



Universidad Veracruzana

**UNIVERSIDAD VERACRUZANA  
INSTITUTO DE INGENIERÍA  
UNIDAD ANTICORROSIÓN**

**ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO  
DE CORROSIÓN DEL COMPÓSITO TiC/ Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>**

**T E S I S**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE CORROSIÓN**

**PRESENTA:**

**ING. NANCY ROSARIO ALVAREZ LEMUS**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. RICARDO GALVÁN MARTÍNEZ**

BOCA DEL RIO, VER. A 12 DE JUNIO DE 2015



Universidad Veracruzana

Instituto de Ingeniería / Veracruz-Boca del Río  
Dirección

Boca del Río, Ver., 26 de mayo de 2015  
DI166/15

A la Candidata al Grado  
Ing. Nancy Rosario Alvarez Lemus  
Presente

En atención a su solicitud relativa, me es grato transcribir a usted a continuación el tema que aprobado por esta dirección propuso el Dr. Ricardo Galván Martínez, para que lo desarrolle como TESIS, para obtener el Grado de Maestra en Ingeniería de Corrosión.

TEMA

**“Análisis Electroquímico del Proceso de Corrosión del Compósito TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>”**

Capítulo 1	Introducción, justificación, objetivos e hipótesis
Capítulo 2	Antecedentes
Capítulo 3	Metodología experimental
Capítulo 4	Resultados y Análisis
Capítulo 5	Conclusiones
	Bibliografía
	Anexos
	Apéndice

**Dirección:**  
Av. S.S. Juan Pablo II s/n  
Campus Mocambo,  
Boca del Río, Ver.  
C.P. 94294

**Teléfonos:**  
(229) 775-20-00  
Ext. 22214  
22009

**Correo Electrónico:**  
emontes@uv.mx

Sin otro particular, me es grato reiterarle la seguridad de mi más atenta y distinguida consideración.

A t e n t a m e n t e  
“Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz”

  
Dra. Ma. Estela Montes Carmona  
Directora



UNIVERSIDAD VERACRUZANA  
INSTITUTO DE INGENIERIA

ccp. minutarío  
emc/vbg

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS**

A dios, por sus bendiciones e iluminar mi camino, darme la inteligencia y brindarme la fuerza necesaria, para poder lograr uno de mis grandes propósitos en mi vida profesional.

A mi esposo Marco, gracias por tu paciencia y comprensión hoy hemos alcanzado un triunfo más porque los dos somos uno y mis logros son tuyos, te amo.

A mis papas: A mi mami Delia, no me equivoco si digo que eres la mejor mamá del mundo y mi mejor amiga, gracias por todo tu esfuerzo, tu apoyo y por la confianza que depositaste en mí. A mi papa Joel, éste es un logro que quiero compartir contigo, gracias por ser mi papá, mi amigo y sobre todo por creer en mí y siempre tener la disponibilidad para llevarme a todos mis viajes.

A mi gran hermano Gabriel, ¿Adivina qué? Ya tengo una maestría también. Eres el mejor gran hermano que una gran hermana puede tener. Así como también agradezco el apoyo de Karina y a mi sobrino Gaby.

En especial deseo agradecer A mi asesor, Dr. Ricardo Galván Martínez por toda la paciencia, su valioso tiempo y conocimientos que me sirvieron de gran ayuda. Gracias por todo el apoyo, considero que usted fue mi mejor elección, porque me ha servido como ejemplo y deseo contar siempre con su sabiduría y amistad.

A mis profesores, Dr. Ricardo Orozco Cruz, Dr. Gonzalo Galicia Aguilar, Dr. José Luis Ramírez mil gracias porque de alguna manera forman parte de lo que ahora soy.

Al Instituto de Investigaciones Metalurgias de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme realizar parte del presente trabajo de investigación en sus instalaciones, en especial al Dr. Carlos León Patiño y a mis compañeros David y Mariano, por apoyarme en mi estancia.

Al Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología (CONACyt), por la beca brindada durante los estudios de maestría, así como al Dr. Antonio Contreras por la beca otorgada para la participación en el congreso IRMS, así como la aportación de sus conocimientos en el trabajo de investigación.

"No solo no hubieramos sido nada sin ustedes, sino con toda la gente que estuvo a nuestro alrededor desde el comienzo, algunos siguen hasta hoy"  
GRACIAS...TOTALES!

G. Cerati.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS.</b> .....	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	3
1.3 OBJETIVOS .....	4
1.4 HIPÓTESIS .....	4
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>5</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
2.1 CORROSIÓN.....	6
2.1.1 Concepto de corrosión .....	6
2.1.2 Impacto económico de la corrosión. ....	6
2.1.3 Importancia de la corrosión .....	7
2.2 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN.....	7
2.3 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN. ....	9
2.3.1 Corrosión proceso electroquímico.....	9
2.3.2 Leyes de Faraday .....	10
2.3.3 Energía libre.....	11
2.3.4 Serie FEM .....	12
2.3.5 Electroodos de referencia secundarios .....	14
2.3.6 Doble capa electroquímica .....	15
2.3.7 Medida del potencial de electrodo.....	16
2.3.8 Ecuación de Nernst.....	16
2.3.9 Diagrama de Pourbaix.....	17
2.4 CINÉTICA DE CORROSIÓN.....	18
2.4.1 Densidad de corriente de intercambio, $i_0$ .....	20
2.4.2 Teoría de potencial mixto.....	22
2.4.3 Polarización y sobre potencial .....	23
2.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	25
2.5.1 Resistencia a la polarización.....	26
2.5.2 Curvas de polarización.....	27

2.5.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. ....	29
2.5.3. 1 Circuitos equivalentes.....	29
2.5.4 Ruido electroquímico.....	31
2.6 MATERIALES COMPUESTOS.....	34
2.6.1 Matrices empleadas en la fabricación de materiales compuestos.....	34
2.6.2 Clasificación en base al tipo de refuerzo.....	35
2.6.3 Aplicaciones de los MCM ..... 37	37
2.7 CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO TiC/Al <sub>x</sub> -Cu <sub>y</sub> .....	38
2.7.1 Propiedades del Aluminio .....	38
2.7.2 Aleaciones de aluminio .....	38
2.7.3 Propiedades del TiC puro. ....	39
2.7.4 Estudios de corrosión en compósitos de matriz aluminio.....	40
<b>CAPITULO 3.....</b>	<b>44</b>
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
3.1 MATERIALES Y EQUIPO.....	45
3.1.1 Diagrama de flujo.....	46
3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE AGUA DE MAR SINTÉTICA. ....	47
3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS. ....	47
3.4 EXPOSICIÓN DE MUESTRAS PARA MEB .....	48
3.4.1 Limpieza mecánica .....	48
3.4.2 Limpieza química .....	49
3.5 EXPOSICIÓN DE MUESTRAS PARA DRX .....	49
3.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	50
3.6.1 Primera etapa de mediciones electroquímicas .....	50
3.6.2 Segunda etapa de mediciones electroquímicas .....	51
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>53</b>
<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>	<b>53</b>
4.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	54
4.1.1 Seguimiento del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) con respecto al tiempo.....	54
4.1.2 Curvas de polarización (CPs) .....	56
4.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).....	68

4.1.4 Ruido electroquímico (RE) .....	84
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	92
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	92
4.2.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	95
<b>CAPITULO 5.....</b>	<b>97</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>97</b>
5.1 CONCLUSIONES.....	98
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>100</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>109</b>
<b>APÉNDICE A: Resultados obtenidos prueba 2 .....</b>	<b>110</b>
A 1 Curvas de polarización (CPs) .....	110
A 2 Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE. ....	111
A 3 Ruido electroquímico, RE.....	113
<b>APÉNDICE B: Fabricación y medición de las propiedades físicas y mecánicas del compósito TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>.....</b>	<b>116</b>
B 1 FABRICACIÓN DEL COMPÓSITO TiC/Al <sub>x</sub> -Cu <sub>y</sub> .....	116
B 2 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL COMPÓSITO TiC/Al <sub>x</sub> -Cu <sub>y</sub> .....	117
B 2.1 Dureza .....	117
B 2.2 Módulo elástico .....	119
<b>APÉNDICE C: Logros obtenidos. ....</b>	<b>123</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Serie FEM .....	13
<b>Tabla 2.2</b> Potenciales normales, referidos al electrodo de hidrógeno para distintas concentraciones de Cl <sup>-</sup> <b>E</b> : oxidación, <b>Θ</b> : Reducción. ....	14
<b>Tabla 2.3.</b> Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión. ....	33
<b>Tabla 2.4.</b> Propiedades típicas del TiC. ....	39
<b>Tabla. 3.1</b> Composición química del agua de mar sintética .....	47
<b>Tabla 4.1.</b> Promedio de E <sub>corr</sub> de los electrodos de trabajo inmersos en agua de mar sintética.....	55

<b>Tabla 4.2</b> Parámetros electroquímicos para el Cu obtenidos de las CPs de la figura 4.2.....	57
<b>Tabla 4.3.</b> Parámetros electroquímicos para el Al obtenidos de las CPs de la figura 4.3.....	59
<b>Tabla 4.4</b> Parámetros electroquímicos para la aleación Al-Cu obtenidos de las CPs de la figura 4.4.....	61
<b>Tabla 4.5</b> Parámetros electroquímicos del compuesto obtenidos de las CPs de la figura 4.5.....	63
<b>Tabla 4.6.</b> Parámetros electroquímicos a 0 horas de exposición obtenidos de las CPs de la figura 4.6. ....	65
<b>Tabla 4.7.</b> Parámetros electroquímicos a 24 horas de exposición obtenidos de las CPs de la figura 4.7. ....	67
<b>Tabla 4.8</b> Resultados cuantitativos utilizando circuitos eléctricos. ....	83
<b>Tabla 4.9</b> Resultados obtenidos en las 4 muestras inmersas en agua de mar sintética.....	89

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Representación de la doble capa eléctrica.....	15
<b>Figura 2.2</b> Medida del potencial de corrosión.....	16
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de Pourbaix del comportamiento de un acero de baja aleación inmerso en agua a 25°C y una concentración de $10^{-6}$ de iones de hierro. 18	
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama de Evans para un potencial mixto.....	23
<b>Figura 2.5.</b> Curvas de polarización.....	28
<b>Figura 2.6.</b> Circuito equivalente de Randles para un sistema controlado por activación. ....	30
<b>Figura 2.7.</b> Circuito eléctrico equivalente para recubrimiento.....	30
<b>Figura 3.1</b> Área de exposición de las muestras. ....	48
<b>Figura 3.2</b> Limpieza química para el aluminio y el compuesto. ....	49
<b>Figura 3.3</b> Celda electroquímica empleada para las mediciones de CPs y EIE.....	50
<b>Figura 3.4</b> Potenciostato / galvanostato ACM Instruments GillAC.....	50
<b>Figura 3.5</b> Celda electroquímica empleada para las mediciones RE.....	52
<b>Figura 3.6</b> Potenciostato / galvanostato marca Solartron.....	52



<b>Figura. 4.1</b> $E_{corr}$ vs tiempo cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Al-Cu) y compuesto (Cmp) inmersos en agua de mar.....	54
<b>Figura 4.2</b> Curva de polarización en función del tiempo del cobre inmerso en agua de mar sintética.....	56
<b>Figura 4.3.</b> Curva de polarización en función del tiempo del aluminio inmerso en agua de mar sintética.....	58
<b>Figura 4.4</b> Curva de polarización en función del tiempo de la aleación (Al-Cu) inmerso en agua de mar sintética.....	60
<b>Figura. 4.5</b> Curva de polarización del compuesto en función del tiempo inmerso en agua de mar sintética.....	62
<b>Figura 4.6.</b> Curvas de polarización comparativas a 0 horas de exposición en agua de mar sintética.....	64
<b>Figura 4.7</b> Curvas de polarización comparativa a 24 horas de exposición en agua de mar sintética.....	66
<b>Figura 4.8.</b> Diagrama de Nyquist del cobre con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	69
<b>Figura 4.9.</b> Diagrama de Bode ( $\Theta$ vs $f$ ) del cobre con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	70
<b>Figura 4.10.</b> Diagrama de Bode ( $ Z $ vs $f$ ) del cobre con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	70
<b>Figura 4.11.</b> Diagrama de Nyquits del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	72
<b>Figura 4.12.</b> Diagrama de Bode ( $\Theta$ vs $f$ ) del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	73
<b>Figura 4.13.</b> Diagrama de Bode.....	73
<b>Figura 4.14.</b> Diagrama de Nyquits de la aleación con respecto al tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) T0, b) T8, T12 y T24.....	75
<b>Figura 4.15.</b> Diagrama de Bode ( $\Theta$ vs $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	76
<b>Figura 4.16.</b> Diagrama de Bode ( $ Z $ vs $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	76
<b>Figura. 4.17</b> Diagrama de Nyquits del compuesto (Cmp) con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	77
<b>Figura 4.18.</b> Diagrama de Bode ( $\Theta$ vs $f$ ) del compuesto con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.....	79

<b>Figura 4.19.</b> Diagrama de Bode ( $ Z $ vs $f$ ) del compuesto con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética. ....	79
<b>Figura 4.20.</b> Diagrama de Nyquist comparativo a 0 horas de inmersión en agua de mar sintética. Condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente. ....	80
<b>Figura 4.21.</b> Diagrama de Nyquits comparativo a 24 horas de inmersión en agua de mar la aleación y compuesto. ....	81
<b>Figura 4.22</b> Velocidad de corrosión obtenida por EIE. ....	84
<b>Figura 4.23.</b> Transientes del cobre en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente. ....	85
<b>Figura 4.24</b> Transientes del aluminio en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente. ....	86
<b>Figura 4.25.</b> Transientes de la aleación en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente. ....	87
<b>Figura 4.26.</b> Transientes del compuesto en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente. ....	88
<b>Figura 4.27</b> Índice de localización del Cu, Al, Alle y Cmp en agua de mar sintética y 24 horas de exposición. ....	90
<b>Figura 4.28</b> Velocidad de corrosión, obtenida por $R_n$ , con respecto al tiempo de exposición de las 4 muestras inmersas en agua de mar sintética. ....	91
<b>Figura 4.29</b> Micrografía obtenida por MEB del material compuesto $TiC/Al_x-Cu_y$ , donde a) 100X, b) 300X, c) 2000X d) 2000X (colorimetría) ....	92
<b>Figura 4.30.</b> Morfología de corrosión localizada del tipo picadura de la aleación inmersa en agua de mar sintética después de 72 h (a) 100X (b) 2000X. ....	93
<b>Figura 4.31.</b> Morfología de corrosión localizada del tipo picadura del compuesto inmerso en agua de mar sintética después de 72 h (a) 300X y (b) 2000X. ....	94
<b>Figura 4.32</b> Difractograma del compuesto $TiC/Al_x-Cu_y$ sin exposición. ....	95
<b>Figura 4.33</b> Difractograma del compuesto $TiC/Al_x-Cu_y$ inmerso en agua de mar sintética. ....	96
<b>Figura A 1.1</b> Curva de polarización en función del tiempo de la aleación (Al-Cu) inmerso en agua de mar sintética. ....	110
<b>Figura. A 1.2</b> Curva de polarización del compuesto en función del tiempo inmerso en agua de mar sintética. ....	110
<b>Figura A 2.1.</b> Diagrama de Nyquits de la aleación con respecto al tiempo de exposición en agua de mar sintética. Al inicio del experimento (a), T0 y T8,T12,T24 (b) ....	111

<b>Figura A 2.3.</b> Diagrama de Bode ( $ Z $ vs $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética. ....	112
<b>Figura A 2.4</b> Diagrama de Nyquits del compuesto (Cmp) con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética. ....	112
<b>Figura A 3.1.</b> Transientes de potencial (a) y en Corriente (b) del cobre en función del tiempo de exposición de la aleación en agua de mar.....	113
<b>Figura A 3.2</b> Transientes de potencial (a) y en Corriente (b) y (c) del aluminio en función del tiempo de exposición de la aleación en agua de mar.....	114
<b>Figura A 3.3</b> Transientes de potencial (a) y en Corriente (b) de la aleación en función del tiempo de exposición de la aleación en agua de mar.....	114
<b>Figura B 1.1</b> Preparación del preformado poroso para sinterización. ....	116
<b>Figura B 1.2</b> Preformados sinterizados en horno tubular.....	117
<b>Figura B 2.1</b> Micro-durómetro digital. ....	118
<b>Figura B 2.2</b> Montaje de la muestra.....	118
<b>Figura B 2.3</b> Micro indentación del material compuesto TiC/Alx-Cuy .....	119
<b>Figura B 2.4</b> Equipo GrindoSonic MK5 (J.W Lemmens).....	120
<b>Figura B 2.5</b> Medición del módulo de elasticidad. ....	120
<b>Figura B 2.6</b> Picnómetro Accupic 1330. ....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
a	Actividades de reactivos y productos	
Al	Aluminio	
Alle	Aleación Al-Cu	
A	Área	cm <sup>2</sup>
ba	Pendiente de Tafel anódica	V/década
bc	Pendiente de Tafel catódica	V/década
B	Constante de Stern -Geary	mV/dec
CPs	Curva de polarización	
Cdc	Capacitancia de la doble capa	F
Cpel	Capacitancia de la película	F
CPE	Elemento de fase constante	
Cu	Cobre	
cmp	Compósito TiC/Al <sub>x</sub> -Cu <sub>y</sub>	
EIE	Espectroscopia de impedancia electroquímica	
E°	Potencial normal	V
E	Potencial	V
Eq	Equivalente químico	
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión	V
f	frecuencia	Hz
F	Constante de Faraday	C/mol
Fv	Frecuencia de vibración	Hz
G	Energía libre de Gibbs	J/mol
H	Entalpía	
i <sub>a</sub>	Densidad de corriente anódica	A
i <sub>c</sub>	Densidad de corriente catódica	A
i <sub>corr</sub>	Densidad de corriente de corrosión	A/cm <sup>2</sup>
i <sub>RMS</sub>	Raíz cuadrada media de la corriente	A
i <sub>lim</sub>	Densidad de corriente limite	A/cm <sup>2</sup>
i <sub>o</sub>	Densidad de corriente de intercambio	
i	densidad de corriente	A/cm <sup>2</sup>
IL	Índice de localización	

L	Longitud	cm
MCMM	Materiales compuestos de matriz metálica	
MCMP	Materiales compuestos de matriz polimérica	
MCMC	Materiales Compuestos de matriz cerámica	
M	Peso molecular	g/mol
n	Número de electrones	
R	Constante Universal de los gases	J/mol K
$R_{sol}$	Resistencia a la solución	$\Omega$
$R_{tc}$	Resistencia a la transferencia de carga	$\Omega$
RE	Ruido electroquímico	
Rn	Resistencia al ruido electroquímica	$\Omega/ cm^2$
$R_{pel}$	Resistencia de la película	$\Omega$
T	Temperatura	$^{\circ}C$
t	Tiempo	S / H
$V_{corr}$	Velocidad de corrosión	mm/año
$V_c$	Volumen del compuesto	$cm^3$
$V_m$	Volumen de la matriz	$cm^3$
$V_r$	Volumen del refuerzo	$cm^3$
$W_c$	Masa del compuesto	g
$W_m$	Masa de la matriz metálica	g
$W_r$	Masa del refuerzo	g
Y	Frecuencia de resonancia	Hz
Zr	Impedancia real	$\Omega/ cm^2$
Zi	Impedancia imaginaria	$\Omega/ cm^2$
Z	Módulo de impedancia	$\Omega/ cm^2$
$\alpha$	Coficiente de simetría	adimensional
$\beta_a$	Coficiente de Tafel anódico	V
$\beta_c$	Coficiente de Tafel catódico	V
$\Theta$	Ángulo de fase	$^{\circ}$
$\rho$	Densidad	$g/cm^3$
$\eta$	Sobrepotencial	V
$\eta_a$	Polarización por activación	V
$\eta_c$	Polarización mixta	V
$\eta_r$	Polarización por resistencia	V
$\rho_c$	Densidad del compuesto	$g/cm^3$
$\rho_m$	Densidad de la matriz	$g/cm^3$
$\rho_r$	Densidad del refuerzo	$g/cm^3$

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió el proceso electroquímico de la corrosión del material compuesto TiC/ Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> inmerso en agua de mar sintética a condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

Las pruebas de corrosión empleadas fueron las técnicas electroquímicas curvas de polarización (CPs), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y ruido electroquímico (RE). Para determinar el tiempo de estabilización de las reacciones anódica y catódica del proceso de corrosión, realizó un seguimiento de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) con respecto al tiempo. Las mediciones se realizaron a diferentes intervalos de tiempo, durante un tiempo total de exposición de 24 horas. Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda electroquímica con un arreglo típico de tres electrodos, un electrodo de trabajo, electrodo de referencia (calomel) y un electrodo auxiliar (barra de grafito). Adicionalmente, se realizó un análisis superficial utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) para determinar la morfología del proceso corrosivo, y un difractómetro de rayos X para caracterizar los productos de corrosión.

Los resultados electroquímicos muestran que el compuesto TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> presenta mayor susceptibilidad a corrosión localizada comparada con la aleación Al-Cu sin refuerzo y que la principal contribución de ataque surge en los huecos de la interfase matriz-refuerzo y que por consiguiente presentan mayor  $V_{corr}$ . El proceso global de corrosión es de tipo mixto, esto es, la resistencia a la transferencia de carga es limitada por un proceso difusional. El tipo de corrosión del compuesto fue corrosión localizada, específicamente corrosión por picadura.

## **ABSTRACT**

This work shows the electrochemical study of  $\text{TiC}/\text{Al}_x\text{-Cu}_y$  composite immersed in synthetic seawater at atmospheric pressure and room temperature.

Polarization curves (PCs), electrochemical Impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (EN) were the electrochemical techniques used in the corrosion study of this composite. Furthermore, corrosion potential as a function of the time was carried out. Electrochemical measurements were made at different exposure time, and the total exposure time was 24 hours. The electrochemical measures were carried out in typical three-electrode electrochemical cell was used, where the working electrode (WE) was a composite sample, the reference electrode was the saturated calomel electrode (SCE) and a sintered graphite rod was used as auxiliary electrode. In addition, in order to find the corrosion morphology, a superficial analysis using Scanning Electron Microscopy (SEM) was carried out and An X-Ray diffraction (XRD) study to characterize the products corrosion.

The electrochemical results shown that composite samples has greater susceptibility to localized corrosion compared with unreinforced alloy and that the contribution and the main attack comes occur in the hole of matrix-reinforcement interface and consequently increase the corrosion rate. The global corrosion process is a mix process, that is to say, the charge transfer resistance is limited by diffusional resistance. Pitting corrosion type was observed in the composites.

# **CAPÍTULO 1**

---

---

**INTRODUCCIÓN,  
JUSTIFICACIÓN,  
OBJETIVOS E HIPÓTESIS.**



## 1.1 INTRODUCCIÓN

En términos generales la corrosión se define como la degradación de un material metálico como resultado de la interacción con el medio que lo rodea bajo condiciones de exposición determinadas.

El desempeño de un metal adquiere gran importancia cuando se utiliza en aplicaciones que requieren un estado óptimo en sus propiedades y donde la corrosión se puede presentar como un daño estético y físico en el material. En cuanto al aspecto físico, éste puede representar una mayor importancia, debido a que el material puede estar sometido a cargas o situaciones que combinadas con el efecto de corrosión que en el metal ocurra provocaría una falla de esa pieza o toda la estructura. Por lo que en el estudio de la corrosión no solo es importante conocer la tendencia de la corrosión si no la velocidad del proceso para poder determinar la vida útil de cada material en un ambiente determinado. Es importante mencionar que el agua de mar es un ambiente altamente corrosivo y la corrosión de las estructuras metálicas en este electrolito es influenciada por muchos factores, como la temperatura, pH, salinidad, etc.

En la actualidad se pierden miles de millones de dólares anualmente en diferentes industrias por ejemplo: aeronáutica, automotriz y petrolera debido al desgaste de elementos metálicos cuando sufren fricción entre ellos, por esta razón se ha iniciado la búsqueda de materiales únicos que sean ligeros, resistentes al impacto, al desgaste abrasivo y a la corrosión. La manufactura de nuevos materiales con características superiores a los metales y las aleaciones tradicionales ha sido la causa del desarrollo de materiales compuestos también llamados compósitos o MCMM (materiales compuestos de matriz metálica). Dentro de los materiales generados, los compósitos a base de aluminio presentan grandes propiedades mecánicas que satisfacen las necesidades de la industria, sin embargo existe poca información referente a su resistencia a la corrosión.

Existen diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión, donde las técnicas electroquímicas ocupan un papel muy importante, sobre todo en la determinación del mecanismo de corrosión en un medio dado. Entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico.

Es por ello que la presente investigación se realizó con el fin de generar información acerca de la cinética de corrosión del compósito  $TiC/Al_x-Cu_y$ , utilizando agua de mar sintética como ambiente corrosivo. Es importante mencionar que las pruebas de corrosión empleadas fueron las técnicas electroquímicas: curvas de polarización, impedancia electroquímica y ruido electroquímico, así como el seguimiento de potencial de corrosión con respecto al tiempo. Con el fin de analizar la morfología del proceso de corrosión, fue utilizado el microscopio electrónico de barrido (MEB), así como la caracterización de los productos de corrosión mediante difracción de rayos X (DRX)

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad se pierden miles de millones de dólares anualmente en diferentes industrias por ejemplo: Aeronáutica, automotriz y petrolera debido al desgaste de elementos metálicos cuando sufren fricción entre ellos, por esta razón se ha iniciado la búsqueda de materiales únicos que sean ligeros, resistentes al impacto, desgaste abrasivo y a la corrosión, por lo que la necesidad de fabricar nuevos materiales con características y propiedades superiores a las que presentan los metales y aleaciones convencionales ha dado como resultado el desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica también llamados compósitos con el fin de desplazar gradualmente a los aceros comerciales. Dentro de los materiales generados, los compósitos a base de aluminio es la matriz más habitual, sin embargo; éste tipo de compósito de combinación  $TiC/ Al_x-Cu_y$  tiene mucho por explorar, ya que hasta ahora su comportamiento frente a la corrosión es incierto, especialmente sometido a ambientes marinos.

Es importante mencionar que ésta investigación se realizó con el fin de aportar información técnico-científica del proceso de corrosión en el compósito  $TiC/ Al_x-Cu_y$  en agua de mar sintética; Cabe mencionar que las técnicas electroquímicas permitirán tener información acerca de la cinética de corrosión de la matriz metálica inmersa en la solución que simulan una condición agresiva, siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, mixta o localizada y corroborándose mediante el análisis superficial de la película de productos de corrosión, que pueda generarse en el compósito.

### 1.3 OBJETIVOS

#### Objetivo general

Estudiar la cinética de corrosión de la matriz metálica de un material compuesto TiC/ Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> inmerso en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica.

#### Objetivos específicos.

- Realizar un estudio electroquímico del proceso de corrosión del compuesto TiC/ Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> en agua de mar sintética mediante curvas de polarización (CPs), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y ruido electroquímico (RE).
- Correlacionar los resultados de las técnicas electroquímicas CPs, EIE y RE
- Realizar un análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología del proceso de corrosión del compuesto inmerso en agua de mar sintética.
- Determinar mediante difracción de rayos X los productos de corrosión del compuesto TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> después de estar expuesta en las condiciones de estudio.
- Aportar información de relevancia científica, de la cinética del proceso de corrosión del compuesto TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> inmerso en agua de mar sintética.

### 1.4 HIPÓTESIS

Mediante las técnicas electroquímicas de corrosión, es posible determinar el efecto del TiC sobre la cinética de corrosión que ocurre en el compuesto TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> inmerso en agua de mar sintética.

# **CAPITULO 2.**



## **ANTECEDENTES**

## **2.1 CORROSIÓN.**

### **2.1.1 Concepto de corrosión**

La corrosión en el sentido más amplio, es un fenómeno natural por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable y pueden definirse de varias maneras:

- a) Destrucción o deterioración de un material metálico a causa de su reacción con el medio ambiente.
- b) Proceso inverso de la metalurgia extractiva en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver al estado combinado, en el que se encuentran en la naturaleza [1].

Por lo que la corrosión es el resultado de las reacciones químicas entre el metal en un ambiente determinado. Los átomos metálicos en la naturaleza están presentes en compuestos químicos como minerales, por lo que la misma cantidad de energía necesitada para extraer los metales desde su forma mineral, será la misma emitida durante las reacciones químicas producidas por la corrosión. Por tal motivo la corrosión es llamada metalurgia extractiva inversa.

### **2.1.2 Impacto económico de la corrosión.**

El problema causado por la corrosión es muy significativo en la vida diaria, sin embargo no se toman en cuenta las pérdidas anuales causadas por la corrosión, En 1982 las evaluaciones realizadas en Estados Unidos, eran del orden de 126 mil millones de dólares, para el año 1995 la corrosión era alrededor tienen una pérdida aproximada al 3.5% PIB, alrededor de 300 mil millones de dólares. Según los informes de la National Association of corrosion Engineers (NACE) en los Estados Unidos, en el año 2002, los costos por corrosión se mantienen arriba del 3.5% del producto interno bruto (PIB) [1].

En cuanto a México, a mediados de los noventa se iniciaron estudios para evaluar la corrosividad atmosférica del sureste del Golfo de México, entre ellos un estudio patrocinado por la Fundación Nacional para la Ciencia (NSF, por sus siglas en inglés) y llevado a cabo por la Universidad Old Dominion de Estados Unidos, cuyos principales resultados mostraron la alta corrosividad de la región costera de Veracruz; también se iniciaron los trabajos para la

elaboración del llamado Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica, pero lamentablemente en ellos no se incluyó el estado de Veracruz. La Universidad Veracruzana decidió apoyar, a partir de 2007, un proyecto para evaluar la corrosividad atmosférica en la entidad, y con ello contribuir a buscar soluciones a este problema [2].

En general, muy pocos países conocen cuáles son sus costos reales por corrosión, ya que además de englobarse en las labores de mantenimiento preventivo, no se dispone de una herramienta y/o metodología adecuada para la determinación confiable de este costo.

Ante este panorama se puede esperar que en los países con menor grado de desarrollo los costos de corrosión sean alrededor del 6% del PIB, que desde luego es una pérdida considerable [3].

### **2.1.3 Importancia de la corrosión**

Actualmente el desempeño de un metal adquiere gran importancia cuando se utiliza en aplicaciones que requieren un estado óptimo en sus propiedades y donde la corrosión se puede presentar como un daño estético y físico en el material. En cuanto al aspecto físico, éste puede representar una mayor importancia, debido a que el material puede estar sometido a cargas o situaciones que combinadas con el efecto de corrosión que en el metal ocurra provocaría una falla de esa pieza o toda la estructura. Por lo que en el estudio de la corrosión, no solo es importante conocer la tendencia de la corrosión si no también la velocidad del proceso para poder determinar la vida útil de cada material en un ambiente determinado [4].

