

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

**“CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES 304 Y 316
COLOREADOS POR ELECTRÓLISIS EN ÁCIDOS”**

Tesis que presenta

LUIS DANTE VÁZQUEZ SANTOYO

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

CINVESTAV IPN
USB INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

Director de la Tesis: Dr. Alejandro Manzano Ramírez

Santiago de Querétaro, Qro.

Marzo 2007

CLASS. TA404.2 .V39 2007
ADQUIS. SSI-86
FEC 6-IX-2007
PROCESSED DON-2007

I.D. 1333 22-2001

Agradezco a todas las personas que aportaron sus puntos de vista, críticas y trabajo para la realización del presente.

Al Dr. Alejandro Manzano Ramírez (Asesor de tesis), por el apoyo total en cuanto a materiales y equipo, el compromiso y disposición para llevar adelante esta empresa, a mi comité de tesis, por todas las horas invertidas en las presentaciones y revisiones de este trabajo.

Al Dr. J. Martín Yáñez Limón y Dr. Arturo Mendoza por su apoyo y facilidades para utilizar el equipo de espectroscopia de reflectancia, al Dr. J. Francisco Pérez Robles, que me proporcionó el electrodo de Pt para colorear los aceros. Al Dr. Sergio Jiménez Sandoval, por sus valiosos comentarios, a la M.C. Luz María Reyna Avilés Arellano, por sus consejos y sugerencias en la practica del laboratorio y la elaboración de recubrimientos de sílice vía sol-gel, al M.C. Joaquín Marquez Marín, por su ayuda en la enseñanza del manejo del equipo de microscopia de fuerza atómica y apoyo en la obtención de los parámetros de rugosidad, al M.C. Eleazar Urbina Álvarez, por su ayuda en la obtención de los resultados de composición química elemental de las muestras coloreadas e imágenes de SEM. Al Ing. Rivelino Flores Farias, por su disposición y ayuda en el manejo del equipo de espectroscopia de reflectancia Ocean Optics, al Tec. Agustín Galindo Sifuentes. Por su invaluable apoyo en la preparación de muestras. A Maricarmen, a don Fer, a Max Nuñez, gracias

Al CINVESTAV-QUERETARO, por todas las facilidades otorgadas, disposición de equipos materiales de trabajo libros, revistas y en general toda su infraestructura.

Al CONACYT, por el apoyo económico otorgado para la realización de la tesis y el posgrado.

A mis padres:

Jose Luis Vázquez Rosas y Berta Santoyo Cruz por su apoyo y comprensión.

A mis hermanos:

Abner Vázquez Santoyo, Flavio Vázquez Santoyo[†], Argelia Vázquez Santoyo y Grisel Vázquez Santoyo por todas las experiencias que pasamos juntos.

A todos mi agradecimiento.

*A mis padres: Jose Luis Vázquez R. y Bertha Santoyo C.
A mis Hermanos: Abner, Flavio[†], Argelia y Grisi*

*A todos ellos va mi dedicatoria y agradecimiento eterno por cada minuto vivido,
cada consejo escuchado, cada detalle aprendido, cada tristeza y cada alegría
compartidas, toda la vida.*

LDVS

Aprender es descubrir lo que ya sabes.

Hacer es demostrar que lo sabes.

*Enseñar es recordarles a
otros que ellos lo saben
tan bien como tú.*

*Todos ustedes son aprendices
hacedores, maestros.*

Richard Bach

Summary

Stainless steels have been used in several fields, for example architectural elements (columns, screens, commercial signals, mirrors, etc).

The colored stainless steels are produced through a coloring process using acids. These acids attack the materials surface causing an oxides film growing.

Due to the thickness of these films (microns) and to the color they present they are known as "thin film interference". On these kind of films some wavelengths of light, reflected to the surface of the film, are interfered constructively or destructively with wavelengths refracted in the film, causing a color formation as a function of the thickness of the film as well as the observer's angle.

Conditions of coloring 304 and 316 stainless steel in sulfuric and chromic acids using an electrochemical method are presented, the films obtained are analyzed using different characterization techniques, in order to determine the origin of the color.

It has been observed that there is, in these colored films, a relationship between the physical (such as thickness film, roughness), optical (refraction index, absorption coefficient) and structural characteristics (chemical composition, concentration and oxide distribution).

The potentials used were 0.1v and 0.3v in an electrochemical cell. It was observed, the influence that these potentials may have in the process of coloring as well as in the final characteristics of the films.

The first important factor, in the origin of color of these films, is the interference component. Using information obtained through the different characterization techniques (electronic microscopy, AFM, GDS, IR) and the interference equation, the refraction index was calculated. The values are in agreement to those reported elsewhere for Fe_2O_3 and Cr_2O_3 . It was found that there are some absorbing borders in the visible spectrum range of the Fe_2O_3 , Cr_2O_3 and others more complex oxides.

Other characteristics of the films were observed in corrosion tests using ASTM standards (ASTMG46 and ASTMG48). Hardness and adhesion tests, were performed. In them it was observed that molecular interactions are weak so that as the thickness increases the hardness of the film decreases. In addition, the films obtained at high voltage (0.3v) showed the less pitting resistance. Finally the 316 stainless steel in general showed the best performance in the corrosion test comparatively with the 304 stainless steel.

Resumen

Los aceros inoxidable coloreados tienen un amplio campo de aplicación en cuanto a fabricación de elementos arquitectónicos, estas aplicaciones van desde lo que son embellecimiento de columnas, anuncios, pantallas, espejos etc.

Los aceros inoxidable coloreados se obtienen por un proceso de coloreado utilizando ácidos, estos ácidos atacan la superficie del material provocando el crecimiento de una película de óxidos sobre la superficie

Debido al espesor de estas películas se observa lo que se conoce como interferencia de película delgada donde algunas longitudes de onda de la luz que se reflejan en la superficie de la película interfieren constructiva o destructivamente con la longitudes de onda de la luz que se refracta en la película provocando la formación de un solo color en función del índice de refracción, el espesor de la película y el ángulo de observación.

Se definieron y obtuvieron las condiciones de coloreado en soluciones de ácido crómico y sulfúrico de aceros inoxidable 316 y 304 utilizando un método electroquímico, se analizaron las películas obtenidas utilizando diferentes técnicas de caracterización, lo que permitió determinar los procesos que dan origen al color.

Se comprobó que existe una relación muy estrecha entre las características físicas de las películas (espesor de película, rugosidad) ópticas (índice de refracción) y estructurales (composición química, concentración y distribución de óxidos) con el color. Se determinó la influencia que ejerce el potencial aplicado de 0.1V y 0.3V en la celda electroquímica empleada durante el proceso de coloreado en las características finales de las películas.

Además se detectó que el principal factor en el origen del color en estas películas es la componente de interferencia. Utilizando la información obtenida por las diferentes técnicas de caracterización empleadas (microscopia óptica, AFM, GDS, IR) y la ecuación de interferencia se calculó el índice de refracción obteniendo valores muy cercanos a los reportados por otros autores para el Fe_2O_3 y el Cr_2O_3 además se determinó que existe una componente de absorción en las películas debidas a la presencia de algunos bordes de absorción en el rango del espectro visible de los óxidos (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) u óxidos mas complejos.

En cuanto a otras características de las películas se observó por medio de la prueba de corrosión por picadura ASTM G46 y ASTM G48, pruebas de dureza y adhesión, que las interacciones entre las moléculas de la película son débiles ya que a mayor espesor disminuye la dureza de las mismas; la influencia del potencial utilizado en el proceso de coloreado en la resistencia a la picadura de las películas, fue la siguiente a mayor voltaje menor resistencia a la picadura. Finalmente el acero coloreado 316 en general mostró mejor comportamiento en la prueba de corrosión comparativamente con el 304.

CONTENIDO GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
RESÚMENES.....	v
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 1 ANÁLISIS DE FUNDAMENTOS.....	4
1.1 Los aceros inoxidables, clasificación y sus propiedades.....	4
1.2 Fundamentos de electroquímica.....	8
1.2.1 Electrólitos.....	11
1.2.2 Efectos de la composición química de los aceros inoxidables austeníticos en la electrólisis.....	12
1.3 Corrosión de aceros inoxidables.....	12
1.3.1 Fundamentos de los diagramas de Pourbaix.....	13
1.4 Estado del arte en el coloreado de aceros inoxidables.....	16
1.5 Métodos de coloreado de aceros inoxidables.....	20
1.5.1 Método INCO.....	20
1.5.2 Método de coloreado utilizando corriente alterna.....	21
1.5.3 Método de electrólisis por corriente alterna utilizado.....	22
1.6 Teoría del color.....	23
1.6.1 Color por absorción: coloración substractiva.....	25
1.6.2 Interferencia de película delgada.....	25
1.7 Recubrimientos de sílice por el método sol-gel.....	28
1.7.1 Los nuevos vidrios.....	29
1.7.2 Recubrimientos de sílice empleados.....	30
CAPITULO 2 PROCEDIMIENTO O MÉTODO.....	32
2.1 Descripción del método a seguir.....	32
2.1.1 Selección.....	32
2.1.2 Como usarlo.....	32
2.1.3 Porque se ha decidido ese método en particular.....	33
2.1.4 Método experimental.....	33
2.1.5 Tamaño de la muestra.....	35
2.1.6 Pruebas preliminares.....	36
2.1.7 Procesamiento de la información.....	36
2.1.8 Presentación de los resultados.....	37

2.2	Técnicas de caracterización empleadas.....	37
2.2.1	Microscopía óptica.....	37
2.2.2	Microscopía de fuerza atómica.....	38
2.2.3	Espectroscopía de reflectancia.....	40
2.2.4	Análisis químico mediante GDS.....	44
2.2.5	Espectroscopía de infrarrojo.....	46
2.2.6	Pruebas mecánicas.....	48
	2.2.6.1 Adhesión.....	49
	2.2.6.2 Dureza.....	50
	2.2.6.3 Corrosión.....	50
2.3	Aspectos experimentales.....	51
2.3.1	Variables consideradas.....	51
2.3.2	Aceros utilizados.....	51
2.3.3	La celda electrolítica.....	52
2.3.4	Método de coloreado empleado.....	53
2.3.5	Preparación de recubrimientos a base de sílice por el proceso sol-gel.....	53
2.4	Diagrama de flujo seguido.....	54
CAPITULO 3 RESULTADOS ANALISIS Y DISCUSIÓN.....		55
3.1	GDS.....	55
3.2	Espectroscopia de infrarrojo.....	65
3.3	Diagramas de Pourbaix.....	66
3.4	Espectroscopia de reflectancia.....	68
3.5	Microscopia óptica.....	76
3.6	Microscopia de fuerza atómica.....	78
3.7	Pruebas mecánicas.....	81
	3.7.1 Resultados de las pruebas de dureza y adherencia de las películas.....	81
	3.7.2 Resultados de la prueba de inmersión total en medios clorados.....	82
CAPITULO 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....		88
4.1	Conclusiones.....	88
4.2	Perspectivas.....	88
BIBLIOGRAFIA.....		90
ANEXOS.....		99
PARTE A		
Estado del arte en el coloreado de aceros		

inoxidables, continuación..... 99

PARTE B

**Participaciones en congresos, presentaciones, publicaciones
y reconocimientos producto del trabajo de
investigación..... 109**



INTRODUCCIÓN

Desde hace mucho tiempo se conocía el efecto que resultaba en la coloración de aceros, en principio se observaba que los aceros al carbono al ser calentados a una cierta temperatura y enfriarlos al aire obtenían ciertos colores, posteriormente se observó que esta característica también era una ventaja ya que esta delgada película resultaba ser protectora contra la corrosión. Poco tiempo después se observó que los aceros inoxidable también presentaban esta característica, se investigaron diferentes métodos para obtener aceros inoxidables coloreados, entre estos fueron los tratamientos térmicos en diferentes atmósferas¹, o bien mediante inmersión en ácidos de determinada concentración². Las investigaciones realizadas a la fecha se basan en la modificación y mejoramiento de estos procesos por ejemplo el monitoreo del crecimiento de la película por métodos indirectos, así como el empleo de nuevas y novedosas técnicas de caracterización. Entre estos destacan utilización de espectroscopía de impedancia, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de infrarrojo, análisis químico, etc.

Hoy día los aceros inoxidables coloreados se pueden obtener a partir de un ataque químico superficial que en base a su naturaleza puede ser, oxidación química³,⁴ oxidación térmica⁵, y oxidación electrolítica⁶ mediante cualquiera se deposita una capa de óxido que interactúa con la luz dando lugar a colores de interferencia.

Con base en los antecedentes divulgados por Sato³, Evans⁴, Junqueira⁶ y otros, la inmersión de acero inoxidable en ácidos sulfúrico y crómico forma una película de interferencia auto pasiva en la superficie del acero la cual le confiere color. Se sabe que estos colores dependen del espesor de la película el valor de este espesor es del orden de las longitudes de onda del espectro visible.

En este trabajo se revela información que fundamenta la explicación sobre los citados procesos responsables de la formación del color en la superficie de los aceros,



sobre el mecanismo de formación de la película y la evolución de las mismas a diferentes tiempos de proceso y diferentes colores que se obtienen.

En base en los resultados que se obtienen para diferentes tiempos de inmersión y consecuentemente diferentes colores se trata de encontrar una explicación a las similitudes que se obtienen en cuanto a color para diferentes condiciones de proceso. Las películas además de presentar el efecto de interferencia de película delgada también tienen un efecto de absorción por los óxidos formados por las reacciones del sistema.

El desarrollo de un proceso de coloración de aceros inoxidable, aplicable a escala comercial inicio cuando en 1972 la INCO³ anunció su nuevo proceso. Este proceso se basa en la utilización de los ácidos mencionados, utilizando mediciones del potencial formado por el sistema para la obtención de colores y la incorporación de un tratamiento de endurecimiento catódico para mejorar la resistencia a la abrasión. Con este anuncio INCO incidió en los pronósticos de producción de las industrias de aceros inoxidable de forma favorable.

El coloreado de aceros inoxidable por estos procesos en el que se retiene el brillo inherente al acabado superficial amplía notablemente el campo de aplicación de estos materiales. Ello debido a que mientras la superficie de aceros convencionales con recubrimientos de pinturas y tintas se deteriora en poco tiempo, en el proceso de coloración por interferencia se obtiene una dureza, resistencia, durabilidad y belleza inigualables. En consecuencia, el interés de la industria por la producción de aceros coloreados ha ido en aumento desde mediados de la década de los setenta, sobre todo en el ramo de la construcción y en el de la ingeniería civil. Como ejemplos ya de producción y aplicación de estos materiales tenemos a Brasil, Japón, Estados Unidos y países de Europa principalmente Gran Bretaña y Bélgica.



OBJETIVOS

En el presente trabajo se pretende:

- ✓ Obtener las condiciones de coloreado de aceros inoxidables AISI304 y AISI316 utilizando un método electroquímico.
- ✓ Analizar las películas obtenidas por diferentes técnicas para inferir y determinar los procesos físicos que dan origen al color.

Objetivos específicos

- Obtener las condiciones de coloreado de muestras pulidas de láminas de aceros inoxidables AISI304 y AISI316 utilizando el método de inmersión en ácidos sulfúrico y crómico en una celda electrolítica utilizando corriente alterna de 100 mV, 300 mV.
- Analizar las películas obtenidas por diferentes técnicas de caracterización, mismas que se tienen en el centro de investigación y de estudios avanzados del IPN unidad Querétaro
- Conocer y distinguir los mecanismos o fenómenos por los cuales los diferentes colores presentes en las películas son posibles
- Investigar algunas propiedades de estas películas, índices de refracción, espesor de película, composición química, resistencia al rayado y resistencia a la corrosión.

HIPÓTESIS

- Existe una relación entre las características físicas estructurales y ópticas de las películas y el color.
- A mayor potencial aplicado en el proceso de coloreado hay una mejora en las propiedades de las películas.

CAPITULO 1. ANALISIS DE FUNDAMENTOS

1.1 Los aceros inoxidable, clasificación y sus propiedades.

Dentro de la gran cantidad de aleaciones que se han investigado y producido, uno de los grandes aciertos referentes a la preparación de un material resistente a la corrosión fueron los aceros inoxidables.

En general los aceros inoxidables son una aleación de Fe – Cr – Ni – C y otros elementos en menor proporción, menos del 1 % en peso. Las diferentes denominaciones que existen son variaciones en los porcentajes de cromo o níquel.

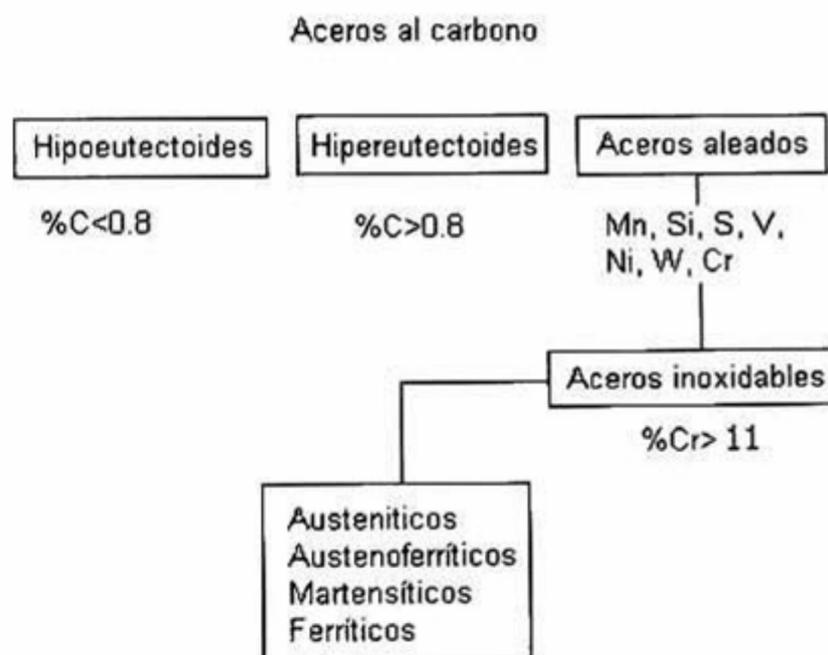


Figura 1.1 clasificación de los aceros de acuerdo al contenido de carbono y cromo⁷.

El término de inoxidables se le dió debido a la interesante propiedad que exhiben estas aleaciones resistencia a la corrosión. Esta notable resistencia a la corrosión se debe al alto contenido de cromo en solución sólida, y a la formación de una película delgada de óxido de cromo en la superficie que impide la reacción del oxígeno con los elementos constituyentes del acero.

Según el diagrama de fases hierro - cromo, estas aleaciones tienen un alto contenido de cromo superior al 15 %. Este cromo en la gran mayoría de la aleación sino es que en su totalidad, esta formando una solución sólida. Esta solución sólida es la responsable de las propiedades anticorrosivas de los aceros inoxidable en general. La representación de un diagrama de fases de estos aceros es un poco complicada ya que corresponde a diagramas ternarios, hierro-cromo-níquel, para hacer el trabajo de análisis simple de entender en lugar de los diagramas ternarios se tienen diagramas binarios mas sencillos que nos permiten determinar composiciones de fases presentes en función de la variación de dos elementos manteniendo el tercero constante

Para el caso de los aceros austeníticos como se observa en los diagramas de fase de las figuras 1.2 y 1.3, se aprecian las soluciones sólidas o las fases formadas por el cromo y el hierro.

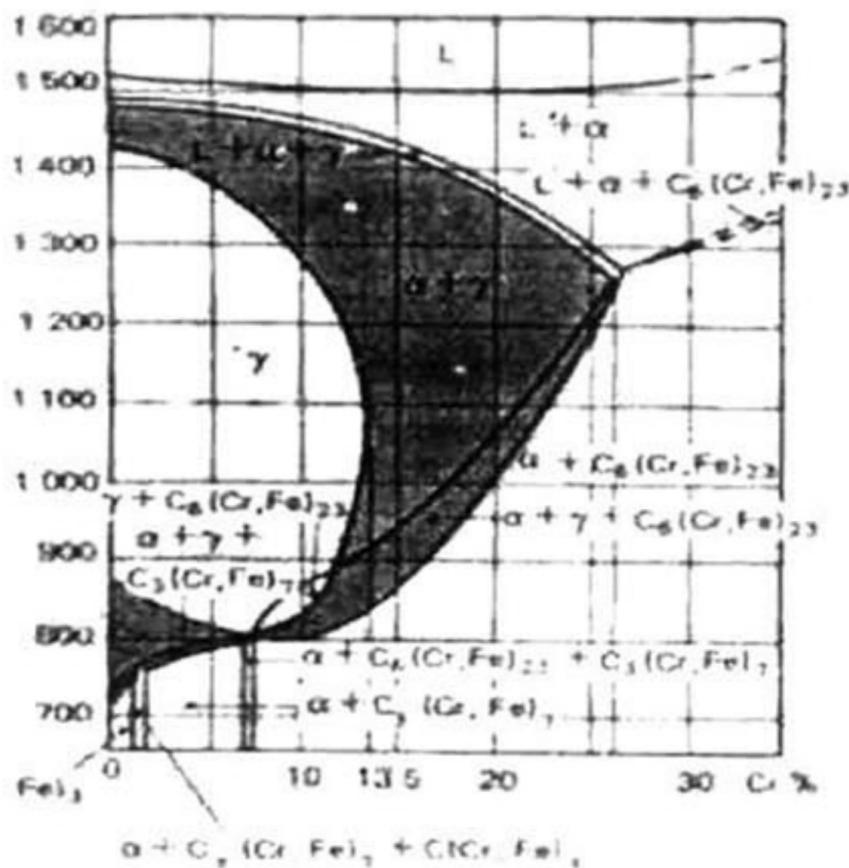


Figura 1.2 Diagrama de fases hierro - cromo (C = 0.1%)^x

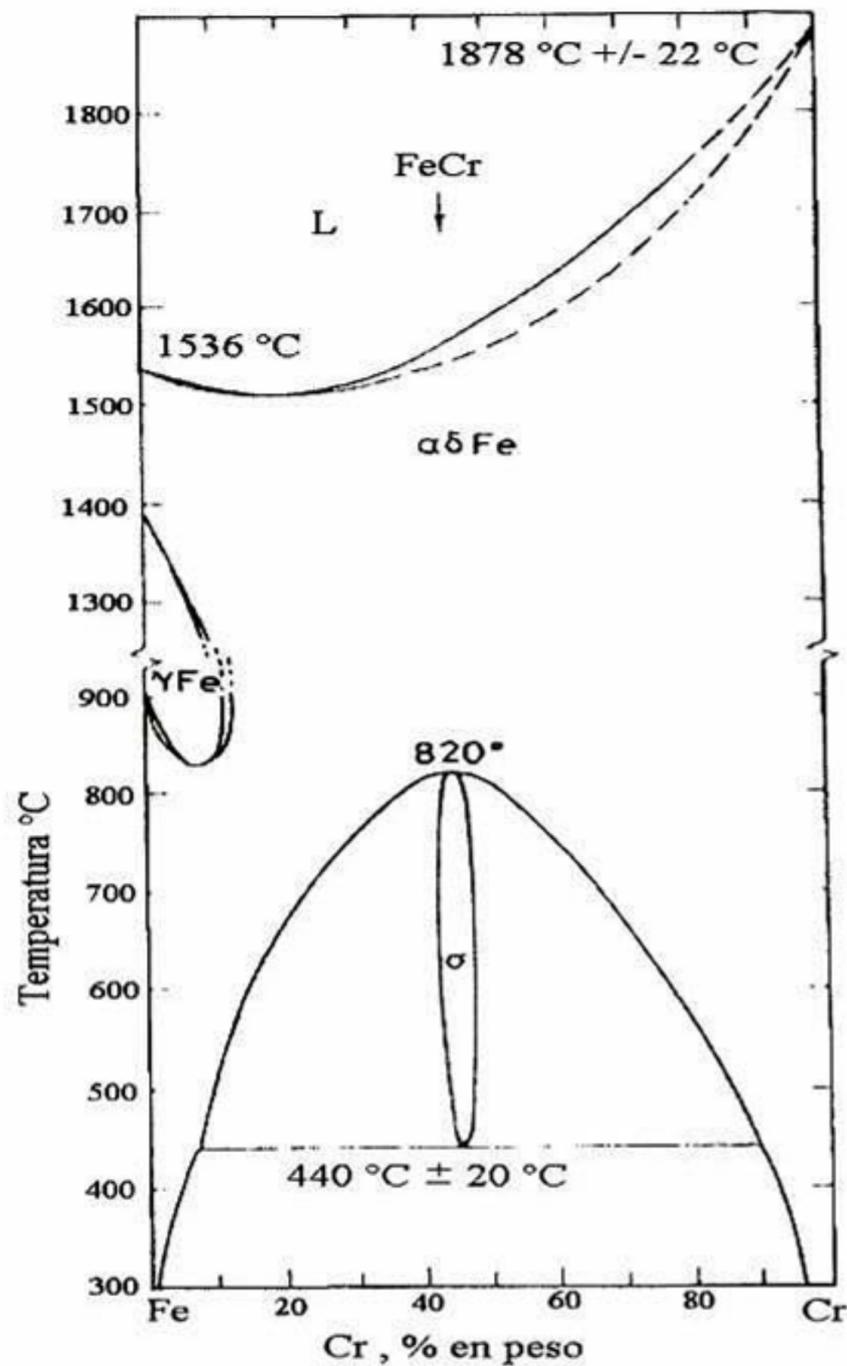


Figura 1.3 Diagrama de fases cromo - hierro⁸.

En estas condiciones la solución formada esta compuesta por una fase llamada austenita y simbolizada con la letra griega gama γ y otra llamada alfa y representada por α para una aleación con 18% de cromo. Tanto en la fase γ como en la fase α , el cromo se encuentra disuelto ocupando sitios sustitucionales en la red cristalina cúbica centrada en las caras.

Hablando de propiedades mecánicas los aceros inoxidable austeníticos tienen muy buena conformabilidad y maleabilidad, esto gracias a su estructura cristalina



FCC que permite varios planos de deslizamiento por el estrecho contacto de los átomos⁹.

CLASIFICACION.

Serie 400

Aceros inoxidables martensíticos.

Son la primera rama de los aceros inoxidables, llamados simplemente al cromo y fueron los primeros desarrollados industrialmente (aplicados en cuchillería). Tienen un contenido de carbono relativamente alto de 0.2 a 1.2 % y de cromo de 12 a 18 %. Los tipos más comunes son el AISI410, AISI420 y AISI431 Las propiedades básicas son: Elevada dureza (se puede incrementar por tratamiento térmico) y gran facilidad de maquinado, resistencia a la corrosión moderada.

Principales aplicaciones: Ejes, flechas, instrumental quirúrgico y cuchillería.

Serie 400

Aceros Inoxidables Ferríticos.

También se consideran simplemente al cromo, su contenido varia de 12 a 18 %, pero el contenido de carbono es bajo < 0.2 %. Los tipos más comunes son el AISI 430, AISI409 y AISI434. Las propiedades básicas son: Buena resistencia a la corrosión. La dureza no es muy alta y no pueden incrementarla por tratamiento térmico. Principales aplicaciones: Equipo y utensilios domésticos y en aplicaciones arquitectónicas y decorativas.

Serie 300

Los Aceros Inoxidables Austeníticos.

Son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, se obtienen agregando níquel a la aleación, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en la fase austenita y de aquí adquieren el nombre. El contenido de cromo varía de 16 a 28 %, el de níquel de 3.5 a 22 % y el de molibdeno de 1.5 a 6 %.



Los tipos más comunes son el AISI304, AISI304L, AISI316, AISI316L, AISI 310 y AISI317.

Las propiedades básicas son: Excelente resistencia a la corrosión, excelente factor de higiene-limpieza, fáciles de transformar, excelente soldabilidad, no se endurecen por tratamiento térmico, se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a elevadas temperaturas.

Principales aplicaciones: Utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario y en la industria alimentaria, tanques, tuberías, etc.

Los aceros inoxidable utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

304 y 316 con la siguiente composición química:

Tabla 1 Composición química de los aceros inoxidables utilizados.

Denominación →	316	304
Componente ↓		
C	0.08	0.08
Cr	16-18	18-20
Ni	10-14	8-10.5
Mn	2 máx.	2 máx.
Si	1 máx.	1 máx.
F	0.045 máx	0.045 máx
S	0.03 máx.	0.03 máx.
Mo	2-3	
Fuente proveedor local Querétaro		

1.2 Fundamentos de electroquímica.^{10, 11}

La electroquímica es la rama de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones



de oxidación reducción y dependiendo de las condiciones se puede hacer que la energía química disponible en el sistema se convierta en energía eléctrica o viceversa. Estas reacciones por lo tanto implican la transferencia de electrones de una sustancia a otra. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se caracteriza por un aumento en su número de oxidación. En la reducción hay una disminución en el número de oxidación debido a la ganancia de electrones por el elemento. En palabras simples oxidación es pérdida de electrones, reducción es ganancia.

Electrólisis, es el proceso en el que se utiliza la energía eléctrica para que se lleve a cabo una reacción química no espontánea.

Una reacción química puede o no llevarse a cabo dando productos. La medida de que tanto es posible este cambio químico lo da la energía libre de Gibbs que matemáticamente se expresa así:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

La relación entre los coeficientes estequiométricos y la concentración de los reactivos en la reacción esta implícita en el coeficiente K

K también es conocida como la constante de equilibrio de la reacción y brinda información muy importante acerca de la reacción de la cual se obtiene.

La constante mencionada indica reacciones que están en equilibrio, es decir que todos los reactivos serán transformados en productos, sin embargo en la realidad no ocurre así, las reacciones a veces no transforman todos sus reactivos en productos quedando remanentes o subproductos. La constante que representa estas condiciones se le denomina Q que tiene la misma forma que la constante de equilibrio K pero se aplica a una reacción que puede no estar en equilibrio, en estas condiciones el valor de Q puede tener tres expresiones en comparación con la constante de equilibrio K :



$Q > K$ La relación entre las concentraciones de iniciales de productos y de reactivos es muy grande. Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que la reacción procede de derecha a izquierda.

$Q = K$ Las concentraciones iniciales son concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.

$Q < K$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy pequeña. Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos y la reacción procede de derecha a izquierda.

Por ejemplo para el caso de la siguiente reacción:



su correspondiente K será:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3)$$

El potencial o f.e.m. de una celda se obtiene mediante la siguiente ecuación.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (4)$$

La conocida como ecuación de Nernst.

Sin embargo el uso de una fuerza electromotriz externa cambia un poco la situación de la celda ya que la celda en principio cuenta con una fuerza electromotriz propia que interactúa con la externa y por el balanceo de fuerzas electromotrices en algún momento habrá un equilibrio dependiendo del ciclo de la corriente mientras que en otros casos habrá un reforzamiento de las fuerzas cuando coincidan los signos de las corrientes y en el otro caso habrá anulación de las corrientes. Por lo tanto para aplicar un voltaje extra que haga cambiar la situación es necesario que ese voltaje sea superior a la f.e.m. de la celda y como estos voltajes son pequeños (0.1 V y 0.3 V)

en comparación con la f.e.m. (ya que este valor esta en el orden de 1.5 V hasta 2 V dependiendo de los electrodos utilizados). Consecuentemente situaciones en ese sentido de utilizar voltajes mayores a la f.e.m. de la celda no son viables para el coloreado de aceros inoxidable.

