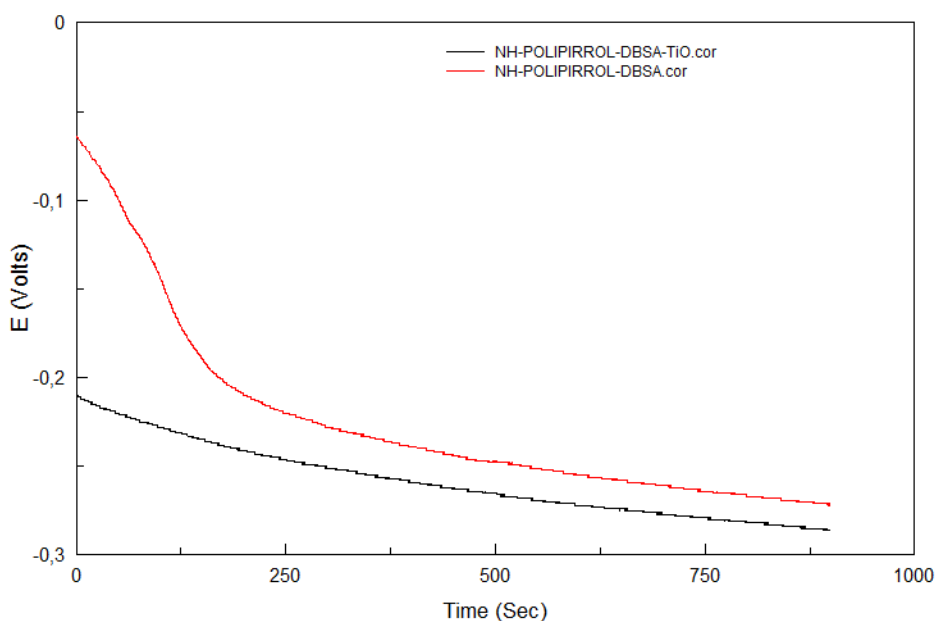


Figura 123: Comparación en los ensayos de OCP entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
NH+ Polipirrol+DBSA	-0,064	-0,272
NH+ Polipirrol+DBSA+TiO	-0,21	-0,286

Tabla 76: Potencial inicial y final en las probetas de NH con polipirrol y DBSA y NH con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En este caso, podría deducirse que el recubrimiento de polipirrol con nanopartículas de óxido de titanio no está siendo totalmente efectivo, ya que presenta cierta disolución anódica, con una capa pasiva menos estable que la observada en la muestra con polipirrol. No se producen mejoras en la densidad de corriente que se alcanza y el potencial de corrosión de las muestras es muy parecido, por tanto, todo indica que las nanopartículas de óxido de titanio no están aportando una mejoría sustancial en el comportamiento de la muestra. El análisis de Tafel muestra cuantitativamente las escasas diferencias entre ambas muestras.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