## **2.2 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN**

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas pero su clasificación se basa en una de las siguientes formas:

1.- Clasificación según el mecanismo: Es sin duda el más importante desde el punto de vista científico.

- Electroquímica: La corrosión puede ser clasificada como húmeda, en la cual se requiere un líquido o la humedad necesaria, se da cuando dos metales se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, como agua, soluciones salinas,

atmósfera y suelos, generando una diferencia de potencial electroquímico entre ambos metales.

- Corrosión directa: La corrosión es también llamada seca, opera a alta temperatura y por tanto no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo es característico de materiales metálicos expuestos a gases y vapores calientes.

2.- De acuerdo a la morfología en que se manifiesta la corrosión sobre un metal: La mayoría de los autores se inclina por 8 formas comunes de corrosión sin tener un orden de importancia. Sin embargo se hará mención de 5 formas más comunes.

- Corrosión uniforme: El ataque se extiende, de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica y por tanto la penetración media es la misma aproximadamente en todos los puntos. Cuando la corrosión se presenta en esta forma existe una relación directa entre la pérdida del material, reducción del espesor y gravedad del fenómeno, por lo que es relativamente fácil estimar la vida útil de servicio de los materiales metálicos que lo sufren [5].
- Corrosión por picadura: Se caracteriza por una pérdida localizada en el metal, la cual se propaga en el interior formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con rapidez, ya que en las zonas afectadas las velocidades de corrosión suelen ser altas. Por lo que el fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de una película pasiva formada en la superficie del metal [6].
- Corrosión en resquicio: Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solapes, zonas roscadas, y en general en regiones mal aireadas. A menudo el ataque se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencias de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno. En medios aireados y mientras que no exista un oxidante más fuerte, la reacción catódica de corrosión consiste en la reducción de oxígeno disuelto en el electrolito, de acuerdo con esto el potencial está en función de las presiones parciales del oxígeno y de pH, de tal manera que la diferencia de presión del oxígeno conducen a diferencias de potencial en distintas zonas de un metal. La región con bajo contenido de oxígeno tendrá menor potencial,



actuando como ánodo; Mientras que la zona más aireada presentará un comportamiento catódico. [6].

- Corrosión intergranular: El ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ello se pierde la coherencia entre granos y material reduciendo significativamente los valores de sus características mecánicas habituales.
- Corrosión galvánica: La corrosión galvánica se produce cuando un metal o aleación está eléctricamente acoplado a otro metal o no conductor en el mismo electrolito. Por lo que la corrosión del metal más activo aumenta y la superficie se vuelve anódica, mientras que la más noble se vuelve catódica, produciendo así un flujo de corriente [7].

## 2.3 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.

### 2.3.1 Corrosión proceso electroquímico

La corrosión metálica en medios acuosos envuelve el proceso de transferencia electrónica por lo que el proceso se considera de naturaleza electroquímica [8].

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interface entre un electrodo y un electrolito.

Reacciones anódicas: En esta reacción se libera un número de electrones a partir de la oxidación de un metal. Se produce la disolución del electrodo.



Reacciones catódicas: En esta reacción se consumen los electrones producidos por la reacción anódica. Algunos tipos comunes de semi-reacciones catódicas son los siguientes:

1) Deposición de metales sobre la superficie del electrodo:



2) Medios ácidos: Formación de hidrógeno gas:



3) Medios aireados:



Los componentes requeridos para una celda electroquímica son un par de electrodos, sumergidos en un electrolito, que al conectar los electrodos por medio de un conductor externo, se produce la circulación de una corriente, tiene lugar una reacción de oxidación en la superficie de un electrodo y una reducción en la superficie del otro [9].

El electrolito es normalmente un conductor iónico efectivo tal como una disolución acuosa de sal, un ácido o una base.

Los electrodos debe ser considerado cualquier conductor eléctrico que pueda funcionar como fuente de electrones. De aquí se derivan:

- Electrodo auxiliar: Es usado para transferir la corriente desde el electrodo de trabajo en la celda electroquímica
- Electrodo de trabajo: Esta hecho del material a probar, éste electrodo será utilizado para evaluar el comportamiento de la corrosión. Dependiendo del tipo de ensayo a realizar, el electrodo puede ser ánodo o cátodo en la celda electroquímica [10].

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente frente a otras que lo hacen catódicamente. Por lo que conocer el valor del potencial para cada electrodo es de suma importancia ya que con lo cual se puede conocer la tendencia termodinámica de la corrosión.

### **2.3.2 Leyes de Faraday**

De acuerdo a lo establecido por Faraday y por Nernst, se entiende que la corrosión consiste fundamentalmente en la separación de un átomo del enrejado atómico al que pertenece.

La relación cuantitativa, del fenómeno ocurrido en los electrodos colocados en el seno de la solución electrolítica al estar circulando corriente eléctrica directa por los cables y tener oxidaciones en el ánodo (+) y reducciones en el cátodo (-), fue estudiada por Faraday.

Faraday propuso dos leyes:

1° ley de Faraday dice:

Un equivalente químico de un metal se reduce al aplicar 96500Q (cátodo - ). Un equivalente químico de un metal que se oxida y desprende 96 500 Q (ánodo + ) donde:

$$1 \text{ Q} = 1 \text{ Coulombio} = 1 \text{ Amperio} \times \text{segundo}$$

Cuando se hace pasar un amperio (A) por segundo (t), se tiene una unidad llamada Coulombio (Q).

2° Ley de Faraday

Las cantidades de sustancia liberada o depositada por una cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes.

### 2.3.3 Energía libre

La energía libre de Gibbs (G) es la energía recuperable de un sistema y representa la fuerza impulsora para que se realice algún cambio.

$$G = H - TS \quad (5)$$

Donde:

G = Energía libre de Gibbs

H = Entalpía

T = Temperatura

S= Entropía

Al igual que H, S y G es una propiedad de estado, es decir depende de la cantidad de sustancia y es aditiva. Para cualquier cambio finito a temperatura y presión constantes.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Para una reacción electroquímica el cambio de la energía libre se puede expresar en función de la constante de Faraday, el número de electrones y la diferencia de potencial al que tiene lugar el proceso.

La disolución o corrosión de un metal entonces estará regida por la ley de Faraday; los electrones que se obtienen son de acuerdo a la valencia de átomo que se desprende, la cantidad de electrones dará un amperaje y creará una diferencia de potencial. La representación matemática considerando la ley de Faraday es:

Si la ecuación de energía tiene signo negativo (-) la reacción es espontánea:

$$\Delta G = - n F E \quad (7)$$

Donde:

n= número de electrones intercambiados en la reacción.

F= Constante de Faraday

E= Diferencia de potencial

Pero si el signo es positivo (+) la reacción es no espontánea:

$$\Delta G = + n F E \quad (8)$$

Esto quiere decir que se necesitan diferentes valores de energía para que un átomo metálico abandone la red cristalina y pase al electrolito como ión metálico cediendo electrones. Cuanto menor sea ésta energía más activo es el metal, y cuanto mayor sea, el metal tendrá mayor nobleza, por lo que su disolución será menor.

#### 2.3.4 Serie FEM

La serie FEM constituye una escala en la cual es posible cuantificar y clasificar los potenciales normales de menor a mayor actividad, o del más noble al más activo, considerando la lectura de arriba hacia abajo (Tabla 2.1).

En la tabla 2.1 se observa que, para cada sistema:



existe una reacción electroquímica en equilibrio, en el cual se encuentra en una solución de sus propios iones, a una concentración 1 molar de solución, 25°C de temperatura y una

presión atmosférica de 1 atm, que son consideradas condiciones estándar. En estas condiciones se registra un valor de potencial  $E^\circ$  o potencial normal [9].

Se debe recordar que el potencial normal  $E^\circ$ , se refieren al electrodo estándar de hidrógeno, constituido por una lámina de platino cubierta con negro de platino sumergida en una solución ácida de actividad igual a 1 y saturada con gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera.

Las dificultades de operar el electrodo estándar de hidrógeno han desarrollado otros electrodos de referencia secundarios, que cumplan con el objetivo de obtener un valor fijo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

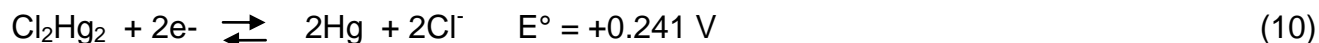
**Tabla 2.1** Serie FEM

Potenciales normales de electrodo a 25°C	
Equilibrio	Escala normal de hidrógeno (V)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.5
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.7991
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.337
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.403
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.440
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.66
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.37

### 2.3.5 Electrodo de referencia secundarios

#### 1.- Electrodo Mercurio - Cloruro mercurioso

Se compone de mercurio en equilibrio con  $\text{Hg}^{2+}$  estando determinada su actividad por la solubilidad de  $\text{Cl}_2\text{Hg}_2$  (cloruro mercurioso o calomel). La reacción de la semipila es:



La actividad de  $\text{Hg}^{2+}$  depende de la concentración de KCl en el puente salino, ya que la mayor parte de los iones  $\text{Cl}^-$  los aporta esta sal soluble.

**Tabla 2.2** Potenciales normales, referidos al electrodo de hidrógeno para distintas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  **E**: oxidación, **Θ**: Reducción.

Concentración de KCl	E (V)	Θ (V)
0.1 N	- 0.334	+ 0.334
1 N	-0.280	+ 0.280
KCl saturado	-0.241	+ 0.241

Es conveniente preparar el electrodo saturado de KCl, pues parece que el potencial reacciona más lentamente a los cambios de temperatura que con los electrodos con puente salino no saturado [5].

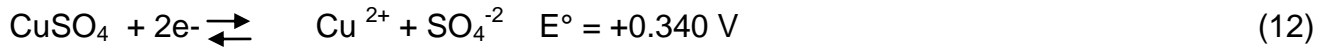
#### 2.- Electrodo de plata-cloruro de plata:

Cuando el electrodo de plata se sumerge en una solución de cloruros estable se sigue el siguiente equilibrio:



y el propio AgCl mantiene equilibrio con los iones:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ . Al igual que los calomelanos el potencial es más activo cuando mayor es la concentración de KCl en el puente salino, puesto que la concentración de  $\text{Ag}^+$  libre depende de la concentración de  $\text{Cl}^-$ .

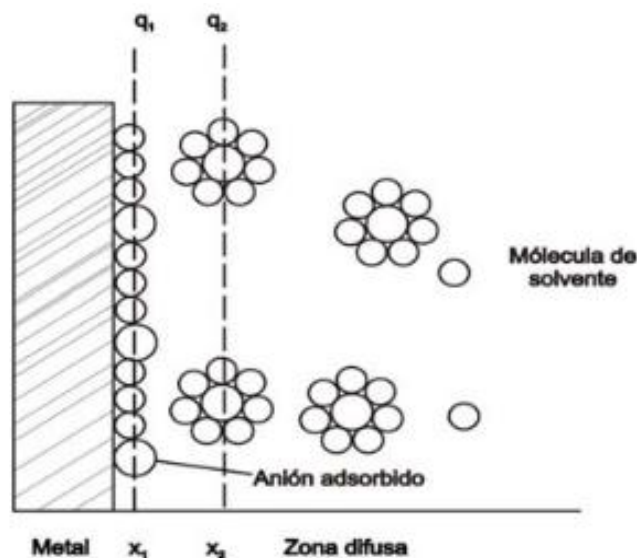
**3.- Electrodo de cobre-sulfato de cobre:** Este electrodo se compone de cobre metálico sumergido en sulfato de cobre saturado. Su uso principal es el de las medidas en el campo.



El potencial se hace más catódico con el aumento de la temperatura aproximadamente en unos 0.7 mv/°C.

### 2.3.6 Doble capa electroquímica

Cuando un electrodo es sumergido en un electrolito, sucede espontáneamente una separación de cargas en la frontera entre un metal o electrodo y el electrolito recibe el nombre de interfase, la cual es llamada doble capa electroquímica donde los iones del electrolito son atraídos por las cargas opuestas del electrodo. En este proceso no hay transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, por lo tanto no hay transformaciones químicas. La formación de la doble capa eléctrica implica solamente un reordenamiento de los iones de electrolito y se considera neutra, ya que el número de cargas positivas es igual al de las cargas negativas, ver figura 2.1. Este proceso ocurre en un tiempo cercano a los  $10^{-8}$  segundos y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  segundos [11].

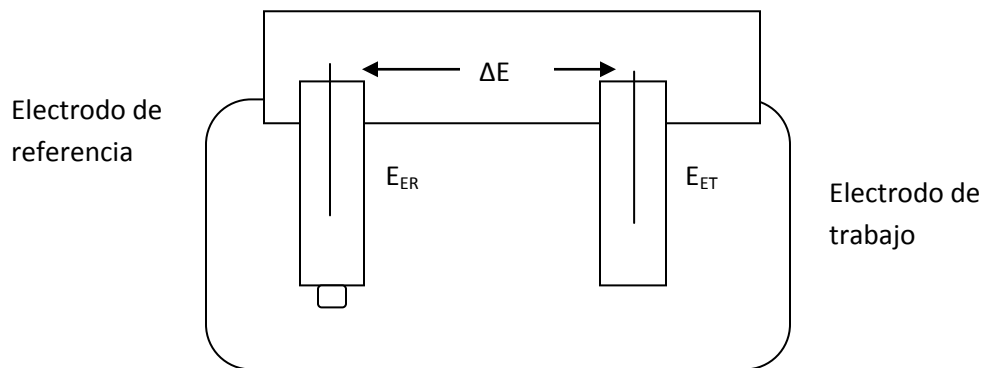


**Figura 2.1** Representación de la doble capa eléctrica.

El plano de mayor aproximación de los iones cargados positivamente a la superficie cargada negativamente, se denomina plano exterior de Helmholtz. Como resultado de esta restricción se presenta un comportamiento equivalente a la existencia de un capacitor. Esta separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase metal electrolito, llamada potencial de electrodo.

### 2.3.7 Medida del potencial de electrodo.

El potencial de electrodo de interés (Electrodo de trabajo) se mide con respecto a un electrodo de referencia, el cual tendrá un valor fijo y establecido del potencial reproducible independientemente de la densidad de corriente. El potencial de electrodo se mide como la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia. Esto se puede observar en la figura 2.2



**Figura 2.2** Medida del potencial de corrosión.

### 2.3.8 Ecuación de Nernst

Los potenciales normales de electrodo, consideran unicamente que los iones metálicos en la solución tienen una actividad igual a la unidad, sin embargo no siempre sucede, en la práctica raramente concuerda con su potencial normal de equilibrio. Por lo que, cuando la actividad es diferente a la unidad, la ecuación de Nernst define el valor del potencial del electrodo en función a la actividad.



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[a_{\text{reactivos}}]}{[a_{\text{productos}}]} \quad (13)$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \ln \frac{[a_{\text{productos}}]}{[a_{\text{reactivos}}]} \quad (14)$$

Donde:

$E$  = es el potencial del metal cuando la actividad de los iones es diferente a 1.

$E^\circ$  = es el potencial normal a condiciones estándar, se puede obtener en forma independiente, ya que viene de los valores de la serie FEM.

$a$  = valores de las actividades de reactivos y de productos

Hay que tener cuidado de anotar correctamente su concentración iónica con respecto al exponente. Finalmente lo que realiza Nernst al proponer esta reacción es la corrección del potencial a partir de su potencial normal de electrodo.

### 2.3.9 Diagrama de Pourbaix

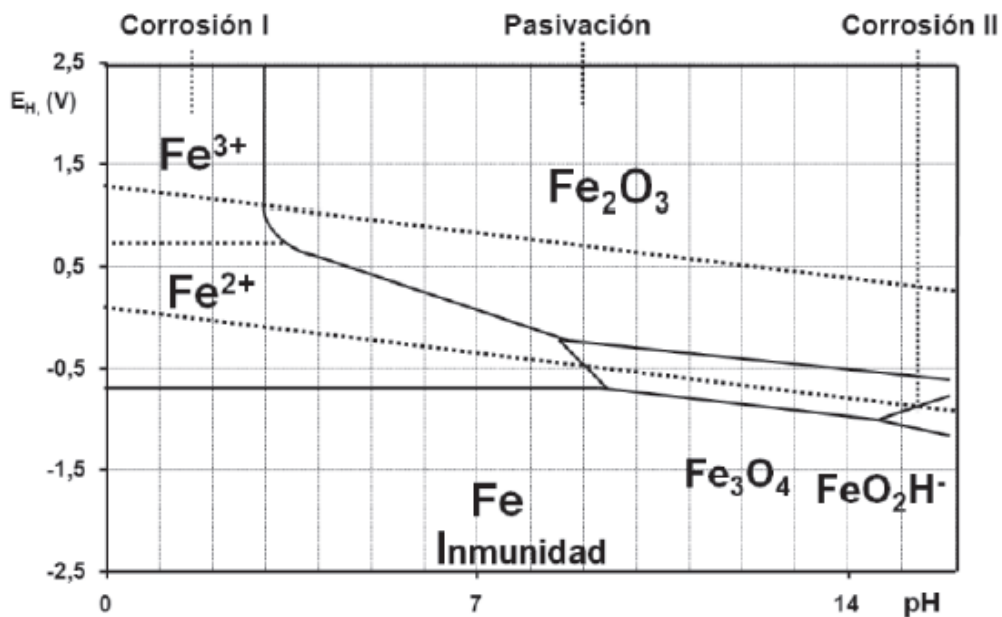
Los potenciales de electrodo de muchos metales se han medido a partir de datos termodinámicos; La ecuación de Nernst fue el paso definitivo para saber que a partir de esta ecuación se definiera la relación entre el potencial y pH, con los cuales se puede obtener los diagramas de Pourbaix, que proporcionan información sobre las fases termodinámicamente estables en función de potencial de electrodo y del pH [1].

La termodinámica nos ayuda conocer la tendencia que tendrá un metal a sufrir corrosión en ciertas condiciones, por ejemplo a partir de datos como pH y potencial se pueden formar productos sólidos oxidados o la formación de películas protectoras. Por lo que fue necesario contar con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre el metal y el agua obtenidos por el investigador belga Marcel Pourbaix, quien representó gráficamente los equilibrios posibles como función del potencial y del pH. Los diagramas de Pourbaix contienen una división de acuerdo con el comportamiento de un metal frente a la corrosión: Pasividad, corrosión e inmunidad, en la figura 2.3 se presenta el diagrama de Pourbaix característico para el hierro en agua [12].

**Zona pasividad:** El metal posee películas de óxidos o hidróxidos sobre su superficie que pueden inhibir la corrosión.

**Zona de corrosión:** El metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles.

**Zona de inmunidad:** El metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y pH [5].



**Figura 2.3.** Diagrama de Pourbaix del comportamiento de un acero de baja aleación inmerso en agua a 25°C y una concentración de  $10^{-6}$  de iones de hierro.

Cabe recordar que únicamente los diagramas resultan útiles desde el punto de vista termodinámico, es decir, sobre condiciones de equilibrio y tendencia a los metales a corroerse en un medio agresivo determinado.

## 2.4 CINÉTICA DE CORROSIÓN

Hasta ahora se ha estudiado la parte termodinámica sobre condiciones en equilibrio de un proceso de corrosión metálica, sin embargo, normalmente estos procesos no se encuentran

en equilibrio, por consiguiente no proporcionan información sobre las velocidades de corrosión.

La cinética cuantifica la velocidad de corrosión del metal y para esto se necesita incluir factores cinéticos. Se requiere saber la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, cuando el sistema esté desplazado del equilibrio [12].

Una de las formas de calcular la velocidad de corrosión es por medio de técnicas electroquímicas convirtiendo la densidad de corriente a velocidad de corrosión por medio de la ley de Faraday.

Las leyes de Faraday anteriormente mencionadas se pueden escribir en una sola como: Durante la electrólisis, se reduce u oxida un equivalente químico al paso de 96500 Coulombios de electricidad.

Entonces 1 equivalente químico equivaldrá

$$E_q = \frac{M}{n} \quad (15)$$

Donde:

$E_q$  = Equivalente químico

M = Peso molecular

Finalmente las leyes de Faraday se juntan en una sola expresión:

$$\Delta w = \frac{E_q i t}{F} \quad (16)$$

Sin embargo, en corrosión se expresa en términos de una densidad de corriente, que suele darse en unidades  $A/cm^2$ . Sustituyendo  $i$  por  $i \cdot A$  la ecuación se convierte en:

$$\Delta w = \frac{E_q i A t}{F} \quad (17)$$

Donde:

w = Masa

i = Densidad de corriente

A = Área

t = Tiempo

Finalmente, dividiendo la ecuación entre la densidad ( $\rho$ ) de un metal o aleación, se tiene la  $V_{\text{corr}}$  en unidades de penetración por unidad de tiempo.

La  $V_{\text{corr}}$  puede ser expresada en diferentes formas en cuanto a la longitud por unidad de tiempo:

### MPY

$$\text{Velocidad de corrosión (MPY)} = 1.25 \times 10^{10} \frac{Eq \ iA}{F \rho} \quad (18)$$

mm /año.

$$\text{Velocidad de corrosión (mm/año)} = 3.27 \times 10^8 \frac{Eq \ iA}{F \rho} \quad (19)$$

### 2.4.1 Densidad de corriente de intercambio, $i_o$

Como se mencionó anteriormente, la corriente eléctrica que se genera en la interfase, define la cinética, que en el caso de la electroquímica define la velocidad con la que ocurren los procesos de intercambio electrón/ión relacionado con las reacciones de óxido reducción de la interfase del electrodo de trabajo y por tanto la velocidad de corrosión [11].

Si sumergimos un electrodo en una solución en donde se encuentra en equilibrio con sus iones, la reacción procederá en igual velocidad en ambos sentidos, a ésta densidad de corriente se le denomina de intercambio,  $i_o$  [2].

Por ejemplo, en la pila estándar de hidrógeno:



El equilibrio de una semi pila, los procesos de oxidación y reducción están ocurriendo, pero ambos a la misma velocidad, éste equilibrio se lleva a cabo en el potencial de equilibrio ( $E_{\text{H}/\text{H}^+}$ ) [13]

$$i_a = i_c \quad (21)$$

Donde:

$i_a$  = Corriente anódica

$i_c$  ; Corriente catódica

Por consiguiente, la corriente total ( $i_t$ ) en equilibrio es cero.

$$i_c - i_a = i_t = 0 \quad (22)$$

Por lo que finalmente la densidad de corriente de intercambio puede ser definida como:

$$i_0 = i_a = i_c \quad (23)$$

Entonces, es conveniente expresar la velocidad de reacción de intercambio en términos de  $i_0$ , mediante la ley de Faraday:

$$i_a = i_c = \frac{i_0}{nF} \quad (24)$$

La  $i_0$  es la facilidad de intercambiar electrones en la interfase metal/solución; a mayor  $i_0$ ; mayor facilidad de transferencia de carga. El valor  $i_0$ , es característico de la interfase; existiendo otros factores como T, rugosidad, etc.

Para poder medir los procesos es necesario polarizar, con lo cual aparece nuevamente el concepto de celdas electroquímica, electrodo auxiliar y electrodo de trabajo.

Si la fuente de voltaje polariza de tal manera que impulsa a los electrones hacia el electrodo de trabajo sacándolos del electrodo auxiliar, se lleva a cabo reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo. Si en caso contrario saca los electrones para enviarlos al electrodo auxiliar, la reacción predominante es la de oxidación. Ambos casos fueron estudiados por Butler y Volmer (1885) encontrando la ecuación que describe éste mecanismo [11].

$$i = i_0 \left( e^{-\frac{\beta a F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\beta c) F \eta}{RT}} \right) \quad (25)$$

R= Constante Universal de los gases.

T= Temperatura.

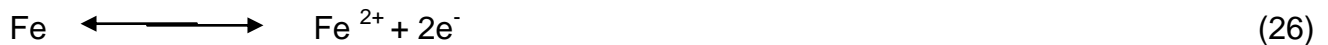
$\eta$  = Sobre potencial o potencial de polarización (V) definido como  $\eta = E - E_{\text{corr}}$ .

$\beta_a$ = Coeficientes de Tafel anódico.

$\beta_c$ = Coeficiente de Tafel catódico.

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Butler -Volmer y representa la variación de la densidad corriente ( $i$ ) a través de una interfase metal - solución en función de la diferencia de potencial ( $\eta$ ) en condiciones de equilibrio y no equilibrio, por lo que es una de las más importantes de la electroquímica. El primer exponente corresponde al término catódico y el segundo al término anódico. Con esta ecuación se puede determinar la velocidad de un proceso electroquímico en un régimen puro de transferencia electrónica o régimen de activación [14].

Por lo que, siempre y cuando la transferencia de carga sea el paso más lento y la cinética de las dos reacciones parciales son independientes, entonces, la  $i_{Fe}$  e  $i_H$  obedecen la ecuación de Butler-Volmer.



### 2.4.2 Teoría de potencial mixto

Sin embargo, cuando se toman parte de las especies cargadas como es el caso de la corrosión, en donde se utiliza la acción simultánea de solo una media celda de cada reacción de oxidación y reducción; Y además se rompe el equilibrio imponiendo una polarización al electrodo, da como resultado la ecuación de Wagner-Traud, la teoría del potencial mixto para el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ .

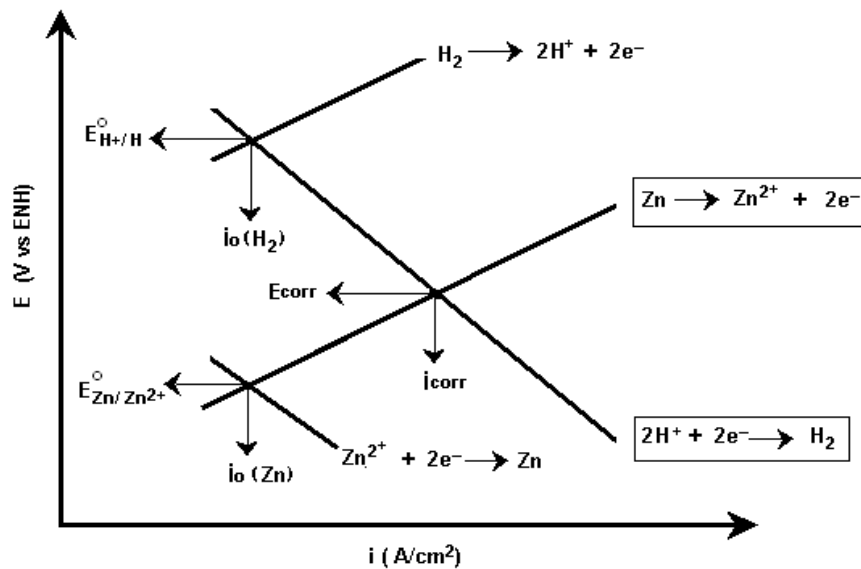
$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right] - \exp \left[ - \frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_c \right] \right\} \quad (28)$$

Los principios de la teoría del potencial mixto permiten el desarrollo del diagrama de Evans, de lo cual se puede obtener parámetros cinéticos como el potencial de corrosión y las densidades de corriente de corrosión [15].

Partiendo de esta ecuación se pueden conseguir las mediciones de velocidad de corrosión

1. Aproximación de alto campo o alto sobrepotencial (extrapolación de Tafel y o CPs).
2. Aproximación de bajo campo o bajo sobrepotencial (resistencia a la polarización).

Recopilando la información en el diagrama de Evans de la figura 2.4, es importante distinguir que el  $E^\circ$  es descrito por la ecuación de Nernst y  $E_{\text{corr}}$  son distintos, debido a que en  $E_{\text{corr}}$  participan únicamente una media celda de oxidación y reducción de las reacciones REDOX, tomando el nombre de "Potencial Mixto". Mientras que la  $i_{\text{corr}}$  puede ser determinada en forma gráfica de manera sencilla.



**Figura 2.4.** Diagrama de Evans para un potencial mixto.

### 2.4.3 Polarización y sobre potencial

La polarización de un electrodo es el cambio del potencial del valor de  $E_{\text{corr}}$  y el valor resultante del paso de la corriente, rompiendo el equilibrio entre las corrientes de oxidación y

reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. La polarización indica la existencia de un par de reacciones electroquímicas que estén ocurriendo simultáneamente, de aquí resulta que el potencial de electrodo sea llamado potencial mixto.

La magnitud de la polarización se mide en términos de sobrevoltaje ó sobrepotencial ( $\eta$ ). El  $\eta$  es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su  $E_{\text{corr}}$ , hasta un valor de potencial distinto ( $E$ ) y se define como:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (29)$$

Mediante la variación del potencial del electrodo, es decir, polarizándolo se puede modificar la velocidad de proceso. Es muy frecuente que en el desplazamiento del potencial de electrodo  $E_{\text{corr}}$  predomine netamente el efecto de un tipo de polarización en comparación con las otras, por lo que pueden despreciarse. Existen 3 tipos de polarización electroquímica, descritas en orden de mayor significado:

- Polarización por activación ( $\eta_a$ ) : Una conducta de Tafel se presenta cuando las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal - electrolito. Es decir, cuando el paso más lento o difícil es la transferencia de cargas eléctricas (electrones), llamada activación. Cuando el sobrepotencial se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, se conoce como polarización de transferencia de carga.

Polarización por concentración: Para que ocurra una reacción electroquímica, las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar al electrodo, por lo que la reacción es controlada por el transporte de alguna partícula a través del electrolito, el limite se suele establecer en la reacción catódica de reducción. Para el caso de los iones hidrógenos la transferencia se realiza por difusión, el cual es el movimiento de los iones a través de la solución producida por la atracción electrostática entre los iones y el electrodo de carga opuesta y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de los iones en la superficie metálica . Sin embargo cuando se trata de oxígeno, este se presenta en forma de molécula el cual no tiene una carga y dependerá de la difusión del oxígeno a través del electrolito, ya sea por convección el cual resultado del movimiento mecánico de la solución como consecuencia de la



agitación o del flujo de la solución o por difusión el cual es el movimiento de las especies como consecuencia de un gradiente de concentración, la difusión mueve los iones o moléculas de las regiones más concentradas a las más diluidas [16].

Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer el que consumen la reacción electroquímica dará lugar a un sobrepotencial denominado sobrepotencial por concentración o transferencia de masa. En estas condiciones nuevos incrementos en el sobre potencial negativo no producirá cambios de corriente, obteniéndose una corriente límite  $i_{lim}$ ,

- Polarización por resistencia: Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión poco conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial en cuanto mayor sea la corriente por efecto de la caída óhmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia.
- Polarización mixta: Sobre un electrodo pueden haber simultáneamente varios tipos de polarización, sin embargo se puede despreciar la influencia de  $\eta_r$ . Entonces las polarizaciones por activación y concentración, son importantes en electroquímica puesto que la primera se ajusta a las semireacciones anódicas y la última a las semireacciones catódicas.

$$\eta_t = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad (30)$$

## 2.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Desde que en 1957 Stern y Geary introdujeron los métodos electroquímicos cuantitativos de medida de la corrosión, se puede considerar como punto de partida de la ciencia moderna de la corrosión [14].

Actualmente el desempeño de un metal adquiere gran importancia cuando se utiliza en aplicaciones que requieren un estado óptimo en sus propiedades y donde la corrosión se puede presentar como un daño estético y físico en el material. En cuanto al aspecto físico, éste puede representar una mayor importancia, debido a que el material puede estar sometido a cargas o situaciones que combinadas con el efecto de corrosión que en el metal

ocurra provocaría una falla de esa pieza o toda la estructura. Por lo que en el estudio de la corrosión no solo es importante conocer la tendencia de la corrosión si no la velocidad del proceso para poder determinar la vida útil de cada material en un ambiente determinado.

Existen diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión, donde las técnicas electroquímicas ocupan un papel muy importante, sobre todo en la determinación del mecanismo de corrosión en un medio dado. Entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. A continuación se describe cada una de las técnicas.

### **2.5.1 Resistencia a la polarización.**

Excitar una interfase, pero sin perturbar su estado de equilibrio que ella ha establecido, hace necesario utilizar una señal de excitación suficientemente pequeña (campo eléctrico pequeño), de tal manera que no cambien el estado eléctrico de la interfase. De aquí nace la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o polarización lineal la cual es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizados en los últimos 50 años. Es una técnica no destructiva debido a que emplea bajas perturbaciones, proporciona velocidad de corrosión instantánea. Se fundamenta en la ecuación desarrollada por Stern y Geary la cual lleva su nombre donde la velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) estará dada por la relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente con la resistencia a la polarización.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (31)$$

Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia [14].

La constante B presenta la proporcionalidad y una relación entre las pendientes de Tafel, en el cual debe quedar claro que debe existir un comportamiento Tafelino para que la ecuación de Stern y Geary sea aplicable.

Por otra parte se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel se encuentran alrededor del valor de 60 y 120 mV/década, en donde en la literatura se ha optado por considerar idealmente el valor de 120 mv/década para ambas pendientes obteniéndose un

valor de  $B = 26 \text{ mV}$  únicamente considerando de manera ideal ya que normalmente las pendientes no están limitados a tener estos valores.

Ciertamente la resistencia a la polarización se encuentra limitada al estudio de bajo campo, esto quiere decir que solo será aplicable cuando exista el control activacional o por transferencia de carga, debido a que es en la inmediación del potencial de corrosión en donde se puede asumir que el comportamiento es lineal.

Otra limitante que hay que tener en cuenta la resistividad del electrolito a trabajar debido a que RPL engloba todas las contribuciones de las resistencias, por lo que podemos tener un valor incorrecto de resistencia a la polarización.

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, en donde la limitante se encuentra limitada por el transporte de masa del electrolito (difusión) ocasionando que la pendiente de Tafel catódica tienda al infinito, en estas condiciones la técnica no nos serviría, sin embargo existe una aproximación en la cual la pendiente catódica se desprecia y la única influencia que se presenta es la Tafel anódica que se encuentra en la zona activacional.

$$i_{\text{corr}} = \frac{ba}{2.303 R_p} \quad (32)$$

### 2.5.2 Curvas de polarización

Si el rango de polarización respecto al potencial de equilibrio ( $E_{\text{corr}}$ ) es amplio o campo alto aproximadamente  $\pm 150 \text{ mV}$  en adelante, la relación entre voltaje y corriente corresponde a la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación fue modificada por Tafel a una forma semi logarítmica como se muestra en la ecuación

$$\eta = a + b \ln i \quad (33)$$

Donde:

a y b = constantes

Las pendientes de Tafel están dadas por la ecuación:

$$ba = \frac{2.3RT}{F} \quad (34)$$

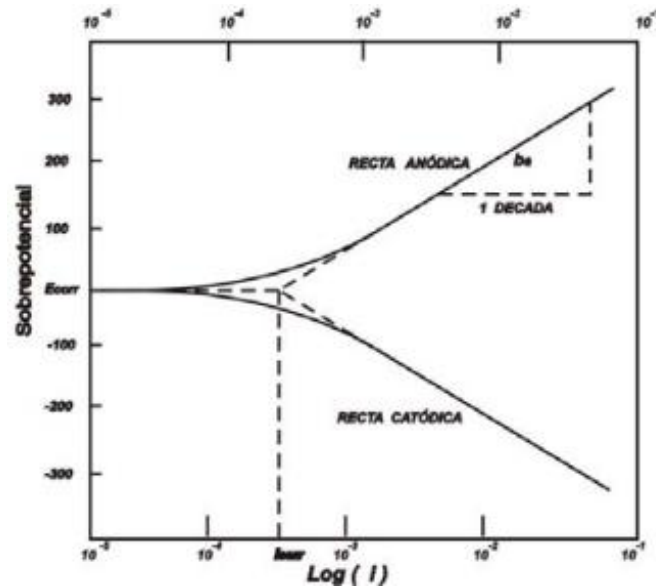
$$b_c = \frac{2.3RT}{F} \quad (35)$$

Donde:

$b_a$  = Pendiente anódica.

$b_c$  = Pendiente catódica.

Esta ecuación presenta una gráfica característica como se muestra en la figura 2.5, que permite por extrapolación geométrica la determinación de la corriente de corrosión [11].



**Figura 2.5.** Curvas de polarización.

Gráficamente las pendientes se pueden determinar mediante el trazo de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización. De acuerdo con este método se puede obtener la  $i_{corr}$  extrapolando cualquiera de las rectas de Tafel hasta el valor de  $E_{corr}$  [14].

### **2.5.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.**

La Impedancia Electroquímica, es una técnica no destructiva que usa corriente alterna la cual consiste en excitar la interfase con una señal de voltaje alterno con una amplitud fija, variando las frecuencias en un rango de KHz hasta los mHz [14]. Permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito; Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes y generalmente los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación [17].

Si la interfase es equivalente a un circuito eléctrico compuesto por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), etc, ésta también podrá responder usando corriente alterna (CA).

Cada elemento eléctrico presente en la interfase, presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento, esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes representa la impedancia total.

El uso de la técnica de impedancia proporciona información importante como resistencia del electrolito  $R_s$ , Resistencia a la polarización  $R_p$ , Impedancia Warburg (procesos de difusión), Capacitancias  $C_{dl}$  (Doble capa y películas protectoras) [18].

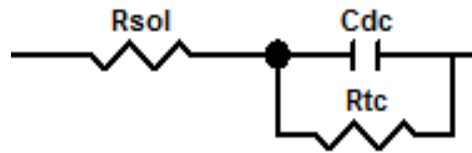
#### **2.5.3. 1 Circuitos equivalentes**

Para realizar el análisis del diagrama de impedancia de un sistema electroquímico, es necesario recurrir a los llamados circuitos equivalentes, el cual está constituido por una combinación de elementos eléctricos que dan un comportamiento similar al objeto de estudio. Así a partir de un circuito eléctrico, es posible representar los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancia.

En la literatura se puede encontrar gran variedad de circuitos equivalentes usados según las características del sistema. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación, esto se presenta en la figura 2.6 y sistemas en los cuales se presenta una película de productos de corrosión como en la figura 2.7. En el primer circuito (figura 2.6), el electrodo-

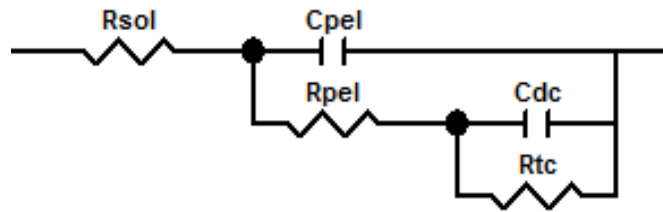
medio corrosivo está representado por un condensador  $C_{dc}$ , que indica la doble capa electroquímica y en paralelo se encuentra la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , que indica la reacción electroquímica que tiene lugar sobre el electrodo.

Finalmente  $R_{sol}$ , simula la resistencia del electrolito o de las posibles películas sobre el electrodo.



**Figura 2.6.** Circuito equivalente de Randles para un sistema controlado por activación.

El segundo circuito (figura 2.7) para este sistema electroquímico, en general es el que se recomienda para recubrimientos porosos. En este circuito eléctrico  $R_{sol}$  representa la resistencia de la solución,  $R_{pel}$  es la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento,  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento,  $C_{pel}$  es el elemento de fase constante relacionado al recubrimiento,  $C_{dc}$  es el elemento de fase constante de la doble capa.



**Figura 2.7.** Circuito eléctrico equivalente para recubrimiento.

En dicho circuito se observan dos circuitos en paralelo. El primero ( $C_{pel}$ ,  $R_{pel}$ ) representa el recubrimiento. La resistencia es interpretada como la resistencia del recubrimiento a la penetración de electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas o defectos del mismo; y el elemento de fase constante ( $C_{pel}$ ) es el comportamiento dieléctrico del recubrimiento en medio del electrolito y el sustrato. En tanto que el segundo circuito ( $C_{dc}$ ,

$R_{tc}$ ) simula el comportamiento de la interfase recubrimiento-sustrato es decir la resistencia a la transferencia de carga [19].

#### **2.5.4 Ruido electroquímico**

El ruido electroquímico se ha utilizado durante los últimos años en el seguimiento de procesos de corrosión, debido a que es una técnica no destructiva, y que a diferencia de otras técnicas no requiere una perturbación externa para analizar la señal provocada por el proceso. Consiste principalmente en medir las fluctuaciones de potencial y corriente [14].

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido de potencial se realiza a través de las fluctuaciones de potencial de corrosión con respecto a un electrodo de referencia o un electrodo nominalmente idéntico. El ruido de la corriente se obtiene midiendo las fluctuaciones de la corriente entre dos electrodos idénticos [20].

La medición simultánea permite por medio de la ley de Ohm obtener la resistencia al ruido electroquímico y mediante un análisis espectral la impedancia de ruido. Esta resistencia sería el equivalente a la resistencia a la polarización. La norma ASTM G199 proporciona una guía para la medición de ruido electroquímico [21].

Otro análisis que se puede obtener del ruido electroquímico es mediante el cálculo de valores estadísticos:

##### **2.5.4.1 Dominio o series del tiempo**

Considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial en función del tiempo. En el cual identifica los detalles que son características de un tipo de corrosión en particular, por ejemplo la observación del aumento y disminución de fluctuaciones que son características de rompimiento y repasivación de la capa pasiva por el proceso de corrosión localizada, ya sea por resquicio o por picadura.

En este caso los dos electrodos producirán la misma cantidad de ruido, provocando que la medición de la desviación estándar sea de  $\sqrt{2}$  veces mayor que la correspondiente a un solo electrodo.

### 2.5.4.2 Medios estadísticos

**Media  $\bar{x}$ :** Permiten estudiar cómo evoluciona el valor medio del potencial o la corriente con el tiempo puede estar relacionada con los cambios que ocurren en el proceso de corrosión.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (36)$$

**Varianza (S):** La varianza en corriente aumenta si la velocidad de corrosión también incrementa o tiende a ser más localizado, caso contrario la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que se hace más localizado.

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2 \quad (37)$$

**Desviación estándar ( $\sigma$ ):** Es igual a la raíz cuadrada de la varianza. Permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio. Por lo que en cuanto mayor sea la desviación estándar mayor será la velocidad de corrosión. La desviación estándar es utilizada para calcular la resistencia al ruido  $R_n$ , la corriente  $I_{rms}$  y el índice de localización.

$$\sigma = \sqrt{S^2} \quad (38)$$

**Media cuadrática (RMS):** Es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o la corriente. En otras palabras es la medida de la energía disponible [22].

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (39)$$

### 2.5.4.3 Índice de localización (IL)

Otra de las utilidades del ruido electroquímico es el índice de localización que está relacionado con los fenómenos de corrosión localizada y es otro de los parámetros estadísticos que se utiliza en el análisis y se define como la relación que existe entre la desviación estándar  $\sigma$  y el valor  $I_{rms}$ .

$$IL = \frac{\sigma}{I_{rms}} \quad (40)$$

La norma ASTM G199 proporciona una clasificación para el índice de localización, la cual se presenta en la tabla 2.3.



**Tabla 2.3.** Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión.

TIPO DE CORROSIÓN	VALORES DE IL	
	Max.	Min.
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.001	0.001

#### 2.5.4.4 Resistencia del ruido.

El término de resistencia del ruido ( $R_n$ ), fue definido en la década de los ochentas con la idea de complementar la información proporcionada por los registros de corriente y potencial. La resistencia del ruido se define como la relación de la desviación estándar del potencial ( $\sigma_v$ ) y la desviación estándar de la corriente ( $\sigma_i$ ).

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (41)$$

Esta magnitud está relacionada con las pendientes de Tafel anódica y catódica según la ecuación de Stern-Geary, la diferencia entre la  $R_p$  es que en  $R_n$  el sistema se desplaza del equilibrio en forma espontánea, mientras que para calcular  $R_p$  es necesario polarizar con una señal externa.

Diversos autores han demostrado que son equivalentes, por eso mismo utiliza el valor de  $R_n$  para determinar la velocidad de corrosión [23-24].

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{\text{corr}} \quad (42)$$

## **2.6 MATERIALES COMPUESTOS.**

La manufactura de nuevos materiales con características superiores a los metales y las aleaciones tradicionales ha sido la causa del desarrollo de materiales compuestos también llamados compósitos o MCMM (materiales compuestos de matriz metálica).

Un material compuesto puede ser definido como la combinación de dos o más materiales, teniendo una interfase bien definida entre ellos. Un constituyente es llamado la fase de refuerzo la cual se encuentra inmersa en el segundo constituyente llamado fase matriz. Debido a la interacción química es probable que exista una fase adicional entre el material de refuerzo y la matriz llamada interfase [25].

Los materiales compuestos también llamados compósitos poseen combinaciones únicas de propiedades no alcanzables en materiales monolíticos y dependiendo de los materiales que lo constituyen éstas propiedades pueden incluir alta resistencia al desgaste, resistencia mecánica, ligereza, tenacidad, conductividad y resistencia al impacto [26].

Dentro de estos nuevos materiales, generalmente se dividen en compósitos de matriz metálica, cerámica y polimérica. Los compósitos de matriz metálicas son compuestos por (Al, Mg, Fe, Cu, etc.) y cerámica dispersa (óxidos, Nitruros y carburos) o polimérica (resinas de poliéster, resinas epoxi y poliamidas) [27].

### **2.6.1 Matrices empleadas en la fabricación de materiales compuestos.**

#### **De base polimérica**

Los materiales compuestos de matriz polimérica (MCMP) son de gran interés, por lo tanto estos materiales han experimentado profundas transformaciones. Como resultado de esto, los materiales poliméricos han entrado en muchas aplicaciones mientras que los compuestos de matrices metálicas y cerámicas están aún en un nivel de investigación.

Entre las matrices más tradicionales se encuentran las termoestables como ester, vinil epóxicas, fenólicas, así como también matrices de alta ejecución termoplásticas como acetal, nylon poliamidas, polietileno y polímeros de cristal líquido.

## **De base cerámica**

Los materiales compuestos de matriz cerámica (MCMC) son materiales que combinan las cualidades de los materiales cerámicos como la resistencia al desgaste y estabilidad a elevadas temperaturas, con las propiedades de los materiales metálicos como son la tenacidad, elevada conductividad térmica y eléctrica. Los principales usos de los MCMC son las aplicaciones donde existen condiciones de gran desgaste abrasivo [28].

## **De base metálica**

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) surgieron de la necesidad de contar con materiales que fueran capaces de soportar temperaturas de trabajo más altas que aquellas en las que los materiales compuestos de matriz polimérica no pueden emplearse. Los MCMM son combinaciones ingenieriles de dos o más materiales, los cuales alcanzan mejores propiedades y consisten de una dispersión de partículas reforzadas en un metal.

Se ha considerado una gran cantidad de materiales como matrices en MCMM; entre ellos están el aluminio, magnesio, zinc, hierro y níquel. También se han considerado varios tipos de refuerzo como partículas de carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC) [29].

### **2.6.2 Clasificación en base al tipo de refuerzo**

Como su nombre lo indica, el componente llamado fase reforzante o refuerzo mejora las propiedades mecánicas de la matriz. En la mayoría de los casos el refuerzo es más fuerte y más duro que la matriz. Las dimensiones del refuerzo son en el orden de 500  $\mu\text{m}$ . La geometría de la fase de refuerzo es uno de los principales parámetros que determinan su efectividad del refuerzo.

Los refuerzos típicos en forma de partículas son:

- Los óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Carburos (TiC, SiC)
- Nitruros (ZrN, TiN)
- Intermetálicos (Ni-Al, Fe-Al).

## Métodos de fabricación de los MCMM

Los métodos de procesamiento de los MCMM se pueden agrupar en 3 categorías:

- 1) El metal en estado sólido.
- 2) El metal en estado líquido.
- 3) Fases sólido - líquido [30].

El método en estado sólido, especialmente la técnica de metalurgia de polvos ha sido muy exitosa, pero tiene la desventaja de ser muy costosa comparada con el proceso en estado líquido en los cuales destacan el vaciado con agitación e infiltración de metales en preformas cerámicas. El vaciado con agitación tiene la desventaja de que no se tiene una distribución uniforme de los reforzamientos después de la solidificación, por lo tanto, la infiltración de metales fundidos en preformas cerámicas es una de las técnicas viables para el procesamiento de compósitos de matriz metálica debido a que es un proceso relativamente económico, se obtiene una buena distribución de partículas de reforzamiento dentro del compósito y se puede emplear una alta fracción de volumen de reforzamiento. En esta última técnica hay dos formas de alcanzar la infiltración, una es asistida por presión externa o vacío para promover la penetración del líquido dentro de los poros y la segunda se realiza a condiciones esenciales en las cuales se puede obtener una infiltración satisfactoriamente sin la necesidad de fuerzas externas, es decir por capilaridad. Aunque la infiltración asistida por presión es una de las técnicas que más se utiliza industrialmente, el desarrollo de técnicas de infiltración sin la aplicación de fuerzas externas es de vital importancia para abatir los costos de procesamiento [31].

La mayor dificultad en la manufactura del compósito en estado líquido es la humectabilidad de la fase cerámica en los metales líquidos.[32-33]. Para mejorarla han sido adicionados elementos activos en la superficie del metal; los elementos aleantes adecuados en la fusión pueden promoverla por medio de la reducción de la tensión superficial [34,35]. El efecto de los elementos aleantes en el comportamiento de la humectabilidad de los sustratos de TiC por aleaciones comerciales de aluminio (1010, 2024, 6061,7075) fue investigado por Aguilar *et al* [36]. Otros estudios en la humectabilidad del TiC por aleaciones Al-Cu variando el contenido de Cu fueron realizados en otros lugares [37]. Es importante mencionar que los

compósito Al-Cu/TiC han sido fácilmente fabricados por infiltración por capilaridad sin presión externa [38].

### **2.6.3 Aplicaciones de los MCMM**

En la actualidad los compósitos son ahora una de las clases más importantes de los materiales de ingeniería, ya que ofrecen varias propiedades extraordinarias en comparación con los materiales convencionales. Se han encontrado cada vez más en aplicaciones de aeronaves, naves espaciales, industria petrolera, estructuras en la plataforma continental, tuberías, electrónica, automóviles, embarcaciones y artículos deportivos. Sin embargo la industria aeroespacial y aeronáutica sigue liderando el desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica, esto es debido a los recursos económicos de los grandes proyectos.

Actualmente existen varios sistemas de MCMM los cuales están basados en matrices de aleaciones ligeras. Estos materiales son de particular importancia para la industria automotriz ya que prometen una mejora en el diseño y funcionalidad de partes de motores de rotación crítica, proporcionando un aumento en su velocidad rotacional, reducción de peso y como consecuencia, el consumo del aceite es menor.

La primera aplicación comercial de los MCMM fueron los pistones para los motores diesel hechos a base de aleaciones de aluminio reforzados con alúmina producidas por Toyota Motor Corporation. También la empresa Honda ha aplicado estos materiales en cilindros de bloques de motores de aluminio [30].

Otro uso de materiales compuestos de matriz de aluminio se encuentra en los componentes de frenos, especialmente los discos, los cuales son ahora de gran interés, ya que el peso de un disco de freno se puede reducir de un 40 a 60% si se sustituye por un MCMM adecuado. En la práctica ya son numerosas las compañías que han incorporado estos discos de freno en sus modelos: Volkswagen - Lupo, Toyota - RAV 4EV, Chrysler, Fiat y con algunas piezas del motor: Toyota - Celica, Honda - Prelude, etc. [40].

Sin embargo estas aleaciones no pueden ser utilizadas en zonas de mayor responsabilidad del motor, donde las condiciones son muy severas y la resistencia al desgaste, fatiga son muy importantes, de modo que la mayoría de los fabricantes introducen materiales de uso

convencional en esta zona. Aunque los MCMM ofrecen la posibilidad de sustituirlos por el ahorro de peso, hay que tener en cuenta varias dificultades a ser superadas antes de su introducción a gran escala como lo son: desarrollar técnicas para un mecanizado rápido y barato, así como conocer su resistencia a la corrosión

También se han visto grandes beneficios en naves espaciales, aviones, trenes ligeros, transportaciones marinas, materiales para construcciones, contenedores de bebidas y alimentos, entre otros. En la industria electrónica, los MCMM se utiliza en ensambles electrónicos, laser y ordenadores [41-43].

## **2.7 CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>**

La mayoría de los MCMM, tanto en investigación y desarrollo como en varias aplicaciones industriales, son base aluminio.

### **2.7.1 Propiedades del Aluminio**

El aluminio es de los materiales ligeros que tiene más importancia, tiene una densidad de 2.7 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente un tercio del acero (7.83 g/cm<sup>3</sup>), además de ser el segundo después del hierro en cuanto al volumen de producción y su bajo precio comercial. El aluminio de una determinada pureza obtenido por la reducción de alúmina es un material relativamente débil por lo que, para aplicaciones que requieren mayor resistencia mecánica, se alea con elementos tales como el cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc [44].

De este modo permite la construcción de estructuras ligeras y resistentes, particularmente en vehículos espaciales, aviones y en vehículos terrestres, así como una amplia variedad de combinaciones de resistencia mecánica, maleabilidad, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión [45].

### **2.7.2 Aleaciones de aluminio**

Las aleaciones de aluminio son las matrices más comúnmente utilizadas en compósitos metal-cerámica, se ha reportado que la adición del carburo de titanio, como reforzamiento mejora la favorable combinación de las propiedades mecánicas en cuanto a la resistencia, modulo elástico, densidad, etc. [46].

Los principales elementos de aleación en las aleaciones de aluminio son Cu, Si, Mg. Esta adición favorece la formación de compuestos intermetálicos como fases secundarias. En el cobre, los compuestos intermetálicos formados son  $Al_2Cu$ , que a pesar de su carácter catódico se disuelve formando  $Al^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  dando lugar a un proceso de corrosión de carácter auto-catalítico que acelera la degradación del material [40].

### 2.7.3 Propiedades del TiC puro.

Por su parte el TiC es un material intrínsecamente duro y fuerte debido a la naturaleza de sus enlaces covalentes, ofrece excepcionales propiedades de dureza, ver tabla 2.4. Además es relativamente barato y exhibe buenas características de mojabilidad con el aluminio fundido. Debido a esto, ha sido considerado para el diseño de compósitos con aplicaciones tribológicas

**Tabla 2.4.** Propiedades típicas del TiC.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad	4.92 (g/m <sup>3</sup> )
Punto de fusión	2940 °C
Peso Molecular	59.9
Estructura cristalina	FCC
Micro dureza	3000 MPa
Modulo elástico	451 Gpa
Conductividad térmica	21 W/mK
Resistividad eléctrica	68 μΩ cm

El uso del TiC como una fase reforzante en aluminio no ha sido aún explotado completamente. Algunos autores indican que los compósitos de aluminio reforzados con partículas de TiC tienen buena mojabilidad, mejora las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y altas temperaturas [47-50].

#### 2.7.4 Estudios de corrosión en compósitos de matriz aluminio

El comportamiento electroquímico del aluminio y sus aleaciones como matriz de compósitos han atraído la atención de muchos investigadores. Como se mencionó anteriormente los compuestos de matriz de aluminio tienen un elevado potencial para aplicaciones mecánicas, por lo que la resistencia a la corrosión es un factor de vital importancia, sin embargo la mayoría de información se centra en las propiedades mecánicas y no en la resistencia a la corrosión. Es importante mencionar que el agua de mar es un ambiente altamente corrosivo y la corrosión de las estructuras metálicas en este electrolito es influenciada por muchos factores, como la temperatura, pH, salinidad, etc. [51].

En términos de corrosión, la adición de elementos aleantes incrementa significativamente la susceptibilidad de la corrosión, en particular por picaduras. Por lo que la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio depende en gran parte de su composición química y/o de la cantidad de precipitados de la segunda fase. Sin embargo, existe poca información acerca del comportamiento electroquímico de estos materiales [52].

La alta resistencia a la corrosión que presenta el aluminio es debido a la formación de una película de óxido de aluminio sobre su superficie, que es capaz de regenerarse, sin embargo, el fenómeno de corrosión más importante en el aluminio y sus aleaciones no es un ataque generalizado sino la corrosión por picadura . Normalmente el anión agresivo es un ión cloruro  $\text{Cl}^-$  , presente en el agua de mar. El mecanismo de ataque por picadura se debe a la rotura de la capa protectora de óxido, la composición del electrolito y la temperatura [52].

Para obtener más información de la cinética del proceso de corrosión por picadura en los materiales que contienen precipitados de segunda fase (Al/SiC) en soluciones que contienen cloruros, H. Herrera (2007) realizó una investigación en la cual se llevó a cabo un monitoreo continuo por impedancia y por observación visual de cambios en la superficie durante el tiempo de inmersión, utilizando la técnica de polarización potenciodinámica para determinar la susceptibilidad a las picaduras de los materiales sin protección en soluciones aireadas que contienen diferente concentración de cloruros [39].

El comportamiento de la corrosión del compósito Aluminio 6061 en 3.5% NaCl fue investigado por W. Neil. *et al.* [53], el cual presentó dos tipos de corrosión, picadura y



hendidura alrededor de las partículas de SiC, provocada por la acumulación de magnesio durante la manufactura.

Otro estudio fue sobre la susceptibilidad de picadura del compuesto de aluminio 1050 reforzado con partículas de SiC que ha sido examinado en 1N de NaCl, con lo cual el efecto del tamaño de partícula y el volumen de la fracción contribuye notablemente. La adición de partículas de SiC al aluminio 1050 incrementa la susceptibilidad a la picadura, sin embargo es más intensa con un tamaño de partícula más grande (20  $\mu\text{m}$ ) comparado con una relativamente pequeña (3 $\mu\text{m}$ ) [54].

H.C. Ananda Murthy *et al.* [55], reportaron el efecto de las partículas de reforzamiento de TiN en el comportamiento de la corrosión del compuesto de matriz aluminio 6061 en un medio de cloruros 0.1 N de NaCl, se observa que los resultados de la resistencia a la polarización indican un incremento de la resistencia a la corrosión en compósitos cuando se incrementa el contenido de partículas de TiN en la matriz.

Albiter *et al* [56] estudiaron la resistencia a la corrosión de un compuesto de Al-2024/TiC en NaCl al 3.5% evaluado en función de la adición de Cu y Mg, por las técnicas de EIE y CPs. En todos los casos la corrosión por picadura fue observada con o sin adición de Cu y Mg en aluminio, pero estos elementos incrementaron la corriente de corrosión anódica. Un estudio similar, el comportamiento de la corrosión en compósitos Al-Ni reforzados con diferentes cerámicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC y TiC ha sido estudiado por Deuis *et al* [57] en NaCl al 3.5%. Ellos encontraron que la velocidad de corrosión aumenta siguiendo el siguiente orden: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiC < TiC. La velocidad de corrosión de los compósitos fue más alta que la matriz de aleación cuando estos fueron inmersos en soluciones de NaCl.

P. Acevedo estudio el comportamiento de Al-Cu reforzado con 10,15,20 y 25% de volumen de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluada en NaCl al 3.5% usando mediciones electroquímicas, el resultado fue, con mayor contenido de volumen en partículas (25%) incrementa la resistencia a la corrosión considerablemente, pero el material se empieza a corroer espontáneamente al contacto con la solución de NaCl [58].

S. Candan realizó dos estudios, en el primero analizó el efecto del Mg (2-8% P/P) en el comportamiento de la aleación Al-Mg/SiC con 60% de fracción volumétrica, producida por infiltración por presión externa en NaCl al 3.5%, en la cual concluye que la pérdida de masa

del compuesto disminuye cuando incrementa el contenido de Mg [59], en el segundo estudio el efecto del tamaño de partícula (13,23,37  $\mu\text{m}$ ) en el comportamiento de la corrosión del Al-60% SiC producidas por infiltración por presión externa, concluyó que la pérdida de peso aumenta cuando incrementa el tamaño de partícula [60]. Caso similar reportaron K. Gopinath, R. *et al.* al mejorar la resistencia a la corrosión cuando se disminuyó la fracción volumétrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en compósitos de matriz Al-4%Mg [61].

La corrosión de los compósitos Mg-Cu y Mg-Mo ha sido estudiada en solución en NaCl al 3.5% por pérdida de peso y métodos de polarización. La velocidad de corrosión determinada por pérdida de peso fue considerablemente alta comparada con el método de polarización [62]. La velocidad de corrosión aumenta cuando aumenta el volumen de la fracción de reforzamiento en el compuesto de Mg-Cu y Mg-Mo. Al mismo volumen de fracción de reforzamiento, el compuesto reforzado con molibdeno se corroe más rápido que el compuesto reforzado con cobre. En el caso del compuesto de magnesio, la presencia de la fase de reforzamiento anticipa el efecto de la corrosión natural del magnesio, desde que el magnesio es uno de los metales más activos en la serie galvánica [63].

M. Gavgali [64] estudio el efecto del volumen de refuerzo (20,30 y 40%) en su comportamiento electroquímico en el compuesto Al-Cu/TiC en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1 N, los resultados mostraron que la susceptibilidad en cuanto a corrosión incrementa cuando aumenta el contenido de partícula de TiC, debido a que la adición del reforzamiento causa defectos o discontinuidades en la capa de óxido formada en la superficie lo que provoca el incremento en las regiones de iniciación de picadura.