Si bien en un principio se utilizo corriente directa para la aplicación tecnológica de estos procesos el uso de corriente alterna ha dado buenos resultados¹². En algunos casos de electro oxidación la superposición de corriente alterna refuerza la acción útil de la corriente directa de la celda. Como ejemplo de esto se tiene la electro refinación del oro y la electro deposición de cobre y níquel¹³

Sin embargo para que ocurra una electro deposición son necesarias densidades de corriente relativamente elevadas, situación que no aplica en este caso, ya que no se busca depositar algún metal.

1.2.1 Electrólitos¹⁰

Con respecto a los electrólitos son en principio sustancias conductoras de la electricidad. Parten de moléculas que se disocian y dependiendo del grado de disociación y concentración tienen diferentes propiedades. Los efectos que presentan los electrólitos son el efecto de relajación que consiste de lo siguiente cuando el ión se desplaza se rodea de una nube de iones de signo contrario pero al ir avanzando se crea una diferencia de concentración adelante del ión y atrás esto provoca que el ión se frene en su desplazamiento por la atracción electrostática.

El efecto de la doble capa, cuando los iones llegan a una superficie de signo contrario van formando una capa que cambia el signo de la superficie conforme la van cubriendo, los iones continúan llegando y adhiriéndose a la superficie o a los iones que llegaron primero hasta que el efecto del signo de la superficie es tan débil que no logra atraer y retener mas iones en la superficie.



1.2.2 Efectos de la composición de los aceros inoxidable austeníticos en la electrólisis^{14, 7, 8}

Los elementos con mayor presencia en aceros inoxidable son el níquel y el cromo, estos incrementan el potencial de picaduras en la dirección noble. También otros elementos aleantes importantes que incrementan la resistencia a las picaduras son el molibdeno y el nitrógeno. La adición de molibdeno es limitada por precipitación en la fase χ (ji) y Σ (sigma) la cual fragiliza la aleación reduciendo la resistencia a la picadura. El aumento a la picadura por adición de molibdeno es limitado.

Las adiciones de nitrógeno en aceros inoxidable libres de molibdeno mueven el potencial de picadura hacia la región noble en soluciones de ácido sulfúrico.

Los aceros inoxidable que contienen entre 16 y 20 % de cromo van a retener contenidos superiores a 0.22 % de nitrógeno en la solidificación a presión atmosférica. En estos porcentajes se evita la formación y precipitación de nitruro de cromo.

Otros elementos aleantes que aumentan la resistencia a la picadura de los aceros austeníticos en general, son el vanadio, el silicio y el tungsteno.

1.3 Corrosión de aceros inoxidable¹⁴

Quizás suene un poco extraño, o tal vez contradictorio, como es posible que un acero inoxidable pueda sufrir corrosión, sin embargo así sucede, todo material que ha sido sometido a un proceso de preparación o fabricación diseñado por el hombre es susceptible de sufrir corrosión.

Existen varios tipos de corrosión que puede sufrir el acero inoxidable, los más comunes son los siguientes en orden de importancia: corrosión por sobretensión, corrosión por picadura, corrosión uniforme, corrosión intergranular y otros de menor importancia.

La resistencia a la corrosión del acero puede ser expresada como el equivalente de la resistencia a la corrosión por picadura.

El comportamiento de la corrosión de aceros inoxidable en ácido sulfúrico depende principalmente de las capacidades oxidantes y reductoras del ácido mismo

El acero coloreado por los diferentes métodos revisados ha demostrado que aumenta la resistencia de los mismos en comparación con los aceros inoxidable sin colorear y para el caso de los aceros estudiados los resultados obtenidos por la prueba de inmersión en solución de cloruro férrico según las normas ASTM G46 y ASTM G48 corroboran este hecho.

1.3.1 Fundamentos de los diagramas de Pourbaix^{11, 15}

Una de las contribuciones más importantes a la literatura de la ciencia de la corrosión en los últimos años ha sido el trabajo realizado por el científico Marcel Pourbaix en el desarrollo de los diagramas de equilibrio termodinámico Potencial-pH, ($E_h - pH$) aplicado al estudio del comportamiento de los metales en soluciones acuosas. Una gran cantidad de datos económicos y fructíferos pueden aportar los diagramas de Pourbaix.

La construcción de estos diagramas a partir de datos termodinámicos es relativamente simple. Generalmente se manifiesta una tendencia a perder un tiempo considerable intentando dar un énfasis al significado físico de las manipulaciones involucradas.

La matemática del proceso es prácticamente menos complicada, siendo de uso directo la ecuación de Nernst.

Los resultados finales obtenidos usando el método de Pourbaix, se verán en la gráfica obtenida para el sistema en cuestión el cual se basa en los primeros tres elementos químicos mayoritarios que componen al acero inoxidable.



Como definición de términos se presenta una breve descripción de los fundamentos para la construcción del diagrama.

Sea una ecuación general:



La ecuación de Nernst puede ser escrita a 25 °C como

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log\left(\frac{a'_T \cdot a_H^h}{a'_R \cdot a_{H_2O}^w}\right) \quad (6)$$

Donde:

E = Potencial de reducción

a = Coeficiente de actividad

$$E^0 = \Delta G^0/nF \quad (7)$$

ΔG^0 = Variación de la energía libre

F = Constante de Faraday

n = Número de electrones libres.

Tomando

$$a_{H_2O} = 1 \quad (8)$$

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (9)$$

Obtenemos

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log\left[\frac{a'_T}{a'_R}\right] - \frac{0.0591h}{n} pH \quad (10)$$

La variación de la energía libre puede ser obtenida de tablas termodinámicas. Dado que el primer término de la ecuación 10 es una constante cuando los términos a'_T y a'_R son escogidos de manera normal el segundo término se convierte en una constante. La simple observación permitirá determinar que la sumatoria de los dos primeros términos en la ecuación da una constante de valor igual al valor del



potencial E para $\text{pH} = 0$. La expresión resultante es conocida como la ecuación de una recta de inclinación igual al coeficiente del último término (término de pH)

$$- \frac{0.0591h}{n}$$

Con intersección igual a E para $\text{pH} = 0$.

Un análisis de las posibles relaciones de equilibrio químico y electroquímico del sistema en consideración muestra que los diagramas de equilibrio Eh - pH son contruidos a través de relaciones matemáticas que representan tres tipos de líneas rectas. Dependiendo de los reactivos o productos en las reacciones envueltas, estas líneas pueden ser horizontales o verticales o inclinadas. Generalmente existen condiciones específicas que caracterizan un sistema y que están asociados con un tipo de línea representativa del equilibrio existente. Los tres siguientes casos deben ser considerados:

- 1).-Una reacción que envuelve una sustancia sólida, una sustancia disuelta en iones hidrógeno en agua en ausencia de electrones libres da una línea vertical. Por ejemplo independencia del potencial (cuando $n = 0$ la inclinación de la línea es ∞)
- 2).-Una reacción que envuelve una sustancia sólida, una sustancia disuelta en agua mas electrones libres mas liberación de iones hidrógeno da como resultado una línea recta horizontal por ejemplo independencia de pH (cuando $h = 0$ la inclinación es cero)



3).-Una reacción involucrando una sustancia sólida, una sustancia disuelta electrones libres e iones de hidrógeno dará una línea recta de inclinación

$$-\frac{0.0591h}{n}$$

Después de proceder al diseño de las líneas rectas obtenidas en coordenadas E pH se deberá determinar el dominio de estabilidad termodinámica para cada especie individualmente. Esto se consigue considerando la condición de que todas las ecuaciones que involucran esa especie en particular deberán satisfacerse simultáneamente.

Adicionalmente existe software disponible en Internet capaz de realizar todas o algunas de las operaciones que se involucran en la construcción de un diagrama.

Entre estos se encuentran, HSC, JCHESS y otros.

Existe una versión gratuita de JCHESS para unix la cual únicamente proporciona las coordenadas de las líneas para el diagrama y las tablas de datos.

Estos datos posteriormente se pueden presentar en forma gráfica con JPlot o Gnuplot los cuales también son programas libres o bajo los términos de licencia GNU.

Mas información de este software gratuito: <http://chess.ensmp.fr/index.html>

1.4 Estado del arte en el coloreado de aceros inoxidables.

La siguiente es una recopilación de la información encontrada en la bibliografía consultada que nos ubica en cuanto al estado del arte en la producción, caracterización, estudio y análisis de aceros inoxidables coloreados.

En 1972, Lee D. Underwood¹ de Salt Lake city, Utah, solicita el registro de la patente número 3664884 en estados unidos, que hace referencia a un método de



coloreado de metales en general donde se incluye también el coloreado de aceros inoxidables por medio de la aplicación de calor, en forma de tratamientos térmicos. Se utilizaron atmósferas de CO₂, helio e hidrogeno. En esta patente explica que el método de coloreado es aplicable a una gran cantidad de metales y aleaciones. Los colores obtenidos son azul, violeta, oro, rojo en varios tonos.

En 1977 en la revista Corrosion Science volumen 17, T. E. Evans² publica un extenso artículo donde explica la cinética de reacción espontánea ocurriendo en la formación de la película de interferencia en aceros inoxidables en soluciones de ácido crómico y sulfúrico. Evans menciona que la película tiene una estructura espinélica, es decir sigue una estequiometría en sus óxidos del tipo M₂O₃. La película es formada por un proceso de disolución y precipitación más que por una reacción de difusión de estado sólido. Hay una reducción del ácido crómico para dar iones de Cr³⁺. El autor propone un modelo de cuatro etapas de acuerdo a los datos obtenidos de la medición del potencial formado por la celda, utilizando un electrodo saturado de calomel para la medición del potencial. Establece que la reacción de formación de la película es química y no electroquímica de forma global.

El proceso que controla la velocidad de crecimiento es por difusión.

Propone un modelo desarrollado para difusión en fase líquida de iones metálicos.

Existe disolución química de la película en la interfase película-solución. Habla de la fuerza impulsora de las reacciones metálicas del acero.

1981, R. C. Furneaux, G. E. Thompson y G. C. Wood¹⁶ publican en la revista corrosion science volumen 21 un estudio donde se caracteriza una laminilla ultra delgada de acero inoxidable coloreado en soluciones de ácido crómico y sulfúrico por espectroscopía electrónica de transmisión.



Se uso una solución de 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 a 70°C y varios tiempos de inmersión. Reporta en sus películas tamaños de cristal de 6-14nm y cierto grado de porosidad.

El máximo espesor lo obtiene a 28 minutos y en 45 minutos disminuye a 0.23 micras, la reducción es debido a una disminución de la resistencia de la película en la interfase con el metal y falta de cohesión.

La disolución química de la superficie expuesta y dentro de regiones externas de la película en el ambiente agresivo puede jugar un papel muy importante en grandes periodos de exposición.

Los iones derivados del substrato se difunden hacia el exterior bajo su gradiente de concentración el Cr^{6+} se difunde hacia la superficie metálica y se difunde hacia la superficie metálica y se reduce a Cr^{3+}

La estructura de la película es de una espinela altamente hidratada y rica en cromo.

Tan Mingwei¹⁷, publica también en la revista Corrosion Science en el volumen 33 de 1992, un estudio donde analiza la variación en la concentración de iones como función del tiempo de la reacción de proceso de coloreado de acero inoxidable en una solución 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 a 80°C .

Realizo mediciones de pérdida de peso.

Observó que el hidróxido no se precipita en una solución fuertemente ácida para formar una película.

El proceso involucra un consumo de iones H^+ en la forma $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Determino que el coloreado químico de acero inoxidable depende fuertemente de la concentración inicial de iones H^+ y SO_4^{2-}

Pudo determinar teóricamente la temperatura de la solución.

Analizo la variación de las concentraciones de iones responsables de la formación de la película coloreada de forma cuantitativa.

Determino que el tiempo de inicio del coloreado depende mucho de las concentraciones iniciales de hidrogeno y sulfato en forma de iones.

En el mismo volumen de Corrosion Science Tan Mingwei¹⁸, discute la concentración de iones durante la segunda y tercera fase del proceso de acuerdo a la división del modelo propuesto por Evans en una solución de 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 y en base a las leyes de Fick. Indica que la ruptura y disolución de la superficie exterior de la película son las razones por las cuales el potencial de las especies permanece inalterado respecto del tiempo en la tercera parte del proceso. La membrana es tan porosa que permite el paso de los productos de disolución del acero en la interfase localizada en la base de los poros y que se difunda hacia la cima de los poros, bajo la influencia de un gradiente de concentración. En base al modelo de película porosa se establecen ecuaciones que expresan la distribución de las concentraciones de iones y continuar con el cálculo del potencial de difusión. La disolución anódica procede en la base de los poros y la reducción catódica en la superficie externa de la película sobre los poros.

El crecimiento ocurre en la superficie externa de la película donde la concentración de iones metálicos disminuye por la precipitación de compuestos metálicos en la superficie de la película. Además deduce que:

La reacción catódica es la que produce iones Cr^{3+} además del que se oxida proveniente del substrato.

El potencial de difusión a través de la solución en los poros de la película es predominantemente debido a los gradientes de concentración de los iones de Fe^{3+} y Ni^{2+} .

La reducción en el espesor de la película puede ser debido a una falla en la cohesión de la película más que a una falla en la adhesión de la misma al substrato.

La variación del potencial es debido a la presencia de potenciales de difusión de iones de los cuales dependen los colores que aparecen. Estos potenciales son debidos principalmente a los gradientes de concentración de los iones mencionados arriba.

La independencia del potencial respecto del tiempo en estados mas avanzados es decir en estados subsecuentes del proceso de coloreado es debido al rompimiento y disolución de la superficie externa de la película.

1.5 Métodos de coloreado de aceros inoxidable.

Desde hace mucho tiempo se sabe que los metales adquieren color cuando se calientan, los métodos utilizados para colorear a los aceros inoxidable eran en un principio muy empíricos y sin contar con mas elementos de control que la propia experiencia del encargado.

Con el paso de los años y el desarrollo de nuevos métodos, técnicas e instrumentos de medición se avanza en el conocimiento y el control de las variables del proceso.

El primer método patentado que se tenga conocimiento sobre el coloreado de acero inoxidable a escala comercial es el método INCO^{3, 12} desarrollado por el instituto del níquel y el acero

1.5.1 Método INCO.

El método INCO consiste en lo siguiente: una solución de ácido crómico y sulfúrico de concentración 2.5 M y 5 M respectivamente a una temperatura de 80° con agitación ligera.

La muestra de acero preparada adecuadamente ya sea con o sin acabado superficial y limpiada con algún desengrasante es colocada en el baño. El control del

color es dado por el cambio del potencial de la muestra de acero y un electrodo de referencia por ejemplo un electrodo de calomel, por lo tanto para un color determinado se tiene un valor de potencial específico. Una desventaja de los aceros coloreados por este método es que la película que se forma es muy débil en resistencia y dureza, las operaciones de manejo de las muestras pueden hacer cambiar las características de color y brillo de las películas, este inconveniente se resolvió con el proceso de endurecimiento catódico. Las muestras coloreadas pasan por una solución diferente que consiste de 2.5g/l de H_2SO_4 y 250g/l CrO_3 a $40^\circ C$ con una corriente de $4.8A/dm^2$ durante un tiempo de 7 minutos.

Posteriormente, varios investigadores^{4, 12, 17, 18, 19} se han dado a la tarea de estudiar las variables que afectan el proceso de coloreado así como la manera en como lo hacen y nuevas formas de colorear a los aceros en base a los mismos principios químicos del coloreado.

1.5.2 Método de coloreado utilizando corriente alterna.

El método de CA o de corriente alterna investigado por algunos^{12, 19, 20}, en este método se usan soluciones de ácido sulfúrico y crómico de 450g/l de H_2SO_4 y 300g/l de CrO_3 a $60^\circ C$. En este método se utiliza una densidad de corriente dividida en un ciclo de dos partes la primera con un valor de $0.1A/dm^2$ y la segunda con un valor igual pero negativo, el tiempo de duración se mantiene a 20 minutos en total. La variable manejada es el número de ciclos aplicados y en base a este número se obtienen diferentes colores.

Existen otras variaciones en este método por ejemplo hay quienes varían la densidad de corriente positiva y negativa, o quienes varían el tiempo de aplicación de cada parte en el ciclo, también hay métodos que varían la frecuencia de los ciclos. Las soluciones son prácticamente las mismas concentraciones de ácidos crómico y sulfúrico.



Dentro de los métodos de corriente alterna se ubica el método de electrólisis por corriente alterna que se utilizó en este trabajo, del cual se hablará más adelante.

1.5.3 Método de electrólisis por corriente alterna utilizado.

Se han publicado varios artículos (ver estado del arte sección 1.4), sobre los diferentes métodos de coloreado de los aceros inoxidable, todos han demostrado tener buenos resultados en cuanto a variedad de colores propiedades mecánicas y ópticas.

También se ha visto que los colores obtenidos en todos y cada uno de los artículos son muy similares.

El método aquí seguido es una variante del método descrito por J.H. Wang y J.G. Duh²⁰, en su artículo titulado: *colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method*.

La variante consiste en aplicar un potencial de corriente alterna de 60 hz y 0.1V en un caso y 0.3V en otro. Con esta variante se intenta observar el efecto de la corriente alterna con las características mencionadas arriba, en el crecimiento y formación de las películas sobre el sustrato de acero así como su estructura y propiedades.

Los resultados obtenidos han demostrado que efectivamente existe una influencia en las propiedades de los aceros coloreados a nivel superficial, se reconocen los siguientes en un caso en el acero 316 existe un aumento en la resistencia a la corrosión por picadura de acuerdo a la prueba correspondiente regulada por la norma ASTM correspondiente, en general los resultados de resistencia a la corrosión son buenos en comparación con la resistencia del material base.



1.6 Teoría del color

Color podría decirse que es una característica de los materiales, un material mediante su color entre otras propiedades puede ser conocido fácilmente.

Técnicamente hablando el color es la interacción de la luz y los objetos, esta luz es recogida por la retina de los ojos y procesada como impulso nervioso por el cerebro el cual le da el significado, forma y dimensión a lo que observamos.

Se sabe que los colores que se observan tienen diferentes orígenes y se han propuesto diversas teorías que tratan de dar explicación a los fenómenos observados cotidianamente en relación al color.

Uno de los primeros en presentar una fue Mariott¹⁹ (1717), su teoría planteaba que tres colores eran suficientes para producir cualquier color. Esta teoría tricromática se encontró satisfactoria pero no explicaba muchos detalles.

Posteriormente Edwald Hering observó que el amarillo y el azul eran colores opuestos, así como el rojo y el verde. Cada teoría tenía sus puntos débiles y se fueron modificando y ampliando para explicar algunos detalles que no encontraban explicación.

El mas reciente modelo es el retinex desarrollado por Edwin Land²⁰ (1959, 1977) el cual toma algunos elementos de las teorías anteriores y propone que solamente dos colores son suficientes para representar cualquier color, por ejemplo el rojo y el verde. En sus artículos Land²¹ (1959) y su contemporáneo Judd²² (1960) hacen un amplio análisis de cómo afecta la iluminación ambiental a los objetos que se observan, proceso conocido como adaptación cromática.

La teoría del color esta muy relacionada con el ojo humano ya que es el órgano que nos permite ver. Los ojos junto con el cerebro son los encargados de procesar la información y formar la imagen de lo que observamos.



En base en esto se han desarrollado estudios para conocer la sensibilidad de los ojos a diferentes longitudes de onda. Considerando que el ojo está compuesto de un tipo de células sensibles a la luz, las cuales se dividen en células en forma de cono y células en forma de bastón, se han obtenido datos que muestran la sensibilidad de estos dos tipos de células en relación con la longitud de onda de la luz. Así se habla de sensibilidad fotópica para el caso de las células en forma de cono y de sensibilidad escotópica para las células en forma de bastón. Es importante mencionar que para la visión de día la eficiencia luminosa máxima del ojo corresponde al color con longitud de onda de 555 nm (amarillo), mientras que para la visión nocturna, la máxima eficiencia luminosa cambia al azul alrededor de 505 nm.

Cuando un objeto de color es iluminado la luz es:

- a. transmitida
- b. reflejada
- c. dispersada
- d. absorbida

Estos cuatro procesos pueden cambiar el color de la luz ya que no todas las longitudes de onda son igualmente transmitidas, reflejadas, dispersadas o absorbidas. Esto depende mucho de la naturaleza física del objeto, si los átomos, moléculas o partículas en un cuerpo tienen mucho menores separaciones que la longitud de onda de la luz, el proceso de dispersión se anula. Entonces tenemos un cuerpo transparente donde únicamente la reflexión, la absorción y la transmisión tienen lugar.

Los átomos y moléculas que forman el material tienen ciertas frecuencias de resonancia (longitudes de onda) donde absorben la luz y calientan el material, en vez de reflejarlo o transmitirlo. Algunos átomos tienen su resonancia en el espectro visible o el ultravioleta. Por otro lado las moléculas tienen sus resonancias en el rango infrarrojo.



1.6.1 Color por absorción: coloración substractiva^{28, 23, 24}

Se les llama mezclas de color substractivas a los colores en los cuales la absorción y la reflexión selectiva o transmisión son importantes.

Por analogía con la coloración aditiva en la cual dos o más haces de rayos de luz de diferente color son combinados para formar infinidad de tonos; también es posible producir el amplio rango de colores mediante mezclas de color substractivas. Los colores primarios substractivos son el cyan que absorbe rojo y transmite azul y verde, el magenta el cual absorbe el verde y transmite azul y rojo, amarillo, el cual absorbe el azul y transmite verde y rojo. Si los tres colores substractivos primarios son mezclados obtenemos el negro.

Estos colores se han utilizado en las tintas de las impresoras a color y las editoras de libros, revistas y periódicos. A este sistema de utilización de color se le llama modelo de color CYMK donde las letras significan los colores básicos C cyan, Y yellow, M magenta y K black.

Cuando hablamos de color complementario, nos referimos al hecho de que un color absorba un pequeño rango de longitudes de onda de luz.

1.6.2 Interferencia de película delgada^{13, 32, 25, 26}

Ahora vamos a ver de cerca lo que es el fenómeno óptico que sucede en películas delgadas.

Se dice que una película delgada cuando el espesor de dicha película es del orden de las longitudes de onda de la luz visible (400 - 700 nm), y es a este nivel en que ocurren las interacciones de la luz con el material del cual están hechas las películas.

Cuando la luz interactúa con este sistema que es sustrato – película - aire, la luz atraviesa la película que es transparente y sufre múltiples reflexiones, en cada



reflexión la intensidad de la luz tiende a disminuir y cuando el haz que sale reflejado como podemos observar aquí tiene características muy específicas en las primeras reflexiones, la longitud de onda de la luz puede sufrir interferencia constructiva o destructiva dependiendo del espesor de la película lo que en algunos libros se le llama también retardamiento³⁵, este retardamiento es el que provoca que algunas longitudes de onda se pierdan en la reflexión y causen que se observe un color específico.

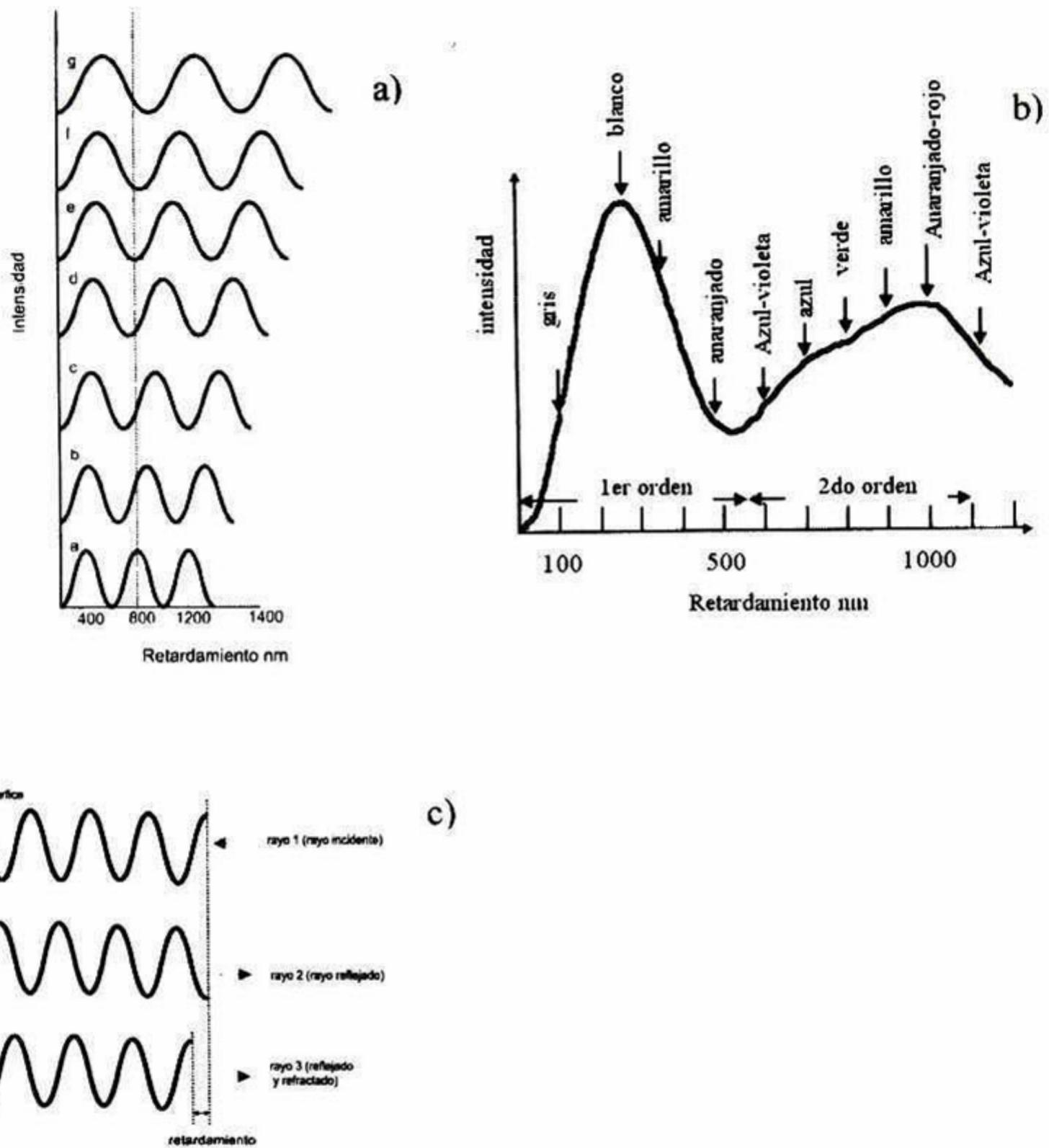


Figura 1.4. Relación entre el retardamiento, el grosor y el color observado de películas delgadas

El retardamiento, es provocado por la reflexión de los rayos de luz que atraviesan la película se reflejan en la interfase película-sustrato y vuelven a salir hacia la superficie de la película con una fase diferente, este cambio en la fase es lo



que causa la interferencia constructiva o destructiva ya que algunas longitudes de onda se van a reforzar mientras que otras se van a anular.

Graficado el retardamiento en nanómetros contra la intensidad de las longitudes de onda. Para un determinado retardamiento se observa la contribución de sólo algunas longitudes de onda (ver figura 1.5 a) para un retardamiento de 800 nanómetros la contribución que tiene la onda “a” y “b” es muy elevada mientras que la onda “d”, “e” y “f” es muy baja esto provoca que solamente veamos algunos colores la gráfica de la derecha nos ilustra los colores que podemos observar además de que nos permite aclarar que el espectro de colores se repite periódicamente en órdenes en éste caso existen dos órdenes y la aparición de colores repetidos, esta gráfica está en función del retardamiento y la intensidad por lo tanto un espesor de película equivale a un retardamiento en nanómetros, este retardamiento corresponderá a los colores que se observen en las películas.

1.7 Recubrimientos de sílice por el método de solgel

El proceso de obtención de vidrios a baja temperatura ha cobrado notable interés en los campos de producción de vidrio y cerámicos, su descubrimiento fue hace algunos cientos de años seguido de un estudio extensivo desde 1930 hasta 1970 cuando se lograron obtener geles inorgánicos monolíticos.

La gran variedad de propiedades que se pueden obtener ha colocado a este proceso en un importante centro de estudio gracias a la versatilidad de condiciones de procesado.

Mediante este proceso es posible obtener fibras, recubrimientos, sólidos en una gran variedad de formas pudiendo además experimentar con diferentes elementos incorporables a la solución lo que se conoce en electrónica como impurificación con elementos.



Finalmente las características encontradas en estos materiales obtenidos por el proceso solgel van desde materiales porosos, con grado de porosidad controlable, transparencia o elementos transparentes, opacos o de color, recubrimientos delgados con características protectoras y anticorrosivas.

1.7.1 Los nuevos vidrios^{25, 27, 28, 29}

El proceso solgel involucra la evolución de redes inorgánicas gracias a la formación de una suspensión coloidal llamada sol y posterior gelación del sol para formar una red en una fase líquida continua llamada gel. Los compuestos que formaran la base de la suspensión coloidal llamados comúnmente precursores de sintetización consisten de un metal o metaloide rodeado de varios ligandos reactivos. Los alcoxidos metálicos son los que han dado buenos resultados por su facilidad de reaccionar en medio acuoso. Los alcoxidos mas usados son los alcoxisilanos, entre estos esta el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), hay otros como los aluminatos, titanatos y boratos que pueden emplearse solos o mezclados con TEOS.

A nivel de grupos funcionales generalmente hay tres reacciones que describen el proceso solgel:

1. Hidrólisis
2. Condensación de alcohol
3. Condensación de agua

La velocidad de reacción de cada una de las anteriores tiene relación con los siguientes factores:

PH

Temperatura

Tiempo de la reacción

Concentraciones

Naturaleza y concentración del catalizador

Relación molar H_2O/Si

Temperatura y tiempo de envejecimiento

Secado

El control de estos factores determina la estructura y propiedades finales de los productos en un amplio rango.