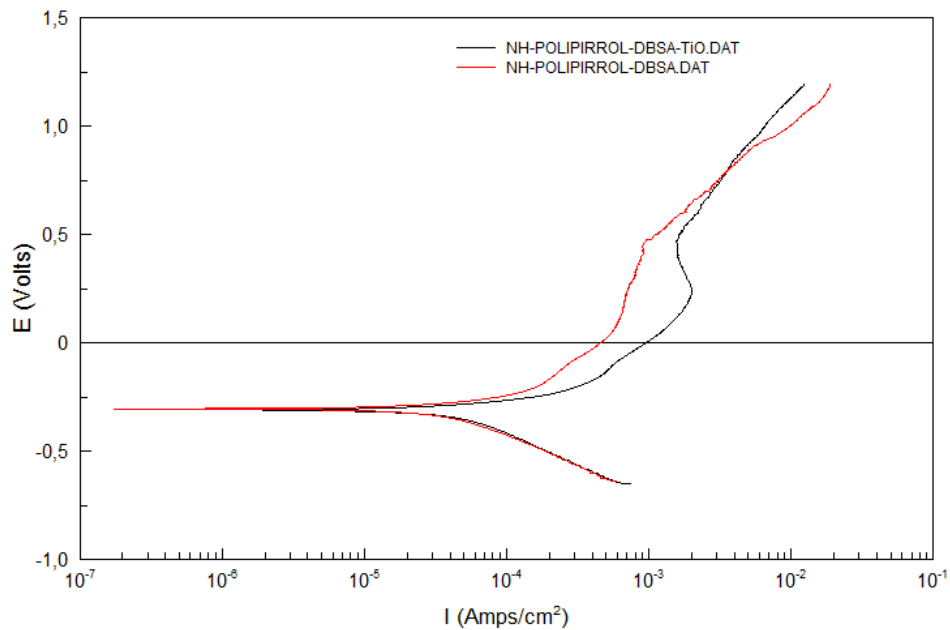


Figura 124: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de NH con polipirrol y DBSA y NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Material	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
NH + Polipirrol + DBSA	-0,30332	1,7557E-05	126,23	164,71
NH + Polipirrol + DBSA + TiO	-0,30757	0,00011057	207,92	2171,8

Tabla 77: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de NH con polipirrol y DBSA y de NH con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Probeta deformada plásticamente

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Se puede observar como al recubrir al material con polipirrol y nanopartículas de óxido de titanio se produce una estabilización en los valores del potencial, haciendo que la probeta deformada plásticamente tenga un carácter más noble y de esta manera sea más resistente al proceso de corrosión generalizada. El material ha mostrado un comportamiento similar en este ensayo al que mostraban las probetas pulvimetalúrgicas.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

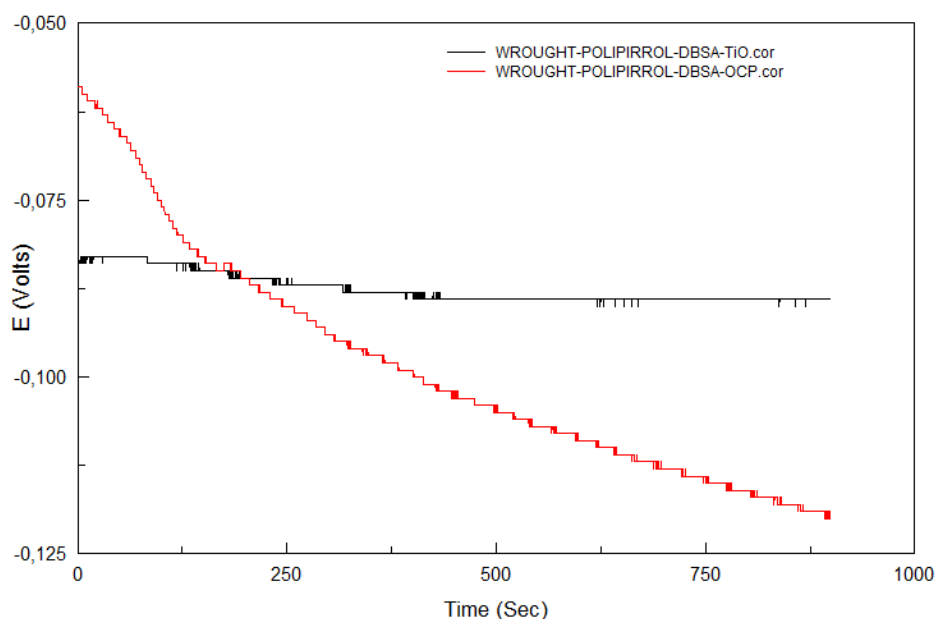


Figura 125: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de temple con polipirrol y DBSA y temple con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Material	E _{inicial} (V)	E _{final} (V)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,059	-0,12
Wrought+ Polipirrol+DBSA+TiO	-0,084	-0,089

Tabla 78: Potencial inicial y final en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con recubrimiento de polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