H. Sun *et al* [65] ., estudiaron que el comportamiento de la corrosión en compósitos Al/SiC con diferentes tamaños de partículas (15 a 40% Vol.) en soluciones de cloruros (0.035, 0.35 y 3.5 % NaCl), como resultado principal en todos los ensayos observaron la morfología de tipo picadura.

El efecto del tamaño de partícula de las partículas de SiC y de la temperatura en el compuesto Al/SiC en 3.5% NaCl fue estudiado por M. Zakaria [66], los resultados presentan que tiene mejor resistencia a la corrosión el compuesto Al-SiC que el aluminio puro, adicionalmente menciona que reduciendo el tamaño de la partícula de SiC a temperatura ambiente, la velocidad de corrosión disminuye, pero tiene un comportamiento contrario cuando se

aumenta la temperatura a 50° a 75° C, en donde el compuesto tiene mayor velocidad de corrosión que el aluminio. Además indica la susceptibilidad del material a presentar corrosión del tipo picadura.

De acuerdo a R. Arrabal [40], uno de los principales obstáculos que tienen estos MCMM para sus aplicaciones estructurales es que no tienen buena resistencia a la corrosión con respecto a los materiales sin refuerzo, ya que según estudios realizados en los últimos años, en presencia de medios agresivos favorecen la corrosión localizada en la intercara matriz/refuerzo. Por este motivo, las investigaciones sobre estos materiales se han ido centrando en los estudios de los mecanismos de corrosión.

Finalmente muchas de las propiedades mecánicas provienen de la combinación de la matriz y del refuerzo, en este caso del compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$ . Sin embargo es importante estudiar el comportamiento frente a la corrosión de los constituyentes por separado, por lo que es necesario tener en cuenta el efecto del acoplamiento galvánico de las aleaciones de aluminio con cobre para poder analizar de manera precisa el efecto de la adición del refuerzo al compuesto de carburo de titanio.

# **CAPITULO 3.**

---

---

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### 3.1 MATERIALES Y EQUIPO.

- **Componentes de la celda electroquímica**

Electrodo de trabajo-muestras de cobre (Cu), aluminio (Al), aleación Al-Cu (Alle) y compuesto TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> (Cmp)

Electrodo de referencia-electrodo de calomel saturado (ECS)

Electrodo auxiliar-electrodo de grafito.

Celda electroquímica de acrílico

- **Materiales**

Material de laboratorio: Espátula, vaso de precipitado, vidrio de reloj, embudo y agitador.

Papel de carburo de silicio: 220, 400 y 600

- **Equipos**

Potenciostato / Galvanostato ACM Instruments GillAC

Potenciostato / Galvanostato Solartron

Picnómetro Helio (Marca Accupyc)

GrindoSonic MK5 (J.W Lemmens)

Microdurómetro marca Roell Indentec ZHV

Difractómetro de rayos X (SIEMENS D5000)

Microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6400)

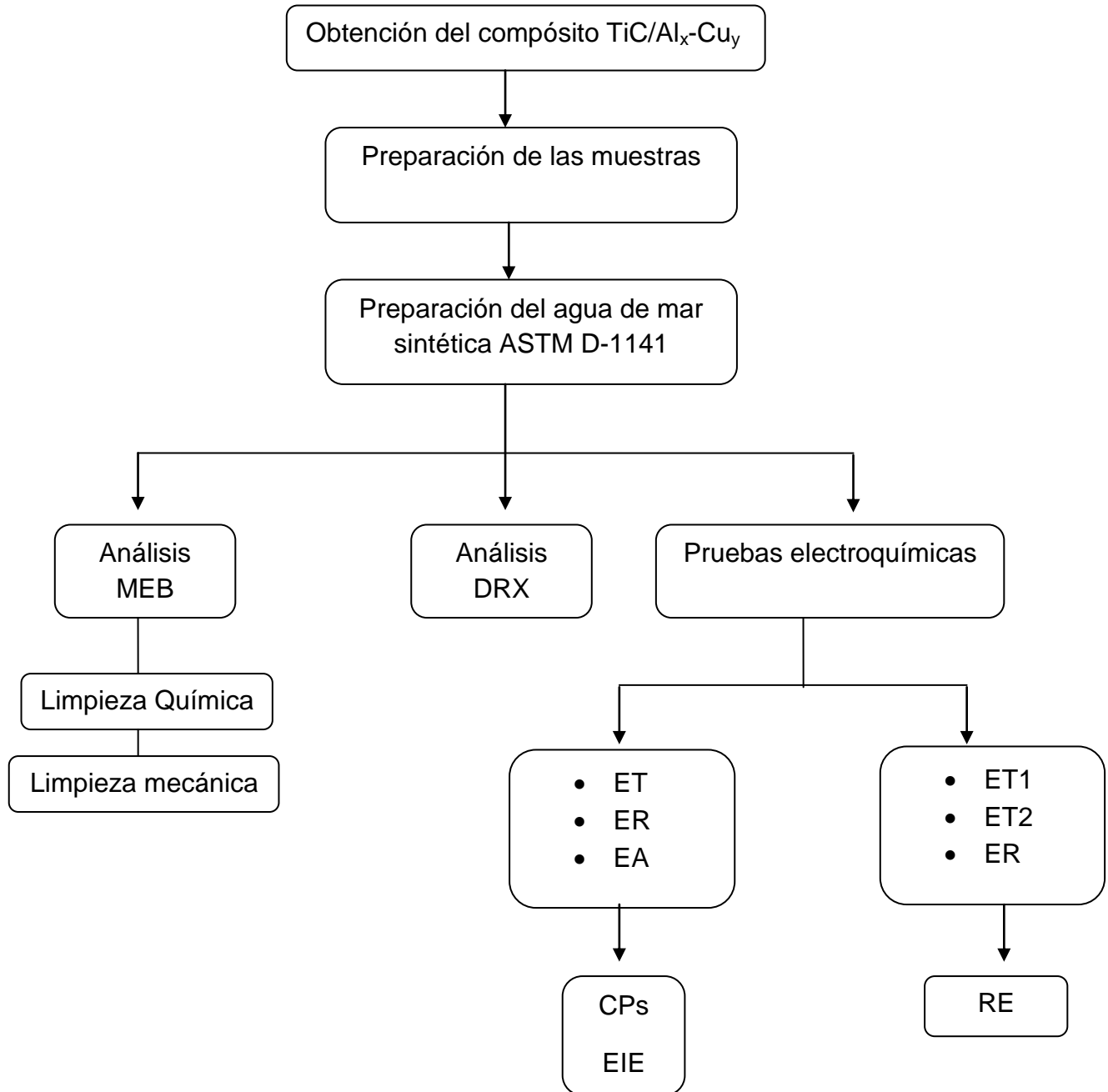
Balanza analítica con resolución de 0.0001 g

- **Solución**

Solución de agua de mar sintética elaborada de acuerdo a la norma ASTM D-1141 [67].

### 3.1.1 Diagrama de flujo.

Se utilizó el siguiente diagrama de flujo para tener mejor panorama en cuanto la evaluación electroquímica.



### 3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE AGUA DE MAR SINTÉTICA.

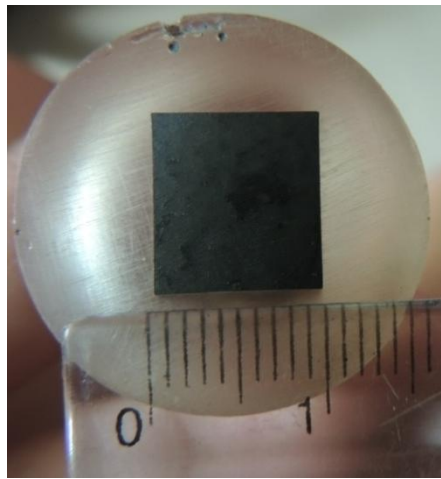
De acuerdo a lo establecido el medio de evaluación será el agua de mar sintética preparada según la norma ASTM D-1141, que contiene en general las siguientes sales (Tabla 3.1).

**Tabla. 3.1** Composición química del agua de mar sintética.

Componente	Concentración g/L
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub>	5.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.695
NaHCO <sub>3</sub>	0.201
KBr	0.101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub>	0.025
NaF	0.003
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000994
Mn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000340
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000308
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000096
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000066
AgNO <sub>3</sub>	0.00000049

### 3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

Las muestras de cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) se cortó en secciones de 1 x 1 cm de área (figura 3.1) para la preparación de probetas. En el caso del cobre (Cu) las muestras fueron de 1 cm de diámetro.



**Figura 3.1** Área de exposición de las muestras.

La preparación de las muestras consistió en la unión eléctrica de la muestra con un alambre conductor de cobre, y sellando dicha conexión por medio de la utilización de resina, para poder cerrar un circuito eléctrico.

Para la realización de las pruebas se emplearon 4 muestras para cada diferente material, las cuales fueron pulidas mediante el empleo de lija de carburo de silicio de grano creciente 320, 400 y 600. Todo lo anterior se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones de ASTM G1 para la preparación de muestras para ensayos de corrosión y microscopía MEB [68].

### **3.4 EXPOSICIÓN DE MUESTRAS PARA MEB**

Se expusieron 2 de las 6 muestras de cada material de aleación y compuesto a 72 horas de exposición en agua de mar sintética, fueron limpiadas mecánica y químicamente para después ser caracterizadas por el microscopio electrónico de barrido (MEB) y conocer su morfología.

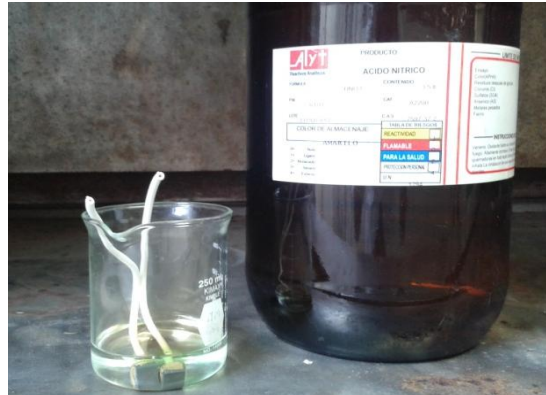
#### **3.4.1 Limpieza mecánica**

Haciendo uso de un cepillo de cerdas plásticas, se trató de remover todos los productos de corrosión superficiales.



### 3.4.2 Limpieza química

De acuerdo a la norma ASTM G1 se realizó la limpieza química por inmersión de la probeta en una solución de ácido nítrico de gravedad específica 1.42 y durante un tiempo de 10 min como se muestra en la figura 3.2 [68].



**Figura 3.2** Limpieza química para el aluminio y el compuesto.

Luego de haber lavado químicamente las probetas, fueron lavadas con abundante agua y el secado se realizó con toallas de papel absorbente, para ser empacadas en algodón para evitar el contacto con la humedad y otros contaminantes con la superficie del metal hasta llevarlos al MEB.

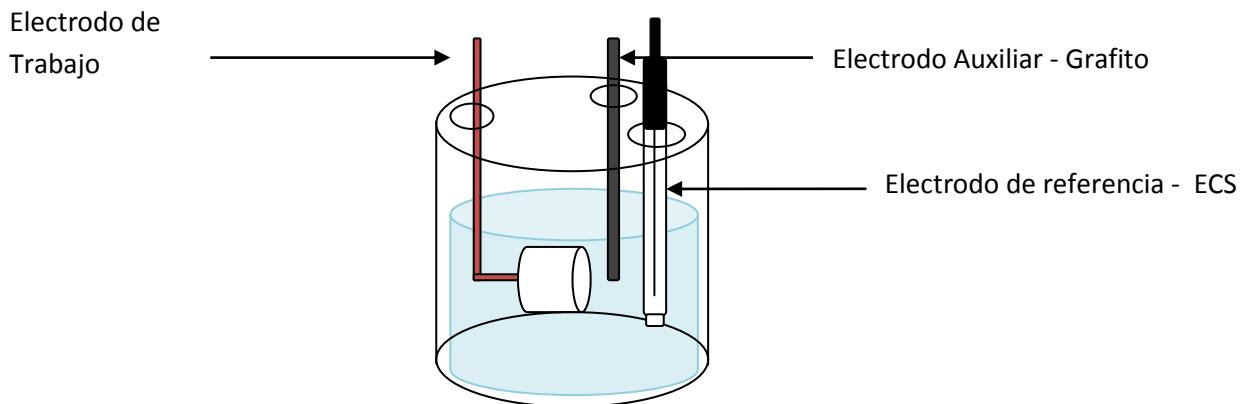
### 3.5 EXPOSICIÓN DE MUESTRAS PARA DRX

Dos muestras de cada material de aleación y compuesto se expusieron a 72 horas de inmersión en agua de mar sintética para determinar los productos de corrosión formados por medio de difracción de rayos X (DRX). Adicionalmente, las dos muestras restantes de aleación y compuesto sin exposición fueron utilizadas para corroborar la composición original de los materiales siendo sometidas a DRX.

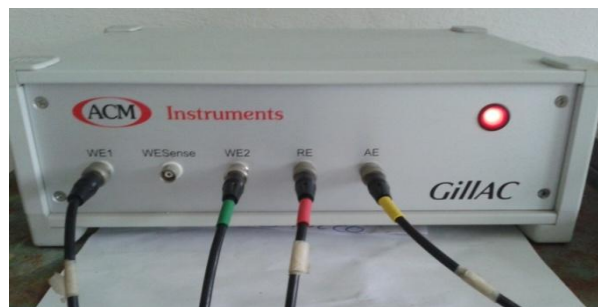
### 3.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

#### 3.6.1 Primera etapa de mediciones electroquímicas

La primera etapa de mediciones electroquímicas se evaluaron con una celda convencional de 3 electrodos. El electrodo de referencia fue el electrodo de calomel saturado (ECS), el electrodo auxiliar una barra de grafito y el electrodo de trabajo la muestra de compuesto (figura 3.3). El área de exposición de las muestras de trabajo fue de  $1 \text{ cm}^2$  y el electrolito empleado fue una solución de agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D-1141 [67]. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y para las mediciones electroquímica se utilizó un equipo potenciostato / galvanostato ACM Instruments GillAC el cual estaba acoplado a una computadora (figura 3.4)



**Figura 3.3** Celda electroquímica empleada para las mediciones de CPs y EIE.



**Figura 3.4** Potenciostato / galvanostato ACM Instruments GillAC.

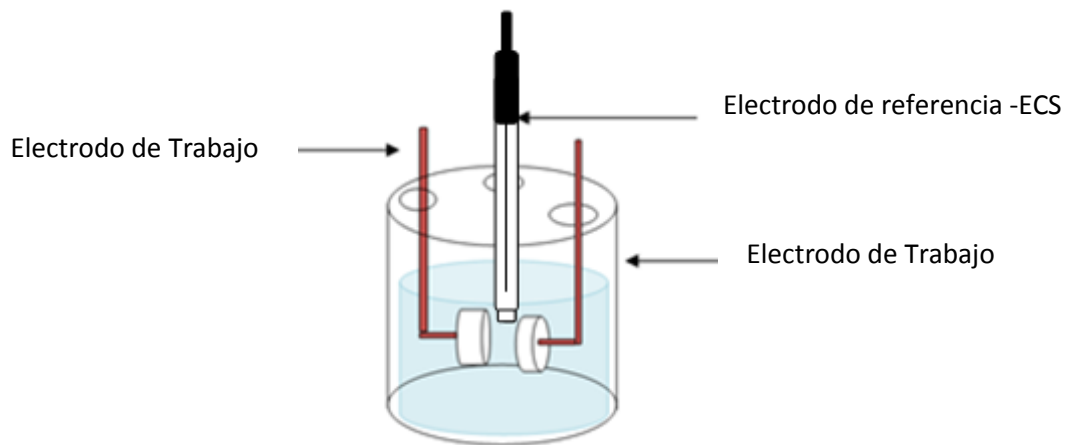
El procedimiento empleado consiste en dos etapas en las cuales se realizó, antes de cada prueba, un periodo de estabilización del material al entrar en contacto con la solución, este procedimiento es llevado a cabo por un tiempo de 30 minutos, monitoreando así los valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Después del periodo de estabilización se efectuaron las mediciones electroquímicas.

La primera etapa consistió en un monitoreo de 24 horas, durante la inmersión de la muestra en el agua de mar sintética se llevó a cabo las pruebas de curvas de polarización (CPs) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Para las curvas de polarización se polarizó  $\pm 0.5$  V con respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), con una velocidad de barrido de 0.001 V/s. Es importante decir que las mediciones de CPs por su carácter destructivo se realizaron por separado de EIE.

Para la espectroscopia de impedancia electroquímica, la amplitud del voltaje aplicado al electrodo de trabajo fue de 0.010 V con respecto al  $E_{corr}$ , en un rango de frecuencia de 10000 Hz a 0.01 Hz, tomando 10 puntos por década de frecuencia.

### **3.6.2 Segunda etapa de mediciones electroquímicas**

La segunda etapa de mediciones electroquímicas se evaluaron con una celda de 3 electrodos con un arreglo especial para la medición del ruido electroquímico. El electrodo de referencia fue el electrodo de calomel saturado (ECS) y los electrodos de trabajo fueron dos muestras nominalmente idénticas de los materiales Cu, Al, AlFe, Cmp (figura 3.5). El área de exposición de las muestras de trabajo es  $1 \text{ cm}^2$  y el electrolito empleado fue una solución de agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D-1141. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un equipo potencióstato / galvanostato marca Solartron, el cual estaba acoplado a una computadora (figura 3.6)



**Figura 3.5** Celda electroquímica empleada para las mediciones RE.



**Figura 3.6** Potenciostato / galvanostato marca Solartron.

Las mediciones de RE fueron realizadas a un tiempo cero o inicio del experimento, a las 6 h, 12 h y 24 h de exposición de las muestra al medio corrosivo. Los datos de  $i$  y  $E$  se tomaron simultáneamente cada segundo y el número de puntos por medición fueron de 1200.

Es importante mencionar que el análisis del RE se realizó en el dominio del tiempo, utilizando el método de análisis de transientes y los métodos estadísticos de índice de localización (IL) y resistencia del ruido electroquímico ( $R_n$ ).

# CAPÍTULO 4



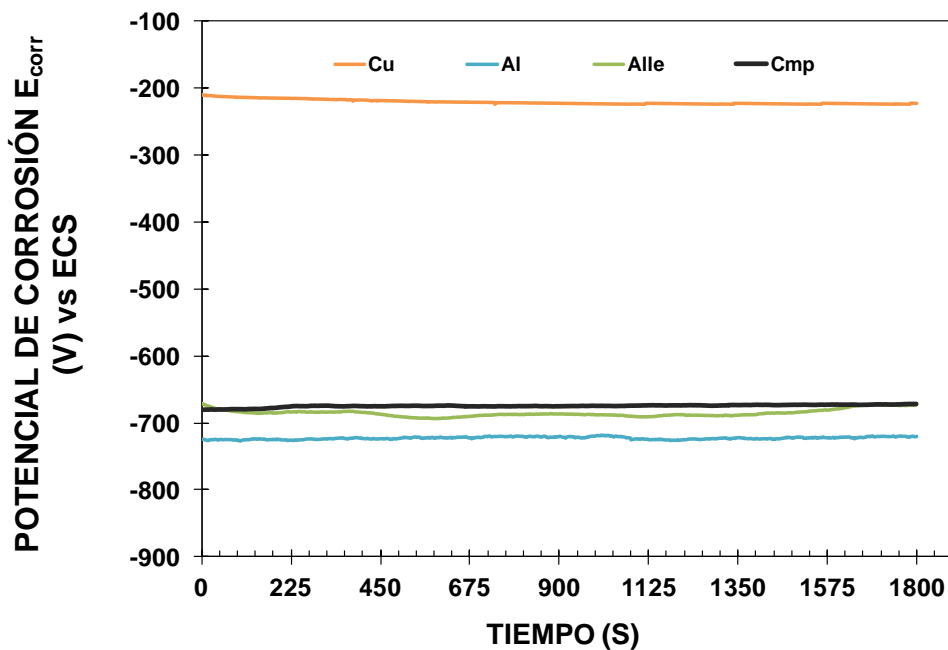
## RESULTADOS Y ANÁLISIS

## 4.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Todos los experimentos realizados en este capítulo se realizaron por duplicado de las muestras del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) inmersos en agua de mar sintética, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas. La reproducibilidad de las muestras se puede observar en la corrida 2 en el apéndice A, sin embargo para fines de estudio se utilizará la corrida 1.

### 4.1.1 Seguimiento del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) con respecto al tiempo

La figura 4.1 presenta los resultados obtenidos de las mediciones del  $E_{\text{corr}}$  contra tiempo de las muestras del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) inmersos en agua de mar sintética, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura. 4.1**  $E_{\text{corr}}$  vs tiempo cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) inmersos en agua de mar.

## Análisis

En la figura 4.1 se observa que el  $E_{\text{corr}}$  para el aluminio fue  $-0.725$  V el cual se puede correlacionar con el monitoreo del aluminio en agua de mar sintética realizado por Lopez, D. *et al.* en 2013 en el cual se presenta la evolución de potencial de corrosión del aluminio en función de tiempo de exposición alcanzando valores aproximados  $-0.76$  V vs ECS [69] y para el cobre  $-0.220$  V, que de acuerdo a lo reportado con Adeeba Khan [70] los potenciales de corrosión del cobre generalmente se encuentran en un rango que van de  $-0.2$  V a  $-0.4$  V, medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS) en agua de mar; el potencial del cobre está cerca de  $-0.3$  V. En el caso del  $E_{\text{corr}}$  de la aleación es posible observar que el valor es más electronegativo ( $-0.69$  V) que el valor correspondiente al compuesto ( $-0.675$  V), y estos a su vez son más electropositivos que el aluminio ( $-0.725$  V)

**Tabla 4.1.** Promedio de  $E_{\text{corr}}$  de los electrodos de trabajo inmersos en agua de mar sintética.

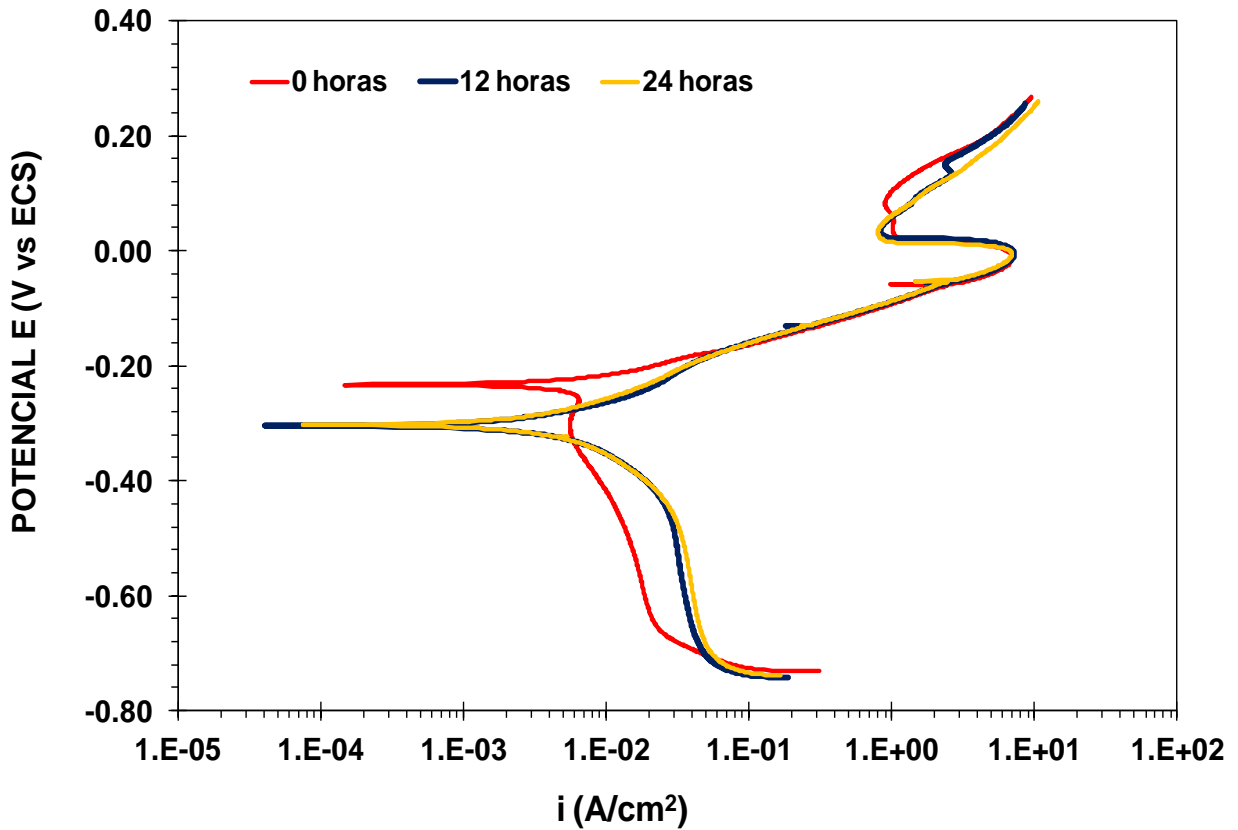
Muestra	$E_{\text{corr}}$ (V vs ECS)
Cu	$-0.220$
Al	$-0.725$
Al-Cu	$-0.690$
TiC/Al <sub>x</sub> -Cu <sub>y</sub>	$-0.675$

## Análisis

El potencial de la aleación será determinado por los sistemas redox, tomando en cuenta que tenemos un par galvánico, por lo que el potencial de corrosión de la aleación será más negativo que el  $E_{\text{corr}}$  del cobre y más positivo que el  $E_{\text{corr}}$  del aluminio, como se puede observar en la tabla 4.1, cabe destacar que el efecto de las partículas de carburo de titanio, no tuvo un efecto significativo en el potencial de corrosión de la aleación Al-Cu manteniendo cercano su valor al de la matriz del compuesto [71]. Es importante recordar que la matriz en la aleación y el compuesto es el aluminio por lo cual sus potenciales deben ser similares al mismo.

#### 4.1.2 Curvas de polarización (CPs)

La figura 4.2 presenta las curvas de polarización del cobre (Cu) en función del tiempo inmerso en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura 4.2** Curva de polarización en función del tiempo del cobre inmerso en agua de mar sintética.

#### Análisis

En la figura 4.2 se observa al principio de la prueba (0 horas) a 12 y 24 horas en la rama anódica el proceso está limitado por la resistencia a la transferencia de carga, sin embargo es posible observar un aumento en la pendiente de Tafel que indica la formación de una capa pasiva que debido a la acción de los cloruros se rompe y nuevamente se repasiva. Aunque algunos estudios han reportado al ión  $\text{Cl}^-$  como un agente de propagación de picaduras en el cobre, otros han demostrado que se reduce la severidad del picado demostrando que en sistemas con contenido de  $\text{Cl}^-$  tuvieron una tendencia aparente de causar picadura al inicio



pero resultaron ser los más pasivantes al final de experimento con varios iones [72]. Por lo que se ha propuesto que la capa de óxido se repasiva continuamente. Mientras que en la rama catódica se observa la influencia a la transferencia de masa por la difusión del oxígeno a través de la capa de productos de corrosión.

La tabla 4.2 presenta los parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización de la figura 4.2. Para este trabajo, los valores de la pendiente de Tafel presentados en la tabla fueron usados en todos los cálculos de velocidad de corrosión. Los parámetros electroquímicos calculados son:

$b_a$ : Pendiente de Tafel anódica

$b_c$ : Pendiente de Tafel catódica

$i_{corr}$ : Densidad de corriente de corrosión

$V_{corr}$ : Velocidad de corrosión

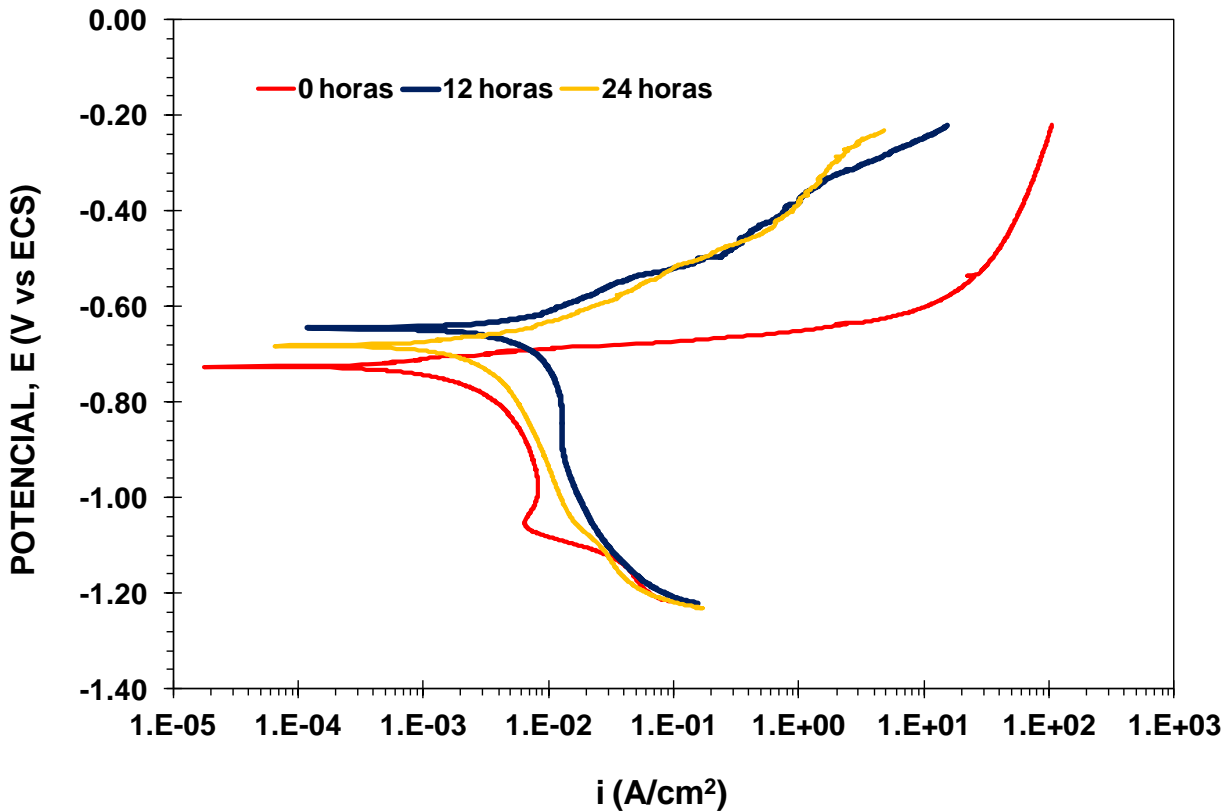
**Tabla 4.2** Parámetros electroquímicos para el Cu obtenidos de las CPs de la figura 4.2.