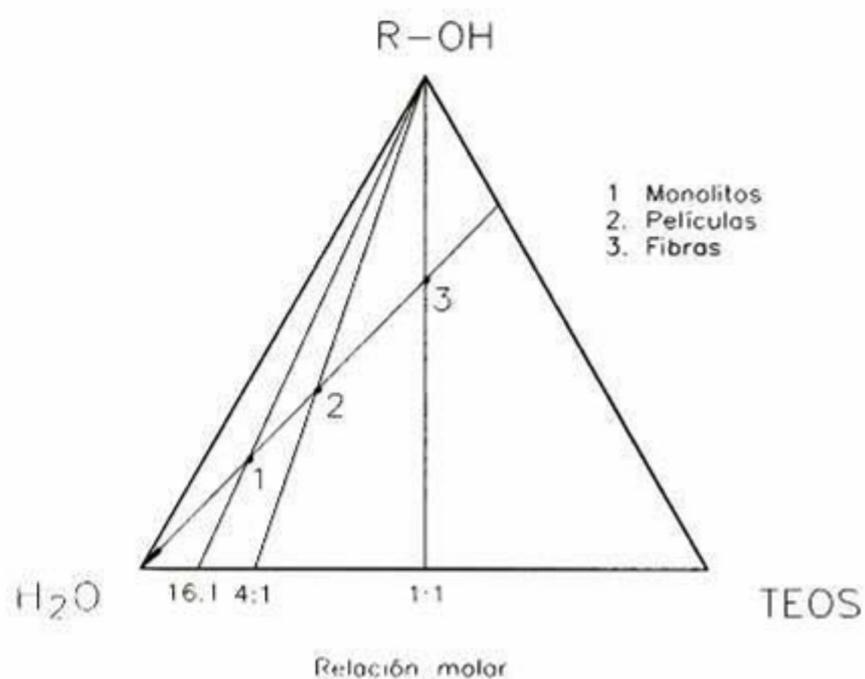


Figura 1.5. Diagrama ternario de las relaciones molares H_2O -TEOS para diferentes productos

1.7.2 Recubrimientos de sílice empleados

Los recubrimientos son una importante aplicación de las características y propiedades de los vidrios hechos mediante este método, el del solgel. Con la simple variación de algunos de los factores que se relacionan con el proceso de preparación es posible modificar y adaptar las propiedades de los recubrimientos para ajustarse a las necesidades, así se puede obtener desde un recubrimiento con cierto porcentaje de porosidad o un recubrimiento muy denso, un recubrimiento de color o incorporarle ciertas partículas como óxidos o elementos que funcionen como catalizadores para formar electrodos recubiertos.



En fin la aplicación de los recubrimientos a base de vidrios por el proceso solgel tiene un amplio campo de aplicación. En base a esto existe un diagrama que relaciona los diferentes compuestos químicos que forman un material obtenido por el proceso del solgel, el cual se ilustró anteriormente donde el punto que corresponde a las películas es el que se utilizó.



CAPITULO 2 PROCEDIMIENTO O MÉTODO

2.1 Descripción del método a seguir

2.1.1 Selección

La selección del método responde a la necesidad de conocer como influyen las variables asociadas al proceso de coloración de los aceros inoxidable 304 y 316, sujetos a las mismas condiciones así como también la necesidad de conocer los mecanismos responsables de la formación del color o identificación de especies químicas, propiedades físicas como el índice de refracción, grosor de película y rugosidad mediante la caracterización de los aceros con las técnicas disponibles como son microscopía de fuerza atómica y óptica, espectroscopía de reflectancia y de infrarrojo, pruebas mecánicas como resistencia a la picadura en medios clorados y análisis químico con GDS (Glow discharge spectroscopy).

2.1.2 Como usarlo

Para poder usarlo primero debemos preparar los materiales con un procedimiento metalográfico el cual consiste en el corte, desbaste, lijado y pulido de un amplio número de muestras para poder usar el método propuesto, acondicionamiento del lugar de trabajo cuidando que cumpla con las condiciones adecuadas para el manejo de líquidos altamente corrosivos y peligrosos como es el ácido crómico y ácido sulfúrico de acuerdo a las normas oficiales de acuerdo a las hojas de datos y recomendaciones de la OSHA (administración de salud y seguridad en el trabajo de USA). Entre algunos lineamientos destacan la ventilación adecuada y equipo de protección contra quemaduras, disposición adecuada de los desechos generados y algunos otros detalles que se verán en la hoja de datos correspondiente.

2.1.3 Porque se ha decidido ese método en particular

La necesidad de contar con una forma sistemática que permita la réplica de las pruebas de manera idéntica para no introducir factores adicionales que cambien las condiciones en la experimentación, es por eso que se decidió utilizar este método.

La falta de información de algunas de las técnicas aplicadas a estas películas en la literatura son factores que han motivado la utilización de diversas técnicas en este trabajo para generar una base de aporte de nueva información en el campo de los aceros inoxidables coloreados que complementen lo que ya está publicado, estos son factores que han motivado la realización de la investigación.

2.1.4 Método experimental

Para el desarrollo y cumplimiento del objetivo planteado en el presente proyecto se propone seguir los siguientes pasos:

1. Selección de los aceros inoxidables a colorear, con base en el contenido de Cr y Ni del acero, considerando también cual es el más atractivo en términos comerciales.
2. Obtención de los diferentes colores posibles por el método de inmersión en los ácidos sulfúrico y crómico en función de la variación del tiempo de inmersión, la temperatura del baño y el potencial de la celda. En base a las investigaciones realizadas en las publicaciones de la literatura consultada se observó que podría utilizarse una amplia variedad de condiciones, sin embargo experimentalmente las mejores condiciones son las que se utilizaron, por ejemplo para el caso de los tiempos de inmersión de las muestras se optó por utilizar 10, 15, 20, 25 y 30 minutos con la finalidad de encontrar una variedad en colores. Las temperaturas que se ensayaron fueron desde 60 °C hasta 80 °C, en la revisión bibliográfica se



encontró que éstos eran los valores más aceptables, experimentalmente se determinó que el mejor valor para nuestro caso resultó de 70 °C.

3. Preparación adecuada de las muestras, tamaño y acabado superficial de una gran cantidad de muestras de los dos tipos de acero utilizado. La preparación adecuada de las muestras tiene influencia en el aspecto final de las muestras coloreadas, se debe cuidar sobre todo que la rugosidad sea uniforme en toda el área de interés para evitar zonas con características diferentes.

En primer lugar se determinó el mejor tamaño de las muestras, un aspecto importante a considerar para realizar las pruebas de coloración en la experimentación. Este tamaño debería tener en cuenta los siguientes factores:

- costo de producción
- tiempo de producción
- costo de los insumos invertidos en la obtención de un lote

Estos factores están en función directamente proporcional a la calidad de las muestras.

Con base en lo anterior el tamaño de las muestras empleadas son los siguientes: piezas planas de 25.4 x 25.4 mm (1 x 1 pulgadas) y 50.8 x 50.8 mm (2 x 2 pulgadas cuadradas), de 1.8 mm de espesor en el primer caso y 3.4 mm en el segundo respectivamente. El acabado superficial consiste en un pulido final con polvo de alúmina. Se consideró la condición superficial de los aceros, se probó rugosidades de 1 μm , 0.3 μm y 0.5 μm . Observándose los mejores resultados para una rugosidad de 0.3 μm tomando en cuenta las siguientes características: claridad en los colores, uniformidad de los colores a lo largo de toda el área, brillo de los colores. Posteriormente un desengrasado y limpiadas en acetona usando vibración ultrasónica.

4. Caracterización de las películas obtenidas, se realizaran análisis de infrarrojo (IR) para determinar las especies químicas presentes en el recubrimiento; análisis



químico y grosores de película mediante GDS (Glow Discharge Spectroscopy) también la variación de la composición química elemento por elemento de las películas en función de la profundidad; microscopía óptica y AFM para determinación de parámetros de rugosidad y morfología superficial así como el estudio de la microestructura presente; determinación de la dureza y resistencia al desgaste de la película por métodos normalizados y pruebas de microdureza. Obtención de espectros de reflectancia de las películas para determinar máximos y mínimos y origen del color ya sea por absorción de óxidos en la película o por el efecto de interferencia. Obtención de algunas propiedades mecánicas las cuales consistieron en la medición de la resistencia a la adherencia y la dureza de las películas, mediante pruebas normalizadas, evaluación de la resistencia a corrosión por picadura en medios clorados utilizando la norma de la ASTM G48.

5. Se plantea desarrollar un recubrimiento base sílice vía sol-gel incorporando partículas de alúmina en proporciones adecuadas al sustrato de acero inoxidable coloreado, con la finalidad de obtener el recubrimiento con las mejores características de resistencia al rayado, desgaste, adherencia y flexibilidad. Pese a utilizar una celda con corriente alterna para favorecer reacciones de endurecimiento catódico en el acero coloreado, algunas muestras no mostraron esa característica, después de un análisis de la situación para encontrar la mejor solución se determinó utilizar un recubrimiento posterior al proceso de coloreado.
6. Otras actividades académicas relacionadas. Estas actividades consistieron en la preparación y presentación de conferencias. Los foros y congresos se realizaron en diferentes lugares de la república.

2.1.5 Tamaño de la muestra.

En general el tamaño de las muestras dependió del tipo de caracterización que se pretenda utilizar, por ejemplo para el caso del análisis por infrarrojo se utilizaron



muestras cuadradas de 5.08 x 5.08 cm. Para el caso de análisis por el microscopio de fuerza atómica fueron muestras más pequeñas de 10 x 10 mm o menos.

2.1.6 Pruebas preliminares.

Se realizaron una serie de pruebas preliminares, las cuales consistieron en lo siguiente:

Para aprender las características del proceso de coloreado, determinar el tamaño ideal de la muestra, detectar y corregir fallas desafortunadas, determinar si el método y los instrumentos son o no prácticos. Determinación del grado de variabilidad en los colores de las muestras, el tiempo de inmersión, el color obtenido, el potencial aplicado a la celda están muy relacionados con las características propias de las películas obtenidas.

También permitieron determinar en una primera aproximación el tamaño y número de las muestras. Además a través de las pruebas piloto se pudo determinar los valores de los tiempos de inmersión más adecuados para cada muestra teniendo presente incluir todo el rango posible de tiempos encontrados en la literatura que se utilizan para la obtención de aceros coloreados.

2.1.7 Procesamiento de la información.

Para cada una de las técnicas empleadas se estudió el principio de funcionamiento, los resultados que se espera obtener así como la interpretación de los mismos, también siempre que se tuvo posibilidad se buscó alguna referencia de otras investigaciones realizadas relacionados con los aceros inoxidable coloreados con el objeto de tener una base de comparación que ayude al proceso de interpretación y análisis de los resultados.

2.1.8 Presentación de los resultados.

La forma en cómo se van a presentar los resultados dependerá mucho de la técnica de caracterización empleada. Las técnicas de caracterización empleadas son las que se enlistan a continuación y de las cuales se verá como se presentan los resultados correspondientes.

2.2 Técnicas de caracterización empleadas

La siguiente es una breve descripción de los equipos utilizados en la caracterización de las muestras así como también una breve descripción del principio de funcionamiento.

El criterio de selección de la técnica de caracterización estuvo en función de las características, tipo de información obtenida, disponibilidad y accesibilidad del equipo y de las características de las muestras que se pretendió analizar

2.2.1 Microscopía óptica.

Mediante esta técnica se obtuvieron imágenes de áreas a 50x donde se presenta a detalle la condición superficial de las muestras obtenidas, destacando la presencia de los bordes de grano, algunas fases presentes, la forma y distribución de los granos y el color observado por la cámara unida al microscopio.

En la metalurgia el microscopio metalúrgico juega un papel muy importante en la determinación de las fases, las inclusiones y tamaños de grano. El microscopio metalúrgico tiene una fabricación diferente del microscopio normal, ya que se utiliza en superficies metálicas por tal motivo no está dotado de luz inferior que ilumine a muestras transparentes sino que utiliza luz reflejada que puede ser vertical u oblicua. El equipo que se encuentra disponible en este centro de investigación es un

microscopio modelo U-TVIX marca olympus con tarjeta de video digital pro series capture 128 integrada a una computadora personal.

Es un microscopio mas bien del tipo biológico que cuenta con iluminación al frente de la muestra y por detrás para muestras transparentes, igual funciona para especímenes metálicos, la cámara digital permite capturar las imágenes y verlas directamente en el monitor de una computadora personal. Con este equipo es posible obtener imágenes con aumentos de 5x, 10x, 50x y 100x.

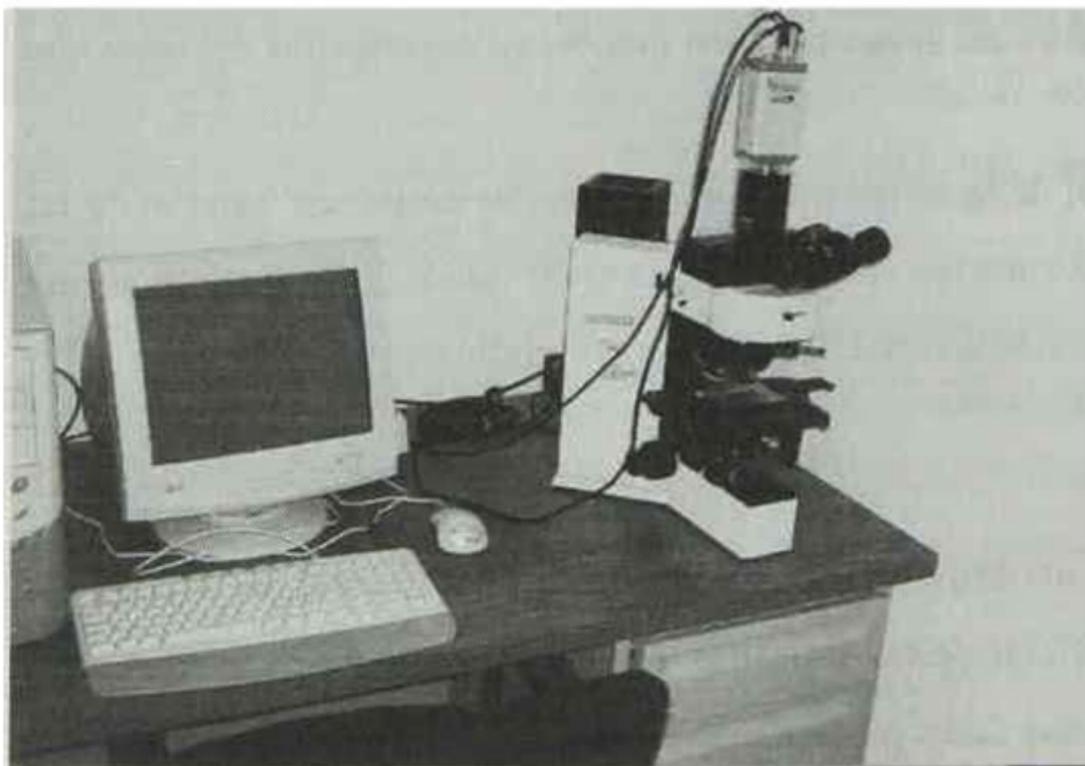


Figura 2.1. Microscopio óptico utilizado

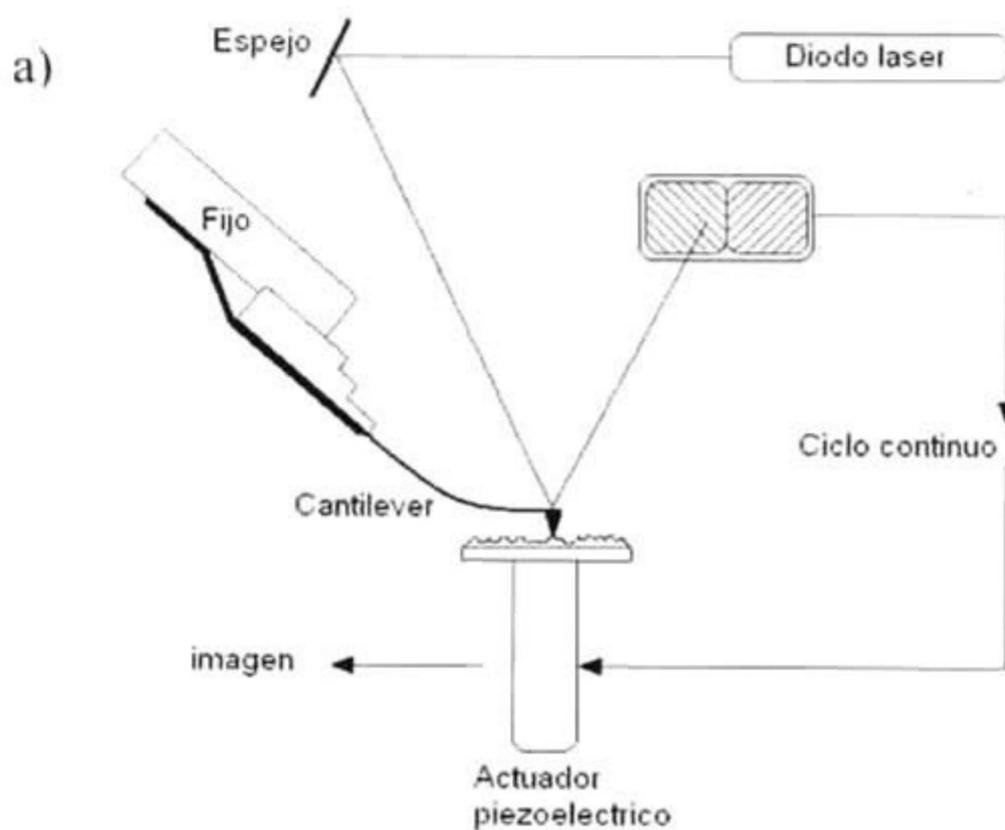
2.2.2 Microscopía de fuerza atómica.

Mediante esta técnica se obtuvieron imágenes de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de área y otras, permitiendo observar la condición superficial de las muestras, además se obtendrán algunos parámetros relacionados con la rugosidad de la muestra.

La microscopía de fuerza atómica fué inventada en 1986 por Binnig, Quate y Gerber⁵¹ El microscopio de fuerza atómica usa una punta delgada moviéndose sobre

la superficie de la muestra en un barrido progresivo. La punta delgada esta en el extremo de un cantilever el cual se flexiona en respuesta a la fuerza resultante de la interacción de los electrones de los átomos del material y de la punta.

Se pueden obtener imágenes topográficas de la superficie planas o en tres dimensiones, parámetros de rugosidad, como son rugosidad media, rms y distancia pico valle.



b)

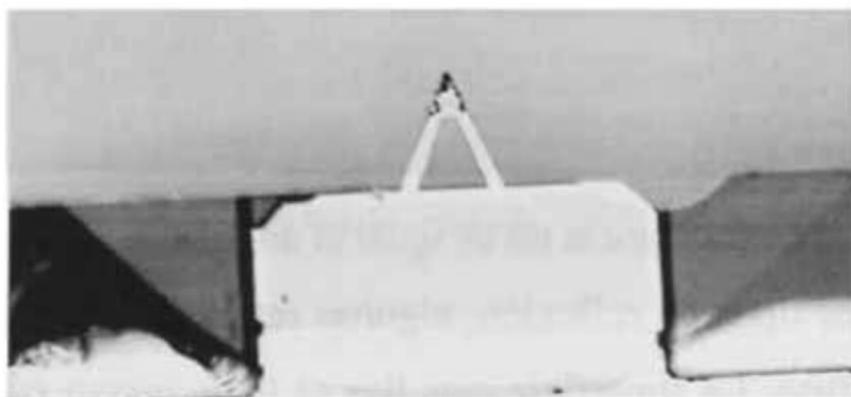


Figura 2.2. a) Esquema de un microscopio de fuerza atómica AFM y b) detalle de la punta

El equipo usado es de la marca Park scientific instruments, con módulo de control de la deflexión del cantilever SFM-BD2-210 y unidad de control central



SPC400 gracias a este equipo se ha hecho posible la medición de los parámetros superficiales de las muestras.

Las condiciones del equipo utilizadas en la caracterización de las muestras dependieron de cada muestra en particular. Sin embargo los valores fueron cercanos, constante de tiempo = 5, frecuencia = 1.

2.2.3 Espectroscopía de reflectancia.

Los espectros de reflectancia permiten determinar el grado de reflectividad de las muestras en función de la longitud de onda de la luz utilizada.

Los espectros obtenidos también muestran la condición de interferencia característica de estas películas, esta condición de interferencia se aprecia por las oscilaciones que se presentan en las gráficas, el número de oscilaciones (máximos y mínimos) está relacionado con el espesor de la película a mayor número de oscilaciones mayor espesor de la película.

La reflexión, es la propiedad del movimiento ondulatorio por la que una onda retorna al propio medio de propagación tras incidir sobre una superficie.

Además la reflexión es la radiación que regresa de una superficie, sin cambiar su longitud de onda. La reflexión puede ser:

- Especular, en la cual el ángulo de incidencia del haz es igual al ángulo de reflexión.
- Difusa, en la cual el ángulo de incidencia no es igual al ángulo de reflexión.

Cada superficie retorna ambos tipos de reflexión, algunas retornan más reflexión especular, otras más reflexión difusa. La superficie mas lisa es la de mayor reflexión especular. La reflexión es expresada como un porcentaje (% R) relativo a la reflectancia de una sustancia estándar (como referencia blanca para mediciones de reflexión difusa o un espejo de vidrio plano para mediciones de reflexión especular).



Las mediciones de reflectancia fueron realizadas en un espectrómetro de la marca Ocean Optics modelo S2000 con fuente de luz en el rango ultravioleta visible, con lámparas de deuterio y tungsteno-halógeno, con lo cual se mide el cambio de la relación de la intensidad incidente a la radiación reflejada y obtener los espectros de reflectancia de la muestra de acuerdo a la ecuación:

$$\%R = \frac{(S_{\lambda} - D_{\lambda})}{(R_{\lambda} - D_{\lambda})} * 100\% \quad (11)$$

Donde S es la intensidad de la muestra a la longitud de onda λ , D es la intensidad del oscuro a la longitud de onda λ , R es la intensidad de la referencia a la longitud de onda λ .



Figura 2.3. Equipo de reflectancia utilizado

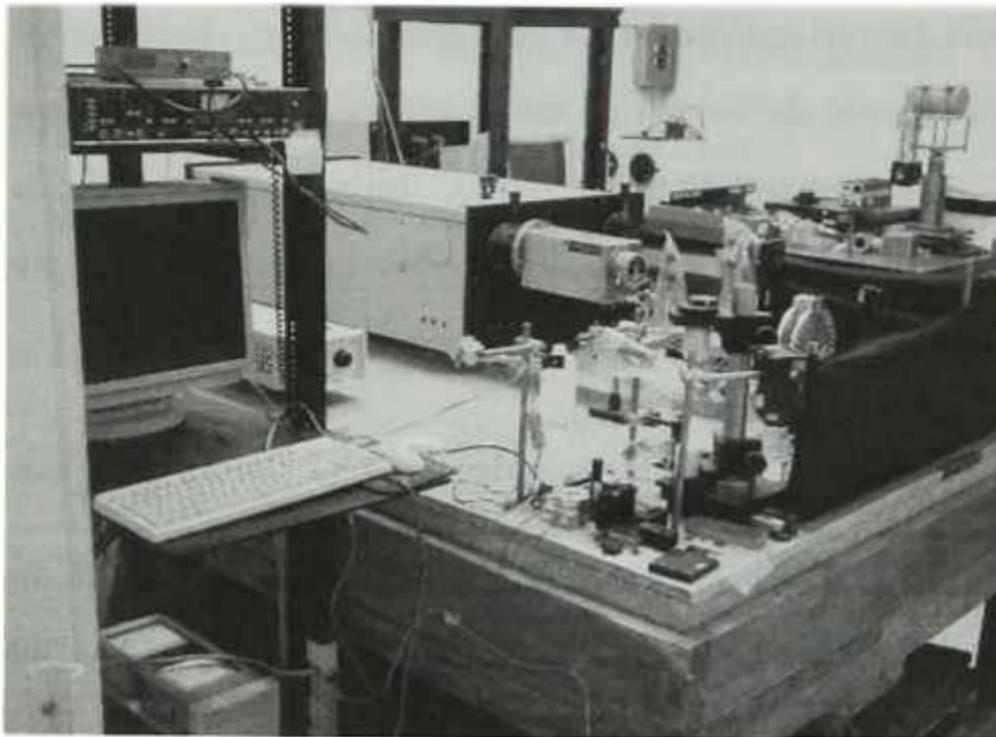


Figura 2.4. Equipo alterno de espectroscopia de reflectancia utilizado

Existe otro equipo con características diferentes pero con el mismo principio, con el cual también se hicieron mediciones, ya que algunas veces el primer equipo no estaba disponible.

El esquema de las condiciones utilizadas en el proceso de medición de las muestras en el equipo correspondiente se muestra en la siguiente figura.

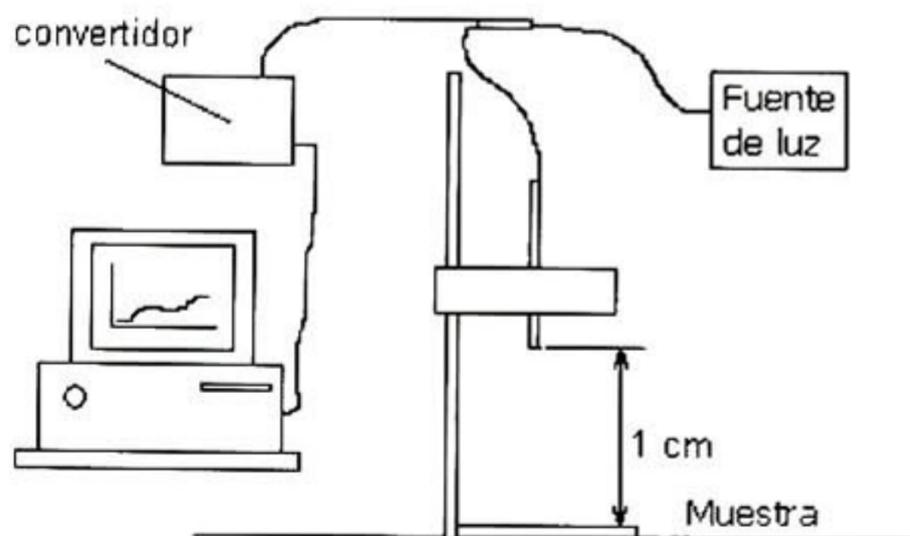


Figura 2.5. Condiciones utilizadas en el desarrollo de las mediciones de reflectancia a incidencia normal

Las ecuaciones matemáticas que relacionan a las diferentes intensidades de las longitudes de onda que interactúan en el sistema son las que expresan los coeficientes de fresnel para la reflexión

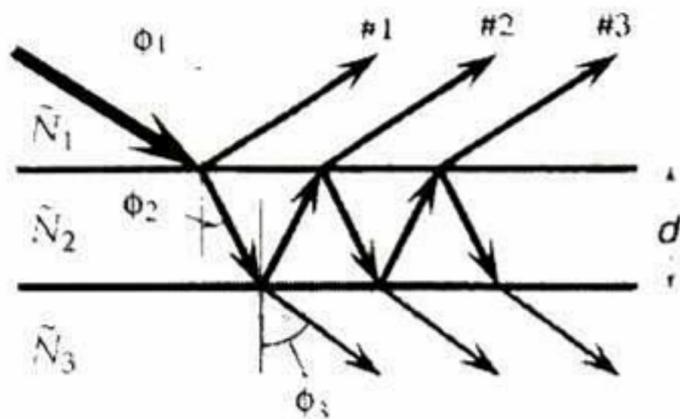


Figura 2.6. Esquema de la interacción entre la luz la materia.

$$R = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (12)$$

$$r_{ab}^p = \frac{\tilde{N}_b \cos \phi_a - \tilde{N}_a \cos \phi_b}{\tilde{N}_b \cos \phi_a + \tilde{N}_a \cos \phi_b} \quad (13)$$

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2 \quad (14)$$

Donde R define a la reflectancia total, mientras que r expresa a los coeficientes de reflexión de fresnel. Los subíndices 1, 2, 3 se refieren a las interfaces donde se lleva la reflexión. Así 1 se refiere al aire, 2 se refiere a la película y 3 al substrato. De esta manera un subíndice 12 se refiere a la interfase aire-película. 23 se relaciona con la interfase película-substrato. Finalmente β expresa el cambio de fase que se



introduce por las múltiples reflexiones de los rayos de luz que son reflejados en la interfase substrato-película y que salen al exterior. \tilde{N}_a , \tilde{N}_b , son los índices de refracción del medio a y del medio b respectivamente, θ_a , θ_b , son los ángulos de incidencia y refracción respectivamente.

2.2.4 Análisis químico mediante la técnica GDS.

La espectroscopía por descarga de iones de argón es una técnica destructiva, los resultados se presentan en forma de una gráfica donde se muestra el porcentaje en peso de la composición química elemento por elemento en función de la profundidad de penetración de los iones de argón.

Esta técnica es muy útil para conocer el perfil de composición de los elementos en función de la profundidad. Los átomos de la muestra son impactados por los iones de argón acelerados con una diferencia de potencial, estos impactos van en principio erosionando la superficie expuesta de la muestra, segundo los átomos libres son impactados por los iones y absorben la energía cinética de los mismos, provocando un proceso de emisión cuando el átomo libera la energía ganada, esta emisión de energía es característica para cada átomo.

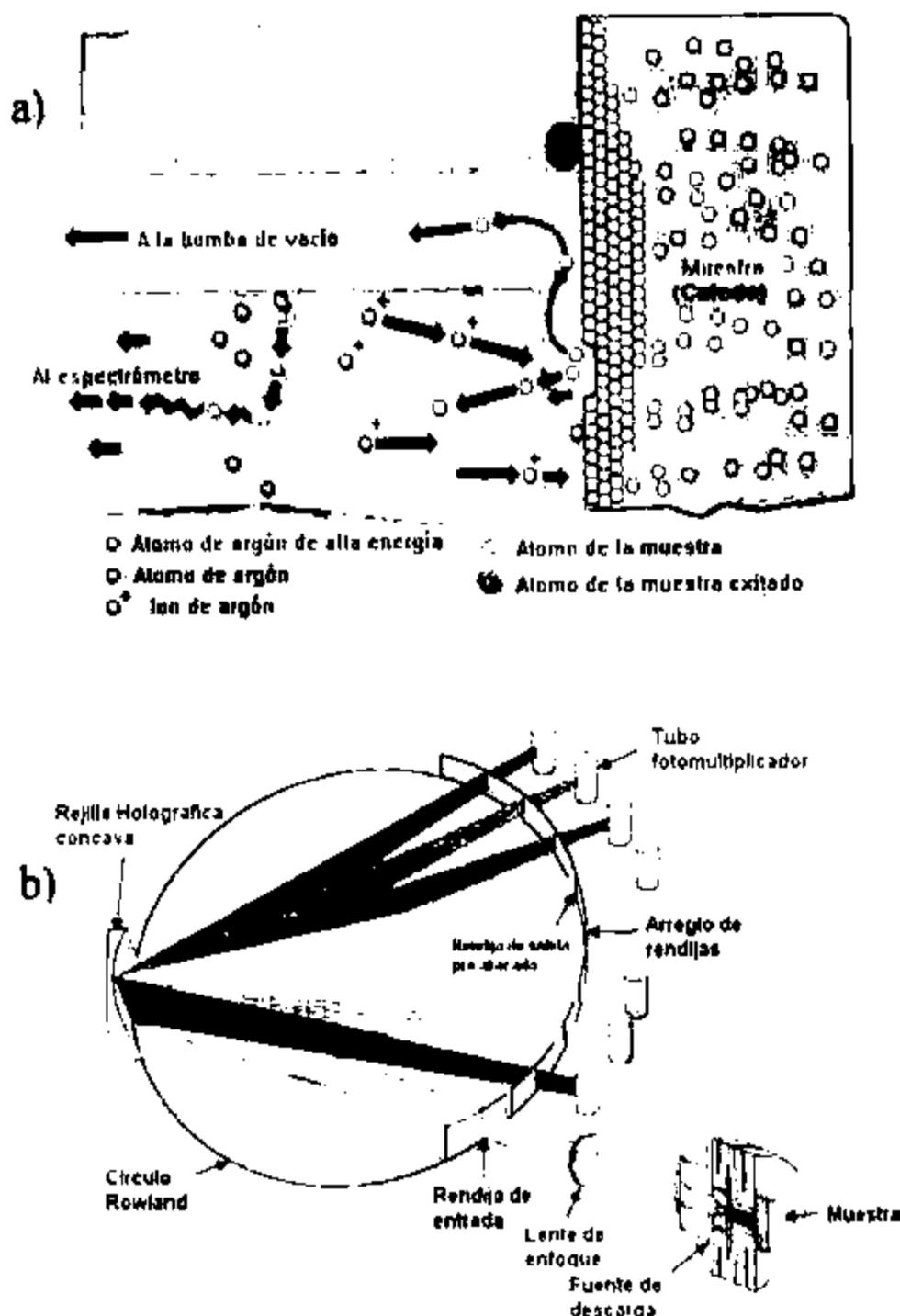


Figura 2.7. Esquema del funcionamiento del equipo de GDS

El equipo cuenta con una rejilla holográfica que enfoca y separa la luz por longitud de onda

Esta luz pasa por unas rendijas hacia los detectores para su medición. De esta manera se van contabilizando las emisiones de cada elemento de la muestra mediante la ayuda de una computadora y obtener un espectro donde se muestre la intensidad de cada elemento contra longitud de onda, o también el % en peso de cada elemento contra la profundidad.