Las curvas de polarización anódica reflejan que el recubrimiento con nanopartículas de óxido de titanio tiene un efecto beneficioso sobre la probeta con polipirrol exclusivamente. Se han obtenido valores de densidad de corriente más pequeños para la muestra con nanopartículas, además de obtener un potencial de corrosión y de picaduras más noble y, por tanto, será menos susceptible a los procesos de corrosión por picaduras. Puede concluirse que agregar nanopartículas de óxido de titanio al polipirrol favorece el comportamiento de este tipo de aceros en medio ácido. Se reflejará este resultado en su correspondiente análisis de Tafel, con menores velocidades de corrosión y potencial de corrosión más noble.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

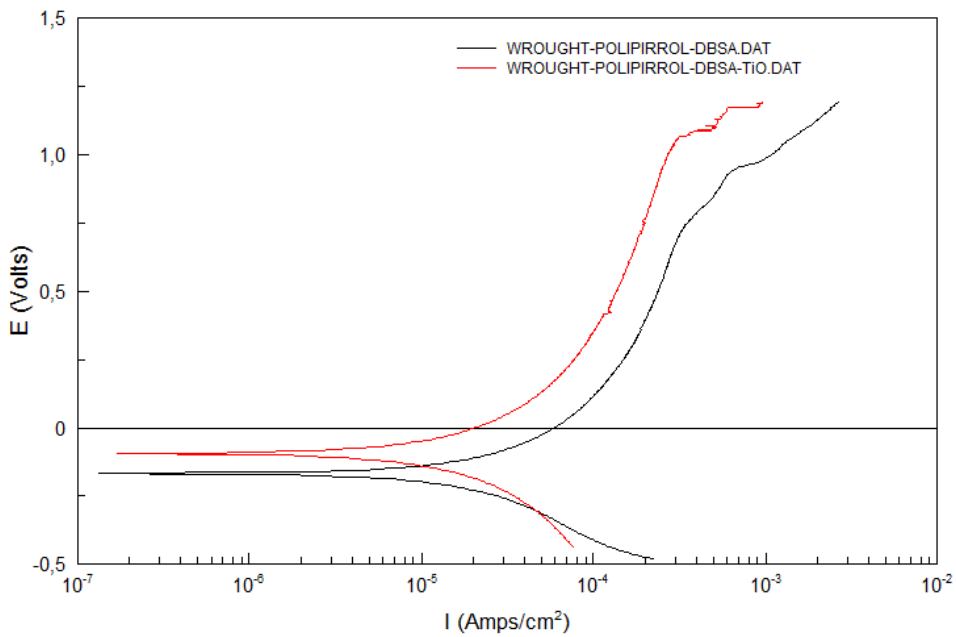


Figura 126: Comparación en los ensayos de polarización anódica entre la probeta de wrought con polipirrol y DBSA y wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Material	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)
Wrought+ Polipirrol+DBSA	-0,1665	2,851E-05	384,12	432,18
Wrought+ Polipirrol+DBSA+TIO	-0,09319	2,3872E-05	516,75	507,73

Tabla 79: Resultados del análisis de las pendientes de Tafel en las probetas de wrought con polipirrol y DBSA y de wrought con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Por tanto, podemos observar que, en general, las nanopartículas de óxido de titanio no sólo han conseguido mejorar el comportamiento a circuito abierto observado por el resto de nanopartículas sino que en general han mejorado el comportamiento anódico del acero aunque el efecto es función del tipo de material de partida.

Finalmente, y a modo de conclusión mostramos en las siguientes figuras el comportamiento anódico de las diferentes probetas en función de su procesado para el recubrimiento de polipirrol y nanopartículas de óxido de titanio con el que hemos conseguido algunos de los mejores resultados y su comparativa con el comportamiento de las probetas de partida.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