Tiempo (H)	$b_a$ (V/década i)	$b_c$ (V/década i)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
0	0.061	0.552	$4.65 \times 10^{-6}$	0.0542
12	0.087	0.856	$2.50 \times 10^{-6}$	0.0291
24	0.090	0.268	$2.38 \times 10^{-6}$	0.0271

### Análisis

En la tabla 4.2 es posible observar que la velocidad de corrosión del cobre en agua de mar sintética tiende a disminuir con el tiempo de exposición, esto se debe a la formación de una película protectora, la cual presenta un comportamiento "pasivante".

La figura 4.3 presenta las curvas de polarización del aluminio (Al) en función del tiempo inmerso en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura 4.3.** Curva de polarización en función del tiempo del aluminio inmerso en agua de mar sintética.

### Análisis

La figura 4.3 presenta que al principio de la prueba (0 horas) a 12 y 24 horas en la rama anódica, se puede observar que es un proceso activacional, sin embargo al final de la pendiente existe un aumento de la misma lo cual es significativo de un proceso de polarización por difusión o por transferencia de masa, este comportamiento puede atribuirse a la formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica. Mientras que para 0 horas, en la rama catódica es posible observar la densidad de corriente limitante ( $i_{lim}$ ), lo cual indica que la reacción catódica está dominada por la transferencia de masa del seno de la solución a la superficie metálica. Y para las 12 y 24 horas de exposición, se puede observar solo la influencia de la difusión del oxígeno.

La Tabla 4.3 presenta los parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización de la figura 4.3 Para este trabajo, los valores de la pendiente de Tafel presentados en la tabla fueron usados en todos los cálculos de velocidad de corrosión.

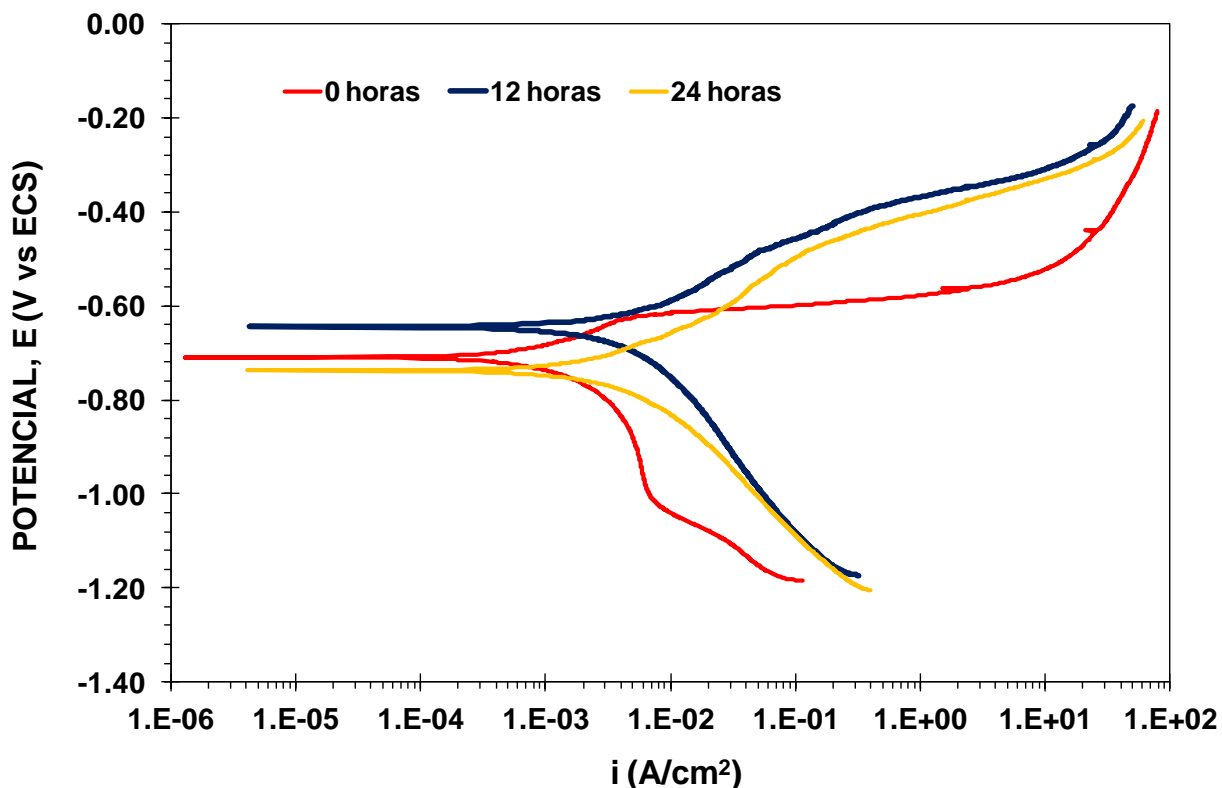
**Tabla 4.3.** Parámetros electroquímicos para el Al obtenidos de las CPs de la figura 4.3

Tiempo (H)	$b_a$ (V/década i)	$b_c$ (V/década i)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
0	0.032	0.529	$2.99 \times 10^{-6}$	0.0325
12	0.098	0.950	$4.40 \times 10^{-6}$	0.0478
24	0.107	0.492	$3.02 \times 10^{-6}$	0.0326

### Análisis

En la tabla 4.3 es posible observar que el mayor valor de velocidad de corrosión es a 12 horas. Este comportamiento puede ser atribuido a la ruptura de la película de productos de corrosión (película pasivante) debido a la acción de los iones cloruro generando con esto un incremento en la velocidad de corrosión. La posterior disminución de la velocidad de corrosión se debió a la regeneración de dicha película. Frecuentemente se dice que el aluminio es autopasivante, por que tiene la capacidad de auto regenerar la película protectora cuando se destruye total o parcialmente [2].

En la figura 4.4 se pueden observar las curvas de polarización de la aleación (Al-Cu) en función del tiempo de inmersión en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura 4.4** Curva de polarización en función del tiempo de la aleación (Al-Cu) inmerso en agua de mar sintética.

### Análisis

La figura 4.4 presenta al principio de la prueba (0 horas) en la rama anódica, la reacción de oxidación está siendo limitada o controlada por un proceso de transferencia de carga, pero al final de la curva, se puede observar el incremento de la pendiente de Tafel indicando que una capa de productos de corrosión es adsorbida en la superficie de la aleación, aislando parcialmente la superficie metálica del electrolito. Mientras tanto en la rama catódica aunque no se encuentra bien definida la densidad de corriente limitante es posible atribuirlo al proceso de difusión del oxígeno.

Después de 12 y 24 horas de exposición, las curvas de polarización no corresponden únicamente a la transferencia de carga, por lo que este comportamiento sugiere una contribución del proceso de transferencia de masa en la reacción anódica. Un comportamiento similar se observa en la reacción catódica.

La Tabla 4.4 presenta los parámetros electroquímicos calculados mediante las curvas de polarización de la figura 4.4 Para este trabajo, los valores de la pendiente de Tafel presentados en la tabla fueron usados en todos los cálculos de velocidad de corrosión.

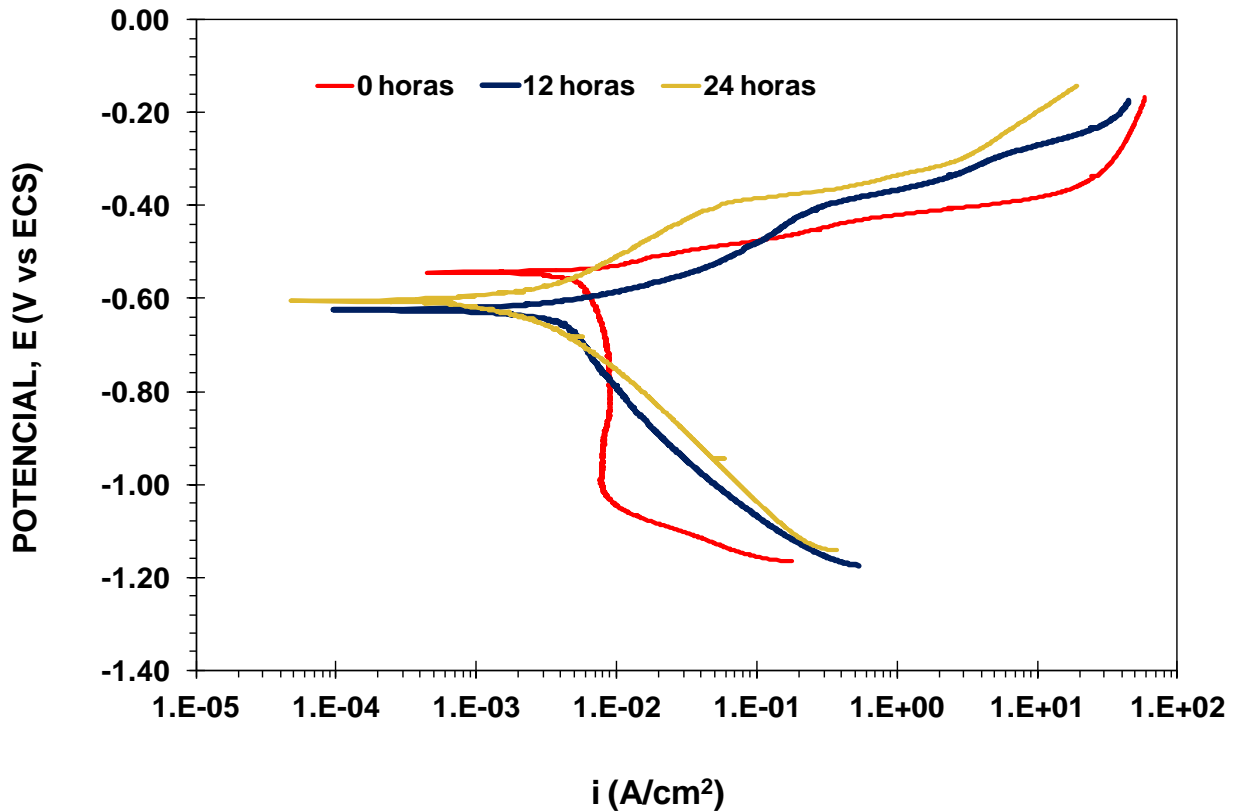
**Tabla 4.4** Parámetros electroquímicos para la aleación Al-Cu obtenidos de las CPs de la figura 4.4

Tiempo (H)	$b_a$ (V/década i)	$b_c$ (V/década i)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
0	0.069	0.405	$1.46 \times 10^{-6}$	0.016
12	0.156	0.448	$3.37 \times 10^{-6}$	0.037
24	0.131	0.251	$2.03 \times 10^{-6}$	0.022

### Análisis

La tabla 4.4 se presenta un comportamiento similar al presentado en la tabla 4.3, esto es, la mayor velocidad de corrosión fue obtenida a la mitad de la prueba a las 12 horas. Este comportamiento es atribuido al rompimiento de la capa pasiva de productos de corrosión formados en la superficie de la aleación (valores altos de velocidad de corrosión) por la acción de los cloruros, pero a 24 horas se puede observar que disminuye la velocidad de corrosión indicando que su capa pasiva fue regenerada.

La figura 4.5 presenta las curvas de polarización del compuesto (Cmp) en función del tiempo de inmersión en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura. 4.5** Curva de polarización del compuesto en función del tiempo inmerso en agua de mar sintética.

### Análisis

La figura 4.5 presenta que al inicio del ensayo (0 horas), en la rama anódica, la reacción de oxidación es limitada por un proceso de transferencia de carga, pero al final de la curva, la pendiente anódica incrementa considerablemente indicando que la película de productos de corrosión es adsorbida en la superficie del compuesto, mientras que en la rama catódica es posible observar una densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ). Ésta  $i_{lim}$  es atribuida al proceso de difusión del oxígeno, la cual está limitando el proceso de corrosión.

A 12 y 24 horas de exposición, las curvas de polarización correspondientes a las ramas anódicas tienen una pendiente que no puede ser atribuido puramente a la transferencia de carga. Por lo que se asume una contribución del proceso de transferencia de masa en la reacción anódica. En caso de las ramas catódicas, la reacción de reducción está siendo influenciada principalmente por el proceso de difusión del oxígeno.

La tabla 4.5 presenta los parámetros electroquímicos calculados mediante las curvas de polarización de la figura 4.5. Para este trabajo, los valores de la pendiente de Tafel presentados en la tabla fueron usados en todos los cálculos de velocidad de corrosión.

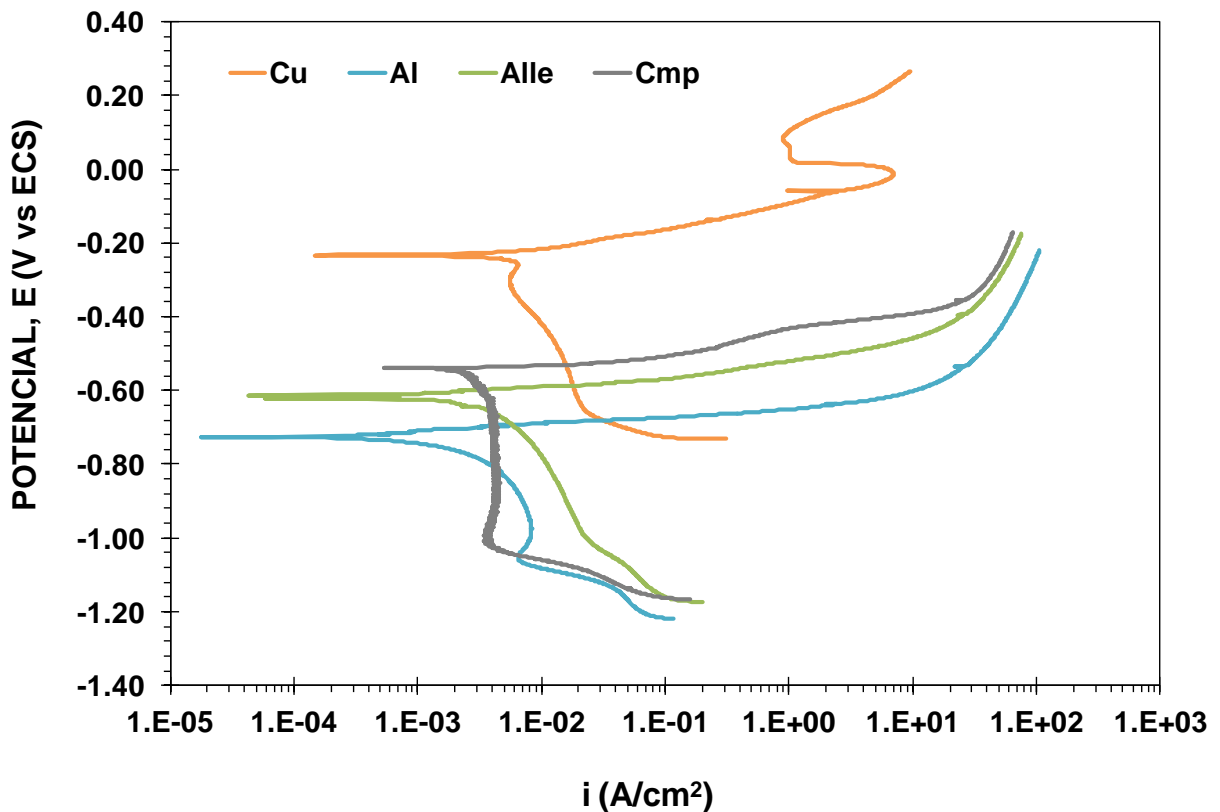
**Tabla 4.5** Parámetros electroquímicos del compuesto obtenidos de las CPs de la figura 4.5

Tiempo (H)	$b_a$ (V/década i)	$b_c$ (V/década i)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
0	0.073	1.694	$9.31 \times 10^{-6}$	0.101
12	0.138	0.353	$6.30 \times 10^{-6}$	0.068
24	0.168	0.270	$2.44 \times 10^{-6}$	0.026

### Análisis

En la tabla 4.5 es posible observar que el mayor valor de velocidad de corrosión es a 0 horas. Este comportamiento puede ser atribuido a que al principio de la prueba, la superficie del compuesto se encuentra activa, debido a la preparación de la superficie mediante el lijado, el cual elimina todos los productos de corrosión. Es importante notar que la velocidad de corrosión disminuye a medida que el tiempo de exposición aumenta, esto es atribuido a la formación de la típica capa pasiva de productos de corrosión del aluminio bajo el proceso de corrosión [73].

En la figura 4.6 se pueden observar las curvas de polarización obtenidas del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (cmp) inmersos en agua de mar sintética a temperatura ambiente, presión atmosférica, condiciones estáticas y con tiempo de exposición de 0 horas.



**Figura 4.6.** Curvas de polarización comparativas a 0 horas de exposición en agua de mar sintética.

### Análisis

La figura 4.6 presenta que las 4 curvas de polarización tienen un comportamiento similar, en la rama anódica presenta un proceso relacionado con la transferencia de carga, sin embargo al final de la pendiente se observa un aumento proveniente de un comportamiento activo-pasivo, es más notable para la muestra de Cu, en la que se puede observar 3 distintas



regiones, la región de transferencia de carga, la región de transición activa-pasiva y la región la cual representa una zona pasiva por la formación de los productos de corrosión, así como el rompimiento de dicha capa por la presencia de los iones cloruros [74].

En las ramas catódicas es posible observar la presencia de una  $i_{lim}$  en las 3 curvas de polarización correspondientes al Cu, Al y Cmp. Es importante mencionar que la curva de polarización catódica del aluminio y compuesto presenta que la reacción está dominada completamente por la transferencia de masa. En el caso de la curva correspondiente al cobre y la aleación se puede observar la influencia del proceso de difusión.

La tabla 4.6 presenta los parámetros electroquímicos calculados mediante las curvas de polarización de la figura 4.6.

**Tabla 4.6.** Parámetros electroquímicos a 0 horas de exposición obtenidos de las CPs de la figura 4.6.

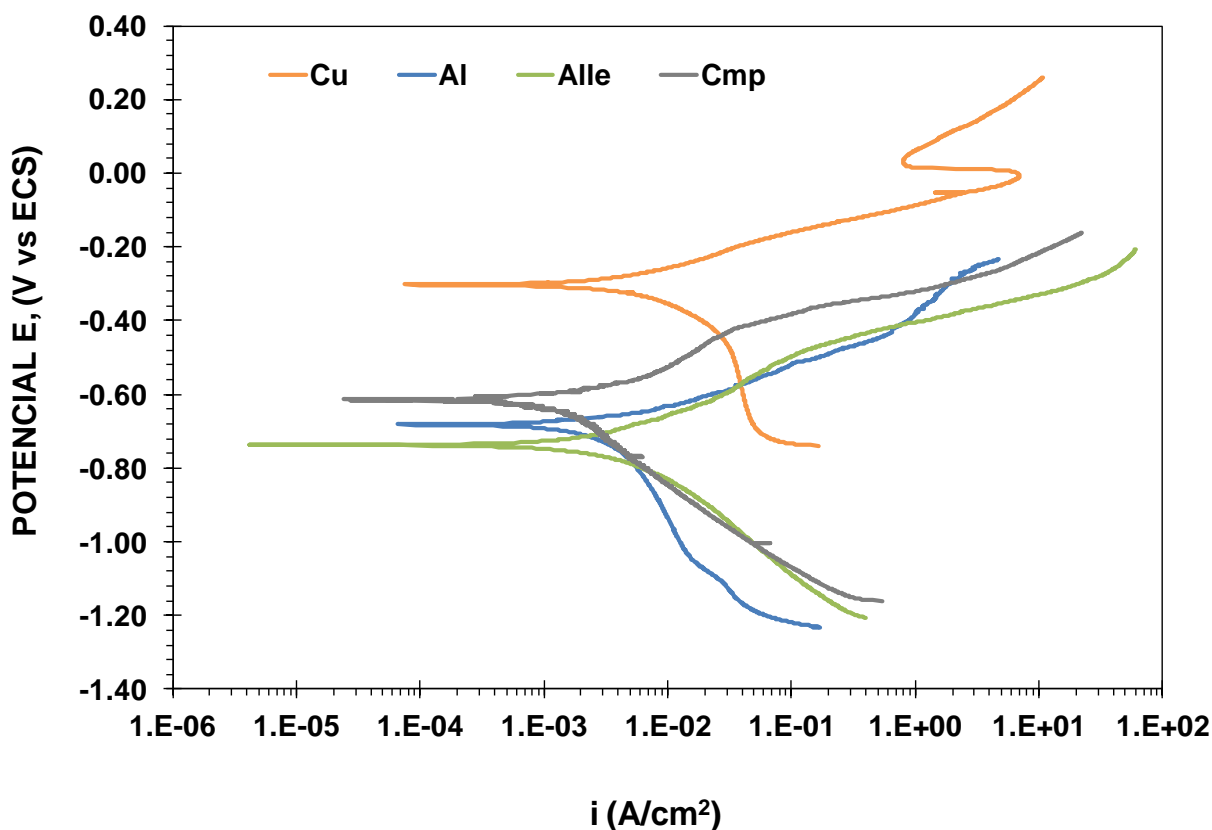
Material	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
Cobre	$4.65 \times 10^{-6}$	0.054
Aluminio	$2.99 \times 10^{-6}$	0.032
Aleación	$1.46 \times 10^{-6}$	0.016
Compósito	$9.31 \times 10^{-6}$	0.101

### Análisis

En la tabla 4.6 se puede observar que al principio de la prueba (0 horas) la velocidad de corrosión es mayor en la muestra del compuesto, esto es atribuido principalmente al efecto que tiene el carburo de titanio en la aleación aluminio-cobre que induce a la formación de la corrosión por hendidura, la cual ocurre cuando las partes metálicas están en contacto con partes no metálicas (carburo de titanio) inmersos en soluciones corrosivas, principalmente aquellas que contienen cloruros u otros iones agresivos [75]. Así como también al par galvánico aluminio-cobre formado. La velocidad de corrosión para los elementos puros como aluminio y cobre son mayores que estando en aleación; esto se atribuye principalmente al

efecto sinérgico que puede tener el cobre sobre el aluminio, recordando que el cobre presenta alta resistencia al agua de mar [76]. Es importante mencionar que la velocidad de corrosión es pequeña en los 4 materiales, esto tomando en cuenta que dichos materiales están inmersos en un medio altamente corrosivo.

En la figura 4.7 se pueden observar las curvas de polarización obtenidas del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (cmp) inmersos en agua de mar sintética a temperatura ambiente, presión atmosférica, condiciones estáticas y con tiempo de exposición de 24 horas.



**Figura 4.7** Curvas de polarización comparativa a 24 horas de exposición en agua de mar sintética.

## Análisis

En la figura 4.7 se puede observar que las curvas de polarización correspondientes a la aleación y compuesto, en las ramas anódicas, las pendientes incrementan considerablemente y presentan valores que no pueden ser asociados con procesos puramente de transferencia de carga, por lo que también indican que los productos de corrosión han sido adsorbidos en las superficies de las muestras. En el caso de la curva de polarización del cobre y del aluminio se puede observar un proceso puramente activacional. Es importante mencionar que a 24 horas y al final de la curva de polarización no se presenta el aumento de pendiente correspondiente a un proceso de pasivación (como en el caso de 0 horas), este comportamiento es atribuido principalmente a que la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie del aluminio es susceptible a la acción de los iones cloruro, los cuales mantienen el proceso de corrosión activo. En la muestra de cobre es posible observar el mismo comportamiento que a las 0 horas, un comportamiento activo-pasivo, que describe una tendencia a mantener o reducir el flujo de corriente a medida que se incrementa el potencial.

En las ramas catódicas para los 4 materiales, no está tan bien definida la densidad de corriente de corrosión límite ( $i_{lim}$ ) sin embargo puede indicar una influencia del proceso de difusión del oxígeno.

**Tabla 4.7.** Parámetros electroquímicos a 24 horas de exposición obtenidos de las CPs de la figura 4.7.

Material	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
Cobre	$2.38 \times 10^{-6}$	0.027
Aluminio	$3.02 \times 10^{-6}$	0.032
Aleación	$2.03 \times 10^{-6}$	0.022
Compósito	$2.44 \times 10^{-6}$	0.026

## **Análisis**

En la tabla 4.7 se puede observar que al final de la prueba (24 horas), las velocidades de corrosión disminuyeron para el compósito y el cobre hasta llegar a una velocidad de corrosión similar a la aleación. Este comportamiento es atribuido a dos factores principalmente, el primero es el efecto sinérgico que puede producir el cobre debido a su alta resistencia a la corrosión en un ambiente corrosivo como el agua de mar y el segundo es por la formación de la película de productos de corrosión sobre la superficie de las muestras. Sin embargo, para la aleación la velocidad de corrosión aumentó con el tiempo y para el aluminio permaneció constante pero comparado con las demás muestras es la que tiene mayor velocidad de corrosión, atribuyendo esto a la sensibilidad de la película pasivante a la acción de los iones cloruro. Es importante mencionar que las velocidad de corrosión es muy pequeña, indicando con esto que el compósito tiene buena resistencia a la corrosión.

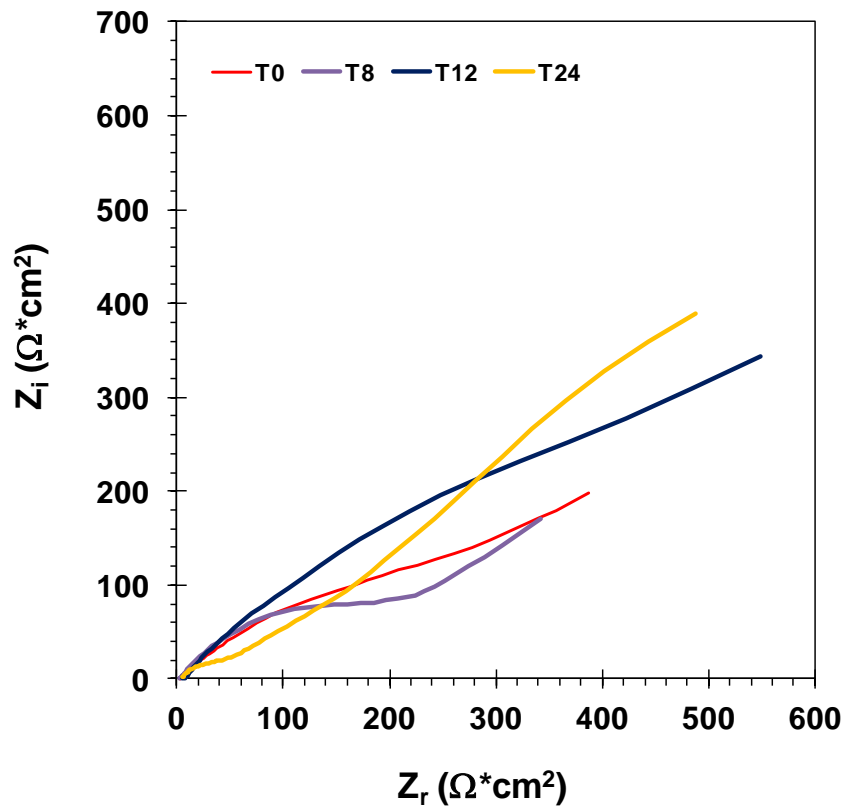
### **4.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)**

#### **4.1.3.1 Análisis cualitativo de los espectros de impedancia**

Todos los datos fueron obtenidos de las muestras de cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compósito (Cmp) inmersos en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosféricas y temperatura ambiente.

En las figura 4.8 a 4.10 se representan los espectros de impedancia del cobre (Cu) en función del tiempo exposición en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.

En la figura 4.8 se presentan los espectros de impedancia del Cu en un diagrama de Nyquist, en función del tiempo de exposición de la muestra metálica.



**Figura 4.8.** Diagrama de Nyquist del cobre con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

### Análisis

En la figura 4.8 se observan dos constantes de tiempo en los tiempos T(8) y T(24), y de acuerdo con el diagrama de Nyquist, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso activacional a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, en el diagrama de Nyquist del tiempo T(0) y T(12) no deja muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo, este proceso puede ser observado en los diagramas de Bode.

En las figuras 4.9 y 4.10 se presentan los gráficos de Bode del Cu, ángulo de fase en función de la frecuencia ( $\Theta$  vs  $f$ ) y el módulo de impedancia en función de la frecuencia ( $|Z|$  vs  $f$ ) respectivamente.