Mediante una lógica operacional toda esta información obtenida se transforma en una serie de gráficas que nos muestran los perfiles de composición química vs. Profundidad o número de átomos contenidos vs. profundidad, así como la obtención de los espesores de recubrimientos o películas con una precisión bastante buena.

2.2.5 Espectroscopía de infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo está muy relacionada con los modos de vibración de los enlaces de las moléculas. Cuando la longitud de los enlaces es capaz de absorber la radiación infrarroja la gráfica de los espectros obtenidos la presenta en forma de valles que pueden ser anchos o angostos y pueden representar el conjunto de moléculas que absorben en determinada posición por lo tanto la no absorción se presentan como una gráfica un tanto plana. La gráfica puede ser representada como el porcentaje de transmisión o de absorción contra el número de onda por centímetro.

La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula.

Cuando un material interacciona con la radiación en infrarrojo parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específica. Estas absorciones son dadas por la configuración de las moléculas en el material. El tipo de enlace característico de cada grupo atómico determina las frecuencias que se absorben. La multiplicidad de variaciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, las interacciones débiles con los átomos circundantes también intervienen dándole un espectro único a cada compuesto. Lo interesante de un espectro de infrarrojo es que la absorción o no absorción, en regiones específicas de frecuencia puede correlacionarse con



movimientos específicos de estiramiento o de flexión y en algunos casos con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Al interpretar un espectro de infrarrojo es posible establecer la ausencia o presencia de ciertos grupos funcionales. Sin embargo a veces es complicada la determinación de los grupos funcionales por la gran cantidad de picos de absorción que presenta el espectro.

Como es sabido el rango del infrarrojo es muy extenso y para efectos de descripción se ha dividido en tres regiones a saber: Región del infrarrojo cercano, esta región debe su denominación por el hecho de estar cerca de la región visible; esta región empieza desde $0.80\ \mu\text{m}$ hasta los $2.5\ \mu\text{m}$. En este rango se encuentran las absorciones de los sobretonos armónicos de la banda fundamental o de bandas de combinación asociadas con los átomos de hidrogeno.

Región del infrarrojo intermedio empieza desde $2.5\ \mu\text{m}$ hasta $15.38\ \mu\text{m}$, aquí se encuentran las frecuencias de grupo y la región de la huella digital. Las frecuencias de grupo consisten en solo dos átomos de una molécula. En este rango se pueden identificar frecuencias de estiramiento de enlace sencillo y las vibraciones de flexión o dobléz llamadas también frecuencias de esqueleto, de sistemas poliatómicos que involucran movimiento de enlaces que ligan a un grupo sustituyente con el resto de la molécula.

Región del infrarrojo lejano. Va de los $15\ \mu\text{m}$ hasta los $1000\ \mu\text{m}$, contiene las vibraciones de flexión del carbono, oxígeno, nitrógeno y flúor con átomos de masa mayor a 19. Esta región es adecuada para el estudio de enlaces de coordinación.

El equipo utilizado, un Perkin Elmer, puede verse en la imagen inferior.



Figura 2.9. Equipo de medición de IR utilizado

Puesto que se ha investigado que existen algunos bordes de absorción en el infrarrojo asociados al enlace doble $\text{Cr} = \text{O}^{39, 40}$, el uso de esta técnica permitirá determinar y corroborar que existe la presencia de este enlace y por lo tanto la presencia de Cr_2O_3 .

2.2.6 Pruebas mecánicas.

Se realizaron pruebas mecánicas para evaluar las propiedades de las películas, estas propiedades se midieron de acuerdo a los métodos de la ASTM (American Standard for Testing of Materials) y otros métodos de prueba particulares, las propiedades fueron la medición de la dureza superficial de las películas, medición de la adherencia y la resistencia a la corrosión por picaduras en medios clorados. Las denominaciones de las normas en las pruebas mecánicas utilizadas se enlistan a continuación:

ASTMG46 Standard practice for examination and evaluation of pitting corrosion



ASTMG48 Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution

E9B5 Adhesion of applied organic finishes, norma utilizada por un reconocido fabricante de línea blanca y artículos para el hogar, esta agrupa a las siguientes:

E9B5A Cross hatch method

E9B5C Pencil method (flattened)

E9B5D Scrape-adhesion method

Para los métodos de evaluación de la corrosión por picadura y práctica estándar, diremos en resumidas cuentas que se trata de conocer las condiciones a las que debe hacerse la prueba, es decir como debe estar la muestra o los especímenes, como deben ser limpiados como deben ser colocados, la duración de la prueba, la temperatura del ambiente para la realización de la prueba, la concentración de la solución así como su temperatura. Una vez realizada la prueba especificar un área para el conteo de las picaduras a determinado número de aumento mediante el auxilio del microscopio óptico y una rejilla de cuadros para ubicar el área, conteo y registro de las picaduras. Para el caso de las pruebas restantes el bosquejo es el siguiente.

2.2.6.1 Adhesión.

Permitió conocer qué tan fuerte está unida la película al sustrato. El criterio utilizado para evaluar la resistencia fue del tipo pasa no pasa es decir se tomó en cuenta un rango de resistencia apropiado y se consideró a las muestras que pasaron este rango.

El método de rayado cruzado para evaluar la adherencia de las películas, utiliza un instrumento especial provisto con hojas filosas paralelas para practicar una serie de líneas o rayas, primero de norte a sur y después de este a oeste por decirlo de alguna manera, sobre la superficie de los recubrimientos después la aplicación de una



cinta adhesiva sobre la superficie rayada, el levantamiento de la misma y finalmente el análisis de las condiciones de la película después de esta operación, se auxilia de una tabla de valores donde se le asigna un valor de adherencia de acuerdo al grado de adhesión de la película con la idea de conocer su resistencia.

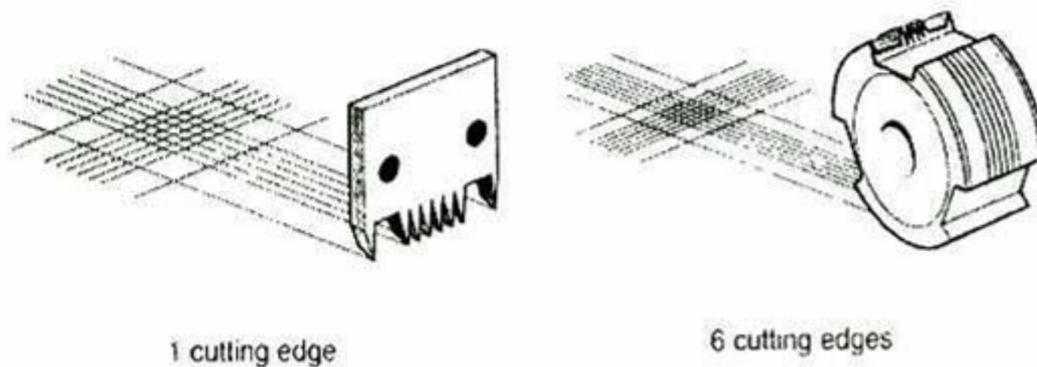


Figura 2.13. Instrumento utilizado para la evaluación de la resistencia a la adhesión de las películas

2.2.6.2 Dureza.

La dureza de los recubrimientos se realizó de acuerdo al principio de que un material mas duro raya a uno menos duro, en base a una escala y también por medición indirecta.

Se midió la misma dureza de las muestras con un microdurómetro vickers para corroborar los valores de la dureza de los lápices empleados en la prueba.

Las normas para la realización de esta prueba fueron las utilizadas por una empresa local, relacionada con recubrimientos estas normas a su vez se basan en normas de la ASTM

2.2.6.3 Corrosión.

Se efectuó una prueba de corrosión sobre las muestras de acero coloreado para determinar si existe o no resistencia a la misma mediante las normas de la ASTM correspondientes utilizando soluciones a base de cloro.



2.3 Aspectos experimentales

2.3.1 Variables consideradas

El problema de definir las variables a considerar resultó una cuestión importante que llevo tiempo definir, de acuerdo a criterios bien establecidos descritos en la bibliografía y pruebas piloto, las variables a considerar finalmente fueron el tiempo de proceso o sea el tiempo en el que cada muestra estuvo inmersa en la solución ácida para colorearse, esta variable esta conectada directamente con el espesor de la película formada, a mayor tiempo de proceso mayor espesor.

La otra variable que se consideró importante fué el valor de potencial utilizado en la celda, con base en los trabajos presentados en los artículos revisados. Se espera que al utilizar dos valores de potencial (0.1 V y 0.3 V) se pueda observar alguna influencia significativa en las propiedades y características de las películas

2.3.2 Aceros utilizados

Se utilizaron dos tipos de acero con la idea de observar si existen diferencias en las características de coloración debido a la diferente composición química de los aceros inoxidable, además se utilizaron únicamente aceros denominados austeníticos por sus propiedades en vista de la aplicación final que se pretende para estos materiales, estas características son: que puedan ser maleables y relativamente baratos.

Otro de los factores que motivaron la utilización de estos aceros fué la información encontrada en la revisión bibliográfica sobre el tema donde no aparecen otros tipos de aceros inoxidable. Todos los artículos y publicaciones encontrados y revisados tratan aspectos de coloración y de técnicas empleadas en la caracterización de acero inoxidable 304 en su mayoría. Lo anterior obedece a los buenos resultados obtenidos para los aceros inoxidable austeníticos 304.

La única diferencia para los dos tipos de acero utilizados en esta experimentación es la composición química y específicamente el contenido de níquel, el acero inoxidable 316 tiene mayor contenido de níquel como podrá observarse en su composición química en el capítulo de resultados.

2.3.3 La celda electrolítica

La celda empleada consistió de un recipiente de vidrio para evitar la acción corrosiva de la solución, un electrodo de platino para proveer a los iones en la solución una área de intercambio mas efectiva y facilitar las reacciones, una varilla de agitación con la finalidad de mantener una concentración de iones uniforme en todo el volumen, una diferencia de temperatura con respecto al ambiente para facilitar las reacciones, un termómetro de bulbo de vidrio para monitorear la temperatura ayudar a mantenerla constante, una fuente de voltaje de corriente alterna a 60 Hz, de 0.1 V y 0.3 V, una parrilla o elemento calefactor para calentar la solución y mantener a la temperatura deseada.

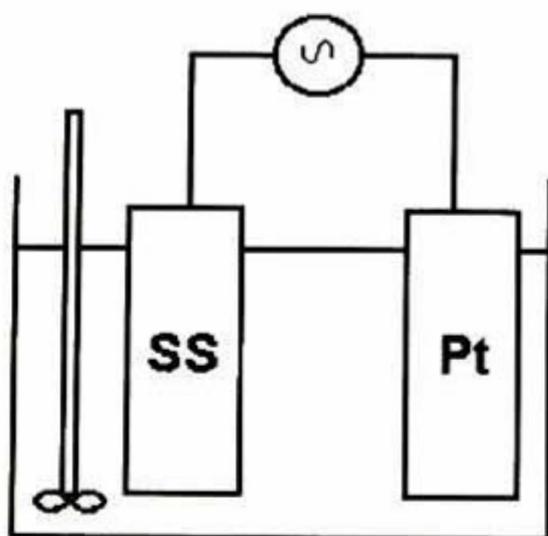


Figura 2.14. Esquema de la celda electroquímica empleada



2.3.4 Método de coloreado empleado

El proceso de coloreado que se siguió consistió en la inmersión de los aceros a diferentes tiempos en una solución de ácido crómico y ácidos sulfúrico a 2.5 M y 5 M respectivamente en una celda electroquímica provista de un electrodo de platino del cual sirve como área de intercambio de iones una barra de agitación una fuente de voltaje alterno la temperatura de 70 °C. Se obtuvieron series de aceros coloreados de las dos composiciones químicas empleadas a los dos valores de potencial en la celda programados. Los tiempos de inmersión empleados para las muestras fueron desde 10 minutos hasta 30 minutos en incrementos de 5 minutos, de esta forma se obtuvo un espectro de colores en las diferentes muestras utilizadas.

2.3.5 Preparación de recubrimientos a base de sílice por el proceso sol-gel

Dentro del proceso de coloreado de aceros inoxidable se observó que existen algunas muestras que a pesar de haber utilizado corriente alterna como alternativa de endurecimiento catódico, resultaron en baja resistencia al rayado y a la manipulación por el manejo, por lo tanto se optó por utilizar un recubrimiento a base de sílice por el proceso sol gel sobre las películas que exhibieron esta baja dureza aprovechando la amplia experiencia de recubrimientos de sílice existente aquí. Éste recubrimiento se buscó que fuera transparente y resistente para que no interfiera con las características de los aceros coloreados y ofreciera una gran protección por su resistencia tanto al manejo normal de la muestra como protección extra contra el medio ambiente. Para obtener un recubrimiento así se experimento con diferentes concentraciones de un aditivo ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) para obtener alúmina en diferentes proporciones (2.5 %, 10 % y 15 % en peso). Se realizaron pruebas de corrosión para comprobar la efectividad del recubrimiento en los aceros coloreados. La fórmula con 10 % fué la que dió los mejores resultados.

2.4 Diagrama de flujo seguido

El diagrama de flujo seguido en el desarrollo de este trabajo se muestra en la figura 2.16 siguiente donde se parte de acero 304 y 316, después siguió una preparación metalográfica que consistió en el corte de las muestras al tamaño adecuado, un desbaste o lijado progresivo con lija desde 80, 120, 400, 600, 800, 1200, 1500 y 4000 granos por pulgada cuadrada, hasta alisar la superficie después un pulido con polvo de alúmina desde 1 hasta 0.3 micras. Posteriormente se aplica el proceso de coloreado como se describió en la sección 2.4, se obtienen los aceros coloreados y se procede a su caracterización otra parte es utilizada para primero obtener un recubrimiento de sol-gel, como se describe en la sección 2.5 y después aplicarlo a estos materiales y después pasarlos a su caracterización. Dentro del proceso de coloreado de aceros existen algunas muestras que a pesar de haber utilizado corriente alterna como alternativa de endurecimiento catódico resultaron en baja resistencia al rayado por lo tanto se optó por utilizar un recubrimiento de sol gel sobre las películas aprovechando la amplia experiencia de recubrimientos de sol gel existente en el CINVESTAV, IPN, Unidad Querétaro. Éste recubrimiento se buscó que fuera transparente y resistente para que no interfiriera con las características de los aceros coloreados.

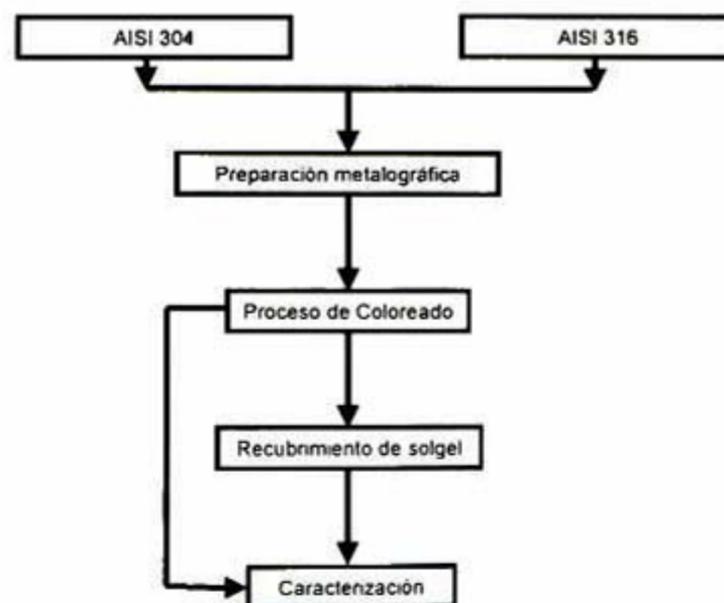


Figura 2.15. Diagrama de flujo empleado en el proyecto.



CAPITULO 3 RESULTADOS ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

A continuación se hace la presentación de los resultados que se obtuvieron, el análisis y la discusión.

3.1 GDS

La técnica de GDS es una técnica destructiva ya que erosiona la superficie de las películas. En este sentido en cada micra erosionada se monitorea la composición química en función de la profundidad o el espesor de la película, tal como se muestra en las gráficas de las figuras 3.1 a 3.5. Se presenta el porcentaje en peso de cada elemento significativo, hierro, cromo, níquel y oxígeno. En el eje de las abscisas se denota la profundidad, que se cuenta desde cero para la superficie de la película hasta aproximadamente el sustrato. Teniendo en cuenta la composición química de este acero ver tabla 1, la zona del sustrato se denota por el cambio en la composición química de la muestra hasta alcanzar la composición química nominal (la composición química del metal base).

Analizando estas gráficas se observa que el contenido de hierro, el principal componente del acero en los diferentes tiempos mostrados se reduce apreciablemente en las películas. El contenido de hierro bajo de 65 – 70 % en el metal base a valores de 15 – 18 % en peso en la película, siendo la excepción la película a 10 minutos figura 3.1 donde el contenido alcanza 35 %.

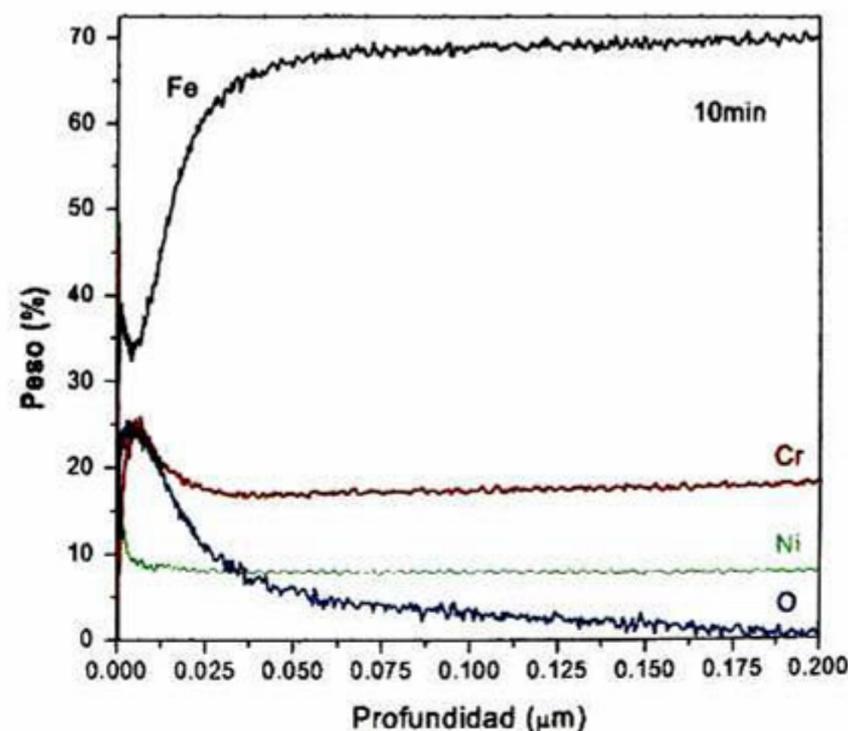
Mientras que el contenido de cromo se incrementa desde aproximadamente 15% en peso en el metal base (ver figura 3.1) hasta 25 % aproximadamente en la zona de la película. Otro ejemplo claro de esta tendencia se puede apreciar mas claramente en la figura 3.2 donde el contenido de cromo se mantiene constante en la película y ocupa el 35 % de la composición, mientras que en el metal base esta en 18% aproximadamente. Lo cual es indicativo de que las reacciones del proceso

favorecieron el aumento de cromo en la película. Además no hay que perder de vista las condiciones en las cuales se dió el crecimiento de la película, se trata de un medio ácido con alta presencia de iones de cromo en solución por lo que es lógico este aumento de cromo.

En este mismo sentido se observa el mismo comportamiento en el contenido de oxígeno. Un contenido con tendencia a aumentar desde el substrato hacia la superficie de la película. El aumento de oxígeno en la película tiene su origen en el agua de la solución.

Los contenidos de oxígeno en las películas se mantuvieron con variaciones del 25 % para el caso de la película mostrada en la figura 3.1, hasta 35 % en el caso de la figura 3.5

En cuanto al níquel, en general se observó el mismo comportamiento en todas las películas, el cual se muestra en las gráficas en color verde. El níquel tuvo una variación muy leve de contenido en la película y en el substrato. En la figura 3.1 se observa en la película un contenido de níquel igual al del metal base, que se ubica en 10 % mientras que en los demás casos figuras 3.2 a 3.5 el contenido disminuyó a menos del 5 % como el caso de la figura 3.4 y 3.5.



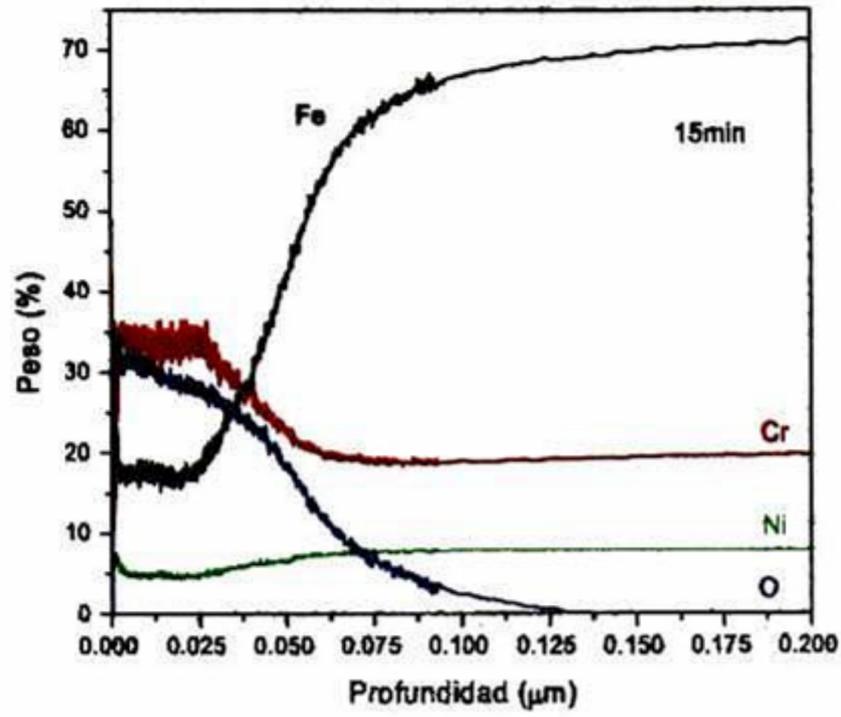


Figura 3.2. Muestra a 15 min. 304, 0.1V

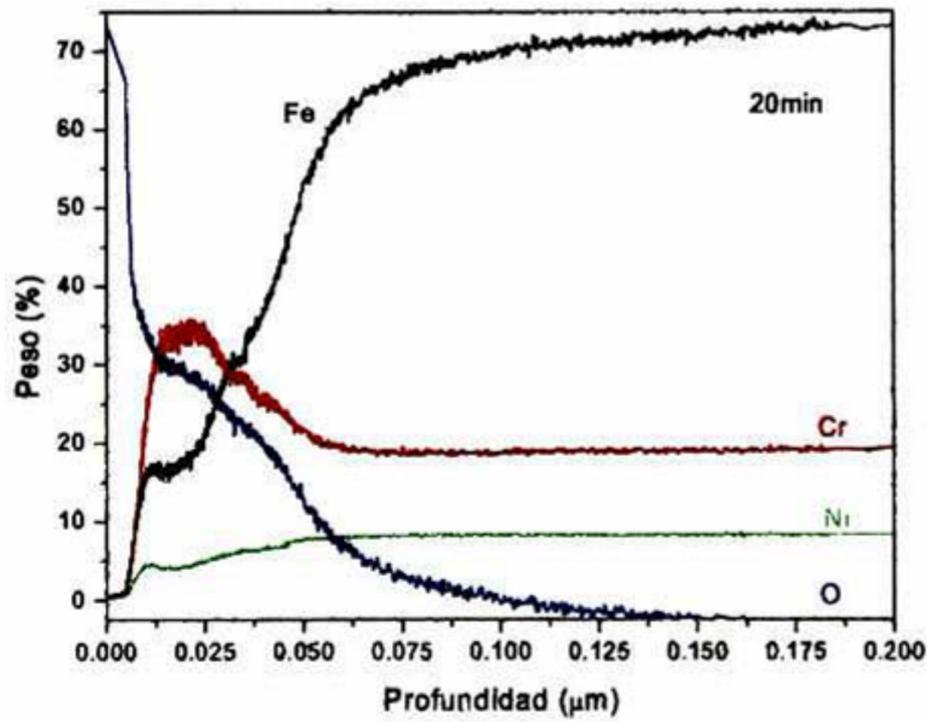


Figura 3.3. Muestra a 20 min. 304, 0.1V

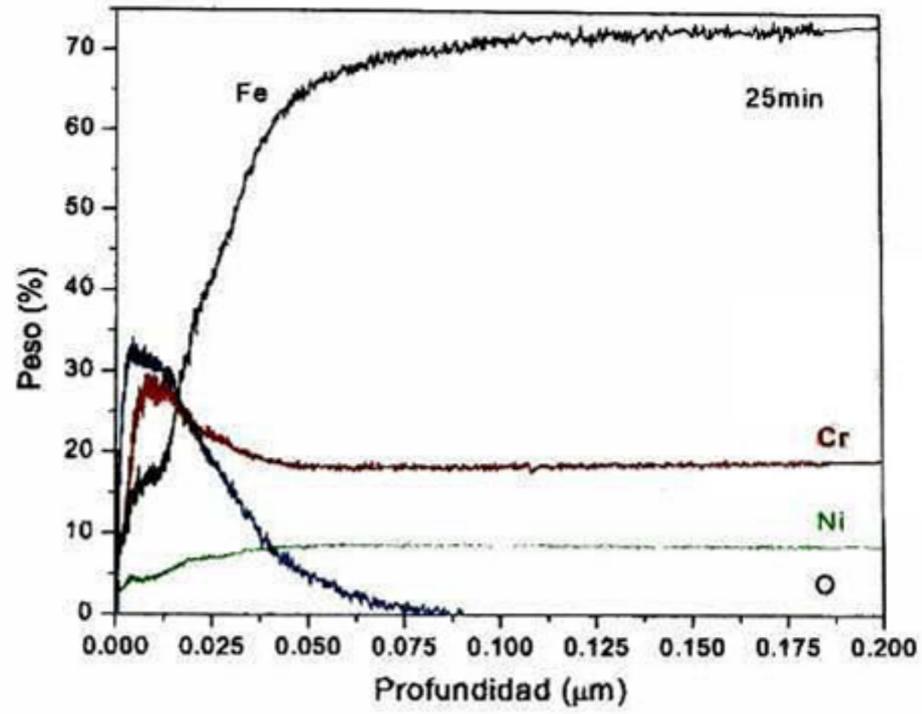


Figura 3.4. Muestra a 25 min, 304, 0.1V

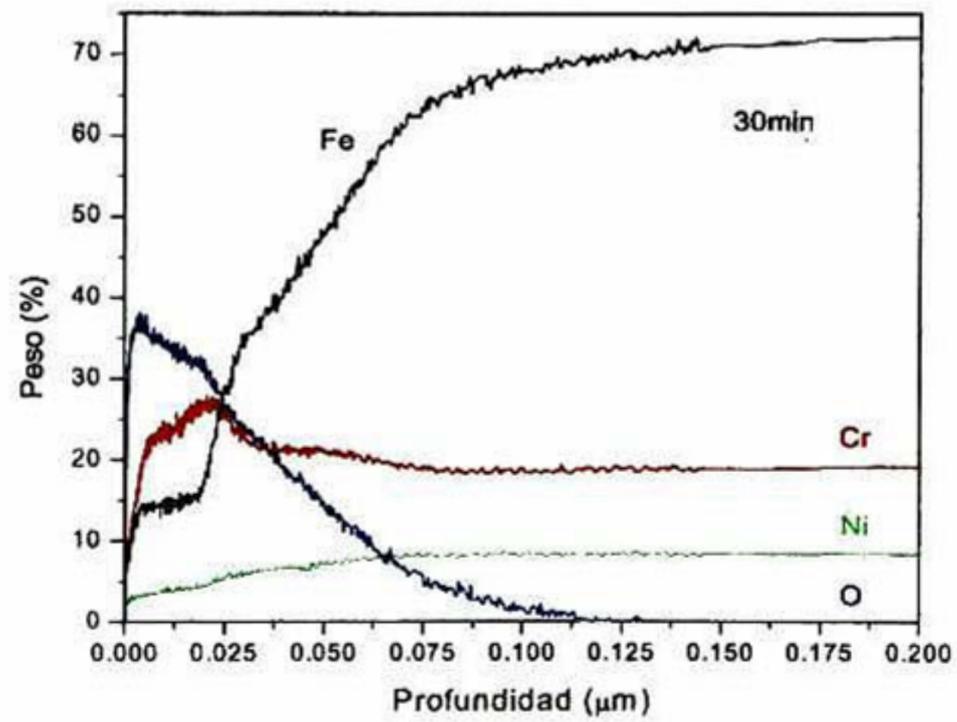


Figura 3.5. Muestra a 30 min, 304, 0.1V



Este patrón de comportamiento del hierro, cromo, níquel y oxígeno se presenta en todas las series analizadas de películas sobre sustrato de acero 304 tanto a 0.1 V como a 0.3 V. Para el caso de la serie a 0.3 V ver figuras 3.6 a 3.10.