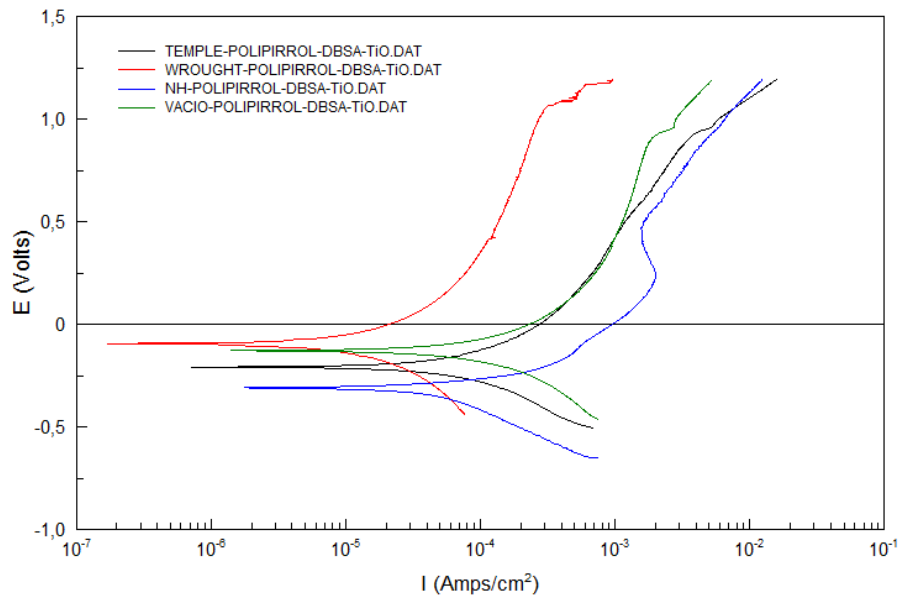


Figura 127: Comparación entre las probetas sinterizadas y la probeta deformada plásticamente con polipirrol, DBSA y nanopartículas de óxido de titanio.

Observamos que la probeta deformada plásticamente sigue siendo la de mejor comportamiento anódico, aunque se han reducido las diferencias con las muestras pulvimetálgicas. Hemos conseguido con respecto a las muestras de partida reducir mucho la velocidad de corrosión, más de un orden de magnitud en todos los casos, a la vez que potenciales mucho más nobles y una pasividad mucho más estable.

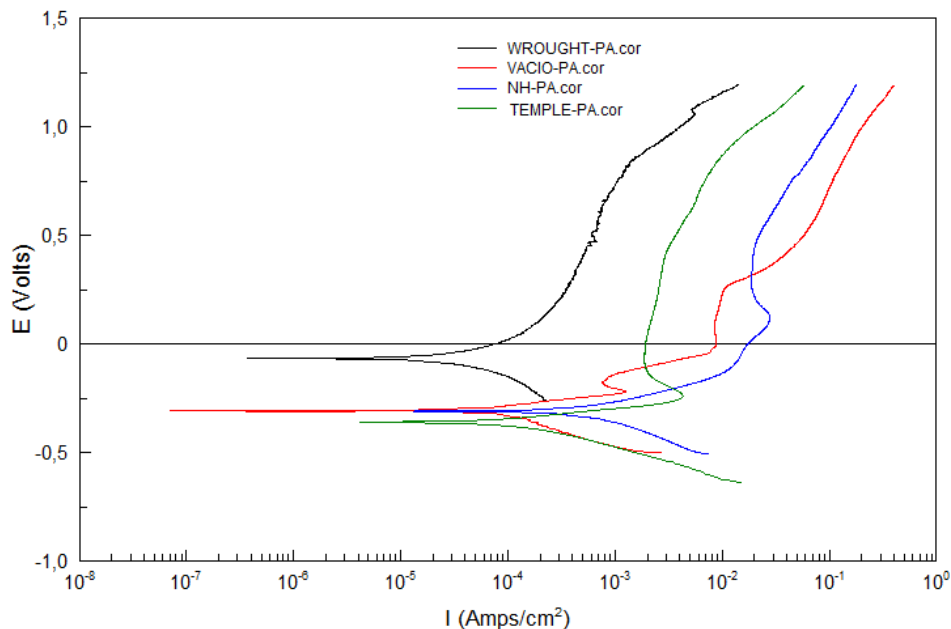


Figura 128: Comparación entre las probetas sinterizadas y la probeta deformada plásticamente sin recubrimientos.