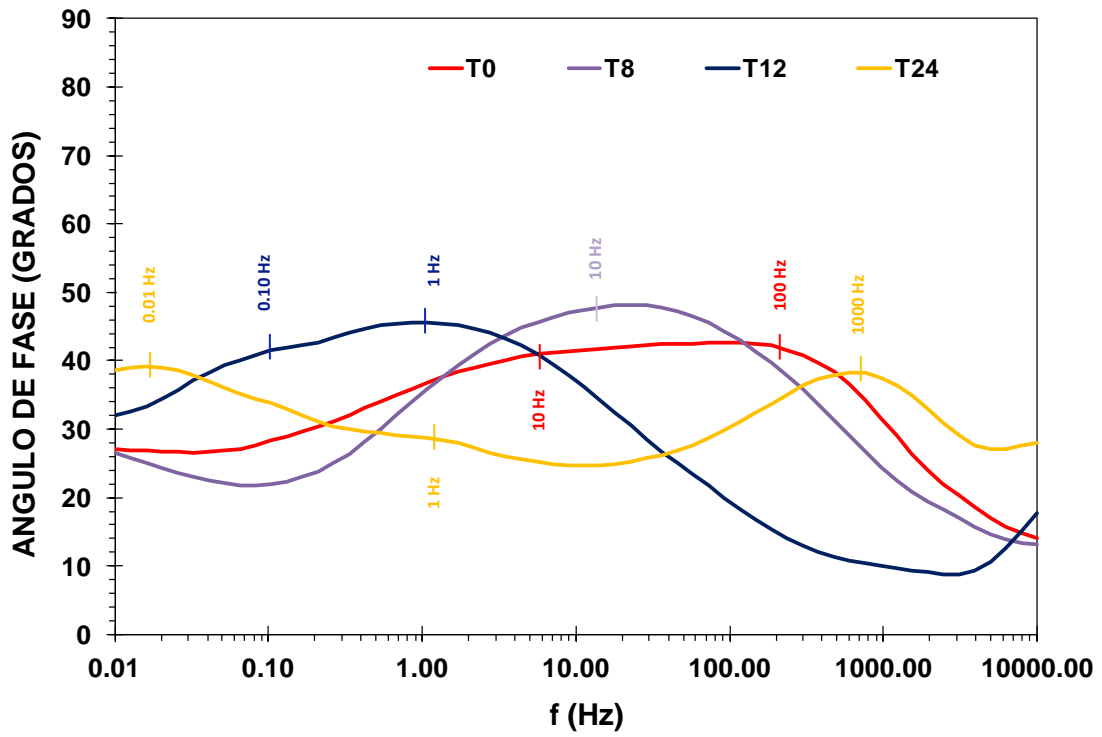


Figura 4.9. Diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ) del cobre con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

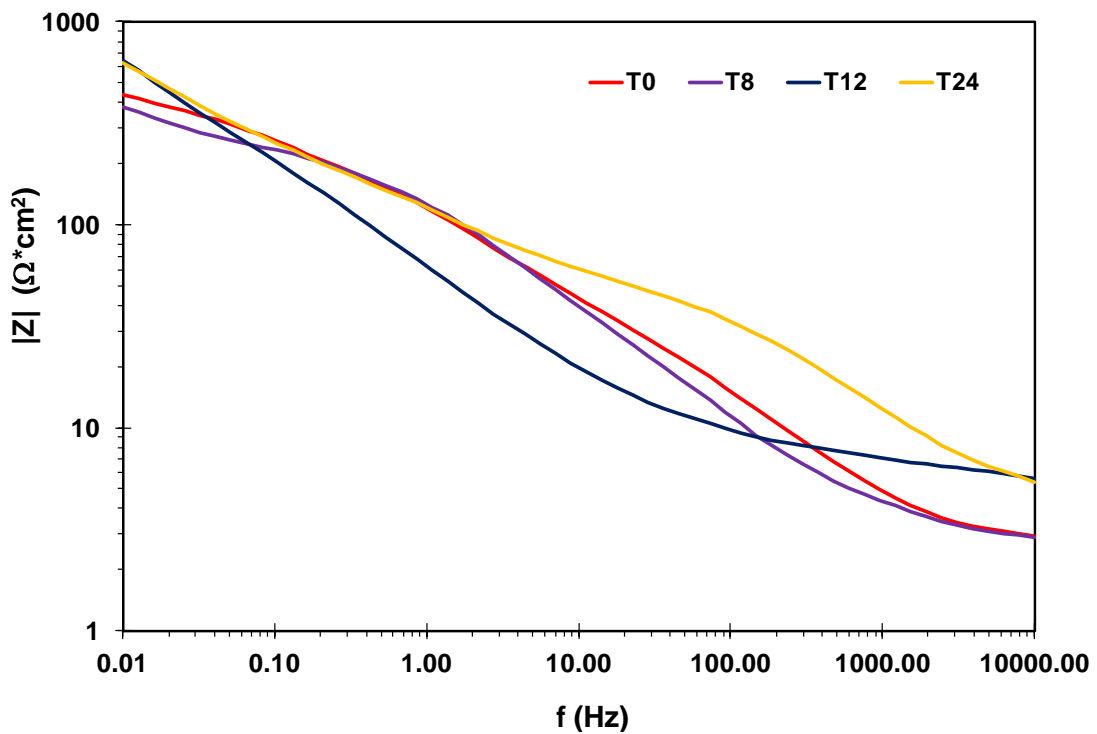


Figura 4.10. Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) del cobre con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

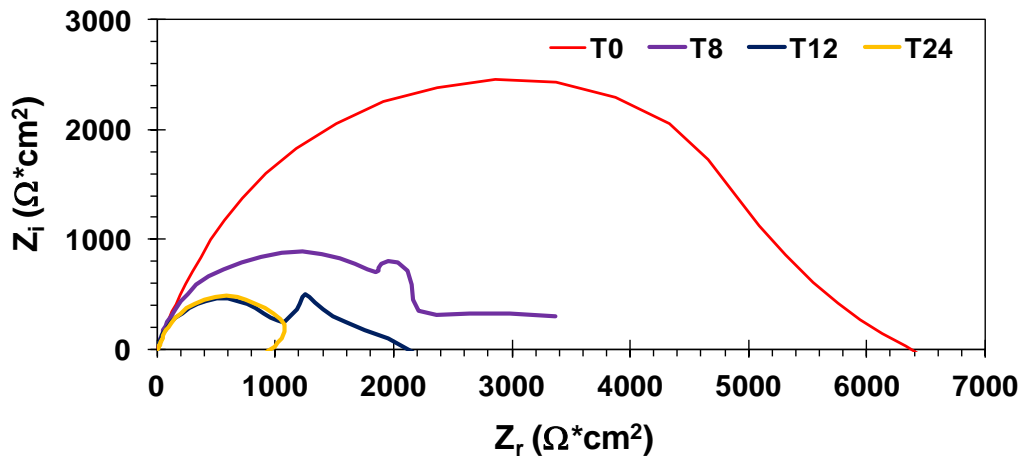
## Análisis

En el diagrama de Bode de la figura 4.9 se puede observar a tiempo 0 dos constantes de tiempo en el intervalo de altas y medianas frecuencias. En el caso de las altas frecuencias se puede atribuir al proceso de formación de la película de productos de corrosión sobre la superficie metálica, que no se pueden ver con claridad en el diagrama de Nyquist de la figura 4.8, debido a que no hay una separación clara entre los semicírculos. Mientras que a bajas frecuencias el proceso puede atribuirse al proceso de transferencia de carga o activacional. En tiempo 8 h se presenta solo una constante de tiempo a frecuencias intermedias, lo cual puede ser atribuido a un proceso de transferencia de carga. En el caso de las 12 horas de exposición, se observa 2 constantes de tiempo en medianas y bajas frecuencias, atribuidos al proceso activacional y de difusión respectivamente. Finalmente a las 24 horas se puede observar 3 constantes de tiempo atribuida al proceso de película (altas frecuencias), transferencia de carga (intermedias frecuencias) y difusión (bajas frecuencias). El comportamiento observado en los espectros de impedancia en el diagrama de Bode (ángulo de fase vs  $f$ ) indica que a partir de las 12 horas la película de productos de corrosión del metal cubría el área total expuesta por lo cual es posible observar el proceso de difusión a través de la película.

En la figura 4.10 se puede observar que al inicio hasta tiempo de 8 horas de inmersión del ensayo no hay modificaciones considerables, solo se observa una ligera disminución de la impedancia (probablemente debido a que la película no estaba totalmente adsorbida en la superficie del metal); sin embargo surge la aparición de una película pasiva sobre el sustrato metálico, la cual aumenta la impedancia a 12 y 24 horas manteniéndose constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 4.9. Es importante recalcar que estos resultados tienen una buena correlación con los resultados obtenidos en las curvas de polarización.

En las figura 4.11 a 4.13 se representan los espectros de impedancia del aluminio (Al) en función del tiempo exposición en agua de mar a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.

En la figura 4.11 se presentan los espectros de impedancia del aluminio en un diagrama de Nyquist, en función del tiempo de exposición de la muestra metálica.



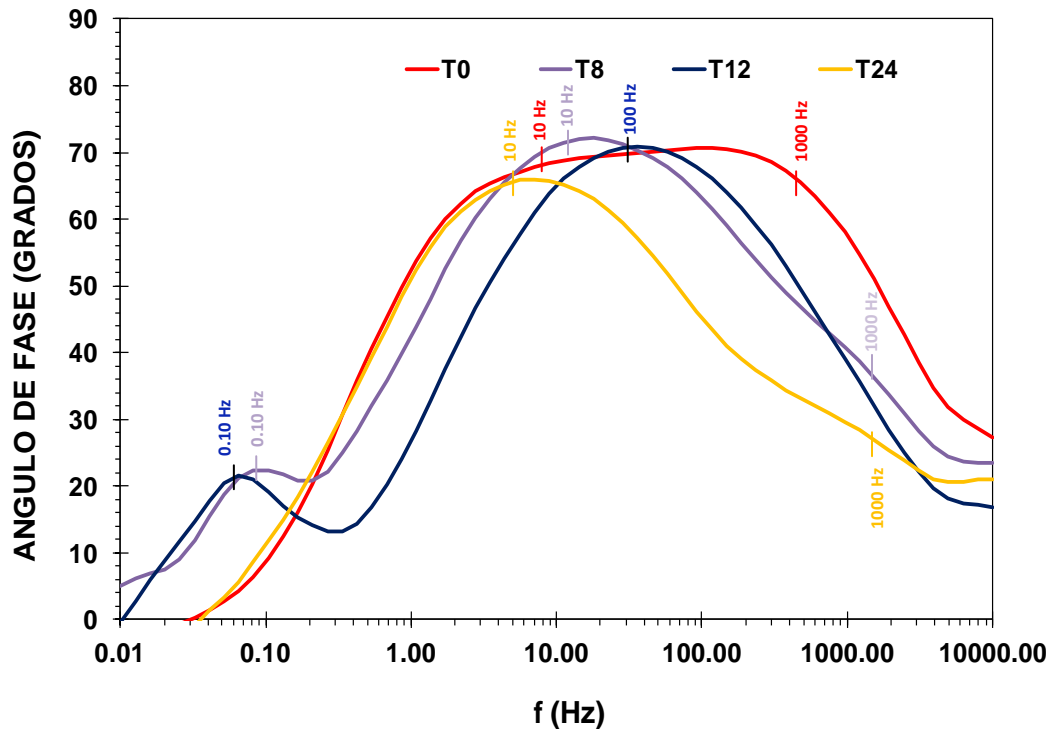
**Figura 4.11.** Diagrama de Nyquits del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

### Análisis

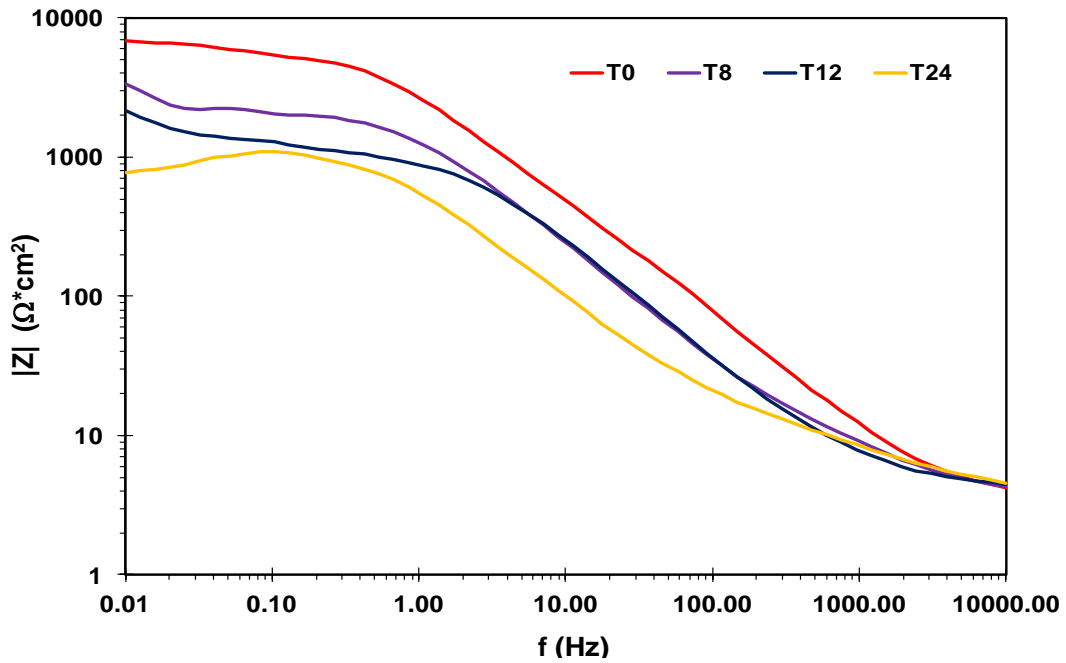
En la figura 4.11 se observan dos constantes de tiempo en los tiempos T(8) y T(12), y de acuerdo con el diagrama de Nyquist, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso activacional a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, en el diagrama de Nyquist del tiempo T(0) y T(24) no deja muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo, este proceso puede ser observado en los diagramas de Bode. Adicionalmente, se observa la tendencia del aluminio a disminuir su resistencia a la polarización, indicando con esto una aceleración de la reacción de oxidación del Al.

En las figuras 4.12 y 4.13 se presentan los gráficos de Bode del aluminio, ángulo de fase en función de la frecuencia ( $\Theta$  vs  $f$ ) y el módulo de impedancia en función de la frecuencia ( $|Z|$  vs  $f$ ) respectivamente.





**Figura 4.12.** Diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ) del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.



**Figura 4.13.** Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

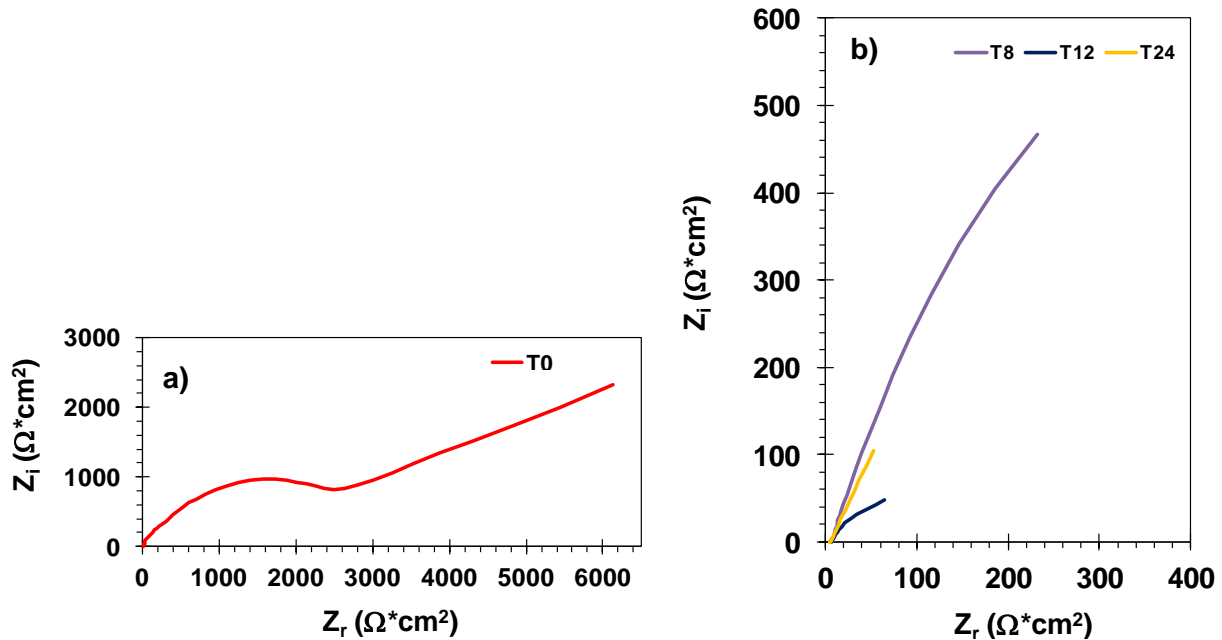
## Análisis

En la figura 4.12 del diagrama de Bode, a tiempos 0 y 24 horas se puede observar dos semicírculos en el intervalo de altas e intermedias frecuencias. En el caso de las altas frecuencias se puede atribuir al proceso de formación de la película de productos de corrosión sobre la superficie metálica, que no se pueden ver con claridad en el diagrama de Nyquist de la figura 4.11, debido a que no hay una separación clara entre los semicírculos. Mientras que a intermedias frecuencias el proceso puede atribuirse a la transferencia de carga o activacional. En tiempo 8 h se presentan 3 constantes de tiempo a frecuencias, altas, intermedias y bajas lo cual puede ser atribuido a un proceso de formación de película de productos de corrosión, transferencia de carga y difusión respectivamente, el comportamiento observado en los espectros de impedancia en el diagrama de Bode (ángulo de fase vs  $f$ ) indica que a partir de las 8 horas hasta las 12 horas la película de productos de corrosión del metal cubría el área total expuesta por lo cual es posible observar el proceso de difusión a través de la película. Es importante mencionar que a las 24 horas no se observaba la difusión y que se atribuye principalmente a la ruptura de la película adsorbida sobre la superficie del metal.

En la figura 4.13 se puede observar que conforme al tiempo de inmersión del ensayo se observa una disminución de la impedancia, este efecto puede asociarse a la presencia de iones cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), los cuales rompen la capa pasiva, y que por consiguiente se generan pequeños canales de comunicación entre la superficie del material y el medio agresivo.

En las figura 4.14 a 4.16 se representan los espectros de impedancia de la aleación (Alle) en función del tiempo exposición en agua de mar a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.

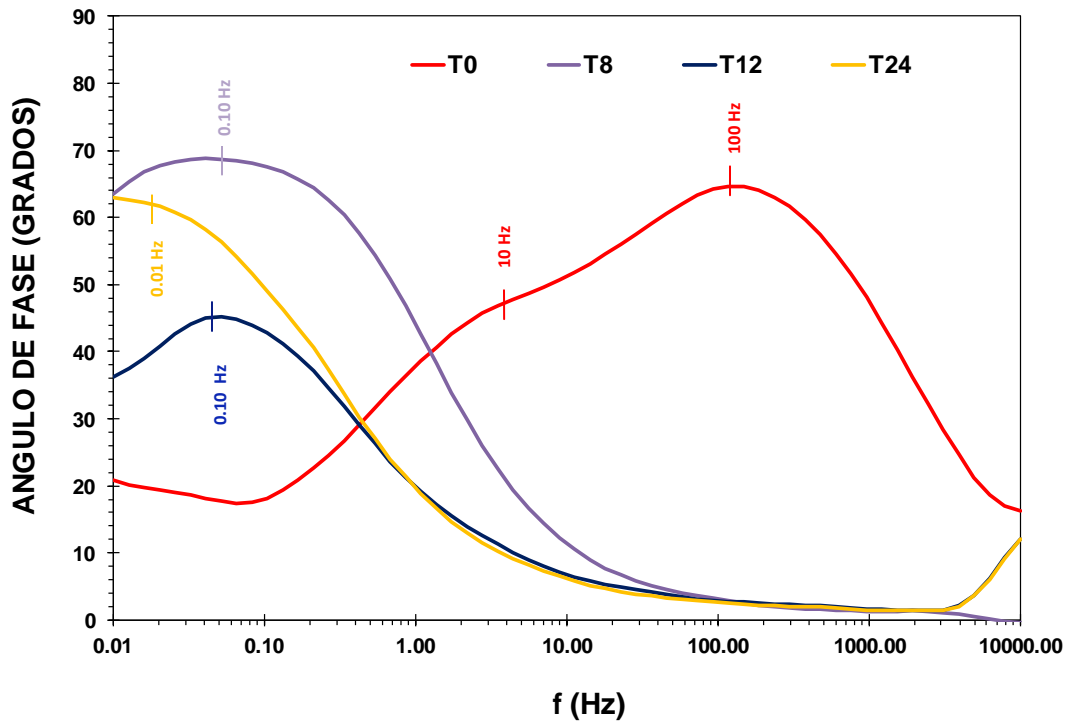
En la figura 4.14 se presentan los espectros de impedancia de Alle en un diagrama de Nyquist, en función del tiempo de exposición de la muestra metálica.



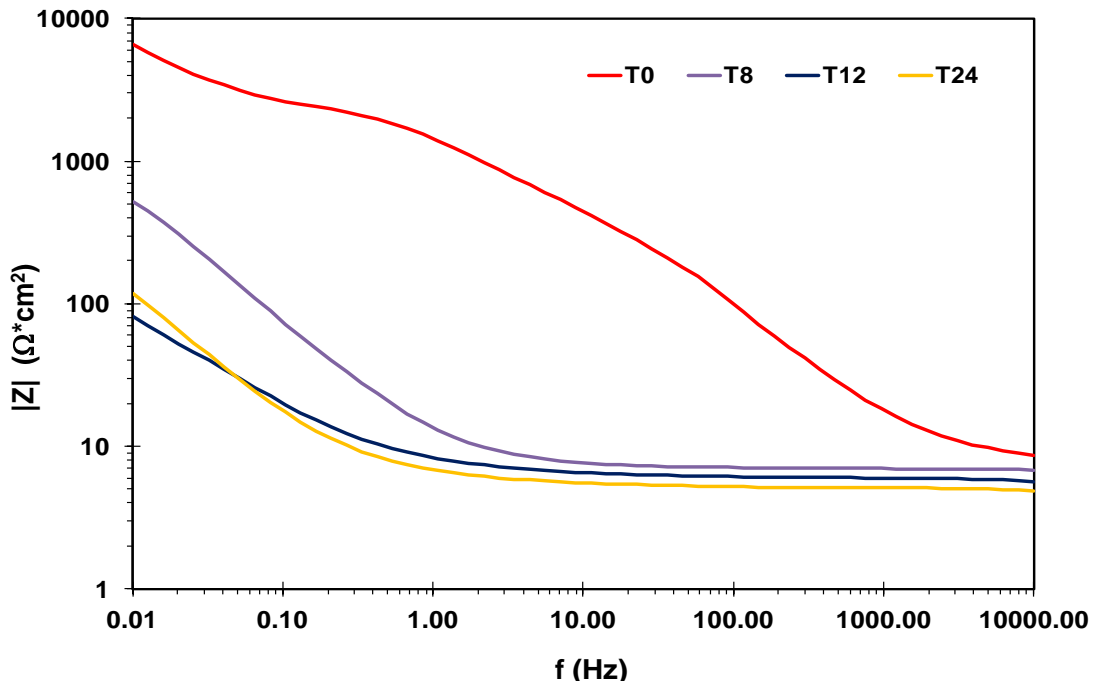
**Figura 4.14.** Diagrama de Nyquits de la aleación con respecto al tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) T0, b) T8,T12 y T24.

En el diagrama de Nyquist de la figura 4.14, al inicio de la prueba (0 horas) se observan dos semicírculos, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso activacional a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, en los espectros de impedancia en T8 , T12 y T24 no dejan muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo, observándose solo una, atribuida al proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, se observa que la impedancia es mayor al inicio de la prueba y va disminuyendo hasta antes de las 24 horas de inmersión, en donde la impedancia aumenta nuevamente, dando como resultado que la velocidad de corrosión disminuya. Los resultados presentados en la figura 4.14 tienen una buena correlación con los resultados obtenidos en las curvas de polarización.

En las figuras 4.15 y 4.16 se presentan los gráficos de Bode de la aleación, ángulo de fase en función de la frecuencia ( $\Theta$  vs  $f$ ) y el módulo de impedancia en función de la frecuencia ( $|Z|$  vs  $f$ ) respectivamente.



**Figura 4.15.** Diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.



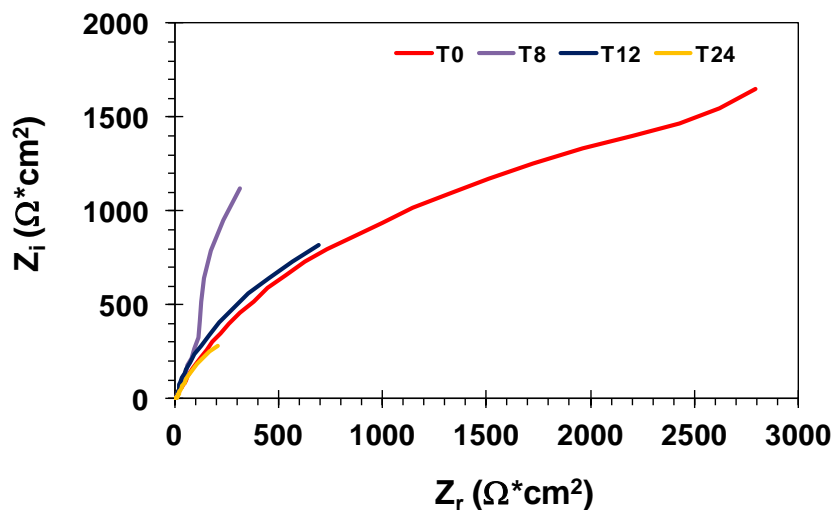
**Figura 4.16.** Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

En la figura 4.15 se observa que a T0 horas en el diagrama de Bode, se presentan dos constantes de tiempo en el intervalo de altas e intermedias frecuencias, los cuales visualizan el proceso de formación de los productos de corrosión y transferencia de carga respectivamente. A T8, T12 y T24 se puede observar una constante de tiempo atribuida al proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, se observa que en estos 3 tiempos de exposición, el ángulo de fase se desplazó hasta frecuencias bajas atribuyendo este comportamiento al crecimiento de picadura [77].

En la figura 4.16. se puede observar que la impedancia disminuye de T0 hasta T12, este comportamiento está relacionado con el deterioro de la película protectora de productos de corrosión, debido al efecto de los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ); sin embargo, en T24 la impedancia aumenta en comparación con T12. Los resultados presentados tienen una buena correlación con los presentados con las curvas de polarización de la figura 4.4

En las figura 4.17 a 4.19 se representan los espectros de impedancia del compuesto (Cmp) en función del tiempo exposición en agua de mar a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.

En la figura 4.17 se presentan los espectros de impedancia del Cmp en un diagrama de Nyquist, en función del tiempo de exposición de la muestra.



**Figura. 4.17** Diagrama de Nyquits del compuesto (Cmp) con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

## Análisis

En el diagrama de Nyquist de la figura 4.17 se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición del compósito.

Debido a que la matriz del compósito es aluminio, y la reacción de oxidación es:

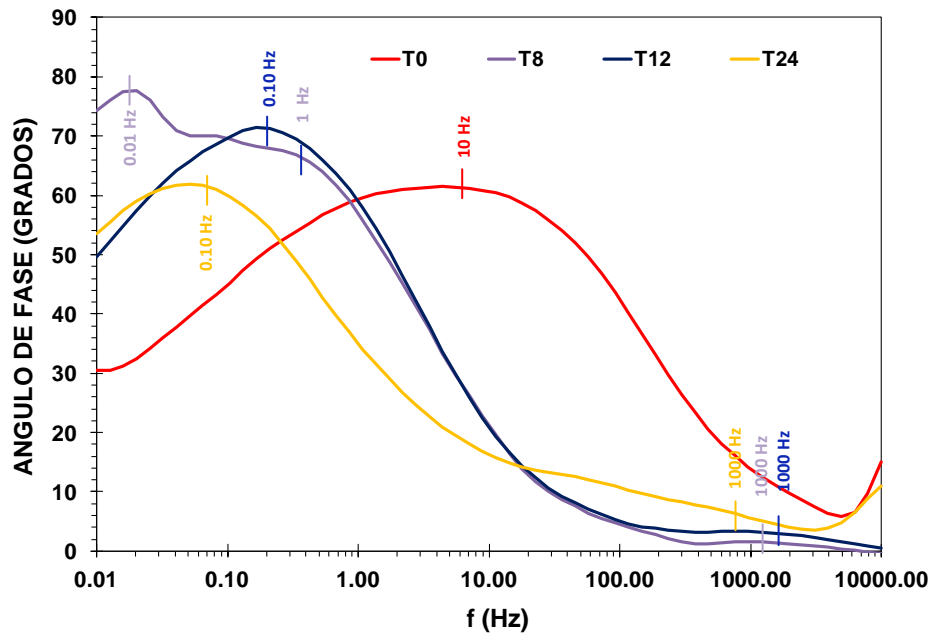


Mientras que la de reducción es:

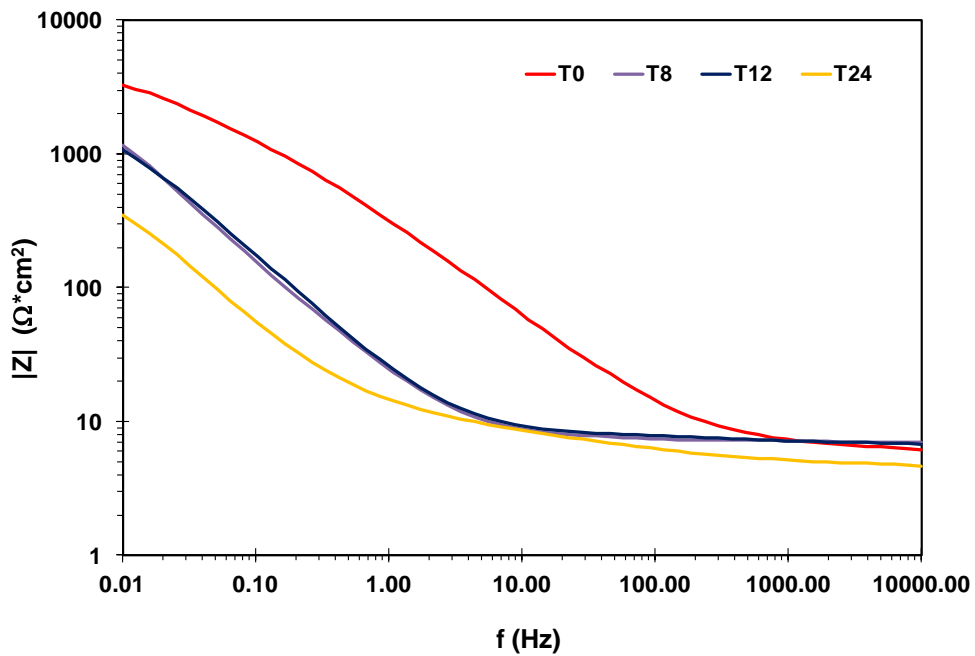


El óxido presente sobre la superficie del metal tiene la función de proteger al metal de la corrosión. Sin embargo, debido a los iones cloruro el desempeño de la película de óxidos se ve disminuida a medida que el tiempo de exposición transcurre y, esto predispone al material a un ataque localizado. Adicionalmente, se puede observar la presencia de dos constantes de tiempo en T0 y T8, en altas e intermedias frecuencias, lo cual indica un proceso de formación de película y transferencia de carga, respectivamente. En T12 y T24 solo se observa una constante de tiempo atribuida a la transferencia de carga.

En las figuras 4.18 y 4.19 se presentan los gráficos de Bode del compósito, ángulo de fase en función de la frecuencia ( $\Theta$  vs  $f$ ) y el módulo de impedancia en función de la frecuencia ( $|Z|$  vs  $f$ ), respectivamente.



**Figura 4.18.** Diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ) del compósito con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.