Sin embargo algo interesante se puede observar en caso de la figura 3.10, el contenido de cromo en la película es el más bajo de la serie a 0.3 V

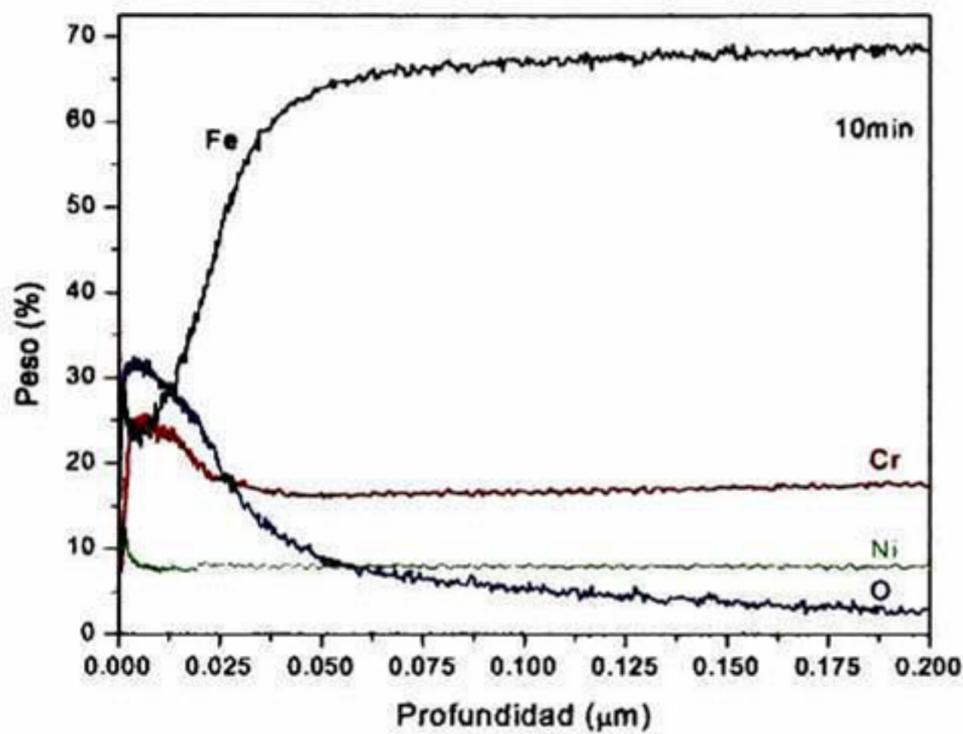


Figura 3.6. Muestra a 10 min, 304, 0.3V

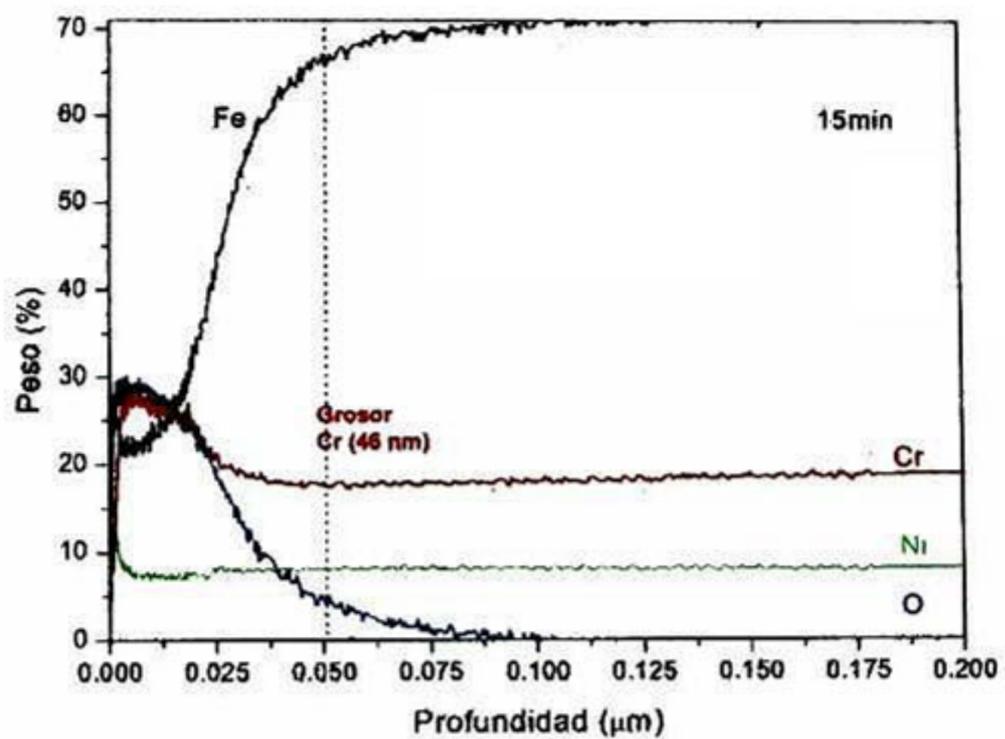


Figura 3.7. Muestra a 15 min, 304, 0.3V

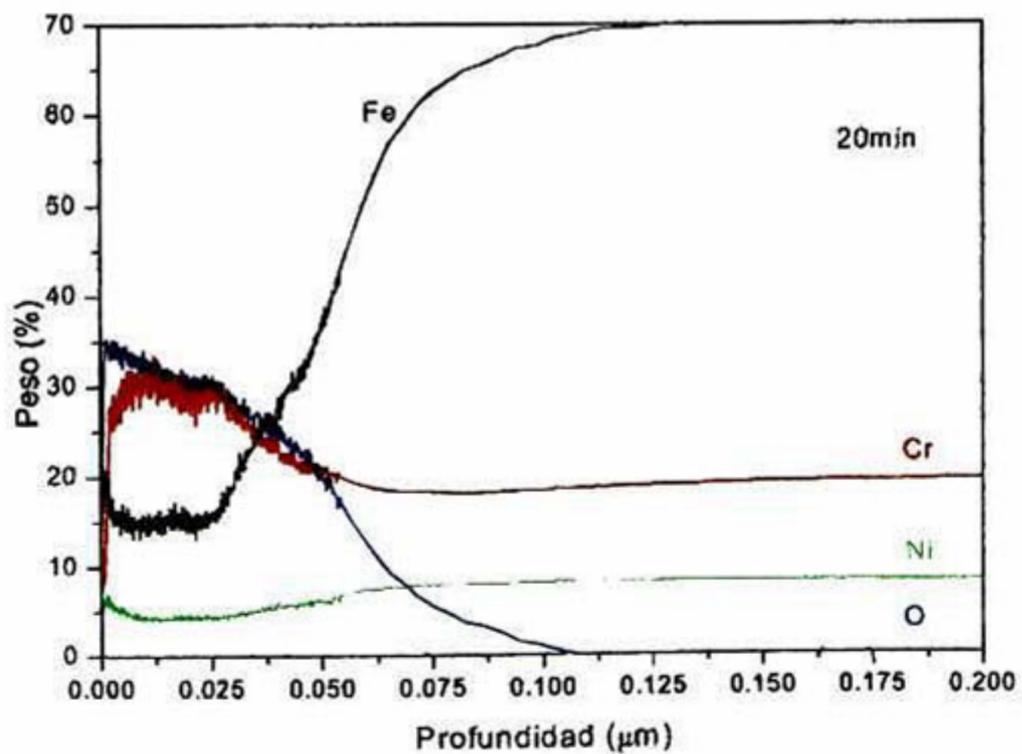


Figura 3.8. Muestra a 20 min, 304, 0.3V

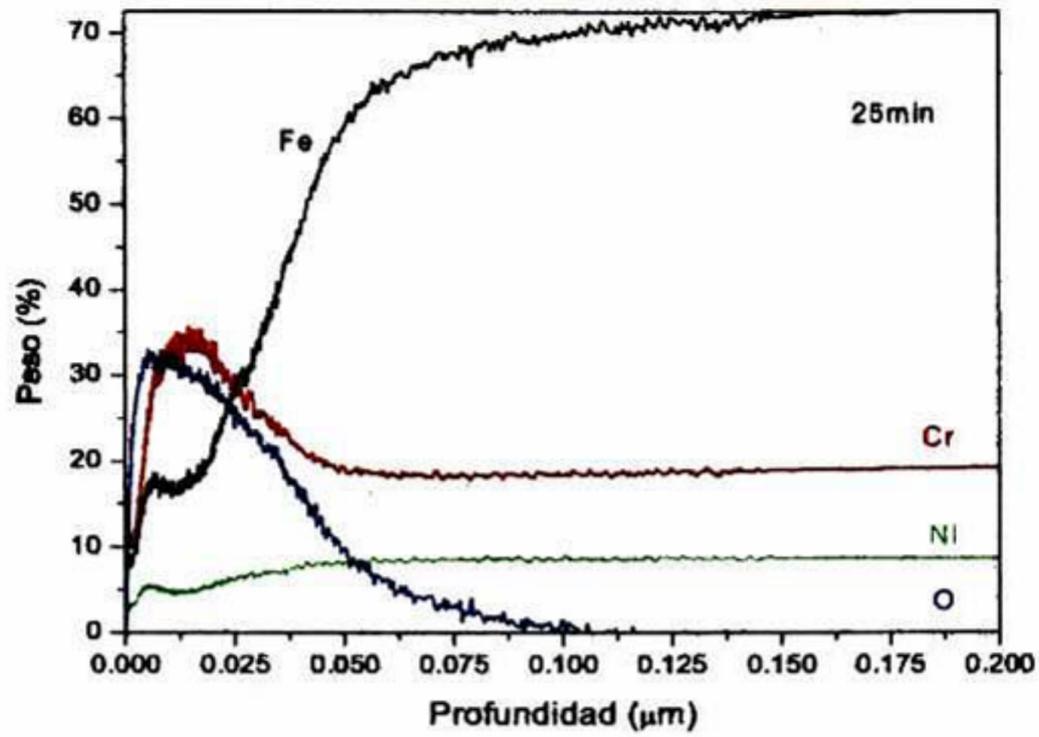


Figura 3.9. Muestra a 25 min, 304, 0.3V

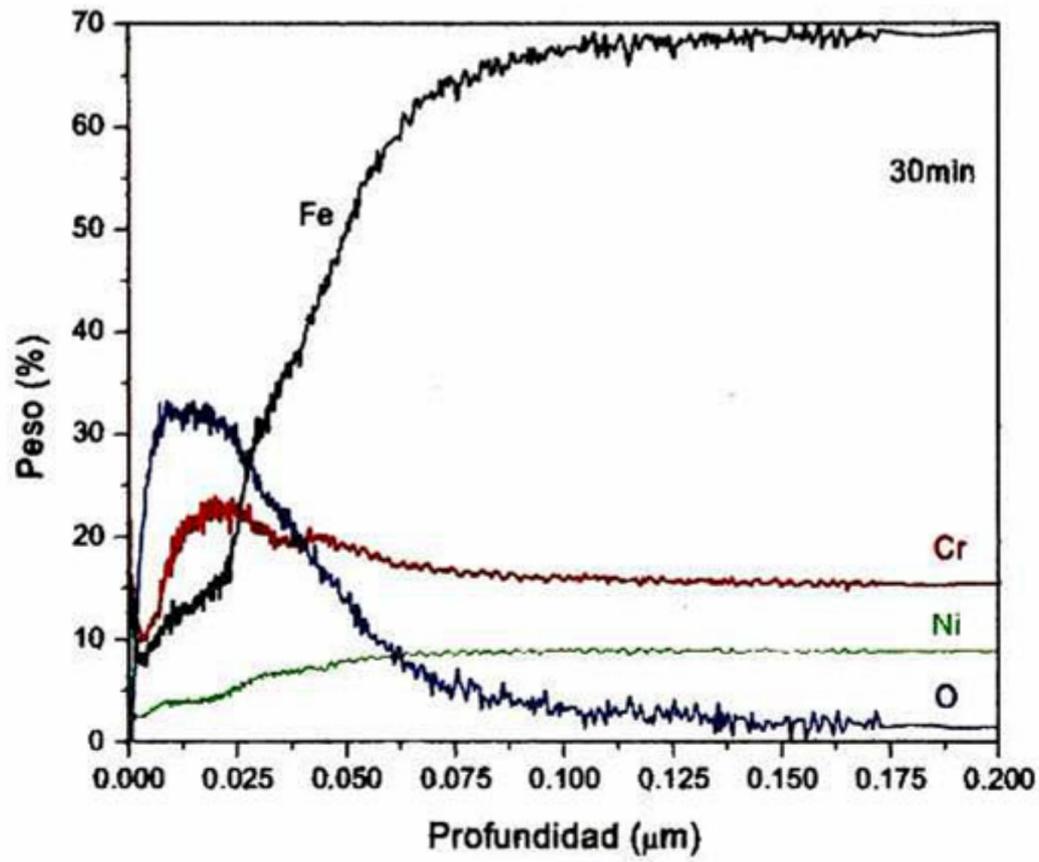


Figura 3.10. Muestra a 30 min, 304, 0.3V

Ahora en base en el anterior análisis y continuando con el acero 316 a 0.3 V y 0.1 V se observa lo siguiente.

Las variaciones de los principales elementos hierro cromo níquel y oxígeno mantienen las mismas tendencias que las películas de los aceros 304 tanto para 0.3 V como para 0.1 V.

Como se sabe el acero 316 tiene un mayor contenido de níquel, ver tabla 1 y sin embargo el níquel se mantuvo sin variación siguiendo el mismo patrón que las películas del acero 304 a los dos voltajes empleados

Lo anterior se puede observar en la figura 3.11 para el caso de una película con 20 minutos.

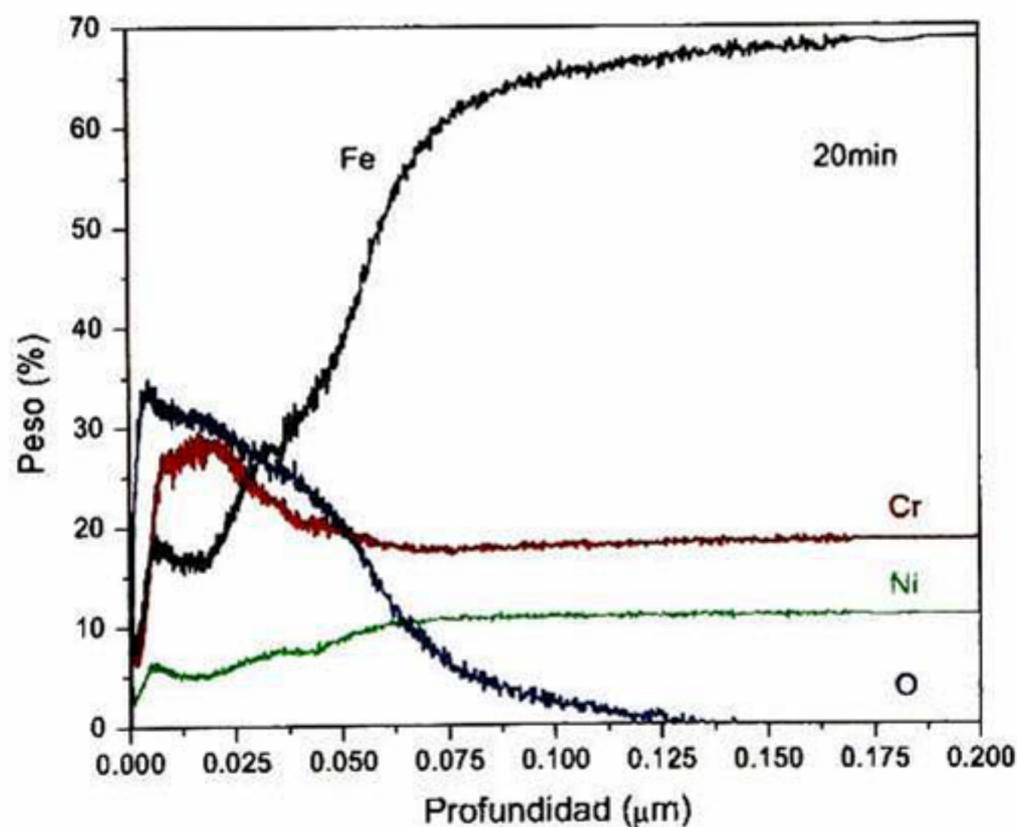


Figura 3.11. Muestra a 20 min, 316, 0.1V

Otro ejemplo representativo de las características que se repiten pero ahora para el caso de acero 316 a 0.3 V figura 3.12.



En esta figura se puede observar que la composición química en la película se mantiene estable para cada elemento. Es decir no hay variación en el contenido de cada elemento en la película.

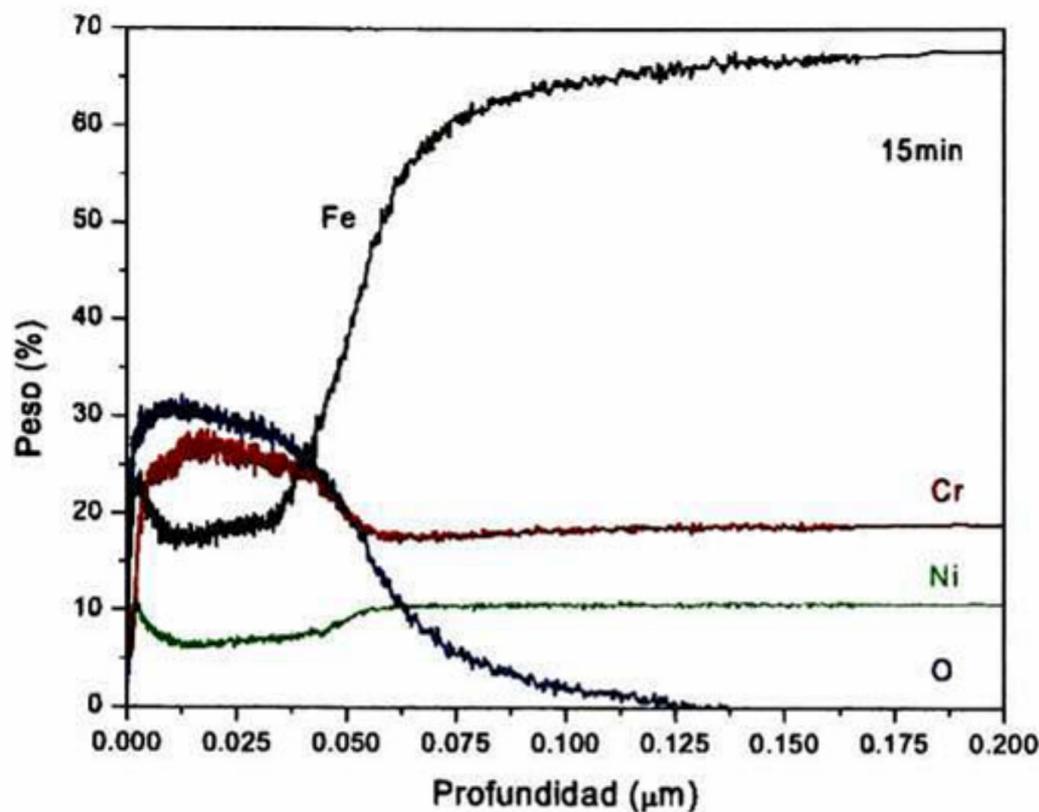


Figura 3.12. Muestra a 15 min, 316, 0.3V

Los resultados de la técnica GDS indican que existe presencia de oxígeno, hierro, cromo y níquel en orden de contenido.

De los tres principales metales contenidos en las películas del acero 304, 316, los voltajes utilizados y los tiempos empleados en todos se observó el mismo comportamiento de cada elemento.

Los elementos que pueden estar formando óxidos en base en los resultados de la técnica GDS son el hierro, el cromo y el níquel. Siendo el cromo el de más posibilidades por su gran presencia en general en todas las series.

En base en lo anterior se puede inferir que es posible tener al oxígeno ligado en las siguientes formas:



a.- Ligado a cada elemento metálico en forma separada formando óxidos de hierro Fe_2O_3 , óxidos de cromo Cr_2O_3 y óxidos de níquel NiO .

b.- Ligado a dos elementos metálicos formando óxidos de la forma $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ o $\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$.

c.- Ligado a los tres elementos metálicos formando un óxido complejo del tipo $\text{Ni}_o\text{Fe}_p\text{Cr}_q\text{O}_r$.

d.- Formando una combinación de las formas a y b.

Las posibilidades de presencia de óxidos de cromo (Cr_2O_3) son altas, en segundo lugar el óxido de hierro (Fe_2O_3) y por último el óxido de níquel (NiO).

Hasta este punto solo se puede decir que existen posibilidades de formación de óxidos, no hay elementos que nos confirmen este supuesto porque esta técnica nos indica solo la presencia de elementos, saber con quien está ligado cada metal dará más elementos para determinar efectivamente la presencia y tipo de óxidos.

Una técnica que ayuda en este sentido es la espectroscopía de infrarrojo de la cual se muestran los resultados a continuación.

3.2 Espectroscopía de infrarrojo

En este apartado se presentan los resultados de la serie de aceros 304 a diferentes tiempos.

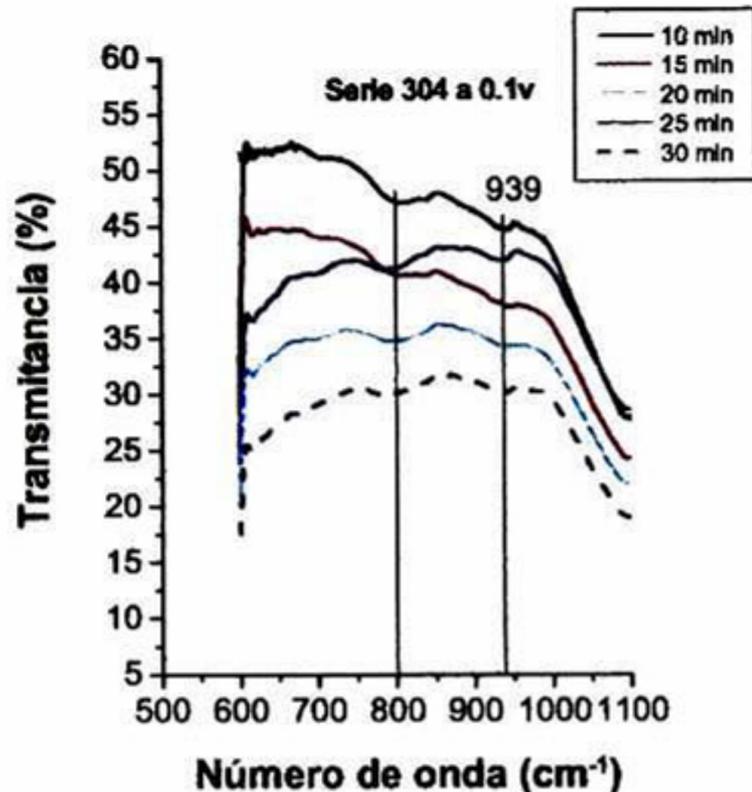


Figura 3.13. Espectros de IR de la serie del acero 304, 0.1V

Se determinaron los espectros de la serie de películas correspondientes al acero 304 en base en los resultados de GDS los cuales indican que el níquel está en niveles bajos iguales o menores al metal base sin importar si es un acero 304 o 316. Recordando que el acero 316 tiene un contenido de níquel cerca de 18%, mientras que el acero 304 tiene un contenido de níquel cercano al 10 %.

Haciendo un análisis de los espectros mostrados en la figura 3.13 se observa lo siguiente:

Existe una zona donde hay un cambio en las pendientes de los bordes de absorción en cada muestra y es la zona de 500 a 1000 cm^{-1} . Específicamente se destacan dos a 800 y 939 cm^{-1}

Si se comparan estos últimos bordes de absorción encontrados en estas películas con un espectro de una película de Cr_2O_3 crecida por la técnica CVD⁵⁹ se encuentran coincidencias en estos dos bordes de absorción. La referencia indica bordes de absorción en 512 cm^{-1} para el enlace Cr - O y $970, 300, 770\text{ cm}^{-1}$ para el enlace Cr = O correspondientes al Cr_2O_3 . Por lo tanto en base en esto existen más elementos que indican la presencia de Cr_2O_3 en las películas.

3.3 Diagramas de Pourbaix

El sistema donde se crecieron las películas es un medio acuoso en el cual interactúan iones y electrones en una superficie. Este tipo de sistemas puede ser representado mediante los diagramas de Pourbaix. La ventaja de estos diagramas es que permiten determinar las especies o componentes estables en función de las variables potencial en Voltios y PH.

Se obtuvo la gráfica Eh - pH del sistema Fe - Cr - Ni esto con la intención de cubrir la composición química del acero 316 el cual contiene más níquel.

La justificación de usar solo tres elementos representativos de la composición química se basa en que los demás elementos que componen el acero inoxidable en general están en el orden de menos de 5 % a lo mucho, y se consideran elementos residuales, en cambio los tres elementos mencionados están por arriba del 15 % en el acero.

Lo interesante a resaltar en la construcción de los diagramas es que se notó en los dos casos acero 304 y 316, como la actividad del níquel resultó nula. Por lo anterior aquí se muestra la gráfica Eh - pH del sistema para el acero 316 figura 3.14 a) donde además se cubre los dos potenciales utilizados.

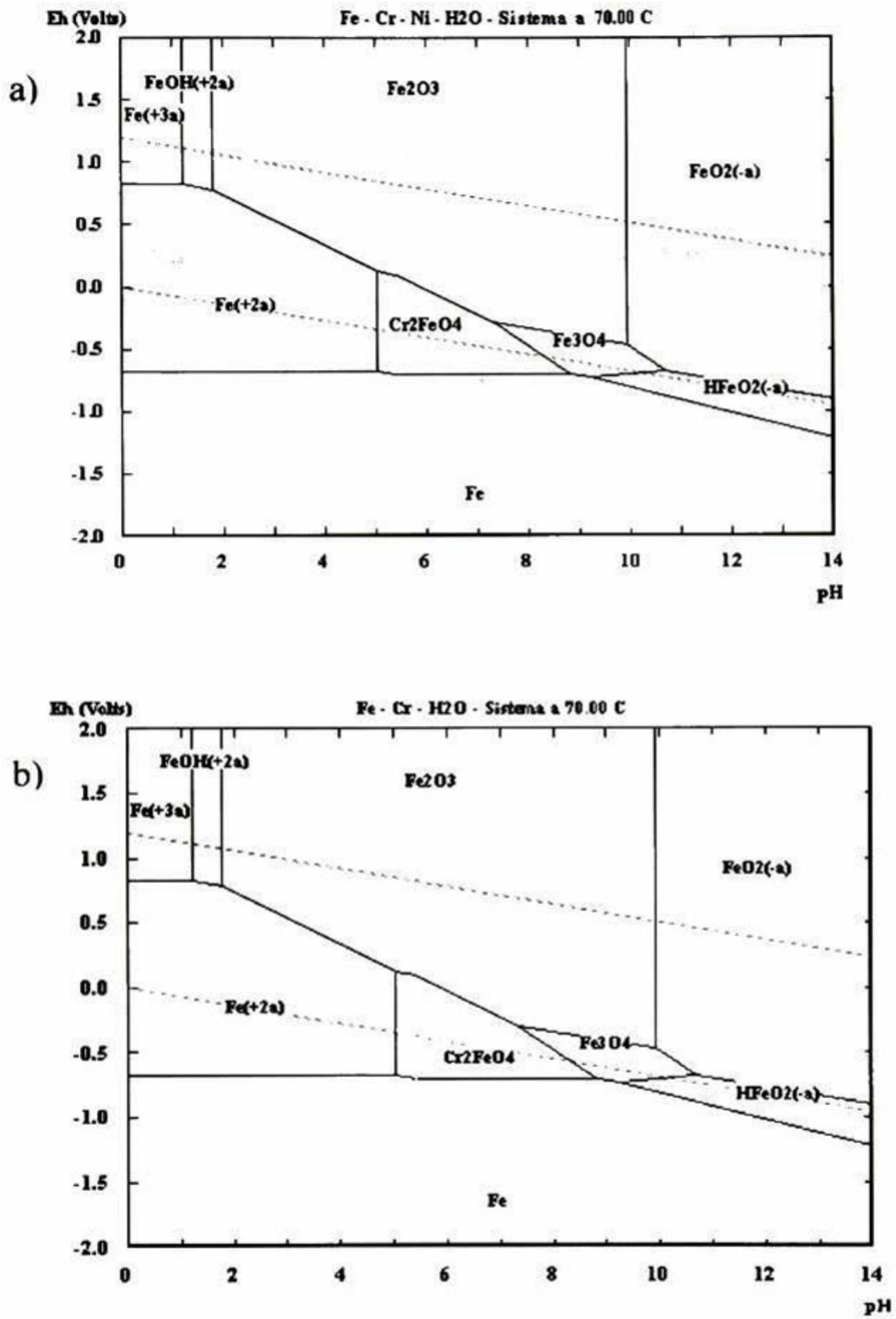


Figura 3.14 Continuación, gráfica de Pourbaix a) para el sistema que representa al acero 316, b) para el sistema que representa al acero 304.



En los dos casos de los aceros utilizados 304 y 316 figura 3.14 a) y b) respectivamente, se observa la presencia de los óxidos Fe_2O_3 , Cr_2FeO_4 y Fe_3O_4 . Haciendo un reacomodo al óxido Cr_2FeO_4 de la forma FeOCr_2O_3 , concuerda con los resultados por GDS y espectroscopía de infrarrojo, por lo tanto esta es la forma de óxido que mas posibilidades tiene de estar presente en las películas ya que los bordes de absorción presentan una ligera diferencia en comparación con los de la referencia 49 para el Cr_2O_3 , esta diferencia puede ser por la presencia del FeO en el FeOCr_2O_3 , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 encontrados en los diagramas de Pourbaix.

3.4 Espectroscopía de Reflectancia

La espectroscopía de reflectancia nos permite determinar si estas películas presentan interferencia. El espectro típico de una película que presenta interferencia es una gráfica del tipo senoidal o con oscilaciones, estas oscilaciones están en función del índice de refracción y del espesor de las películas. La reflectancia nos da la relación entre la intensidad incidente y la intensidad reflejada de luz visible a incidencia normal. Los siguientes espectros corresponden al acero 304 y 316 a 0.1 V y 0.3 V.