5. CONCLUSIONES

1. La probeta deformada plásticamente es más estable termodinámicamente que las que se obtuvieron por el método pulvimetalúrgico, de manera que su comportamiento a corrosión siempre será superior en comparación con las sinterizadas. La sinterización en nitrógeno-hidrógeno y el enfriamiento en agua es el que da lugar a mejor comportamiento de las muestras porosas. Esto se la estructura austenítica libre de precipitados que presentan ambas.

2. A partir del ensayo de polarización anódica se pudo constatar que la probeta deformada plásticamente tiene un mejor comportamiento anódico, al tener menos área expuesta y es la que tiene menores valores de densidad de corriente. En relación a las probetas pulvimetalúrgicas, la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua es la de mejor comportamiento, seguida de la muestra enfriada en horno y, por último, la muestra sinterizada en vacío.

3. La presencia de poros derivada del proceso pulvimetalúrgico es una ventaja a la hora de generar revestimientos en las probetas, puesto que facilitan la adherencia y explica la dificultad de lo lograr un recubrimiento en la probeta deformada plásticamente en las mismas condiciones que se han generado para las pulvimetalúrgicas.

4. La polianilina dopada con ácido oxálico aportó una mejoría en el comportamiento a corrosión en la muestra sinterizada en vacío, aunque a largo plazo podría perderse ese efecto. La muestra sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua experimenta mejora termodinámicamente con el recubrimiento, pero no en el caso de fenómenos de corrosión localizada. La probeta enfriada en horno logró un potencial más noble, pero no se consiguió mejorar la cinética del proceso de corrosión. Las condiciones en las que se generó la película no eran aptas para la probeta deformada plásticamente.

5. Un recubrimiento de PEDOT con PSS y perclorato de litio mejora el comportamiento de la muestra sinterizada en vacío y la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua, pero no tiene el mismo efecto en la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno, hecho que puede deberse a una mala electrodeposición a la susceptibilidad de la muestra a la corrosión localizada. No se lograron las condiciones necesarias para generar un recubrimiento en la probeta deformada plásticamente.

6. El recubrimiento de PEDOT con PSS y perclorato de litio en acetonitrilo sólo tuvo efectos beneficiosos en la probeta de temple, que ya era de partida la probeta pulvimetalúrgica con mejor comportamiento. Este tipo de recubrimiento tampoco se logró en la probeta deformada plásticamente.

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

7. El recubrimiento de PEDOT-PSS comercial realizado mediante un curado en estufa tuvo efectos beneficiosos en los resultados de las muestras sinterizadas en vacío y sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua. No se observó el mismo comportamiento en la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en horno.

8. El polipirrol con ácido oxálico mejoró el comportamiento en potencial a circuito abierto de la probeta sinterizada en vacío y de la probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua. Con este recubrimiento tampoco se consigue mejorar el comportamiento de la muestra sinterizada en horno menos resistente, ni se consigue suficiente adherencia en la deformada plásticamente.

9. El polipirrol con DBSA como dopante es el que mejores resultados ha ofrecido como recubrimiento en todas las muestras. Se consigue un potencial de corrosión mucho más noble, bajadas de densidad de corriente de hasta dos órdenes de magnitud, mayor estabilidad de capa pasiva y potencial de picaduras más noble. Debido a esto, se buscó mejorar su comportamiento con la adición de nanopartículas.

10. Las nanopartículas de oro no suponen una mejora en el comportamiento a corrosión del recubrimiento de polipirrol con DBSA en las muestras pulvimetalúrgicas, aunque sí en la probeta deformada plásticamente. Para las nanopartículas de óxido de níquel tampoco se lograron superar los resultados en las pulvimetalúrgicas, Las nanopartículas de cerio no logran una mejorar el resultado obtenido con polipirrol y DBSA en ninguna de las probetas.

11. Las nanopartículas de óxido de titanio proporcionan en general un efecto positivo en el comportamiento frente a la corrosión de todas las muestras pulvimetalúrgicas, si bien es la muestra deformada plásticamente la más beneficiada.