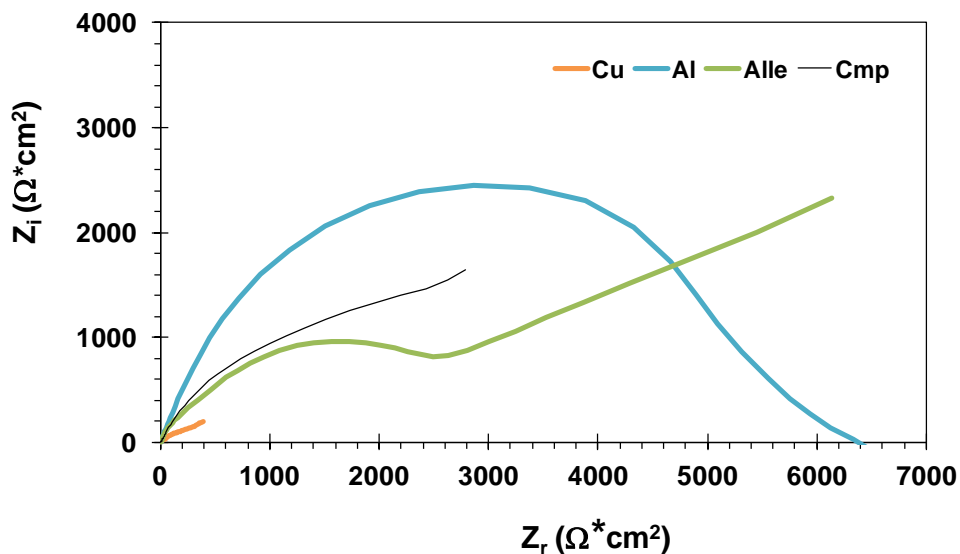
**Figura 4.19.** Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) del compósito con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

## Análisis

El espectro de impedancia de T0 de la figura 4.18 presenta una constante de tiempo, atribuido al proceso de transferencia de carga, mientras que a T12 y T24 se presentan dos constantes de tiempo a altas y bajas frecuencias atribuido a la formación de la película y transferencia de carga, respectivamente. Finalmente a T8 se observan tres constantes de tiempo, la primera constante de tiempo a frecuencias altas, es atribuida a la película de productos de corrosión adsorbida en la superficie del metal, la segunda constante a frecuencias intermedias al proceso de transferencia de carga y a frecuencias bajas, se atribuye al proceso difusional. Adicionalmente, se puede observar que a T0, T12 y T24 horas que los espectros se ven desfasados hacia valores de menores frecuencia el cual puede ser atribuido al crecimiento de la picadura.

En la figura 4.19 se confirma el comportamiento observado en el diagrama de Nyquist de la figura 4.17, donde se observa como la resistencia a la transferencia de carga disminuye cuando aumenta el tiempo de exposición.

En la figura 4.20 se representan los diagramas de Nyquist ( $Z_r$  vs  $Z_i$ ) del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) a 0 horas de tiempo inmersión en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



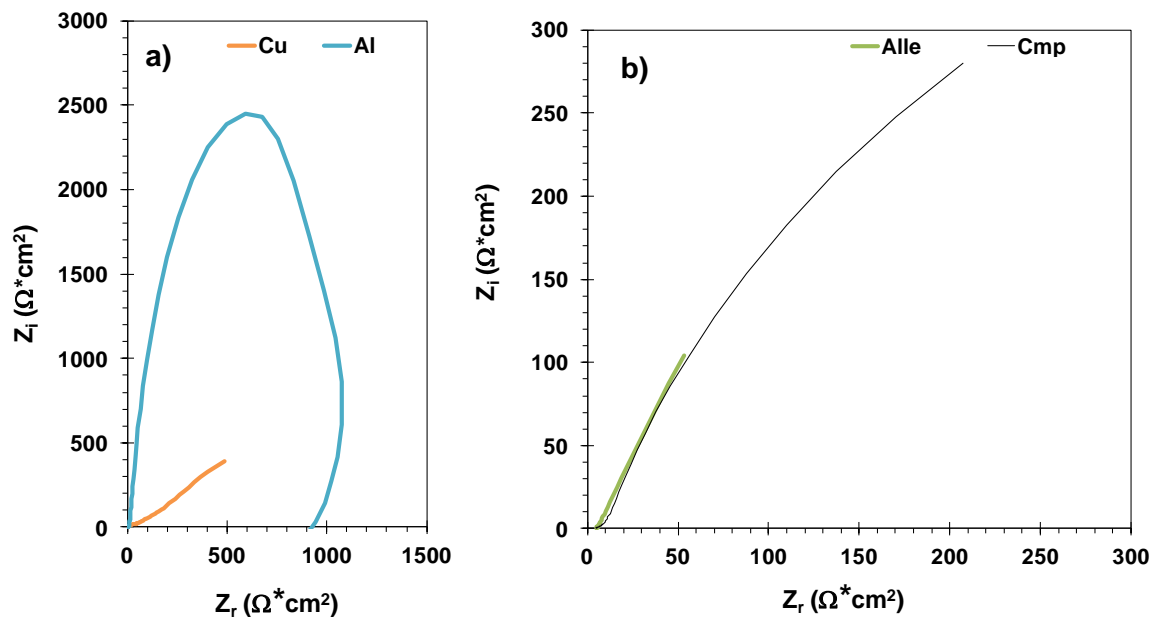
**Figura 4.20.** Diagrama de Nyquist comparativo a 0 horas de inmersión en agua de mar sintética. Condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.



## Análisis

En la figura 4.20 se observan en el diagrama de Nyquist para las muestras de cobre y aluminio una constante de tiempo, atribuida al proceso de transferencia de carga. Sin embargo se observan dos semicírculos para las muestras de la aleación y el compuesto, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso activacional a frecuencias intermedias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Es importante mencionar que la resistencia a la transferencia de carga es mayor de acuerdo a la siguiente secuencia: Alle > Al > Cmp > Cu.

En la figura 4.21 se representan los diagramas de Nyquist ( $Z_r$  vs  $Z_i$ ) del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) a 24 horas de tiempo inmersión en agua de mar, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura 4.21.** Diagrama de Nyquits comparativo a 24 horas de inmersión en agua de mar la aleación y compuesto.

## **Análisis**

En la figura 4.21(a) se observa que los espectros de impedancia presentan dos semicírculos para la muestra de Cu, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso de transferencia de carga y un proceso generado por la película adsorbida. Mientras que para las muestras de Al, Alle y Cmp una constante de tiempo, atribuida al proceso de transferencia de carga.

Adicionalmente, se observa que los diámetros de los semicírculos de las 4 muestras son menores que los obtenidos en la figura 4.20. Por lo que la resistencia a la transferencia de carga para el aluminio y el cobre aumentó; y para la aleación y el compósito disminuyó conforme al tiempo de inmersión de 24 horas. Finalmente algunos autores mencionan que la fase de reforzamiento en compósitos de matriz de aluminio puede provocar discontinuidades en la capa producida por los productos de corrosión, incrementando el número de sitios donde la corrosión puede ser iniciada [78].

### **4.1.3.2 Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia utilizando circuitos eléctricos equivalentes (CEE)**

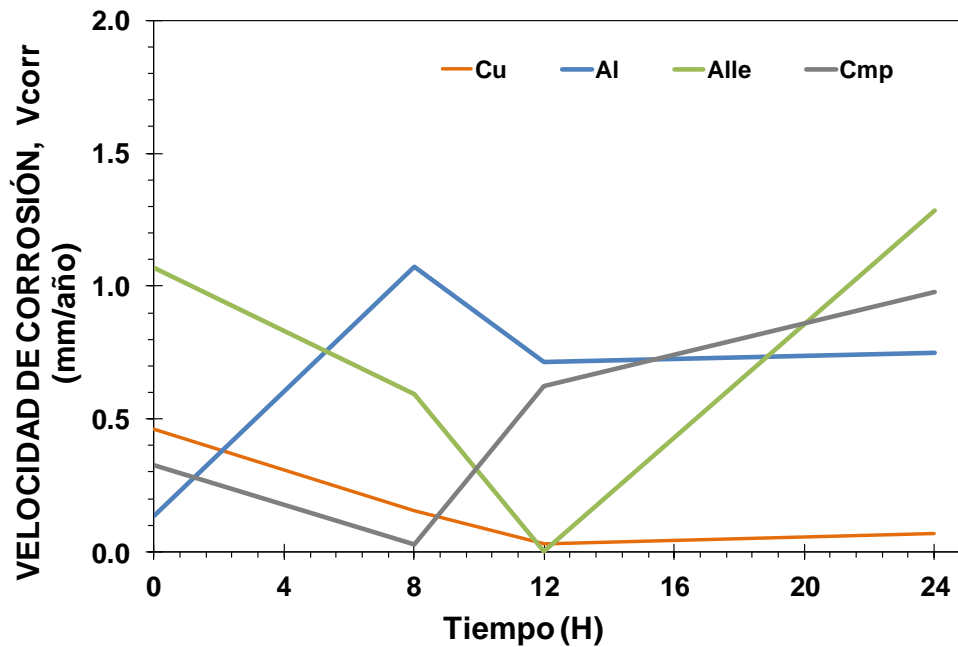
La tabla 4.8 presenta los resultados cuantitativos utilizando circuitos eléctricos, donde  $R_{sol}$  corresponde a la resistencia del electrolito;  $R_{pel}$  corresponde a la resistencia de la película,  $R_{tc}$  es la transferencia de carga,  $V_{corr}$  es la velocidad de corrosión. Es importante mencionar que todos los datos fueron obtenidos de las muestras de cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compósito (Cmp) inmersos en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

De acuerdo a los espectros del Al a T0 y T24, Alle a T8, T12 y T24, Cmp a T12 y T24 el proceso de corrosión puede ser analizado físicamente por un modelo simple de Randles, ver figura 2.6, mientras que para Cu a T0,T8,T12,T24, Al a T8 y T12, Alle a T0, Cmp a T0 y T8, el proceso puede ser analizado por un modelo el cual toma en cuenta la formación de una película de productos de corrosión, ver figura 2.7.

**Tabla 4.8** Resultados cuantitativos utilizando circuitos eléctricos.

Material	Tiempo	Rsol	Rpel	Rtc	Vcorr (mm/año)
Cobre	0	2.8	300	2000	0.461
	8	2.8	212.7	6000	0.154
	12	14.89	15000	30000	0.031
	24	6	1000	13500	0.068
Aluminio	0	4.2	-	6300	0.136
	8	6	2450	800	1.075
	12	6	500	1200	0.716
	24	6	-	1150	0.747
Aleación	0	6	3222	1200	1.07
	8	6.9	-	2170	0.592
	24	6	-	1000	1.284
Compósito	0	6.7	3000	4200	0.326
	8	6.7	700	50000	0.027
	12	6.7	-	2200	0.623
	24	6.7	-	1400	0.979

La figura 4.22 presenta los resultados obtenidos del cálculo de la velocidad de corrosión a partir de los datos de  $R_{tc}$  para las muestras de cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) inmersos en agua de mar sintética, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas.



**Figura 4.22** Velocidad de corrosión obtenida por EIE.

### Análisis

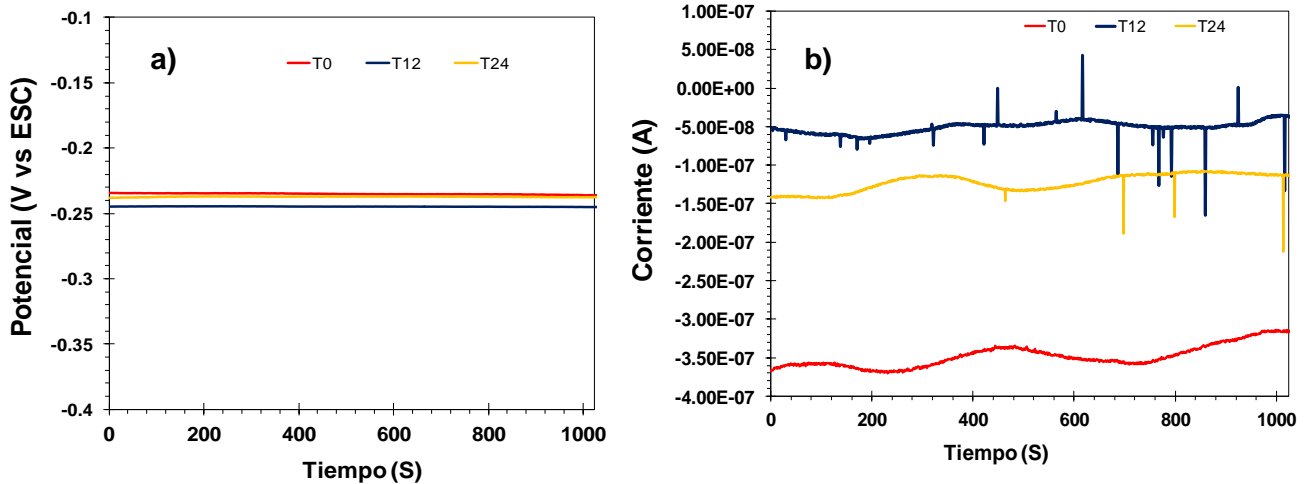
En la figura 4.22 se puede observar que la muestra correspondientes a Cu, la velocidad de corrosión tiende a disminuir. En el caso de Al, Alle y Cmp, se puede observar que la velocidad de corrosión tiene altibajos, con tendencia a aumenta al incrementar el tiempo de exposición, este comportamiento se atribuye a que en los 4 materiales se forma una capa de óxido sobre la superficie protegiéndola del ambiente agresivo, pero la VC aumenta cuando la película de productos de corrosión se rompe debido a la acción de los iones cloruro.

#### 4.1.4 Ruido electroquímico (RE).

El análisis de los datos obtenidos de las mediciones de ruido electroquímico RE, se realizó por 3 diferentes métodos: Análisis de transientes, índice de localización (IL) y resistencia del RE (Rn). Estos datos se obtuvieron del cobre (Cu), aluminio (Al), aleación (Alle) y compuesto (Cmp) inmersos en agua de mar sintética en condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente a 3 diferentes tiempos de exposición de las muestras: 0 h, 12 h y 24 h.

#### 4.1.4.1 Análisis de transientes del RE con respecto al tiempo

La figura 4.23 presenta transientes de potencial y corriente respectivamente para el cobre en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética.



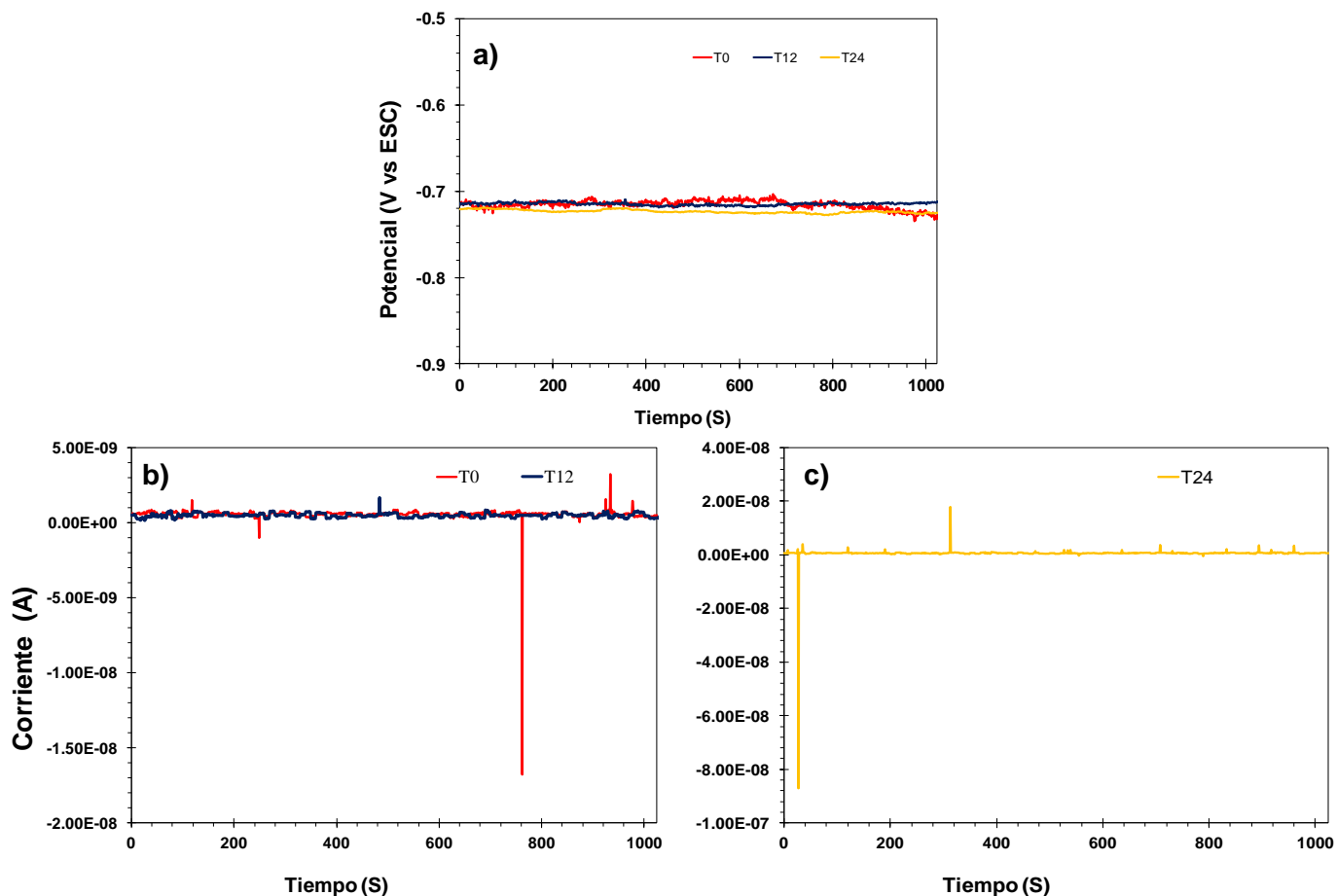
**Figura 4.23.** Transientes del cobre en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente.

#### Análisis

En la figura 4.23b es posible observar que a principio de la prueba (T0) las transientes de corriente no aparecen, es decir que son constantes. Este comportamiento puede ser atribuido a la resistencia a la corrosión que presenta el cobre en medios acuosos específicamente en agua de mar. A T12, se presentan una gran cantidad de transientes de corriente, lo cual indica que un ataque localizado se está presentando específicamente ataque por picadura [76].

En T24 las transientes de corriente decrecen indicando que la corrosión localizada disminuyó debido a la regeneración de la película de productos de corrosión formada en la superficie metálica, corroborando su comportamiento en la serie del tiempo figura 4.23(a) en potencial, para los tiempos T0 y T24 se presenta un ennoblecimiento del metal en comparación con T12.

La figura 4.24 presenta transientes de potencial y corriente del aluminio en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética.

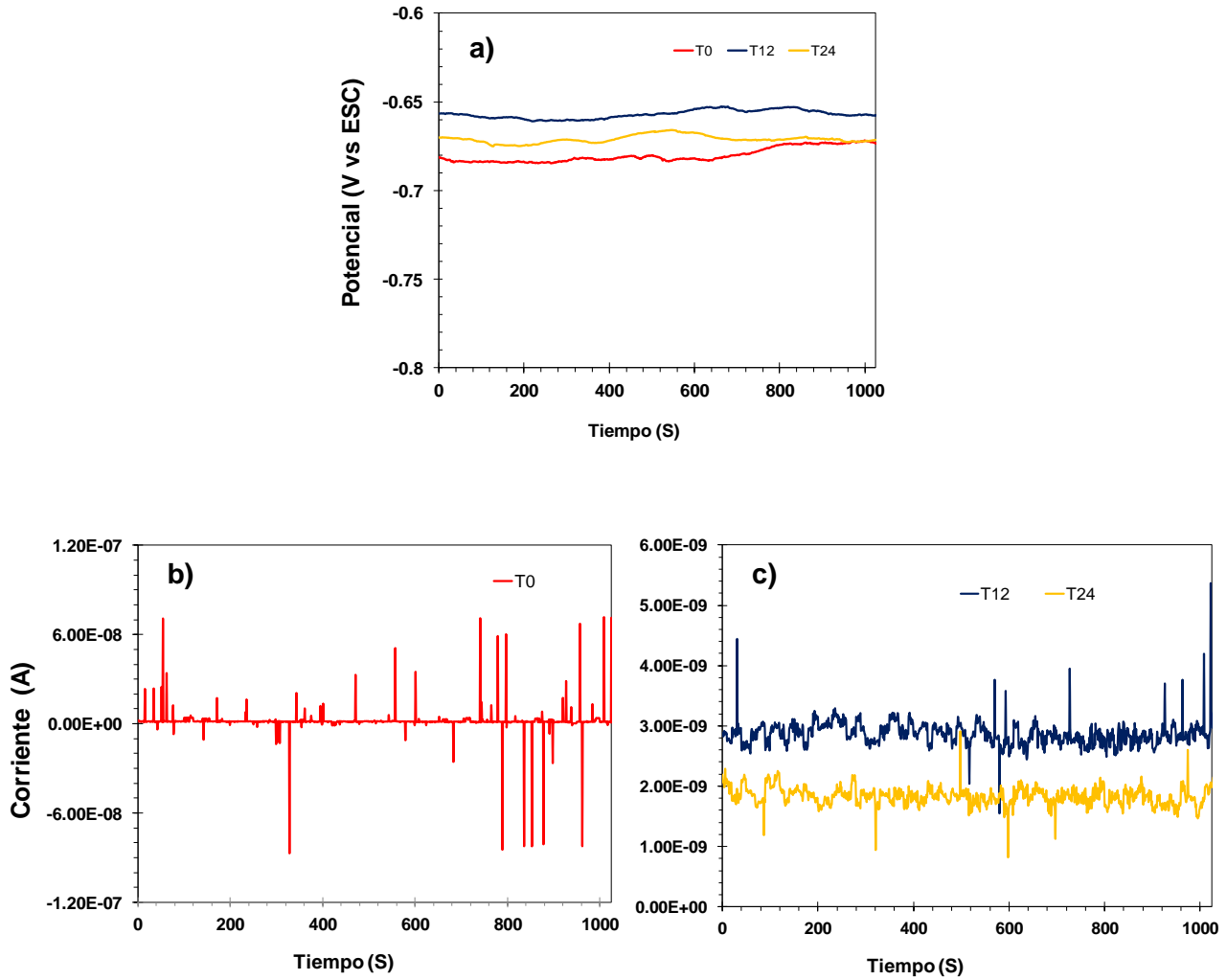


**Figura 4.24** Transientes del aluminio en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente.

## Análisis

En la figura 4.24(a) es posible observar que en las transientes de potencial a T0 y T12, el potencial es ligeramente más electropositivo comparado a T24 atribuido al rompimiento y regeneración de la capa pasiva, lo cual se puede verificar en las transientes de corriente (figura 4.24b y 4.24c) en T12 en donde existen transientes de baja intensidad y pronta recuperación, mientras que en T0 y T24 presentan transientes súbitos de corriente que han sido observados y asociados a la nucleación de sitios localizados de picadura principalmente del tipo meta estable, esto es debido a la pasivación, ruptura y repasivación de metal.

La figura 4.25 presenta transientes de potencial y corriente de la aleación en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética.



**Figura 4.25.** Transientes de la aleación en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente.

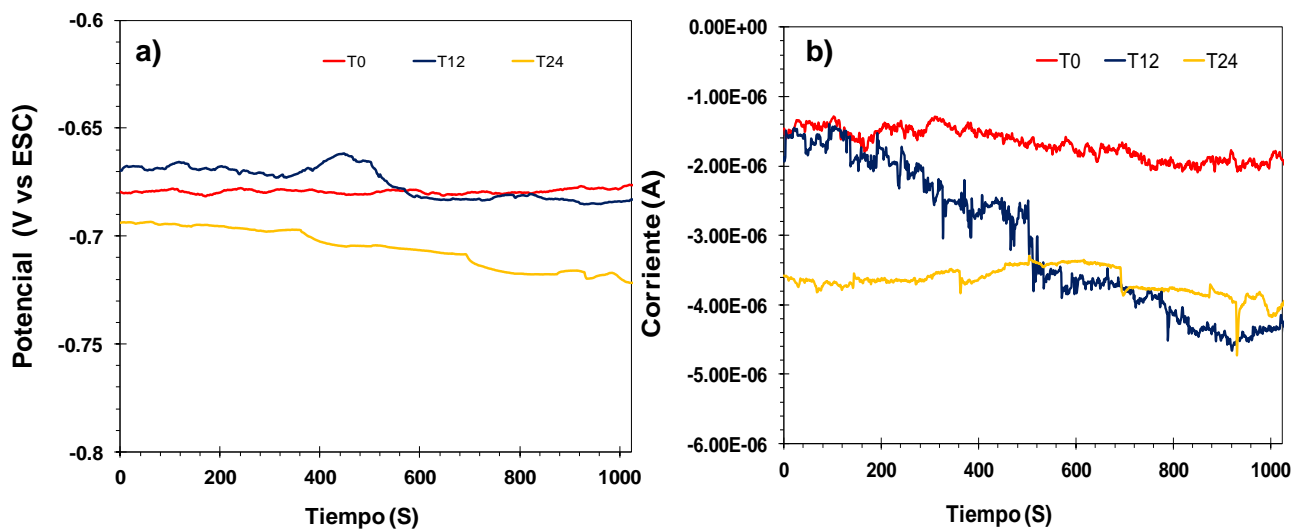
### Análisis

En las transientes de corriente de la figura 4.25(b,c), en T0 se observan transientes frecuentes y grandes con respecto al tiempo, lo cual se puede atribuir al proceso de corrosión del tipo localizada de una forma acelerada. La presencia de éstas transientes indican la ruptura de los productos de corrosión formados en la superficie del metal, con lo cual el medio corrosivo puede estar en contacto con la superficie metálica provocando con esto un tipo de corrosión de carácter localizado, específicamente hablando del tipo picadura. En T12

Y T24 las transientes disminuyen su amplitud y aumenta su frecuencia, pero presentan a determinados intervalos de tiempo, las transientes características de un proceso localizado. En T12 y T24 se considera que el tipo de corrosión es de carácter mixto, esto es un proceso de corrosión general y localizada.

En las transientes de potencial (figura 4.25a) se puede observar que el potencial aumentó y disminuyó a medida que el tiempo de exposición también aumentó, este comportamiento es atribuido a la formación de una película protectora en la superficie metálica y su posterior ruptura provocando con esto la variación del potencial.

La figura 4.26 presenta transientes de potencial y corriente del compósito en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética.



**Figura 4.26.** Transientes del compósito en función del tiempo de exposición en agua de mar sintética, a) de potencial, b) de corriente.

## Análisis

Los resultados presentados en la figura 4.26b presentan que al principio del experimento (0 horas) es posible observar que las fluctuaciones son bajas, este comportamiento puede ser atribuido al proceso de corrosión acelerado que se lleva a cabo en el metal esto principalmente por que el metal está activo, es decir no presenta protección de una película de productos de corrosión en su superficie; sin embargo es posible observar que después de 12 horas de exposición, las transientes de corriente son más frecuentes y finalmente a las 24



horas, las transientes disminuyen su frecuencia, este comportamiento puede ser atribuido a la ruptura de la película, aumentando con esto la corriente (transientes), y a la regeneración de la película de productos de corrosión que cubre la superficie del compuesto, provocando con esto la disminución de la corriente.

#### 4.1.4.2 índice de localización (IL)

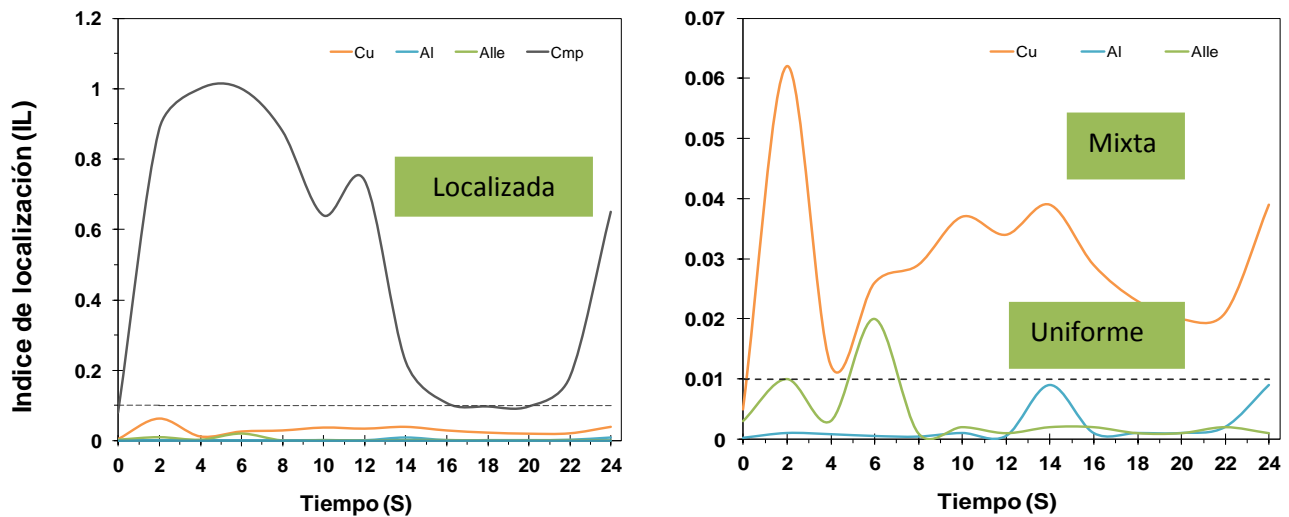
En la tabla 4.9 presenta los índices de localización calculados a partir de la ecuación 40, para las muestras de Cu, Al, Ale y Cmp en agua de mar sintética con un tiempo de exposición de 24 horas.

**Tabla 4.9** Resultados obtenidos en las 4 muestras inmersas en agua de mar sintética.

Índice de localización													
Material	Tiempo de exposición (H)												
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Cobre	0.005	0.062	0.0124	0.026	0.029	0.037	0.034	0.039	0.029	0.023	0.020	0.021	0.039
Aluminio	0.0002	0.001	0.0008	0.0005	0.0004	0.001	0.0005	0.009	0.001	0.001	0.001	0.002	0.009
Aleación	0.003	0.01	0.003	0.02	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001
Compósito	0.08	0.884	1	1	0.88	0.64	0.74	0.226	0.107	0.097	0.097	0.180	0.650

Los valores cercanos a 1 indican que el proceso de corrosión es dominado por corrosión localizada, mientras que los valores cercanos a 0 indican que el proceso de corrosión está siendo dominado por corrosión generalizada, como lo indica la tabla 2.3

En la figura 4.27 se presentan los resultados obtenidos del índice de localización de las muestras de cobre, aluminio, aleación y compuesto en agua de mar sintética.