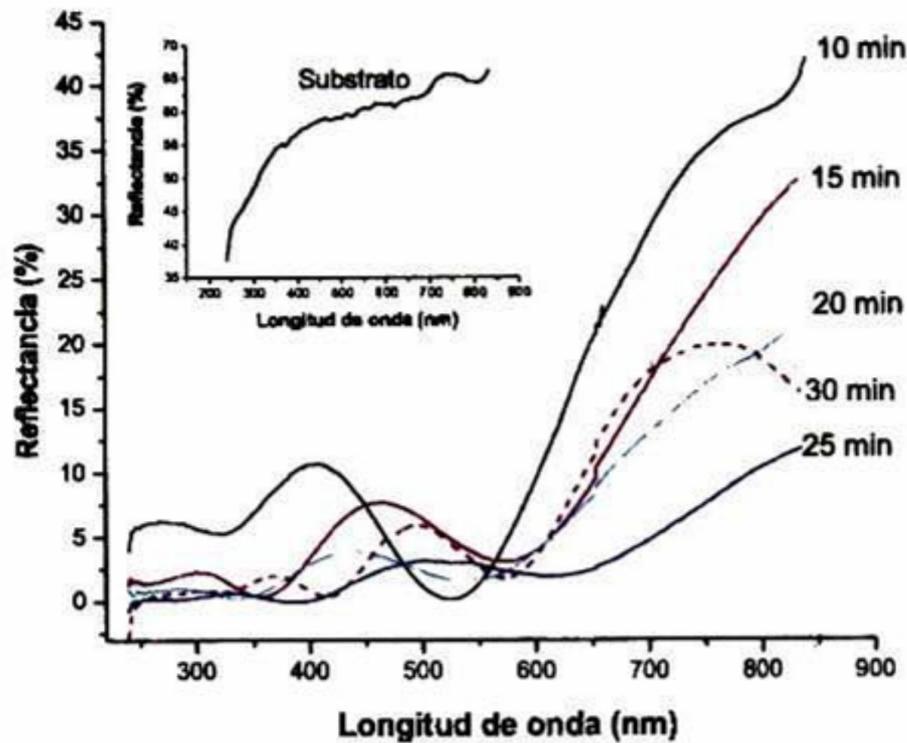


Figura 3.15. Espectros de reflectancia del acero 304 a 0.1 V y diferentes tiempos de inmersión.

Como puede observarse en la figura 3.15 todas las películas presentan oscilaciones de interferencia, algunas en mayor grado por la amplitud y frecuencia de los gráficos, obsérvese también que estas oscilaciones se encuentran en el rango de longitudes de onda de la luz visible (400 – 800 nm aproximadamente). Por lo que estas oscilaciones están muy relacionadas con los colores.

También nótese en la misma figura en el recuadro superior izquierdo se encuentra la gráfica del espectro de reflectancia del metal base sin colorear. Este tipo de gráfica corresponde a un material reflejante y esa pendiente indica la presencia de una delgada película de óxido que en este caso se trata de óxido de cromo que actúa como protector contra la corrosión.

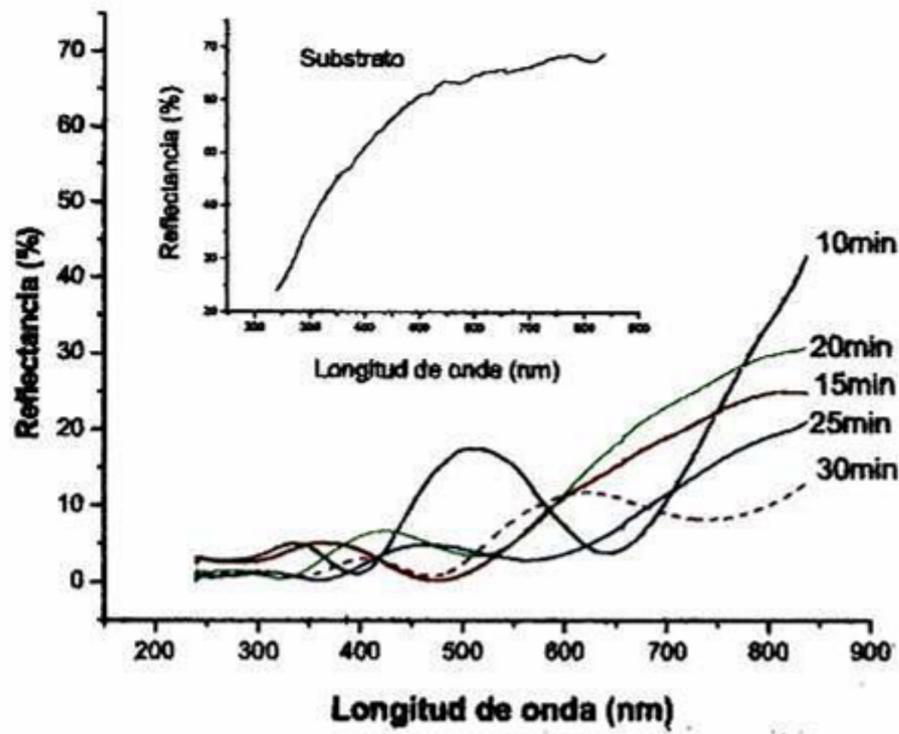


Figura 3.16. Espectros de reflectancia del acero 316 a 0.1 V y diferentes tiempos de inmersión.

En la figura 3.16 se presentan los espectros de la serie del acero 316 a 0.1 V. Se observan igualmente como en el caso anterior las oscilaciones de interferencia para todas las películas. En el recuadro superior se observa el metal base sin colorear, el mismo caso que el anterior.

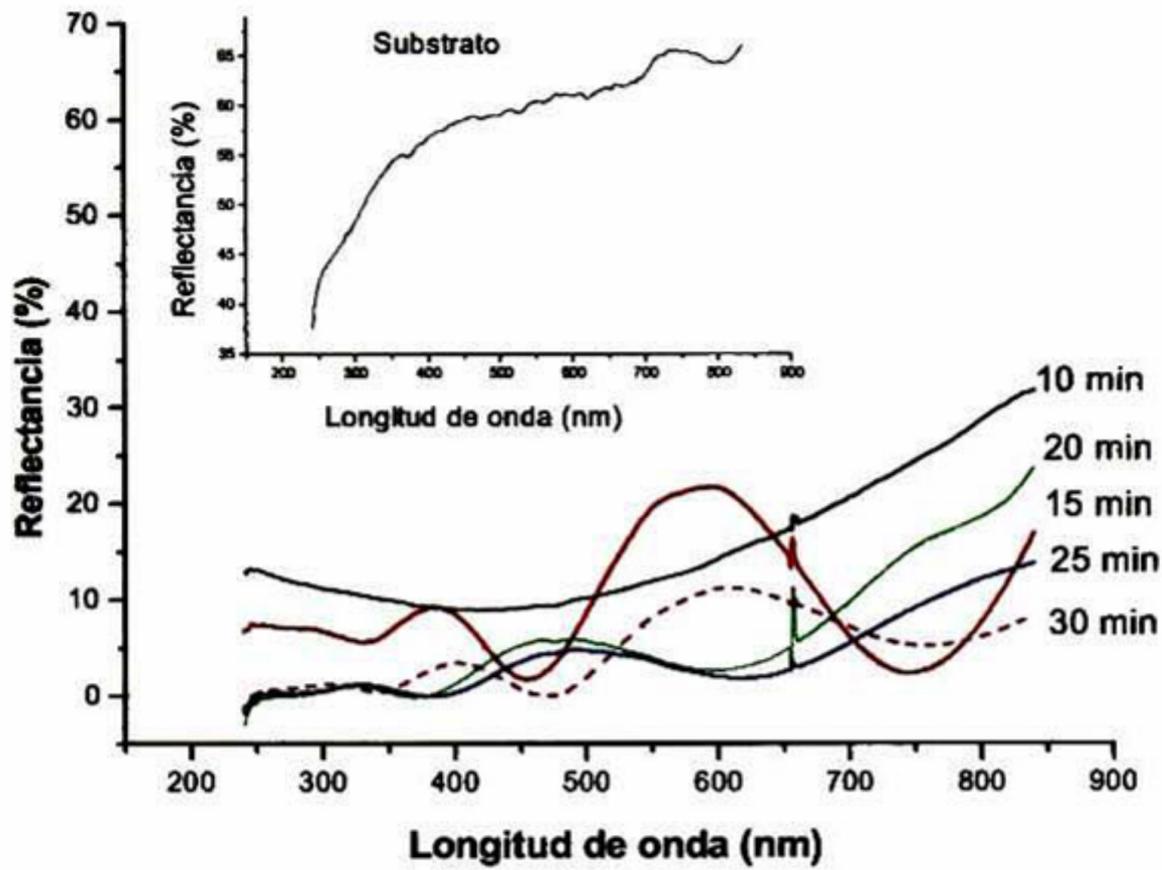


Figura 3.17 Espectros de reflectancia del acero 304 a 0.3 V y diferentes tiempos de inmersión

En la figura 3.17 se muestran los espectros de la serie del 304 a 0.3 V. En este caso se observa un aumento en la amplitud de las oscilaciones en relación con la serie de la figura 3.16. La explicación de este hecho tiene relación con el potencial utilizado que es mayor al que se utilizó en la figura 3.16.

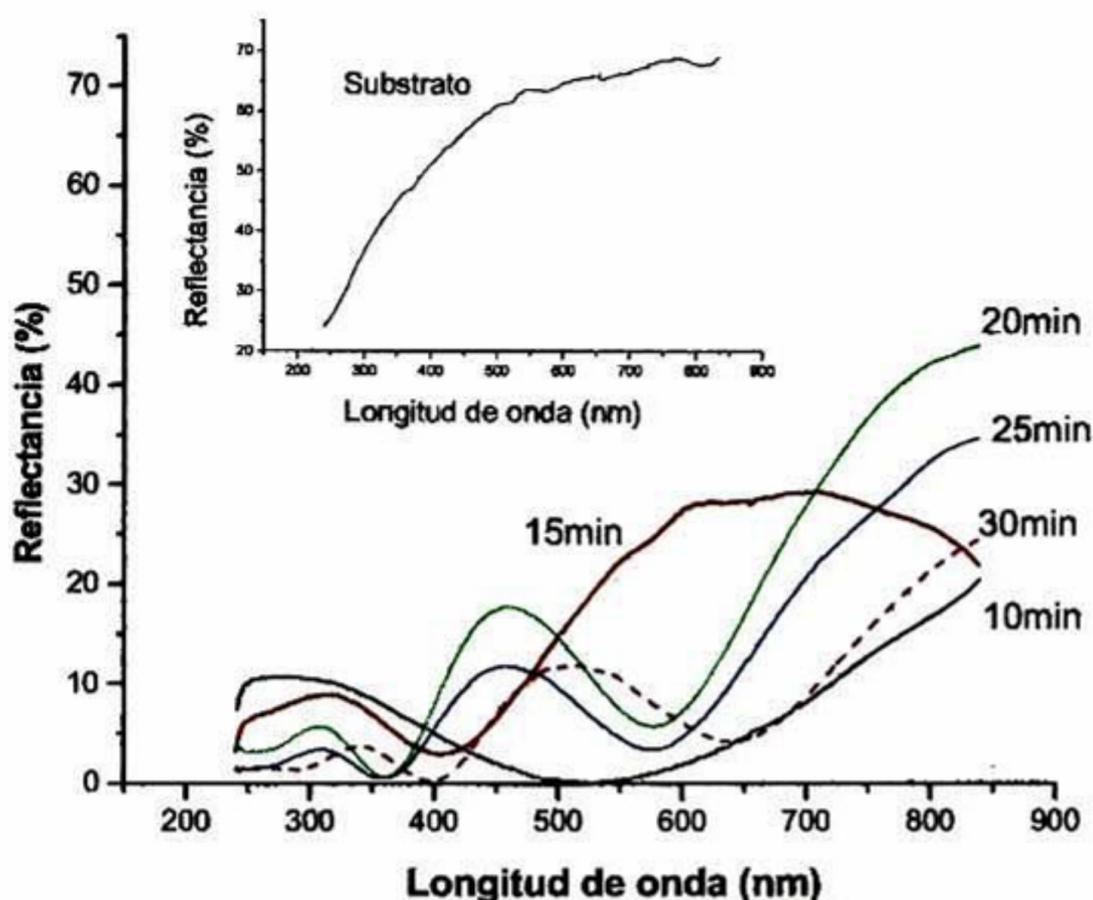


Figura 3.18. Espectros de reflectancia del acero AISI316 a 0.3 V y diferentes tiempos de inmersión

Finalmente en la figura 3.18 se muestran los espectros de reflectancia de las películas del acero 316 a 0.3 V. Se mantienen las mismas características de oscilación de las curvas, cambiando en los casos correspondientes los máximos y mínimos de las mismas en comparación con la serie de la figura 3.16.

Los óxidos son materiales que presentan interferencia cuando son depositados o crecidos formando una película delgada en una superficie, por lo que se tienen más elementos para afirmar el tipo de componente de las películas, óxidos y en base en el análisis de espectroscopía de infrarrojo óxidos del tipo M_xO_y , donde M es un metal que según los resultados puede ser cromo, aunque no hay que descartar el hierro.

Los espectros de reflectancia obtenidos se analizan tomando en cuenta la siguiente relación para un máximo en la gráfica se cumple:



$$d = (2m + 1) \lambda / 4n \quad (15)$$

Siendo d el espesor óptico, n el índice de refracción, λ la longitud de onda y m un entero (orden de interferencia).

De la misma manera para un mínimo se cumple:

$$d = m\lambda / 2n \quad (16)$$

El espesor óptico que no siempre coincide con el espesor de la película depende del ángulo de incidencia característico del color de interferencia

Teniendo en cuenta que “ m ” es el número de intentos de la luz para salir de la capa, la trayectoria óptica aumenta con m reduciendo la señal por la absorción. Por otra parte la frecuencia de las oscilaciones de interferencia se incrementa en la región UV, donde la absorción es muy alta.

Haciendo un análisis de los datos se hace una estimación de los índices de refracción y los espesores de película en base en las ecuaciones anteriores.

La tabla 2 muestra las longitudes de onda experimentales obtenidas para los máximos y mínimos en el espectro de reflectancia de la muestra analizada el espesor de película estimado del perfil de GDS, el espesor calculado (d_{calc}) que da el mejor ajuste al número de máximos y mínimos, el orden de interferencia y el índice de refracción necesarios para ajustar la longitud de onda al valor experimental para el acero 304. En la figura 3.19 (b) se muestra una gráfica de los resultados vertidos en la tabla 2 así como el espectro de reflectancia (figura 3.19 (a)) utilizado para obtener la longitud de onda de los máximos y mínimos.

Para el acero 316 los resultados se muestran en la tabla 3



Tabla 2. Longitudes de onda experimentales para los máximos y mínimos en la reflectancia de la muestras el espesor d estimado del perfil de profundidad por GDS, el espesor calculado d_{calc} , el orden de interferencia m y el índice de refracción n necesarios para ajustar la longitud de onda al valor experimental, acero 304.

Extremo	λ	n	λ	N	λ	n	λ	n	λ	N	m
	10 min		15 min		20 min		25 min		30 min		
Max			~312	2.02222	~326	2.38					3
			524	2.42523	430	2.38889			485	2.425	2
	952	2.856	952	2.64444	890	2.96667	845	2.88068	923	2.769	1
Min											0
			~262	1.94074	~278	2.47111					4
			407	2.26111	350	2.3333			380	2.28	3
	513	2.052	663	2.45556	543	2.41333	495	2.25	600	2.4	2
	1200	2.4	1353	2.50556	2.56667	1125	1125	2.55682	1260	2.46	1
d, mn	65		100(100-200)		220(170-270)		150 (80-150)		170(75-170)		
d_{calc}, nm	~250		~270		~225		~220		~250		

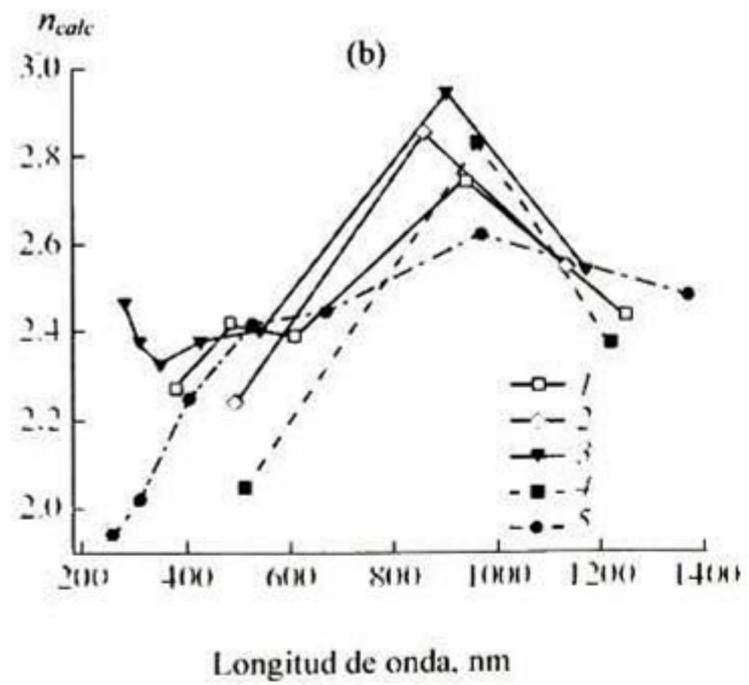
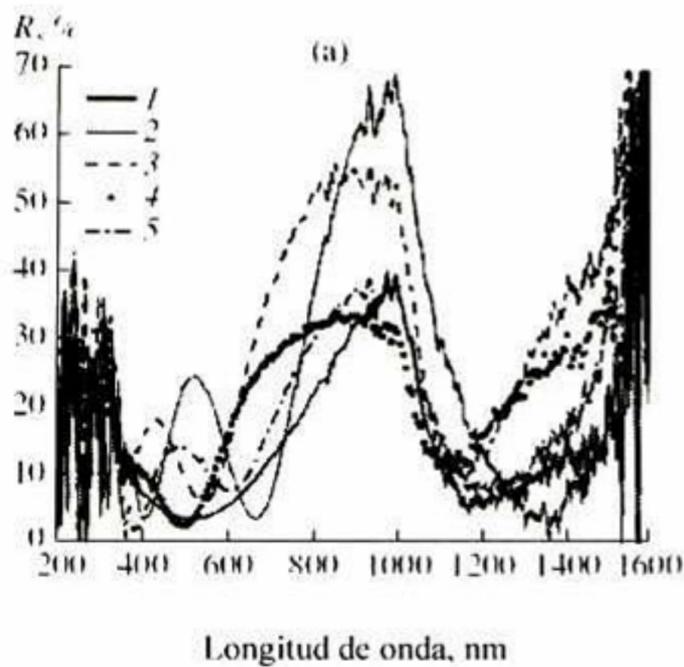


Figura 3.19. (a) Espectros de reflectancia del acero 304, (b) índices de refracción evaluados de los máximos y mínimos de interferencia para muestras (1) 10, (2) 15, (3) 20, (4) 25 y (5) 30min en solución ácida a 0.1N.



Tabla 3. Longitudes de onda experimentales para los máximos y mínimos en la reflectancia de la muestras, el espesor d estimado del perfil de profundidad por GDS, el espesor calculado d_{calc} , el orden de interferencia m y el índice de refracción n necesarios para ajustar la longitud de onda al valor experimental, acero 316.

Extremo	Λ	n	Λ	N	Λ	N	λ	n	Λ	N	M
	10 min		15 min		20 min		25 min		30 min		
Max											3
	340	2.7419					312	2.6	410	2.3295	2
	500	2.4193	370	2.22	425	2.4519	455	2.275	610	2.0795	1
Min											0
									340	2.3181	3
	400	2.5806	300	2.4	312	2.4	360	2.4	470	2.1363	2
	650	2.0967	470	1.88	515	1.9807	560	1.8667	700	2.5909	1
d, mn	50		62.5 (100-150)		218(170-270)		175(100-190)		150(75-170)		
d_{calc}, nm	-155		-125		-130		-150		-220		

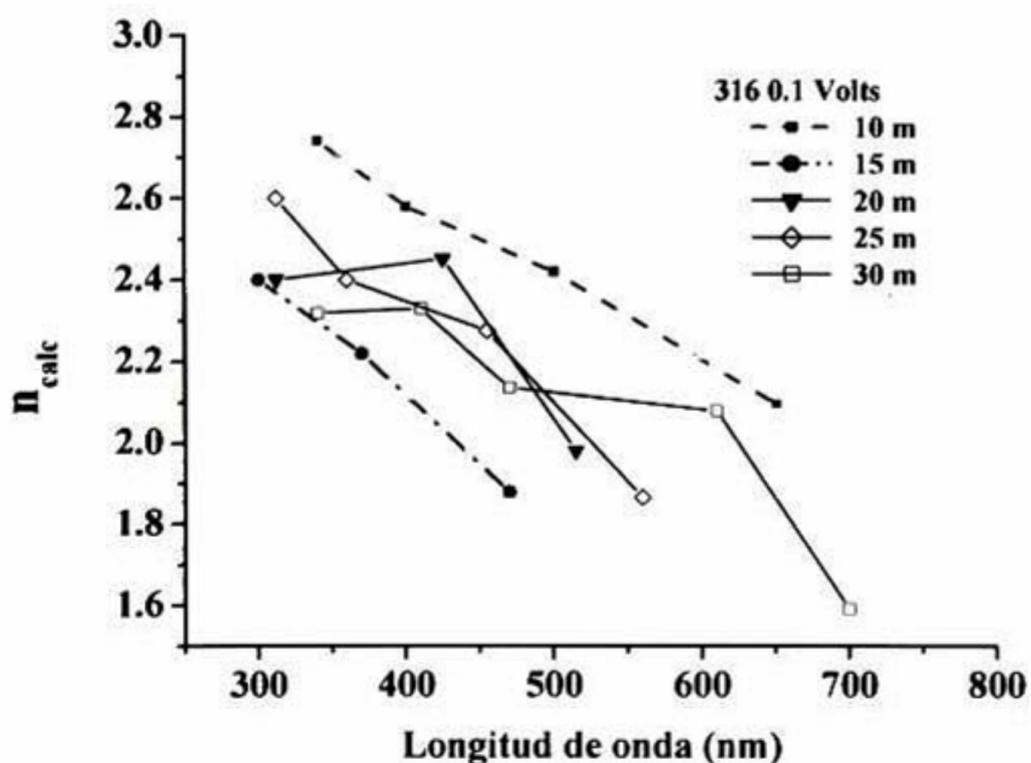


Figura 3.20. Índices de refracción evaluados de los máximos y mínimos de interferencia para muestras 10, 15, 20, 25 y 30 min en solución ácida a 0.1V.

De igual forma en la figura 3.20 se muestra el gráfico de los resultados de la tabla 3 para el caso del acero 316.

3.5 Microscopía óptica

Las series de microscopía óptica que se obtuvieron nos ilustran los componentes microestructurales presentes en al acero coloreado.

A continuación se presentan algunas series de micrografías de las películas obtenidas para el acero 304 y el 316 a diferentes condiciones de tiempo y potencial.

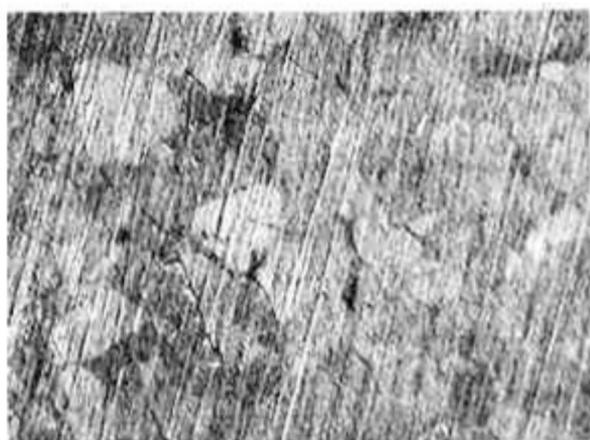


Figura 3.21. Acero 304, 15 minutos de ataque a 0.1 V y 50x.

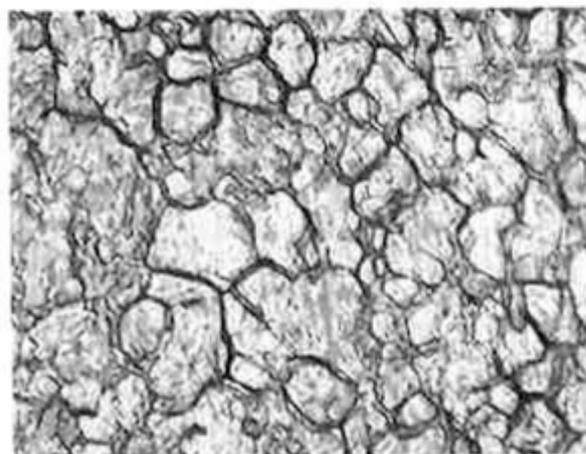


Figura 3.22. Acero 304, 20 minutos de ataque a 0.3 V y 50x.

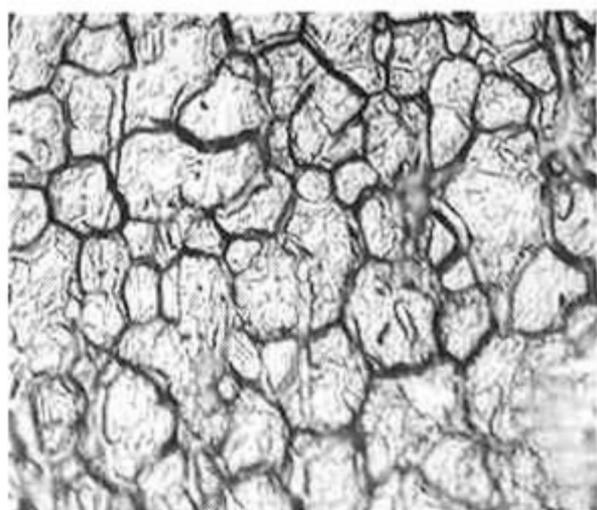


Figura 3.23. Acero 304, 25 minutos de ataque a 0.1 V y 50x.

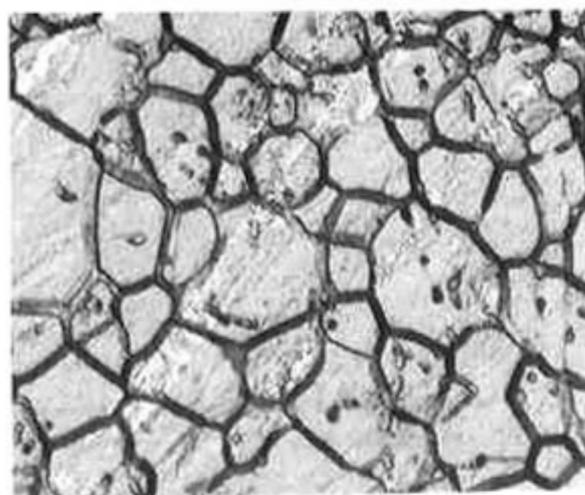


Figura 3.24. Acero 304, 30 minutos de ataque a 0.3 V y 50x.



En las figuras 3.21 a 3.24 se observan las micrografías correspondientes al acero 304 a 0.1V, 0.3 y varios tiempos. En el caso de la película a 10 minutos no fué posible la obtención de una imagen ya que a esa condición no se dió tiempo para el ataque de la superficie del acero y por lo tanto no se reveló ninguna imagen en el microscopio. Lo relevante de los resultados de microscopía óptica es que a mayores tiempos de procesado de las películas, esto es mayor tiempo en contacto con el baño ácido, el ataque químico se centro en los bordes de grano que se pueden observar muy remarcados como en el caso de la figura 3.24, esto también ocurre en la serie del 316 como se muestra a continuación en las figuras 3.25 a 3.28.

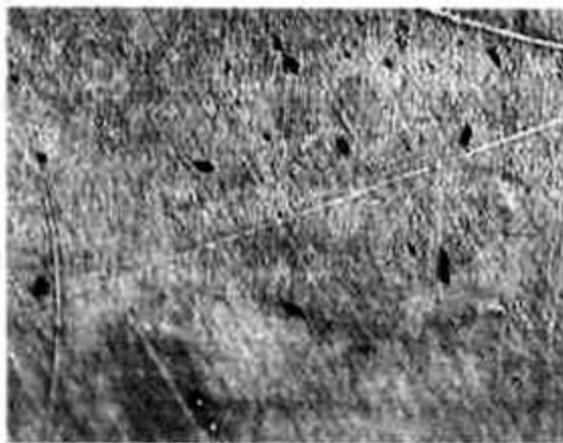


Figura 3.25. Acero 316 a 15 minutos de ataque, 0.3 V y 50x.

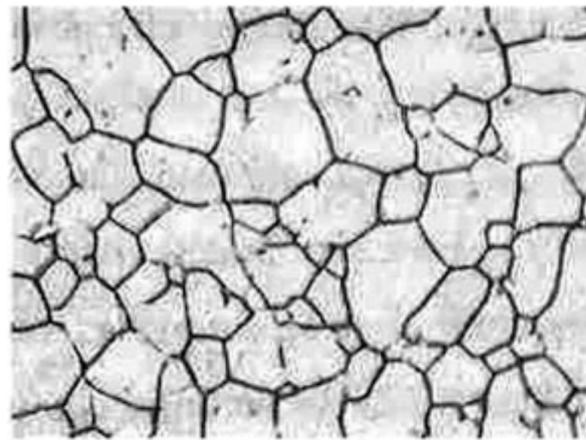


Figura 3.26. Acero 316 a 20 minutos de ataque, 0.1 V y 50x.

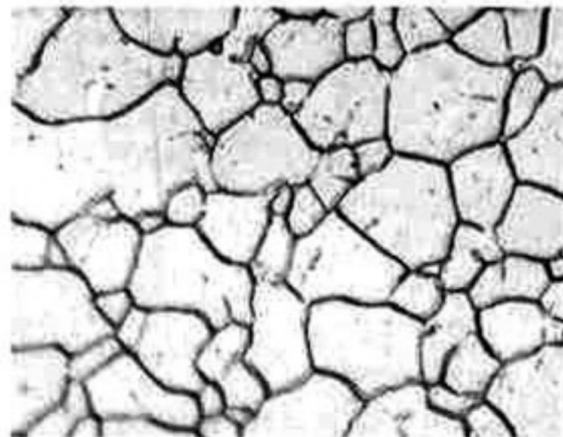


Figura 3.27. Acero 316 a 25 minutos de ataque, 0.3 V y 50x.

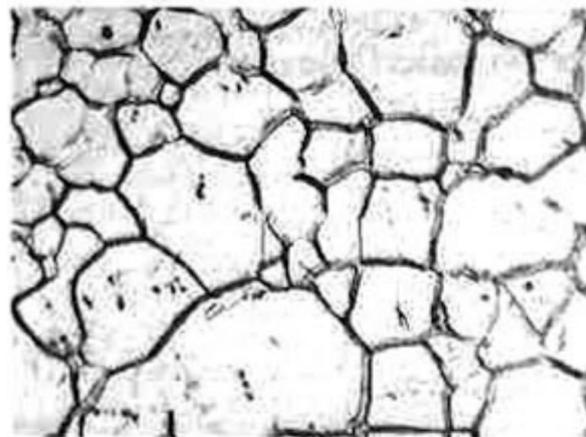


Figura 3.28. Acero 316 a 30 minutos de ataque, 0.1 V y 50x.

En estas imágenes se presenta el mismo patrón de ataque en los bordes de grano, de igual forma la película de 10 minutos no presentó ataque suficiente como para revelar la imagen en el microscopio.

En los dos casos de acero utilizado las muestras de 15 minutos (figuras 3.21 y 3.25) no presentan ataque que revele la microestructura de la superficie, el grado de ataque resultó mínimo.