6. REFERENCIAS

- [1] Martín Cuesta, Laura. *Recubrimientos de polipirrol con nanopartículas para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidable*. Universidad de Valladolid (2015). Proyecto Fin de Carrera.
- [2] Kalpakjian, S., Schmid, S. and Espinoza Limón Jaime, (2008). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. México, D.F.: Pearson Educación.
- [3] Molera Solà, P. (1989). *Metales resistentes a la corrosión*. Barcelona: Marcombo.
- [4] Consejo Superior de Investigaciones Científicas, (1991)
Corrosión y protecciones metálicas. Volumen 1.
- [5] Soria, L., Gómez, F., Gallardo, J. and Herrera, E. (1998). *Comportamiento a la corrosión del acero 316L sinterizado con distinto grado de porosidad*. *REVMETAL*, 34(Extra), pp.137-140.
- [6] Rodríguez Prado, Alba. *Síntesis de nanopartículas de polímero conductor para la aplicación en recubrimientos para la protección del aluminio*.(2015). Universidad Politécnica de Cataluña. Proyecto Fin de Carrera.
- [7] Conchello Cases, Antonio José. *Modificación de las propiedades superficiales de la aleación de aluminio 2024-T3 a partir de alcanotioles y su influencia en la protección contra la corrosión utilizando polímeros conductores*. (2015). Universidad Politécnica de Cataluña. Proyecto Fin de Carrera.
- [8] Hui, N., Wang, S., Xie, H., Xu, S., Niu, S. and Luo, X. (2015). *Nickel nanoparticles modified conducting polymer composite of reduced graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for enhanced nonenzymatic glucose sensing*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, pp.606-613.
- [9] Gonzales Moreno, Edwar M. *Estudio experimental para la determinación de propiedades fotoeléctricas de un compuesto formado por un polímero conductor y un óxido metálico con posibles aplicaciones tecnológicas*.(2016). Universidad Politécnica de Cataluña. Trabajo de Fin de Grado.
- [10] Acevedo, L., Moya, H., Gualdron, A., Montañó, Á. and González, C. (2014). ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLIANILINA DOPADA CON CENIZAS VOLANTES Y CLINKER SOBRE ACERO AL CARBONO EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO. *Revista Colombiana de Materiales*, [online] 0(5), pp.323-331. Available at:
<http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/19618> [Accessed 17 Jul. 2016].
- [11] Google Books. (2016). *Química orgánica experimental*. [online] Available at:

RECUBRIMIENTOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

https://books.google.es/books/about/Qu%C3%ADmica_org%C3%A1nica_experimental.html?id=xiqTfEO1a2gC [Accessed 17 Jul. 2016].

[12] Gonzalez-Rodriguez, J., Lucio-García, M., Nicho, M., Cruz-Silva, R., Casales, M. and Valenzuela, E. (2007). *Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives*. *Journal of Power Sources*, 168(1), pp.184-190.

[13] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. and Reynolds, J. (2000). *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*. *Adv. Mater.*, 12(7), pp.481-494.

[14] Kumar, S., Kumar, C., Mathiyarasu, J. and Phani, K. (2007). *Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions: Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis*. *Langmuir*, 23(6), pp.3401-3408.

[15] Madhan Kumar, A. and Rajendran, N. (2013). *Electrochemical aspects and in vitro biocompatibility of polypyrrole/TiO₂ ceramic nanocomposite coatings on 316L SS for orthopedic implants*. *Ceramics International*, 39(5), pp.5639-5650.

[16] Ecco, L., Fedel, M., Ahniyaz, A. and Deflorian, F. (2014). *Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating*. *Progress in Organic Coatings*, 77(12), pp.2031-2038.

[17] Mohanapriya, M., Deshmukh, K., Ahamed, M., Chidambaram, K. and Khadheer Pasha, S. (2016). *Influence of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles on the Structural, Morphological, Mechanical and Dielectric Properties of PVA/PPy Blend Nanocomposites*. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), pp.1864-1873.

[18] Magaña, C., Ángeles, M. and Rodríguez, F. (2006). *Behaviour of nickel and nickel oxide thin films in chloride media*. *Revista de Metalurgia*, 42(1).