Para el caso de los dos voltajes utilizados en el proceso las imágenes indican que no existe influencia apreciable en las características de las micrografías de las películas el uso de 0.1 V o 0.3 V.

3.6 Microscopía de fuerza atómica AFM

Los resultados de los análisis realizados a las películas por medio de microscopía de fuerza atómica indican que existe un crecimiento en zonas preferenciales. Este crecimiento inicia con la formación de un núcleo activo y posterior desarrollo, esto se observa a través de AFM como pequeñas semiesferas.

En la figura 3.29 se presenta una imagen obtenida del microscopio de fuerza atómica donde se puede apreciar la topografía de la superficie de la película. La película corresponde a un acero 304 a 0.3v y 25 minutos de inmersión. Las grandes cavidades que se observan podrían ser los sitios donde se lleva a cabo la disolución de los átomos de la superficie del metal y su posterior crecimiento como óxidos.



Figura 3.29. Acero 304 a 0.3 V, tiempo de inmersión 25 minutos ($10\mu\text{m}^2$)

En la figuras 3.29 y 3.31 se muestran las película correspondientes al acero 316, donde se puede apreciar en mayor detalle el tipo de crecimiento que tienen estas películas. Como se dijo anteriormente se trata de un crecimiento de tipo granular según se puede ver.

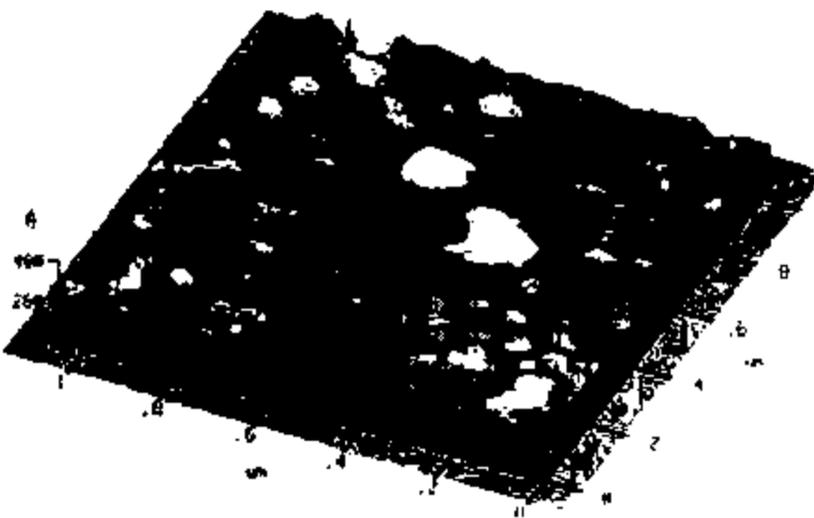


Figura 3.30. Acero 316 a 0.3 V, tiempo de inmersión 20 minutos ($1\mu\text{m}^2$)

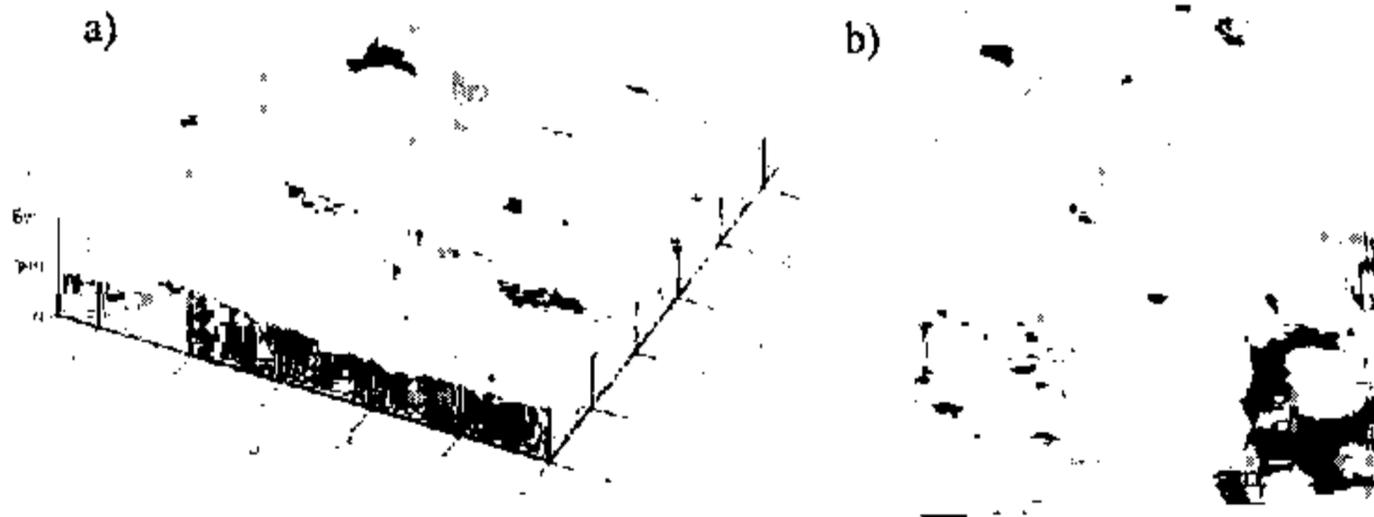


Figura 3.31. Acero 316 a 0.1 V, tiempo de inmersión 25 minutos ($1\mu\text{m}^2$)

La tabla 4 y 5 muestra los resultados obtenidos de los parámetros superficiales de las muestras correspondientes al acero 304 y 316 respectivamente.

Tabla 4 Rugosidades del acero 304 coloreado a 0.3 V.

Muestra	$\epsilon(\text{prom}) \text{ \AA}$	$\epsilon(\text{rms}) \text{ \AA}$	pico-valle \AA
10 minutos	25.52	35.81	445.87
15 minutos	39.94	59.96	113.84
20 minutos	76.42	64.43	632.11
25 minutos	60.95	97.16	934.98
30 minutos	144.27	168.56	422.14

Tabla 5 Rugosidades del acero 316 coloreado a 0.1 V.

Muestra	$\epsilon(\text{prom}) \text{ \AA}$	$\epsilon(\text{rms}) \text{ \AA}$	pico-valle \AA
10 minutos	23.68	31.76	231.74
15 minutos	37.31	46.55	318.41
20 minutos	72.42	99.86	726.81
25 minutos	60.45	77.27	876.81
30 minutos	130.2	219.01	667.9



3.7 Pruebas mecánicas

3.7.1 Resultados de las pruebas de dureza y adherencia de las películas

Tabla 6 Resultados de las pruebas de dureza y adhesión

Tiempo	Dureza (HV)	Adhesion
316 @ 10'	7H (47.6)	Aprobada
316 @ 15'	7H (47.6)	Aprobada
316 @ 20'	3H (43.3)	Aprobada
316 @ 25'	4B (9.8)	Aprobada
316 @ 30'	>4B	Aprobada
304 @ 10'	7H (47.6)	Aprobada
304 @ 15'	7H (47.6)	Aprobada
304 @ 20'	3B (8.8)	Aprobada
304 @ 25'	4B (9.8)	Aprobada
304 @ 30'	4B (9.8)	Aprobada

La tabla 6 muestra los resultados de la prueba de dureza de acuerdo a las normas que engloba la norma E9B5. Un análisis detallado sugiere que las películas de 10, 15 y 20 minutos, en realidad muestran los valores de dureza mas altos en relación con las muestras de 25 y 30 minutos y todas muy por debajo del valor de dureza del metal base 170HV, tomando en cuenta que son espesores muy delgados particularmente los de 10 y 15 minutos de inmersión, además gracias a los resultados de AFM se puede inferir que estas películas estructuralmente pueden presentar huecos e irregularidades superficiales, lo que se traduce en menor dureza puntual. La medición directa con microdurómetro no dio resultados confiables por el tamaño del indentador, por el rango de incertidumbre del aparato para valores muy pequeños de dureza y por el espesor de la película, así como el valor de inicio supuesto de dureza de las películas. Por lo cual los resultados fueron en función de la dureza de lápices según la norma mencionada.

Se realizó la medición de las puntas de los lápices que se emplearon para medir la dureza para obtener un valor en términos de unidades mas estándar de los recubrimientos y corroborar la dureza indicada de los lápices. Para tal efecto se utilizó un microdurómetro en escala HV. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7 Resultados de la medición de las puntas de lápiz utilizadas para la prueba de dureza

Medición de durezas de puntas de lápiz			
dureza comun	Microdureza HV	error \pm	Dureza HV
4B	9.8	0.4	9.8 \pm 0.4
3B	8.8	0.4	8.8 \pm 0.4
2B	11.3	0.4	11.3 \pm 0.4
B	13.8	0.7	13.8 \pm 0.7
F	23.1	0.7	23.1 \pm 0.7
H	24.6	1.8	24.6 \pm 1.8
2H	31	1.3	31.0 \pm 1.3
3H	43.3	1.4	43.3 \pm 1.4
4H	47.3	4.1	47.3 \pm 4.1
5H	38.8	2.4	38.8 \pm 2.4
6H	23.5	2.7	23.5 \pm 2.7
7H	47.6	0.6	47.6 \pm 0.6
6H	24.8	1.8	24.8 \pm 1.8
5H	30.2	1.6	30.2 \pm 1.6

Error instrumental: 0.1

3.7.2 Resultados de la prueba de inmersión total en medios clorados

Se prepararon las muestras para la realización de la prueba de inmersión total en una solución de cloruro férrico hexahidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Los datos de las muestras son los siguientes aceros inoxidable austeníticos 304 y 316 coloreados con diferentes tiempos de inmersión (10, 15, 20, 25 y 30 minutos) y dos valores de potencial de la celda 0.1 V y 0.3 V de electrólisis utilizada para su coloración.

Se preparó la solución de cloruro férrico y se siguieron las recomendaciones según la norma ASTM G48 para pruebas de corrosión por picadura en aceros inoxidable con solución de cloruro férrico.

Las muestras se prepararon según la norma anterior y se utilizó un tiempo de duración de la prueba de 72 hs, a una temperatura de 20 ± 5 °C

Los resultados más importantes de esta prueba son el número de picaduras en una determinada área y la forma y extensión media de las picaduras.



La tabla 8 que a continuación se muestra contiene la información de los resultados de dicha prueba para cada condición de las muestras utilizadas.

Tabla 8. Resultados de la prueba de inmersión en medio clorado

Acero 316 coloreado a 0.1 V varios tiempos (min.)	Picaduras en 625.46 x 466.64 μm	Acero 340 coloreado a 0.1 V varios tiempos (min.)	Picaduras en 625.46 x 466.64 μm
10	45	10	149
15	0	15	231
20	105	20	210
25	162	25	110
30	122	30	63
Acero 316 coloreado a 0.3 V varios tiempos (min.)	Picaduras en 625.46 x 466.64 μm	Acero 304 coloreado a 0.3 V varios tiempos (min.)	Picaduras en 625.46 x 466.64 μm
10	45	10	103
15	133	15	185
20	153	20	266
25	101	25	303
30	326	30	385
316 sustrato	182	304 sustrato	230

Las gráficas se muestran a continuación:



Figura 3.32. Resultados de la prueba para la serie del acero 304 a 0.1 V^o



Figura 3.33. Resultados de la prueba para la serie del acero 316 a 0.1 V^o

En el caso de los resultados de la prueba de resistencia a la picadura, comparativamente entre los aceros 304 y 316 con el coloreado a 0.1V se observa lo siguiente: existen diferencias en la tendencia a la aparición de picaduras el comportamiento es opuesto en los dos aceros, en la figura 3.32 que indican para el



304 a muestras con mayores tiempos de reacción tienen menor número de picaduras esto es muy favorable ya que indica que el crecimiento de la película inhibe el ataque por picadura, mientras que el 316 muestra un comportamiento inverso figura 3.33, muestras con mayores tiempos de reacción tienen mayor número de picaduras. Y el 316 en general resistió mejor el ataque por picadura en comparación con el 304. Además, se observa que en los dos aceros coloreados a diferentes tiempos el número de picaduras siempre es menor, salvo una excepción a los sustratos de referencia utilizados.

En el caso de los mismos aceros coloreados a 0.3 V se observa un comportamiento diferente, figuras 3.34 y 3.35.

En los dos aceros 316 a 0.3 V figura 3.35, y 304 a 0.3 V figura 3.34, se observa una tendencia a aumentar la susceptibilidad de picaduras en las muestras a mayores tiempos de reacción, posiblemente debido a que la película de óxidos formada en estas condiciones de potencial (0.3 V) influye en la estructura de las películas haciéndolas mucho más porosas conforme se pasa a muestras con mayores tiempos de reacción de ahí la disminución de la resistencia a la picadura. Además se observa que en el caso de los aceros coloreados a 0.3 V el número de picaduras de las muestras 3, 4 y 5 del acero 304 figura 3.34 y la muestra 5 para el 316 figura 3.35 aumentan con respecto del número de picaduras de los sustratos correspondientes. El acero 316 mantiene su tendencia a resistir el ataque por picadura.

En general se observa muy buen comportamiento en cuanto a la resistencia a la picadura del acero 316 en las dos condiciones de potencial con una tendencia a disminuir la resistencia en función del aumento del espesor de las películas.

El acero 304 mostró buen comportamiento en cuanto a resistencia a la picadura para el voltaje de 0.1 V con una tendencia a aumentar la resistencia en función de aumento del espesor, sin embargo este comportamiento es opuesto al utilizar el voltaje de 0.3 V, ya que se observa un regular comportamiento en cuanto a la

resistencia a la picadura con una tendencia a disminuir la resistencia incluso por debajo del metal base en función del aumento del espesor.

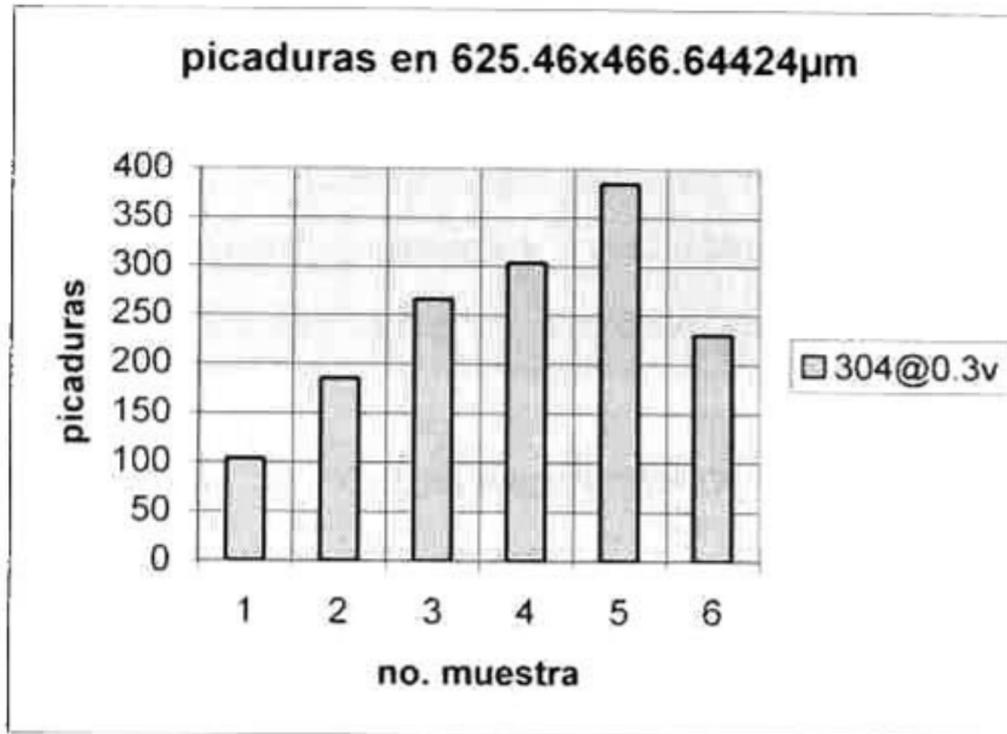


Figura 3.34. Resultados de la prueba para la serie del acero 304 a 0.3v^a



Figura 3.35. Resultados de la prueba para la serie del acero 316 a 0.3v^a

^a Donde para todas las gráficas el último punto graficado (número de muestra 6) corresponde al sustrato en cuestión

El número de muestra se relaciona con el tiempo de inmersión de cada muestra de acuerdo con 1=10min, 2=15min, 3=20min, 4=25min, 5=30min



En la figura 3.36 se puede observar el tipo y forma de una picadura, es una geometría elíptica. Este tipo de geometría en las picaduras fué el que se observó en todas las muestras.

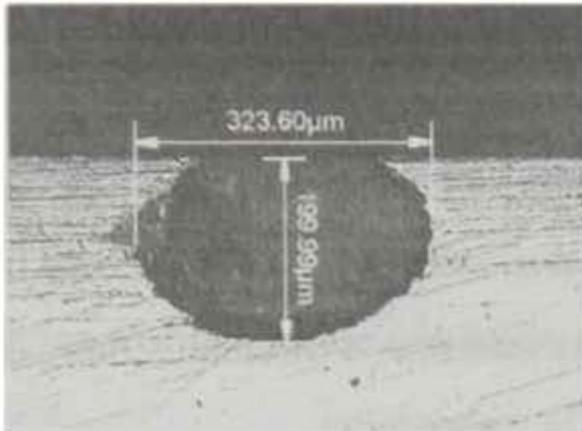


Figura 3.36 Vista transversal de una picadura, en acero 304 tomada a 10x



CAPITULO 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 Conclusiones

Las conclusiones de éste trabajo son las siguientes:

- El crecimiento de las películas inicia en el seno del grano mismo por un mecanismo de reducción catódica.
- La oxidación de los elementos metálicos ocurre en los límites de grano por un mecanismo de oxidación anódica.
- Se encontró que los colores observados de las muestras a diferentes tiempos son debido a un efecto combinado: de interferencia y absorción.
- Los compuestos formados son una mezcla compleja de óxidos de hierro y cromo.
- Se observa que las interacciones entre las moléculas de la película son débiles ya que a mayor espesor disminuye la dureza.
- A los potenciales empleados en el presente trabajo, 0.1 V y 0.3 V, se observa que estos influyen en la estructura de las películas, tal que a mayor voltaje menor resistencia a la picadura.
- El acero 316 mostró mejor comportamiento en la prueba de corrosión comparativamente con el 304.

4.2 Perspectivas

La satisfacción que da terminar el trabajo de investigación tan importante que permitió obtener el grado de doctor no debe terminar aquí, ya que durante el transcurso de la investigación surgieron muchas dudas y motivaciones para seguir experimentando en otros aspectos relacionados, sin embargo se quedaron pendientes por falta de tiempo ya que significaba alejarse de los objetivos planteados en un principio, por lo tanto solamente cabe hacer mención de estas inquietudes a manera de perspectiva o actividades a futuro. Las siguientes son algunas líneas que quedaron

pendientes y que pudieran resultar en información muy valiosa que complemente la que se obtuvo en este trabajo.

Como principal punto a estudiar sería un análisis más detallado mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo centrandó la atención en el rango cercano a los 900 cm^{-1} , utilizando para ello un equipo que tenga muy buena precisión en ese rango. Como se observó los espectros obtenidos de espectroscopía de infrarrojo se observaron bordes de absorción que concuerdan con los reportados en la literatura para el caso del Cr_2O_3 . Se observa que existe información potencialmente interesante ya que las frecuencias de vibración de los óxidos constitutivos de las películas están exhibidas.

Otro punto interesante que quedó pendiente por cuestiones de tiempo sería también un análisis detallado ya sea para reforzar o descartar por completo la presencia óxidos tanto de hierro como de cromo (Cr_3O_8 , Cr_2O_5 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 óxidos hidratados FeOOH u óxidos mas complejos) mediante la técnica de espectroscopía micro-raman, utilizando las mismas condiciones de las muestras que se utilizaron en la obtención de los espectros de infrarrojo evitando la interferencia del material base.

Analizar el efecto de superficie sobre los aceros coloreados, esto quiere decir cuánto afecta el área superficial del acero a colorear con respecto a las condiciones del sistema empleado. Utilizando muestras de lámina de acero inoxidable con superficie de 30cm^2 , o incluso áreas de 1m^2 . La factibilidad de esto último dependerá del interés que pudiera tener alguna empresa que cuente con la infraestructura adecuada para aplicar esta tecnología a mayor escala.

Finalmente como en toda experimentación se desea contar con algunas pruebas piloto para la utilización de estos materiales en cualquier aplicación real y observar su comportamiento. Las pruebas en campo son sin duda la mejor oportunidad para probar un material y contrastar los resultados obtenidos tanto en el laboratorio como los obtenidos en campo.



BIBLIOGRAFIA

- ¹ Underwood L. D., US Patent 3664884, 1972.
- ² Evans T.E. and Sutton, W.H. UK Patent 1402184, 1975.
- ³ Sato H. Application of INCO colored stainless steel in Japan, Inco Limited Branch. A Nickel development Institute, Review Series 1991 no. 13.005. 20p.
- ⁴ T. E. Evans. Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. Corrosion science 1977 Vol. 17 pp. 105 – 24.
- ⁵ Sharma V.C. A Comparison Of The Thermal Performance Of Austenitic Stainless Steel Solar Absorber Plates Coloured By Chemical And Thermal Oxidation Techniques. Energy. 1981. Vol. 6. pp. 133-138.
- ⁶ Junqueira Ravelo Rosa María. Coloração de aços inoxidáveis planos por imersão em ácidos crômico e sulfúrico. Apresentação III seminário de aços inoxidáveis Inox '92 Sao Paulo Novembro 1992.
- ⁷ Inchaurreza Zabala Adrian. Aceros inoxidables y Aceros resistentes al calor. propiedades transformaciones y normas. Limusa. 1981.
- ⁸ Marshall P Austenitic stainless steels Microstructure and mechanical properties. Elsevier applied science publishers. 1984.
- ⁹ Avner Sydney H. Introducción a la Metalurgia física. Segunda edición. McGraw-Hill. 1988.
- ¹⁰ Saúl Olguín Quiñones et. al. Fundamentos de electroquímica. Instituto politécnico nacional. 1988.
- ¹¹ Bagotsky V. S. Fundamentals of electrochemistry. Plenum press. 1993.
- ¹² Wang J.H., Duh J.G., Shih H.C. Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 78. pp. 248-254.
- ¹³ Rodríguez Pedro Claudio. Galvanoplastia Aplicada. Editorial Alsina. 1998



-
- ¹⁴ Sedriks John A. Corrosion of stainless steel. Wiley 2th edition. 1996.
- ¹⁵ Pourbaix Marcel. Lectures on electrochemical corrosion. NACE. 3th edition 1995.
- ¹⁶ Furneaux R.C., Thompson G.E., Wood G.C. The Coloured Film Formed on Stainless Steel in Hot Chromic/Sulphuric Acid Solution. Corrosion Science. 1981. Vol. 21. pp. 23-29.
- ¹⁷ Mingwei T. The Mechanism of Chemical Colouring of Stainless Steel-I. Calculation of the Colouring Initiation Time. Corrosion Science. 1992. Vol. 33. pp. 873-878.
- ¹⁸ Mingwei T. The Mechanism of Chemical Colouring of Stainless Steel-II. Calculation of the Diffusion Potential. Corrosion Science. 1992. Vol. 33. pp. 879-884.
- ¹⁹ Lin C.J., Duh J.G. Elemental Redistribution in Coloured Films on SUS304 Stainless Steel Produced by Current Pulse Method. Surface and Coating Technology. 1996. Vol. 85. pp. 175-182
- ²⁰ Wang J.H., Duh J.G. Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method. 1995. Surface And Coatings Technology. Vol. 73. pp. 46-51.
- ²¹ D. Stoychev, P Stefanov, D. Nicolova, I. Valov and Ts. Marinova, Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301. Materials Chemistry and Physics.2002. Vol. 73. pp. 252-258. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX4-450XM46-S/2/4cc7e76abdd43ed44fc4efd241dbe04e>)
- ²² Lin C.J., Duh J.G. Mechanical Characteristics Of Coloured Film On Stainless Steel By The Current Pulse Method Thin Solid Films. 1996. Vol. 287. pp. 80-86.
- ²³ Naylor C.E. Electrocoloring Of Stainless Steels In Aqueous Solutions. Plating. 1950. Vol. 37. pp. 153.



-
- ²⁴ Alia H. Musa[†] and W. E. J. Neal. Ellipsometric and spectral measurements in the study of chemically coloured 304 stainless steel selective surfaces. *Solar Energy*. 1982 Vol. 29. pp. 179-187.
- ²⁵ Sanctis Oscar, Gomez Liliana et. al. Recubrimientos protectores sobre acero inoxidable producidos por solgel. Patente española. ES2063696.
- ²⁶ Ogura K., Lou W. and Nakayama N. Coloration of Stainless Steel at Room Temperature by Triangular Current Scan Method. *Electrochimica Acta* 1996. Vol. 41. pp. 2849-2853.
- ²⁷ Kikuti Elaine, Conrado Rosangela, Bocchi Nerilso et. al. Chemical and Electrochemical Coloration of Stainless Steel and Pitting Corrosion Resistance Studies. *J. Braz. Chem. Soc.* 2004. Vol. 15. pp. 472-480.
- ²⁸ Malacara Daniel. *Color vision and colorimetry: theory and applications* 2002. SPIE The international society for optical engineering.
- ²⁹ Land E. H. The retinex theory of colour vision. *Scientific American*. Vol. 237. pp. 108-128. 1977.
- ³⁰ Land E. H. Experiments of colour vision. *Scientific American*. Vol. 200. 1959.
- ³¹ Judd D. B. Object-color changes from daylight to incandescent filament illumination. *Illuminating Engineering*. Vol. 47. pp. 221-233. 1952.
- ³² Hetch Eugene. *Óptica*. Adisson Wesley Iberoamericana. Madrid. 2000
- ³³ Halliday David, Resnick Robert, Krane Kenneth S. *Física cuarta edición vol. 2 versión ampliada*. CECSA. 1994.
- ³⁴ Tompkins Harland G. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. Wiley. 1999.
- ³⁵ Tilley Richard J. D. *Color and the optical properties of materials*. Wiley. 2000.
- ³⁶ S. H. Messaddeq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. C. Guastaldi and Y. Messaddeq. Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO₂-



PMMA) hybrid coating on stainless steel. *Journal Of Non-Crystalline Solids*. 1999. Vol. 247. pp. 164-170.

³⁷ T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. Limmer, C. Nguyen and G. Z. CAO. Organic-Inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel. *Journal Of Material Science Letters*. 2002. Vol. 21. pp. 251-255.

³⁸ T. P. Chou, C. Chandrasekaran and G. Z. CAO. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Sol-gel Sciences and Technology*. 2003. Vol. 26. pp. 321-327.

³⁹ Wecler B. Lutz H. D. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*. 1998. Vol. 35. pp. 531-544.

⁴⁰ Wachs E. Israel. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*. 1996. Vol. 27. pp 437-455.

⁴¹ B. Karlsson C.G. Ribbing Optical constants and spectral selectivity of stainless steel and its oxides, *J. Appl. Phys* 1982. Vol. 53 pp. 6340.

⁴² M. Dupin, P. Gosser, M. G. Walls, B. Rondot, J. -L. Pastol, S. Faty, M. G. S. Ferreira and M. Da Cunha Belo. Influence du pH sur les propriétés chimiques et structurales des films d'oxyde formes sur l'acier 316L et les alliages 600 et 690 dans les milieux aqueux a haute temperature. *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 2002. Vol. 27. pp. 19-32. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VK6-45TS9NF-3/2/a79a93345260537b70dc19f7544be242>)

⁴³ J. P. Traverse, P. Fort, H. Ganda and R. Saporte, Investigation of optical properties of iron, chromium, and nickel oxide based coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1992. Vol. 28. pp. 195-207. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V51-47X8B0T-1/2/8291c9ef010ce671d3d614f3cc8f0a32>)



- ⁴⁴ B. -S. Suh and W. -J. Lee, Surface hardening of AISI 316L stainless steel using plasma carburizing. *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 295. pp. 185-192. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW0-3W0GH4T-8D/2/95250546421072e95594b7138ffdbf2c>).
- ⁴⁵ M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A. M. P. Simões and M. Da Cunha Belo. Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. pp. 3767-3776. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG0-441NH7H-K/2/67b97db088c5a06d4b59e96cb348be08>)
- ⁴⁶ M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki and M. Da Cunha Belo, Chemical compoP. Stefanov, D. Stoychev, M. Stoycheva and Ts. Marinova. XPS and SEM studies of chromium oxide films chemically formed on stainless steel 316 L. *Materials Chemistry and Physics*. 2000 Vol. 65. pp. 212-215. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX4-405KFTK-G/2/c212106250b6f8d313c52197dc99ee56>)
- ⁴⁷ Montemor M. F. et. al. Transition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments. *Corrosion Science*. 2000. Vol. 42. pp. 1635-1650. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWS-40J7DFK-C/2/34413738712607a1cbf3a7fa10f8e6b5>)
- ⁴⁸ J. R. Kish, M. B. Ives and J. R. Rodda. Anodic behaviour of stainless steel S43000 in concentrated solutions of sulphuric acid. *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45. pp. 1571-1594.
- ⁴⁹ M. V. Vinnichenko, M. T. Pham, T. Chevolleau, L. V. Poperenko and M. F. Maitz. In situ ellipsometric investigation of stainless steel corrosion behavior in buffered solutions with amino acids. *Applied surface science*. 2003. Vol. 207. pp. 176-182.



- ⁵⁰ J. H. Qiu. Passivity and its breakdown on stainless steel and alloys. *Surface and interface analysis*. 2002. Vol. 33. pp. 830-833.
- ⁵¹ J. Wambach, A. Wokau and A. Hiltbold. Oxidation of stainless steel under dry and aqueous conditions: oxidation behavior and composition. *Surface and interface analysis*. 2002. Vol. 34. pp. 164-170.
- ⁵² Rokuro Nishimura, Achmad Sulaiman and Yasuaki Maeda. Stress corrosion cracking susceptibility of sensitized type 316 stainless steel in sulphuric acid solution. *Corrosion science*. 2003. Vol. 45. pp. 465-484.
- ⁵³ J. P. Traverse P. Fort, H. Ganda, and R. Saporte. Investigation of optical properties of iron, chromium, and nickel oxide based coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1992. Vol. 28. pp. 195-207.
- ⁵⁴ P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd. *Physical Review B*. 1974. Vol. 9.
- ⁵⁵ Farrow R. L. Benner R. E. et. al. Characterization of surface oxides by raman spectroscopy. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 73. pp. 353-358.
- ⁵⁶ Jimenez-Sandoval S. Micro Raman spectroscopy: a powerful technique for materials research. *Microelectronics Journal*. 2000. Vol. 31. pp. 419-427.
- ⁵⁷ De Faria D. L. A. Venancio Silva S. et. al. Raman Microspectroscopy of some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997. Vol. 28. pp. 873-878.
- ⁵⁸ Maslar J. E. Hurst W. S. et. al. The Raman spectra of Cr₃O₈ and Cr₂O₅. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001. Vol. 32. pp. 201-206.
- ⁵⁹ Ivanova T. Surtchev M. et. al. Characterization of CVD Chromium Oxide Thin Films. *Phys. Stat. Sol.* 2001. Vol. 184. pp. 507-513.
- ⁶⁰ Mougín Julie, Rosman Noël et. al. In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001. Vol. 32. pp. 739-744.



-
- ⁶¹ Ohring Milton. The materials science of thin films. Academic Press. 1992.
- ⁶² Willard H. Hobart, Merritt L. Lynne Jr., et al. Métodos instrumentales de análisis. Grupo editorial Iberoamerica. 1991
- ⁶³ Brundle C. Richard, Evans Charles A. Jr., Wilson Shaun. Encyclopedia of materials characterization. Butterworth-Heinemann. 1992.
- ⁶⁴ Huheey E. James, Keiter A. Ellen. Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad. Oxford University Press Harla. 1997.
- ⁶⁵ Castellan W. Gilbert, Fisicoquímica. Fondo educativo interamericano. 1983
- ⁶⁶ Cullity B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison Wesley Publishing company. 1978.
- ⁶⁷ Raymond Chang. Química. sexta edición. McGraw-Hill. 1998.
- ⁶⁸ Maron Samuel H. Pruton Carl F. Fundamentos de fisicoquímica. Limusa-noriega. 1999.
- ⁶⁹ Shackelford James F. Introduction to materials science for engineers. fourth edition. Prentice hall. 1996.
- ⁷⁰ Alvarenga Álvarez Beatriz. Ribeiro Da Luz Antonio Máximo. Física general con experimentos sencillos tercera edición revisada y actualizada. Harla. 1983.
- ⁷¹ Beiser Arthur. Conceptos de física moderna segunda edición. McGraw-Hill. 1988.
- ⁷² Rosemberg Jerome L. Química general. Sexta edición. McGraw-Hill. 1982.
- ⁷³ Malvino Albert Paul. Principios de electrónica. McGraw-Hill. 1986.
- ⁷⁴ Edminister Joseph A. Circuitos eléctricos McGraw-Hill. 1970.
- ⁷⁵ Smithmeyer Fred C. Basic metallurgy programmed instruction. ASM. 1967.
- ⁷⁶ The bureau of naval personnel. Basic electricity. Dover publications. 1969.
- ⁷⁷ Mileaf Harry. Electronica cuatro. Limusa. 1967.
- ⁷⁸ Fuentes de la corte Juan Luis. Gramática moderna de la lengua española. Limusa-noriega. 2001.



⁷⁹ De la torre Villar Ernesto, Navarro de Anda Ramiro. Metodología de la investigación. McGraw-Hill. 1988.

⁸⁰ Mateos Muñoz Agustín. Compendio de etimologías grecolatinas. Esfinge milenio. 2001.

⁸¹ Schmelkes Corina. Manual para la presentación de anteproyectos e informes de investigación (Tesis). Oxford. 1998.

⁸² W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, Numerical Recipes in C. Cambridge University. Cambridge. 1988.

⁸³ Mendoza G. Arturo. Modelos para la Caracterización Óptica de Materiales, notas del curso Caracterización Óptica de Materiales CINVESTAV-IPN. Querétaro. 2003.





ANEXOS

Parte A

ESTADO DEL ARTE EN EL COLOREADO DE ACEROS INOXIDABLES, CONTINUACIÓN.

C. J. Lin y J. G. Duh¹⁹ publican en la revista Surface and Coatings Technology número 85 de 1996 su artículo donde explica que las películas coloreadas fueron depositadas sobre un substrato de acero SUS304 por el método de pulsos de corriente de onda cuadrada en una solución de 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 a una temperatura de 75°C. La información obtenida consta de los siguientes puntos:

Las relaciones absolutas de densidad de carga anódica a catódica y el valor final del potencial catódico proveen una alternativa fácil al control del color en este método.

Se necesita menos tiempo para crecer una película a baja frecuencia en comparación a usar alta frecuencia.

Se usó AES y SIMS para conocer el perfil de composición de las películas obtenidas.

Se han desarrollado aplicaciones usándolos como colectores solares.

El control del color es por medio del potencial alcanzado por la celda.

Se aplican pulsos de negativos y positivos en corriente.

Los perfiles obtenidos detectan la presencia de hierro, níquel, cromo y oxígeno.

Alternando en tiempos las corrientes anódica y catódica y la frecuencia se obtuvieron varios colores.

El parámetro dominante en la reacción de coloreado fué la relación de densidad de carga anódica/densidad de carga catódica.

Existe un mecanismo de micro celda en la formación de la película.

El potencial anódico está intrínsecamente relacionado con la disolución en el ánodo.



El efecto de la doble capa se demuestra por el tiempo que la reacción oxidación-reducción del proceso de coloreado tarda en llegar al potencial del acero en la región anódica.

El efecto de la doble capa no contribuye a la formación de la película.

El tiempo que toma obtener el mismo espesor de la película coloreada es mayor a alta frecuencia que a baja frecuencia.

La concentración de oxígeno disminuye desde la superficie de la película hasta el substrato de acero inoxidable.

Hay una disolución de átomos metálicos pertenecientes a la composición química del acero por la forma de los perfiles de composición obtenidos mediante AES.

La formación de la película se cree que es debido a la hidrólisis de los iones metálicos formados en las dos reacciones, anódica y catódica.

La concentración de hierro en la película es más baja que en el substrato.

La reacción de hidrólisis también produce especies de cromo. El óxido de hierro FeO^+ puede provenir de otra estructura como un óxido de hierro hidratado FeOOH , la presencia de iones de cromo CrO^+ y FeO^+ es una evidencia indirecta de la estructura espinélica de la película.

En el número 73 de la misma revista pero de 1995 J. G. Duh²⁰ publica otro estudio sobre el color y cromaticidad en el coloreado de acero SUS304 en solución acuosa de 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 por el método de electrólisis de corriente alterna en ciclos de 6 segundos a 0.2 A/dm^2 y 2 segundos a -0.6 A/dm^2 , variando el número de ciclos de corriente positiva y negativa, y midiendo el potencial formado por la celda para controlar el color de las películas depositadas. Ellos destacan lo siguiente:

Se evalúa la reproducibilidad con un análisis colorimétrico para descubrir las variaciones en tono de muestras a condiciones idénticas.



Se utilizaron muestras de aceros 304 de 7 x 4cm de lado pulidas a 0.3 μm .

Temperaturas menores de 40 °C para el proceso de coloreado resulta en pobre reactividad y toma más tiempo completar el proceso.

Temperaturas mayores a 100 °C dan tonos grisáceos o con sombras, además en la solución existe una apreciable pérdida de agua por evaporación.

En base a la teoría de potenciales mezclados se llega a un potencial de equilibrio constante.

Los colores obtenidos son azul, azul-dorado, violeta y oro.

Temperatura optima 80 °C para un alto grado de cromaticidad.

Reproducibilidad buena por control del potencial alcanzado para condiciones de electrólisis constante.

D. Stoychev, P. Stefanov, D. Nicolova, I. Valov y Ts. Marinova²¹ publican en *Materials Chemistry and Physics* un artículo sobre el coloreado de aceros 316 y 1.4301 en 250 gr de CrO_3 + 300 ml de H_2SO_4 y agua. Ellos mencionan que:

La película formada por el tratamiento químico tiene mucho cromo, color y una reducida resistencia a la corrosión comparada con la película natural de pasivación de los aceros. Se destaca una estructura de islas en las películas.

Se usaron muestras 1 x 5 cm de 0.5 mm de espesor.

Los colores obtenidos fueron azul-oscuro, verde-amarillo y amarillo en función de los tiempos de inmersión y la temperatura de la solución.

El efecto del color es por el espesor de la película y por la concentración de óxidos de cromo y hierro en la película.

Se aprecia alta porosidad. Las concentraciones de cromo y hierro después de 15 y 30 minutos de tratamiento son prácticamente las mismas.

Existe mayor velocidad de disolución en las zonas de inclusiones metálicas.

El cambio en los parámetros de corrosión es afectado por el proceso, la temperatura y por el electrólito donde toma lugar la coloración.



Un aumento de la temperatura resulta en un aumento en el potencial de corrosión hacia regiones negativas y un incremento en la corriente de corrosión (Ej. Un aumento en la porosidad de las películas en el acero 1.4301).

Con el acero 316 el cambio más específico. El incremento en la temperatura de la solución arriba de 70 °C resulta en la formación de un óxido caracterizado por un potencial de corrosión muy negativo pero una baja corriente de corrosión comparada con la que hay a una temperatura de 65 °C.

Las temperaturas óptimas fueron 65 °C para el 1.4301 mientras que para el 316 es de 70 °C.

El enriquecimiento de cromo se localiza en la superficie debido a la baja disolución del Cr_2O_3 hay una elevada concentración de éste en la película.

En todas las muestras el contenido de óxido de cromo se incremento con el tiempo de pasivación.

La concentración de óxido de hierro disminuye gradualmente.

Las inclusiones de Ni, Mo y Si no participan en la formación de la película de óxidos.

El aumento en el contenido de cromo supone un aumento en la resistencia a la corrosión del acero, sin embargo los resultados publicados de los experimentos indican lo contrario, la explicación de esto la puede dar el modelo de doble capa, en la superficie natural del óxido superficial se forma una película adicional porosa formada por los productos de reacción rica en cromo sin contribución a la estabilidad electroquímica del sistema.

La película porosa sobre la capa tiene óxidos de cromo hidratado, la eliminación del agua contenida provoca los cambios en la tonalidad de las películas.

J. H. Wang, J. G. Duh y H. C. Shih¹² publican en Surface Coatings Technology número 78 del año 1996 un estudio sobre el comportamiento de películas coloreadas por el método INCO y el método de corriente alterna en substratos de acero



inoxidable en soluciones de HCl. Utilizando mediciones de polarización anódica e impedancia para caracterizar la corrosión por picaduras ellos mencionan lo siguiente:

Se utilizó acero inoxidable 304 de dimensiones 7 x 4 cm. La solución utilizada 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 , a una temperatura de 80 °C.

La resistencia a las picaduras se incrementa.

El potencial monitoreado con ayuda de un electrodo de platino.

Se utilizó una densidad de corriente de 2 mA/cm² para el endurecimiento catódico de las muestras en el proceso INCO.

En el proceso de corriente alterna se aplica una corriente positiva de 2 mA/cm² durante 6 segundos y una corriente negativa de 6mA/cm² durante 2 s.

Los colores obtenidos en general por los tres métodos (INCO, corriente alterna e inmersión simple) son oro, azul-oro, azul, rojo violeta y verde.

La resistencia a las picaduras es mayor en las películas coloreadas que en el acero sin colorear.

El método INCO y de corriente alterna aumentan la resistencia de las películas al rayado.

Se habla de un tiempo de inducción a las picaduras.

El aumento de la resistencia es debido a los productos de la hidrólisis y cromo que son depositados catódicamente en los poros de la película.

Hablan de un fenómeno de difusión de Warburg.

La reacción se controla por un mecanismo de difusión.

Existe la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} se forman óxidos e hidróxidos de cromo precipitados en los poros de la superficie.

Las diferencias de color se atribuyen a los diferentes espesores de las películas.

Se sugiere la existencia de una capa exterior en las películas coloreadas depositadas por el proceso INCO.



C. J. Lin y J. G. Duh²² publican en la revista *Thin Film Solids* en 1996 un artículo donde se coloreó el acero SUS304 que es un acero inoxidable, mediante el método de pulsos de corriente. Ellos observan lo siguiente:

Se encuentra que los límites de grano de las películas coloreadas fueron menos susceptibles de ataque por el método utilizado comparado con otros métodos convencionales.

El método de pulsos de corriente tiende a dispersar los sitios de nucleación y desacelera el ataque anódico en el área del límite de grano.

La solución utilizada fue de 2.5 M de CrO_3 + 5 M de H_2SO_4 , a una temperatura de 75 °C.

Se usó un electrodo saturado de calomel para el monitoreo del potencial, se utilizó una densidad de corriente anódica de 0.24 A/dm^2 y una densidad de corriente catódica de -0.72 A/dm^2 .

Las películas se obtuvieron variando los tiempos de aplicación de las corrientes y la frecuencia.

Por medio de SEM se aprecia que la película es de tipo espinela con un tamaño de cristal de 5 nm con una gran cantidad de zonas amorfas.

Los colores obtenidos fueron café, azules, dorados y violeta.

V. C. Sharna⁵ publica un artículo interesante en la revista *Energy* volumen 6 en 1981 en donde compara dos aceros AISI321 coloreados en cuanto a absorción de radiación solar. Los aceros son obtenidos por dos procesos de coloreado, uno con un método de oxidación térmica y otro mediante oxidación química. El autor descubre lo siguiente:

El acero coloreado obtenido por oxidación térmica mostró los valores más altos de absorción de radiación solar en dos condiciones con y sin ventana de vidrio de por medio.

Las condiciones geográficas de exposición fueron las correspondientes a Benin Nigeria.

C. E. Naylor²³ describe un tratamiento para el coloreado de aceros inoxidables utilizando soluciones modificadas de ácido sulfúrico, explica además el origen del color y los modos de evolución del crecimiento de las películas describe la forma de producción del color por interferencia y por el engrosamiento de las películas a lo cual le atribuye el opacamiento en los colores.

También hace mención de las condiciones del proceso, los colores que obtiene y la configuración de la celda de electrólisis, donde indica que puede ser posible utilizar electrodos de plomo o de platino. También hace una descripción de otro método llamado método galvanostático en el cual utiliza los electrodos de platino.

Utiliza microscopia óptica para la caracterización de las muestras, donde también describe el proceso de ataque.

Alia H. Musa[†] y W. E. J. Neal²⁴, publican en Solar Energy volumen 29 en 1982, un estudio de mediciones elipsométricas de aceros inoxidables 304.

Reportan estudios de mediciones de reflectancia y elipsometría en acero inoxidable 304 de colores azul, café violeta y gris.

Los resultados obtenidos son las propiedades ópticas, absorbancia y emitancia térmica hemisférica total.

Se observa que la muestra de color azul tiene la combinación más favorable de propiedades de radiación.

También indican que los espesores obtenidos por mediciones elipsométricas están en concordancia con los valores dados por Evans⁵ y con recientes trabajos realizados por Furneaux¹⁰ et. al.

Existe una ventaja de este tipo de acero inoxidable para uso como superficie selectiva. Además de que es relativamente barato de producir.



Se encontró que el polvo acumulado en la superficie puede ser limpiado con solución acuosa de detergente sin alterar las propiedades ópticas.

En la oficina de patentes y marcas de España existe una patente cuyo número de solicitud es 9300790 que trata acerca de recubrimientos protectores sobre acero inoxidable producidos por solgel²⁵.

Explica el proceso de preparación de recubrimientos de distintos óxidos cerámicos usando el método del solgel y las técnicas de pulverización e inmersión sobre sustratos de acero inoxidable.

Este proceso permite preparar recubrimientos de composiciones vítreas o policristalinas que presentan una excelente homogeneidad, alta adherencia y buena compatibilidad mecánica y térmica con el sustrato metálico.

Se obtiene una barrera efectiva contra la oxidación seca y húmeda a altas temperaturas, corrosión marina, ataque por ácidos y gases corrosivos.

Se puede aplicar a múltiples formas y tamaños de sustratos.

Se utilizan composiciones que contienen mono y multicomponentes de SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO, BaO y P₂O₅.

En *Electrochimica acta* volumen 41, número 18 de 1996, K. Ogura, W. Lou y M. Nakayama²⁶ publican un trabajo sobre la coloración de aceros inoxidables a temperatura ambiente por el método de escaneo de corriente triangular, en el cual ellos obtienen películas de color oro, rojo, azul y verde con la aplicación del método de escaneo de corriente triangular. El acero utilizado fue un 304.

Para ello emplearon soluciones de ácido crómico y sulfúrico y un generador de ondas triangulares, un galvanostato y un registrador.

Dentro de las observaciones que descubrieron, destaca el escaneo de corriente anódica sobre la región transpasa del acero iniciando una disolución forzada.



La corriente catódica en el escaneo reverso se le atribuye la reducción del cromato a iones Cr^{3+} .

Los iones metálicos generados por ambas reacciones son hidrolizados para formar una película de interferencia del tipo $\text{M}_p\text{Cr}_q\text{O}_r$ todo en función de las corrientes de la onda triangular.

La concentración de ácidos utilizada fue más baja que la usada en la coloración espontánea.

Se encontró correlación entre el espesor de las películas, el tiempo y el logaritmo del espacio entre las dos ondas triangulares.

El crecimiento de la película de interferencia es dependiente de la concentración de iones en solución.

Finalmente Elaine Kikuti, Rosangela Conrado, Nerilso Bocchi, Sonia Biaggio y Romeo C. Rocha-Filho²⁷ publicaron en el Journal of Braz. Chemical. Society, volumen 15, número 4 de 2004, su trabajo de coloración química y electroquímica de acero inoxidable y estudios de resistencia a la corrosión por picadura.

Utilizaron aceros inoxidables austeníticos AISI304 de composición química determinada.

Utilizaron diferentes métodos para el coloreado.

Las soluciones utilizadas fueron las conocidas para el método INCO.

Dentro de los resultados destacables están:

Los colores que obtienen dependen del tiempo de inmersión y del método de coloreado utilizado.

Se realizó análisis de reflectancia en las muestras y se obtiene los parámetros de color en escala CIELAB.

El espesor de las películas se incrementa linealmente con el tiempo de inmersión.



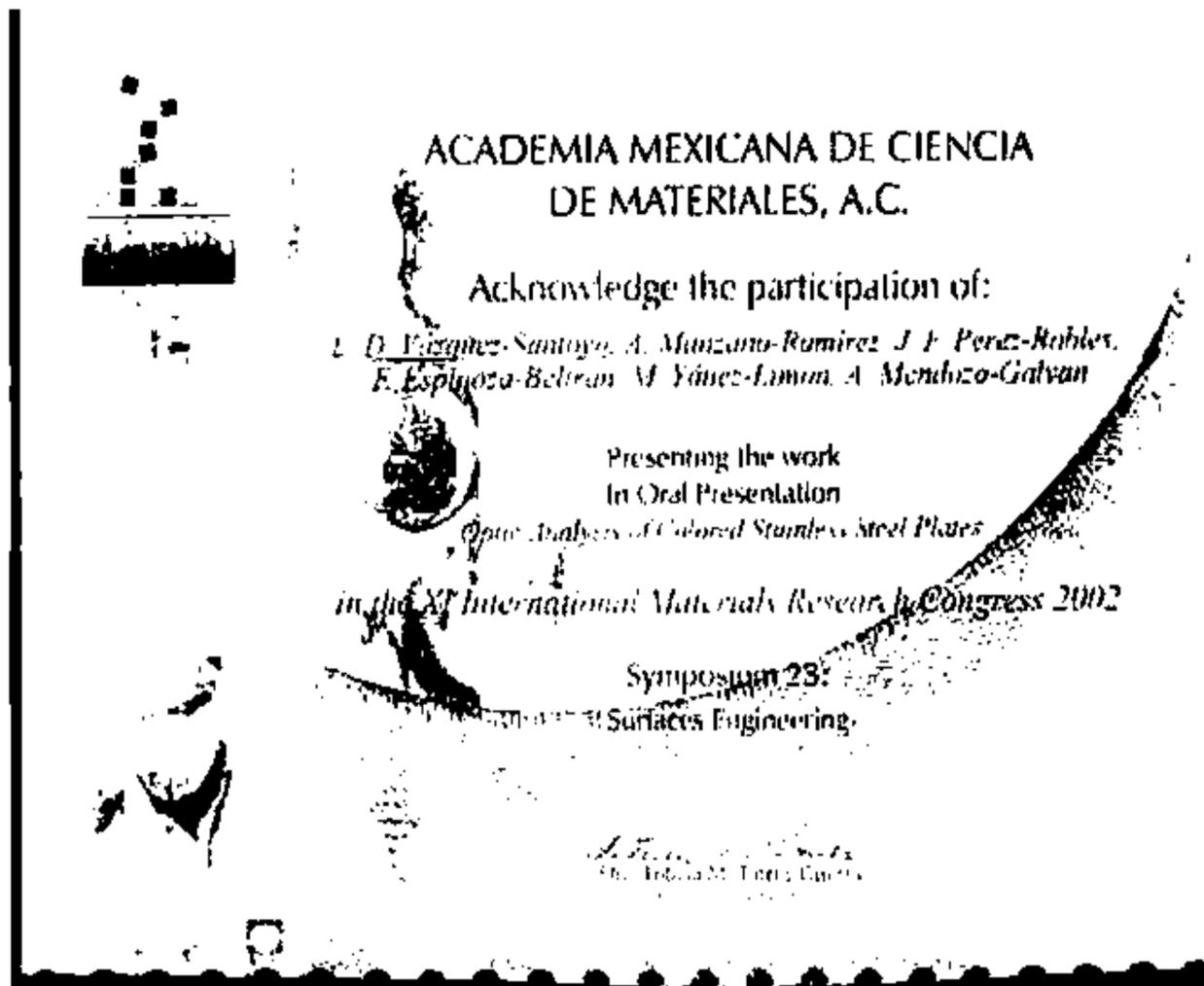
Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión por picadura utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Observándose efecto protector contra la corrosión por picadura.



ANEXOS, continuación

Parte B

PARTICIPACIONES EN CONGRESOS, PRESENTACIONES, PUBLICACIONES Y RECONOCIMIENTOS PRODUCTO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.





Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío A. C.

en la presente

CONSTANCIA

L.D. Vázquez-Santoyo

por su participación como expositor invitado en el

XXIII Congreso Nacional

Dr. Alberto Herrera Gómez
Presidente



Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío A. C.
XXIII Congreso Nacional

en la presente

CONSTANCIA

Luis Dante Vázquez Santoyo

por su participación en el

"Caracterización"

Impulsado por
Richard Bruodt

Dr. Alberto Herrera Gómez
Presidente

29 de septiembre al 7 de octubre de 2003
Plat. Am. Querétaro, Méx.





GOBIERNO DEL ESTADO DE QUERÉTARO
SECRETARÍA DE GOBIERNO
UNIDAD ESTADAL DE PROTECCIÓN CIVIL



OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

AL C. LUIS DANTE VÁZQUEZ SANTOYO

POR SU PARTICIPACIÓN EN EL CURSO:

"USO Y MANEJO DE EXTINTORES".

QUERÉTARO, QRO., 27 DE JUNIO DE 2001


C. CIRIO EDUARDO ZÁRATE DE LOS DOBOS
TITULAR DE LA UNIDAD ESTADAL DE PROTECCIÓN CIVIL

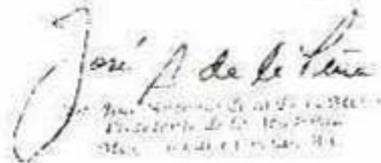


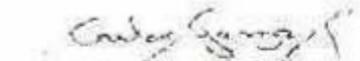
Academia Mexicana de Ciencias, A.C.
Programas Semana y Verano
de la Investigación Científica

Otorga la presente Constancia y agradece a:

Dr. Luis Dante Vázquez Santoyo
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN

su participación en la duécava edición del Programa
Verano de la Investigación Científica, realizado del
24 de junio al 25 de agosto del 2002.


José A. de la Torre
Presidente de la Academia Mexicana de Ciencias
A.C.


C. Carlos García Tula
Director de los Programas Semana
y Verano de la Investigación Científica



**REQUISITOS QUE DEBE CUMPLIR LA EXPERIENCIA EN LOS
DIVERSOS SEGMENTOS DE LA INDUSTRIA"**

REALIZADO LOS DÍAS 3 Y 4 DE JUNIO DEL 2002

Duración de 15 horas



Universidad de Guanajuato
Centro de Investigaciones en
Química Inorgánica

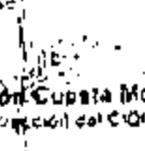
Luis Danto Vázquez Santoyo

Como Asistente al Curso


Ing. Joel Carranza Cadena
Instructor del Curso

Instrumentación y
Servicios Analíticos




Ing. Juan Ramón Cupata Moheno
Encargado de la Dirección del CIGI



Vo. No
In Proviene

Origin of Interference Colors on Austenitic Stainless Steel¹

L. D. Vázquez-Santoyo*, J. J. Pérez-Bueno***, A. Manzano-Ramírez*,
J. Gonzalez-Hernández*, J. F. Pérez-Robles[†], and Yu. V. Vorobiev*

* Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000,
Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. C.P. 76230 Mexico

** Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro SanFandila,
C.P. 76700, San Fandila, Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico

e-mail: vorobiev@arcos.qro.cinvestav.mx

Received March 30, 2005

Abstract—Data are presented on the coloring conditions, colored layer parameters, and color characteristics of stainless steel 304 samples treated in an electrolytic cell (60 Hz, 100 mV) using a mixture of 5 M sulfuric acid and 2.5 M chromic acid. Reflectance spectra indicate that the samples have high purity color mainly in the yellow region and that the color is due to interference oscillations in the visible range. In addition, reflectance data in conjunction with composition depth profiles obtained using glow discharge spectrometry indicate that the coloration of the samples is due not only to reflectance oscillations but also to the subtraction effect. The reduced Fe content and significant oxygen content in the near-surface region attest to the formation of a mixed oxide layer. Atomic-force microscopy examination indicates that the sample surface has an island structure.

INTRODUCTION

The coloring of metals is used in architectural and industrial applications for both functional and decorative purposes (e.g., the INCO process developed for stainless steel by Evans *et al.* [1]). There are several methods of coloring stainless steel, including heat treatment and/or thermal oxidation [2, 3], electrolytic oxidation [4], and chemical oxidation [5, 6]. On the other hand, sol-gel-derived coatings produced with metal alkoxides and HCl or HNO₃ as catalysts are used to protect stainless steel from oxidizing atmospheres at high temperatures [7].

The mechanism by which a colored film grows on stainless steel immersed in a hot solution of chromic and sulfuric acids is well understood [8–14]. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) results [10, 12, 13] demonstrate that, both in the current pulse method with the use of a hot 2.5 M CrO₃ + 5 M H₂SO₄ solution and in immersion treatment, the coloring process involves anodic and cathodic reactions in the microcell on a stainless-steel substrate. The former reaction is responsible for anodic dissolution of the three major metallic components Fe, Ni, and Cr, as represented by the general scheme $M = M^{n+} + ne^-$. The cathodic reaction is responsible for oxide film growth owing to the hydrolysis of metal ions, leading to the formation of simple metal oxides and/or mixed metal oxides. The reactants are believed to come from the solution. Using AES, Lin and Duh [12] assessed the elemental concentration profiles in colored

films produced by the current pulse method on SUS 304 stainless steel. According to their results, the oxygen content increases from the stainless steel substrate toward the film surface, while the Fe content decreases.

Stoychev *et al.* [14] used XPS to determine the chemical composition of colored films produced by immersion (chemical) treatment. They assumed based on their results that the color was associated with the variations in the thickness of the oxide layer formed and in the concentration of Fe and Cr oxides. Other groups focused on the corrosion characteristics of colored films produced by chemical INCO [15], the mechanical characteristics of colored films grown on stainless steel by the current pulse method [16], and the thermal performance of austenitic stainless steel solar absorber plates colored by chemical and thermal oxidation techniques [17].

In this paper, we report an attempt to separately assess the contributions to coloring from interference and color subtraction using chemical analysis by glow discharge spectrometry (GDS), in conjunction with reflectance and interference studies.

EXPERIMENTAL

AISI 304 stainless steel plates 2.5 mm in thickness were cut into square samples 2.5 cm² in area, which were then polished to mirror finish (mean surface roughness of 0.3 μm). Next, the samples were degreased in a hot alkaline solution and cleaned in acetone under sonication. Coloring was carried out in an electrolytic cell with a platinum electrode (100 mV, 60 Hz). The steel sample served as the working electrode.

¹ The article was translated by the authors.



GOBIERNO DEL ESTADO DE
QUERÉTARO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN



**El Gobierno del Estado de Querétaro
a través de su Consejo de Ciencia y Tecnología**

Otorga el presente

Reconocimiento

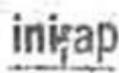
a: **M.C. Luis Dante Vázquez Santoyo**
Dr. Alejandro Manzano Ramírez
Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Dr. Jesús González Hernández
Dr. Juan Francisco Pérez Robles

Por haber obtenido el Tercer Lugar en el Simposio "La Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro 2004", dentro del área Avance Tecnológico de la Industria, con el trabajo: "Optical approach to the source of color by interference on austenitic stainless steels"

Santiago de Querétaro, 26 de octubre del 2004

DR. ALEJANDRO LOZANO GUZMÁN
Director General del CONCYTEQ

LIC. SERGIO VILLASEÑOR PELAYO
Presidente de Área de Avance Tecnológico de la Industria





Gobierno del Estado de
QUERÉTARO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN



El Gobierno del Estado de Querétaro
a través de su Consejo de Ciencia y Tecnología

Otorga la presente

CONSTANCIA

a: M.C. Luis Dante Vázquez Santoyo
Dr. Alejandro Manzano Ramírez
Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Dr. Jesús González Hernández
Dr. Juan Francisco Pérez Robles

Por haber participado en el Simposio "La Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro 2004", dentro del área Avance Tecnológico de la Industria, con el trabajo: "Optical aproach to the source of color by interference on austenitic stainless steels"

Querétaro, Querétaro 20 de agosto del 2004

DR. ALEJANDRO LOZANO GUZMÁN
Director General del CONCYTEQ

LIC. SERGIO PELÁEZ
Presidente del Área de Avance Tecnológico de la
Industria





CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IP
Dirección General

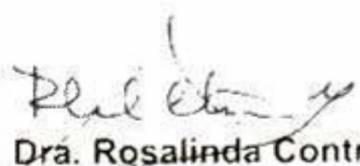
9 de Noviembre de 2004.

M. en C. Luis Dante Vázquez Santoyo
Estudiante de Doctorado
Unidad Querétaro
Presente

0400887

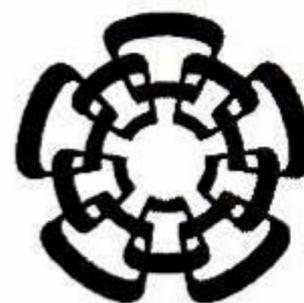
Deseo felicitarlo muy cumplidamente por haber obtenido el Tercer Lugar en el Simposio "La Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro 2004", dentro del área *Avance Tecnológico de la Industria*, otorgado por el Gobierno del Estado de Querétaro a través de su Consejo de Ciencia y Tecnología, con el trabajo intitulado "Optical aproach to the source of color by interference on austenitic stainless steels". del cual usted es uno de los colaboradores.

Aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.


Dra. Rosalinda Contreras Theurel
Directora General

Ccp: Dr. José Mustre de León, Secretario Académico, Cinvestav

RCT*aar.



Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. LUIS DANTE VAZQUEZ SANTOYO TITULADA: "CARACTERIZACIÓN DE ACEROS 304 y 316 COLOREADOS POR ELECTRÓLISIS EN ÁCIDOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A VEINTE DE MARZO DE DOS MIL SIETE.

DR. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ

DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES

DR. JOSÉ DE JESÚS BARRETO SANDOVAL

DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO

DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006719