**Figura 4.27** Índice de localización del Cu, Al, Alle y Cmp en agua de mar sintética y 24 horas de exposición.

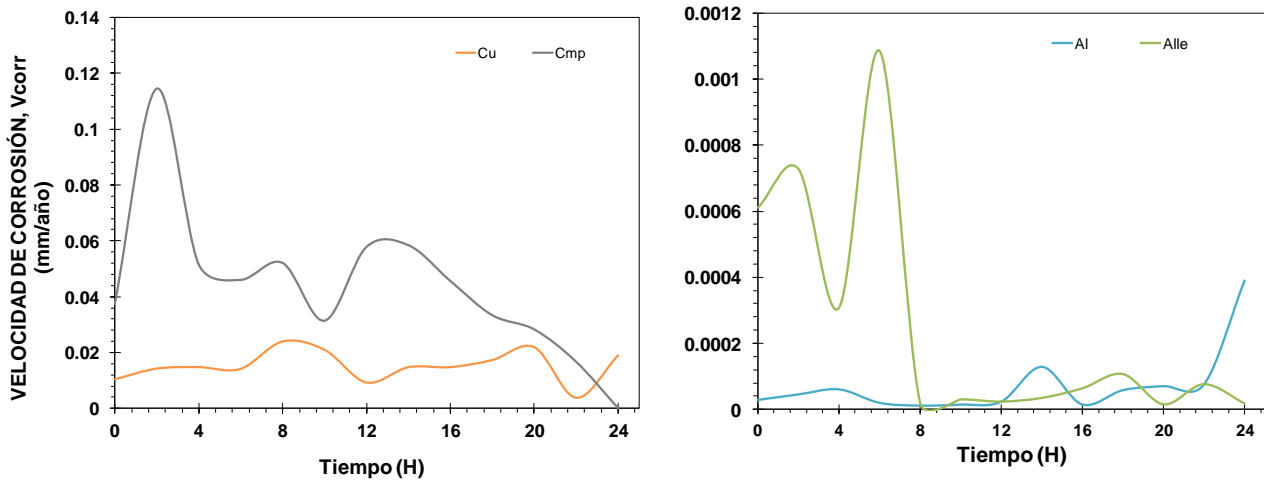
### Análisis

En la figura 4.27 se observa que durante todo el tiempo de exposición el tipo de corrosión que presenta el cobre es mixta, presentando sitios localizados como lo atribuye E. García [74] en sus estudios de corrosión del cobre. Se conoce que la resistencia a la corrosión del aluminio depende de la capa de óxidos formada sobre la superficie, por tal razón es posible observar un proceso de corrosión uniforme con altibajos en las curvas de IL correspondientes al mismo; lo cual se atribuye principalmente a que la película genera uniformidad en la respuesta de corriente del proceso de corrosión y los altibajos son atribuidos al rompimiento de dicha película. En el caso de la curva de IL correspondiente a la aleación se pueden observar dos procesos de corrosión, uno correspondiente a la corrosión uniforme y atribuido principalmente a la interfase formada entre el electrolito y la aleación, y la otra un proceso de corrosión localizada generada por el cobre en la matriz de aluminio.

En el caso del compuesto, la adición del refuerzo (TiC) en la matriz metálica causa discontinuidades o defectos en la superficie de la capa de óxidos y por lo tanto incrementa las regiones de iniciación de picadura, estos resultados concuerdan con los micrografías tomadas en el MEB del compuesto después del tiempo 72 horas de inmersión. Por lo que se ha encontrado que el compuesto TiC/Alx-Cuy presentan mayor susceptibilidad a corrosión localizada comparada con la aleación sin refuerzo y que la principal contribución de ataque surge en los huecos de la interfase matriz-refuerzo.

#### 4.1.4.3 Resistencia del ruido electroquímico (Rn)

La figura 4.28 presenta los valores de velocidad de corrosión (mm/año) obtenida mediante el método de resistencia al ruido (Rn) con respecto al tiempo para las muestras de Cu, Al, Alle y Cmp en agua de mar sintética con un tiempo de 24 horas de exposición



**Figura 4.28** Velocidad de corrosión, obtenida por Rn, con respecto al tiempo de exposición de las 4 muestras inmersas en agua de mar sintética.

#### Análisis

En la figura 4.28 se puede observar que en la graficas correspondiente a Al y Alle los valores de  $V_{corr}$  tienen altibajos con respecto al tiempo. En el caso de la disminución de la  $V_{corr}$  en el aluminio, el comportamiento es atribuido a la formación de una la película de productos de corrosión formada por una capa estable de óxido poco conductora ( $Al_2O_3$ ), en caso del aumento es atribuido a la ruptura de la película de productos de corrosión.

En la Alle, la adición del cobre en la matriz de aluminio genera sitios activos en los cuales se lleva a cabo el proceso de corrosión, tal es el caso de la  $V_{corr}$  presentada en la aleación al inicio de la experimentación, esto hasta que la formación de una película de productos de corrosión se adsorbe en la superficie metálica disminuyendo la  $V_{corr}$ . Al igual que en el caso del compuesto la  $V_{corr}$  de Alle es baja.

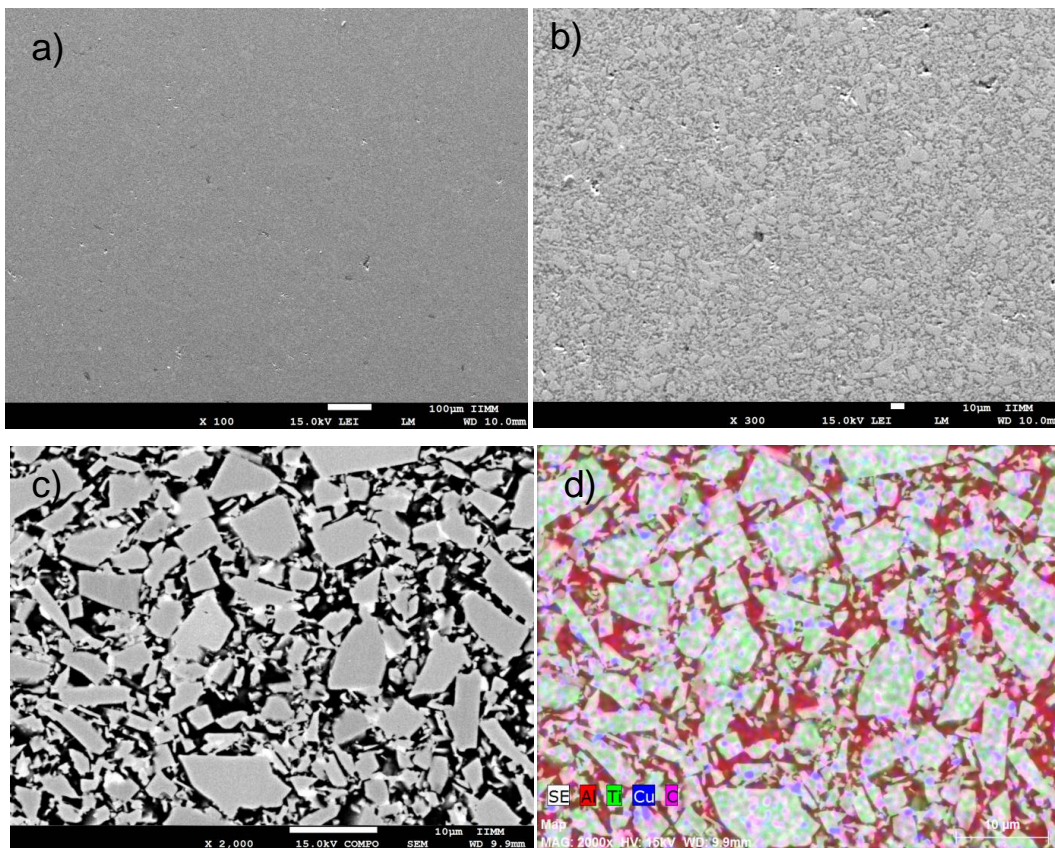
Para el caso del cobre, los valores de  $V_{corr}$  son mayores, los cuales pueden ser atribuidos a una inestabilidad en la formación de capas oxidadas estables  $Cu_2O$ .

Para el Cmp al adicionar el refuerzo de carburo de titanio, se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta hasta valores de 0.12 mm/año, por efecto de las partículas de reforzamiento, favoreciendo la corrosión por hendidura; este comportamiento puede observarse también en los resultados obtenidos por el análisis cuantitativo de impedancia de la figura 4.22. Es importante mencionar que la velocidad de corrosión del Cmp es baja.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 4.29 presenta el análisis superficial del compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$  sin exposición. Es importante mencionar que el análisis superficial solo se realizó al compuesto y la aleación.



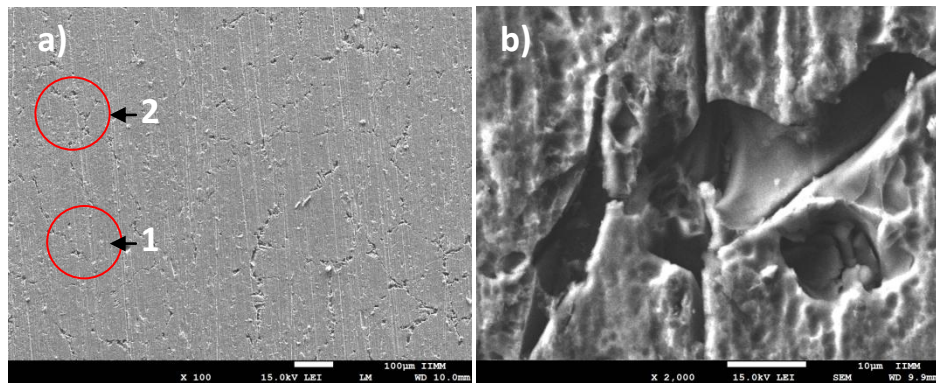
**Figura 4.29** Micrografía obtenida por MEB del material compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$ , donde a) 100X, b) 300X, c) 2000X d) 2000X (colorimetría)

## Análisis

Los preformados obtenidos por compactación y posteriormente sinterización de polvos de carburo de titanio, presentan un grado de porosidad en el material (figura 4.29a y b) que puede incrementar las regiones de iniciación de corrosión localizada.

En la figura 4.29c se observa la distribución irregular de los polvos y la diferencia del tamaño de la partícula del TiC. En la figura 4.29d se aprecia la microestructura típica de los compuestos Al- Cu / TiC. En donde la fase roja es la matriz de aluminio, la fase blanca azul es el cobre y la fase verde/morado es el refuerzo de carburo de titanio.

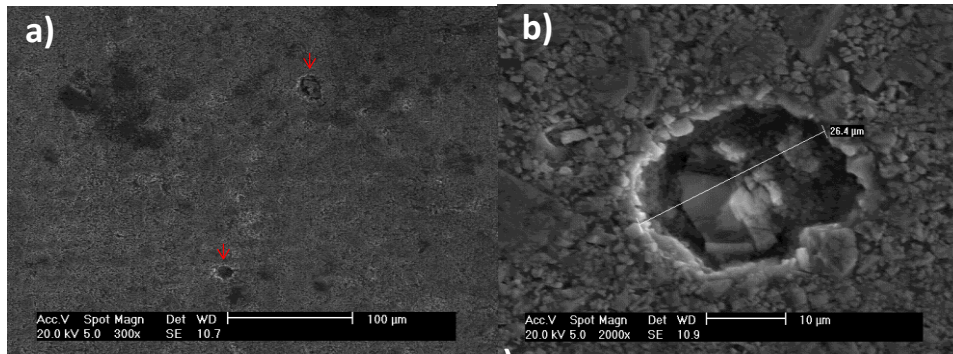
La figura 4.30 presenta el análisis superficial de la aleación Al-Cu después de 72 horas de inmersión en agua de mar sintética.



**Figura 4.30.** Morfología de corrosión localizada del tipo picadura de la aleación inmersa en agua de mar sintética después de 72 h (a) 100X (b) 2000X

En el análisis superficial de la morfología del proceso de corrosión indica que el ataque corrosivo es de tipo localizada específicamente del tipo picadura (número 1 y 2 en la micrografía 4.30a y 2000x en la figura 4.30b).

La figura 4.31 presenta la morfología de corrosión del compuesto  $\text{TiC}/\text{Al}_x\text{-Cu}_y$  después de 72 horas de inmersión en agua de mar sintética.



**Figura 4.31.** Morfología de corrosión localizada del tipo picadura del compuesto inmerso en agua de mar sintética después de 72 h (a) 300X y (b) 2000X

## Análisis

Es importante mencionar que la adición del refuerzo en la matriz causa discontinuidades o defectos en la superficie de la capa de óxidos (figura 4.29) y por lo tanto incrementa las regiones de iniciación de picadura, estos resultados se pueden corroborar con los micrografías presentadas en la figura 4.30 debido a las características del sinterizado la resistencia a la corrosión es inferior a los metales que son aleados o puros, ya que el ataque penetra de la superficie hacia el interior del producto sinterizado, este comportamiento se puede confirmar con la figura 4.28 donde la mayor  $V_{\text{corr}}$  corresponde al Cmp.

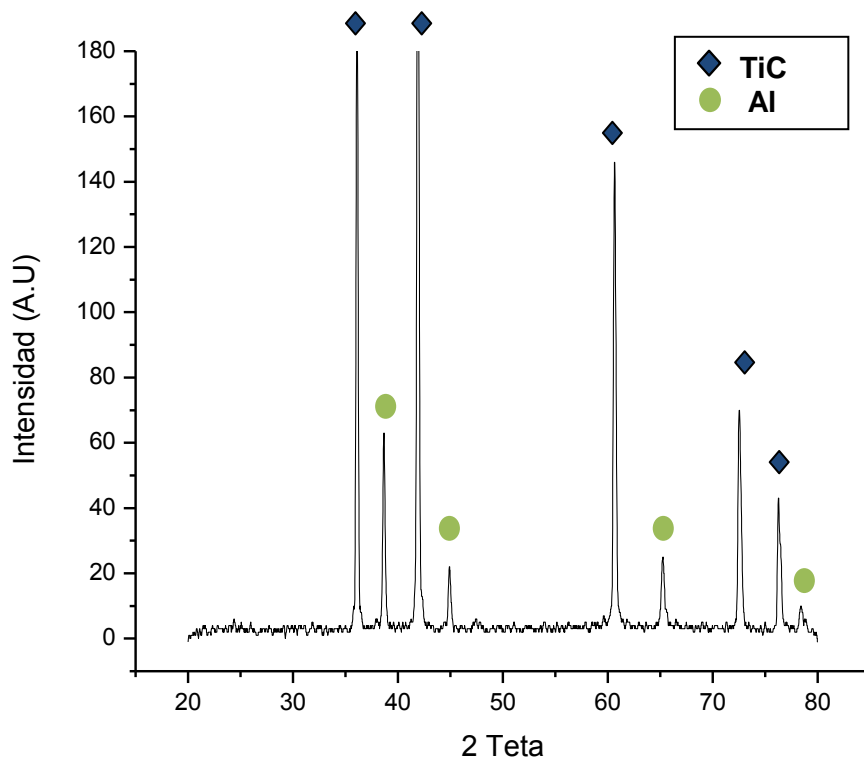
La corrosión por picadura o hendidura puede ser atribuido a que la adición del reforzamiento en la matriz puede causar discontinuidades en la superficie de la capa de óxido formada, tal como lo menciona Gavagli [64] en la investigación de la susceptibilidad de corrosión de compósitos  $\text{Al-Cu}/\text{TiC}$ , la ruptura de la película pasivante generada por la corrosión del aluminio puede generar también estos tipos de corrosión.

Otero *et al.*, [5] propusieron un mecanismo para justificar el tipo de ataque en el caso de matrices pasivables como es el caso de la aleación  $\text{Al-Cu}$ , el cual basan el fenómeno de corrosión por resquicio, formado por los poros que emergen a la superficie del contacto con el medio agresivo. A partir de este momento, la susceptibilidad del ataque dependerá de la aleación. Con la presencia del poro se podrá establecer una celda de aireación diferencial, en

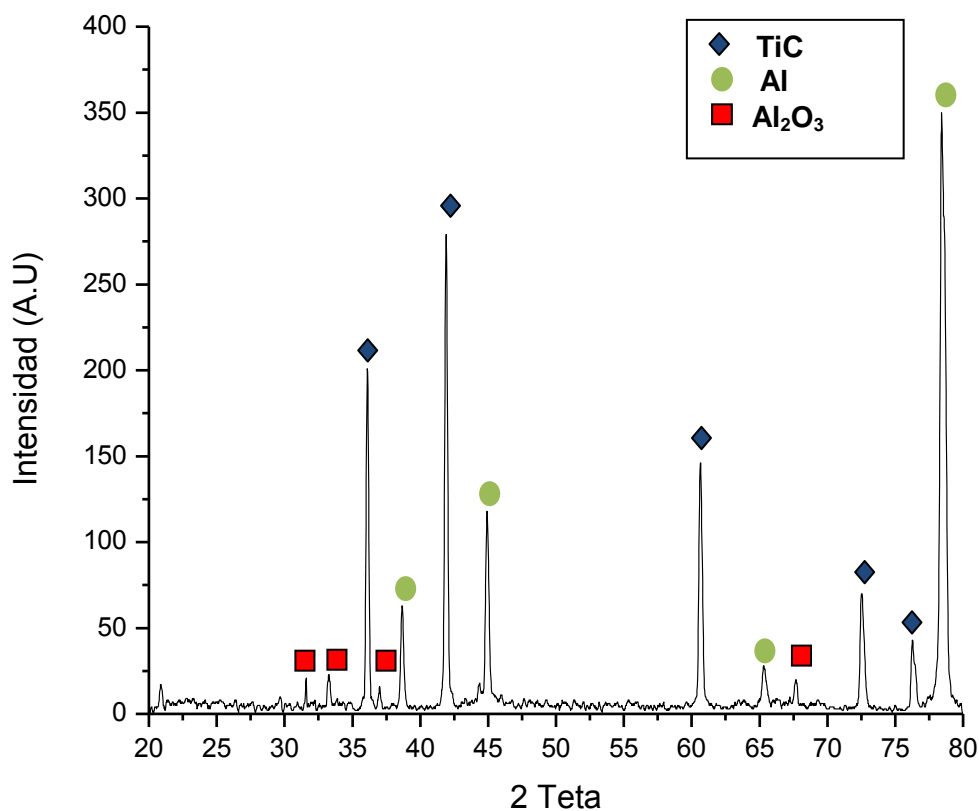
donde la zona dentro del resquicio tendrá menor oxigenación, y el potencial interior será más activo que la superficie aireada en donde la capa pasiva permanece estable. La cavidad es pequeña y actúa anódicamente, y tiene lugar la acumulación de iones metálicos, lo que conduce a una acidificación, así que habiendo un exceso de protones, para que se mantenga la electro neutralidad, los iones cloruros migran hacia el interior de la grieta y rompen la capa pasiva provocando el ataque hacia el interior de poro. Este proceso se genera simultáneamente en las regiones de resquicio mal aireadas, el resultado final es la disgregación del material como resultado del ataque selectivo a través de los resquicios situados entre las partículas de polvo.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4.32 y 4.33 se presentan los difractogramas de las muestras de compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$  antes y después de ser expuestas a 72 horas de inmersión en agua de mar sintética, respectivamente.



**Figura 4.32** Difractograma del compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$  sin exposición.



**Figura 4.33** Difractograma del compuesto TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub> inmerso en agua de mar sintética.

### Análisis

Se puede observar en la figura 4.32, la composición del material después de ser sinterizado, el aluminio como la matriz y el carburo de titanio como refuerzo. Es importante mencionar que el cobre debido a su baja composición dentro de la aleación no fue posible su detección por medio de DRX.

Mientras que después de 72 horas de exposición (figura 4.33) los productos de corrosión son principalmente óxidos de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cabe destacar que mediante DRX no fueron observadas reacciones adicionales entre el refuerzo y la matriz. Es importante recalcar que la matriz metálica del compuesto es principalmente aluminio, por lo que en cuanto al proceso de corrosión presenta las características del mismo, tal es el caso de la formación de la película pasivante de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



# **CAPITULO 5.**

---

---

## **CONCLUSIONES**

## 5.1 CONCLUSIONES

De acuerdo al estudio electroquímico del compuesto expuesto en agua de mar sintética a condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica es posible concluir:

- ✓ La corrosión del compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$  es un proceso mixto, donde el carácter activacional de las reacciones de corrosión se ven influenciadas por un proceso de transferencia de masa, atribuido principalmente a la difusión del oxígeno a través de la película de productos de corrosión adsorbida en la superficie del compuesto.
- ✓ Se ha encontrado que el compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$  presentan mayor susceptibilidad a corrosión localizada comparada con las aleaciones sin refuerzo y que la principal contribución de ataque surge en los huecos de la interfase matriz-refuerzo.
- ✓ Los resultados de CPs, EIE, RE presenta buena correlación entre ellas y con los análisis de MEB. Las técnicas de RE permitió encontrar el IL con un tipo de corrosión localizada; encontrando una buena relación con los análisis de MEB.
- ✓ Es importante mencionar que la  $V_{corr}$  para el compuesto fue mayor en las primeras horas de exposición y a medida que aumentó el tiempo de exposición, la  $V_{corr}$  disminuyó, lo cual es atribuido al proceso de pasivación que sufrió el compuesto. El aumento y disminución de la  $V_{corr}$  con el tiempo, se atribuye principalmente a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión respectivamente, este comportamiento tiene buena correlación en  $V_{corr}$  obtenidas CPs y con el análisis cuantitativo de  $V_{corr}$  las técnicas de EIE y Rn.
- ✓ La  $V_{corr}$  del compuesto es mayor que en las muestras de Cu, Al y AlFe; este factor es atribuido a que el carburo de titanio induce a la corrosión por hendidura.
- ✓ El mecanismo de corrosión del compuesto es una celda de aireación diferencial, donde se produjo picadura y corrosión por hendidura.
- ✓ Las reacciones que participan en la corrosión del compuesto son:

Reacción oxidación:



Reacción reducción:



Por lo que los productos de corrosión son principalmente óxidos de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cabe destacar que mediante DRX no fueron observadas reacciones adicionales entre el refuerzo y la matriz, sin embargo para poder probar esto es necesario estudios de microscopía electrónica de transmisión.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Bilurbina, F. Liesa, J.I. Iribarren, Corrosión y protección, 1ra ed. (Barcelona, 2003), p. 13,74.
- [2] J. A. González Fernández, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, (España, 1989), p. 1-3,26,27,82.
- [3] J.L. Ramírez, D. Pereyra, N. García Navarro, L. Valencia Argüelles y V. Juárez Rivera, "La Corrosión atmosférica: Impacto negativo en la economía veracruzana", Revista la Ciencia y el Hombre de la Universidad Veracruzana, Vol. 24, No. 1, 2011.
- [4] B. Aponte, M. Fernández de Romero, O. Troconis de Rincón, S. Arias, M. Contreras, J. Ramos y R. Collantes, "Costos por corrosión en el mantenimiento preventivo y correctivo de equipos e instalaciones en la industria", Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, 31:87-96 (2008).
- [5] E. Otero Huerta, Corrosión y degradación de materiales, 2da ed. (España, 2012) p. 24,39,41-42,113.
- [6] P. A. Schweitzer, Corrosion Engineering Handbook: Fundamentals of metallic corrosion, Atmospheric and media corrosion of metals, chapter in ASM Handbook Vol. 13A, American Society of Metals International, 2005, p. 550-551.
- [7] D. Stephen Cramer, S. Bernard Covino, Corrosion: Materials, Environments, and Industries, chapter in ASM Handbook Vol. 13A, American Society of Metals International, 2005, p. 210-213.
- [8] D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Prentice-Hall. 2da. ed. (New York, 1996), p. 2.
- [9] D.A. Skoog, D.M. West, F. J. Holler, Fundamentos de Química Analítica, 2da ed. (España, 1997), p. 357-370.
- [10] D. Ellis Verink, "The basics: Corrosion testing made easy", (Houston, TX: NACE, 1994), p. 37.
- [11] E. Vera, "Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso", Revista de la academia colombiana de ciencias, Vol. 24, N° 131, 2010.

- [12] L. Mariaca, J. Genescá, J. Uruchurtu, L. Salvador, Corrosividad atmosférica (Mecat-México,( México, D.F. 1999), p. 12-13.
- [13] F. Gómez de León Hijes, "Manual básico de corrosión para ingenieros", (Murcia, España, 2006), p. 41.
- [14] J. Genescá, Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión, Universidad Autónoma de México, Facultad de Química. (México, 2002), p. 9,28,40,53,93.
- [15] O. Medina Custodio, "Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero bajo carbono" (Tesis de maestría, UNAM, 2006), p. 12-13.
- [16] F. Walsh. Un primer curso de ingeniería electroquímica, 1ra ed. (España, 2000), p. 100.
- [17] U. Pirotaba, E. Vera, C. Ortiz, "Basic Aspects in the interpretation of the diagrams of electrochemical impedance", Dyna rev.fac.nac.minas, 77(162): 13-19 (2009).
- [18] O de J. Quan Kiu Rascón, "Aplicaciones analíticas de la espectroscopia de impedancia electroquímica: Caracterización de membranas y electrodos modificados" (Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de México, 2009), p. 34-35.
- [19] M. Magda, J. Torres Luque, J. Olaya Flórez, H. del Luján Ascolani, "Resistencia a la corrosión de recubrimientos electroquímicos de cromo y zinc mediante EIE", Revista Científica Ingeniería y Desarrollo, Vol. 29, Nº 2, 2011.
- [20] R. Cottis, S. Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise (Houston, TX: NACE, 1999), p. 265.
- [21] Norma ASTM G 199, "Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement", ASTM standard, 2009.
- [22] E. Chávez. "Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidables 304 y 316 L", (Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2007), p. 16-18.
- [23] T. Yong-Jun, "Interpreting electrochemical noise resistance as a statistical linear polarisation resistance", Journal of corrosion science and engineering, 1(11):1-9 (1999).

- [24] J. Botana, A. Aballe, M. Marcos Bárcena, Ruido electroquímico: Métodos de análisis, 1ra ed. (España, 2002), p. 41.
- [25] G. Rodríguez, "Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matrices de magnesio reforzados con partículas de nitruro de aluminio", (Tesis licenciatura, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2003), p. 1-2.
- [26] M. Salazar, "Fabricación de un compuesto Al6061 por la técnica de infiltración inducida por capilaridad", (Tesis Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 1998), p. 1-4.
- [27] A. Besednjak, Materiales compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones, 1ra ed. (España, 2005), p. 16.
- [28] L. Millán, C. Agurto, J. Marín, L. Olivares, V. Martínez, S. Ordoñez, "Evaluación de la dureza en materiales compuestos SiC-aleaciones base cobre, obtenidos por infiltración reactiva, Jornadas SAM-CONAMET, Santiago de Chile, 2003, p. 16.
- [29] A. Kumar, M. M. Mahapatra, P. Kumar Jha, "Fabrication and characterizations of mechanical properties of Al-4.5% Cu/ 10 TiC composite by in -situ Method", Journal of Minerals and Materials characterization and Engineering, 11:1075-1080 (2012).
- [30] J. A. Aguilar Martínez, M. B. Hernández, "La infiltración no asistida como una técnica de procesamiento, Rev. Mex. Fis. 54(5):337-338 (2008).
- [31] R. Escalera, M. A. Pech-Canul, "Degradación de compuesto Al-Si-Mg/SiC en atmósferas húmedas", suplemento de la revista latinoamericana de Metalurgia y materiales, 2009. p. 1117.
- [32] A. Contreras, A. Albiter, E. Bedolla, R. Perez." Processing and characterization of Al-Cu and Al-Mg based composites reinforced with TiC". Adv. Eng. Mat. 6(9):767-775 (2004).
- [33] A. Contreras, C.A, León, R.A.L. Drew, E. Bedolla. "Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC". Scripta Materialia, 48:1625-1630 (2003).
- [34] F. Delannay, L. Froyen, A. Deruyttere. "The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal–matrix composites". J. Mater Science, 22:1-16 (1987).

- [35] A. Banerji, PK. Rohatgi, W. Reif." Role of wettability in the preparation of metal–matrix composites" (a review). *Metall Tech* 38:656–661 (1984).
- [36] E.A.Aguilar, C.A. León, A. Contreras, V.H. Lopez, R.A.L. Drew, E. Bedolla." Wettability and phase formation in TiC/Al-alloys assemblies". *Composites: Part A*. 33:1425–1428 (2002).
- [37] A. Contreras."Wetting of TiC by Al–Cu alloys and interfacial characterization". *Journal of Colloid and Interface Science*, 311:159-170 (2007).
- [38] A. Contreras, M. Salazar, C.A León, R.A.L Drew. and E. Bedolla." Kinetic Study of the Infiltration of Aluminum Alloys into TiC Preforms". *Materials and Manufacturing Processes*, 15:163-182 (2000).
- [39] H. Herrera, "Protección a la corrosión de materiales compuestos de aluminio (Al/SiC)", (Tesis Maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2007), p. 63,139.
- [40] R. Arrabal, "Optimización de la resistencia a la corrosión y oxidación de materiales compuestos A3xx.x-SiCp mediante tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas", (Memorias doctorado, Universidad Complutense de Madrid, 2011) p. 17,24.
- [41] J. L. Estrada, J. Duzzezyk, "Characteristics of rapidly solidified Al-Si-X performs produced by the Osprey", *Journal of materials science*, 25: 1381-1391 (1990).
- [42] H.S Kenchington, J.L. Eisenhauer, J. Green, "A technology Roadmap for the U.S aluminium Industry", *JOM-A publication of the minerals, metals and materials society* 21: 18-21 (1997).
- [43] N. Kuroishi, Y. Odani, Y. Takeda. "High strength High wear resistance Aluminum Silicon PM Alloys" *Metal powder Rep*, 40 (11): 642-645 (1985).
- [44] C. Chen, F. Mansfeld, "Corrosion protection of an Al6092/SiC Metal Matrix Composite", *Corrosion Science*, 39(6):1075-1082 (1997).
- [45] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, *Materiales para ingeniería 2: Introducción a la microestructura , procesamiento y diseño*, 2da ed. (España, 2009), p. 120.



- [46] A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras, J.A. Muñoz, "Influence of Ce surface Treatments on corrosion behavior of A3xx.x/SiCp composites in 3.5 wt% NaCl ", *Surface and coating technology*, 153(2):2938-2947 (2006).
- [47] L.A. Falcón, E. Bedolla, J. Lemus, C. León, I. Rosales, J. G. González-Rodríguez, "Corrosion Behaviour of Mg-Al/TiC composites in NaCl solution", *International Journal of corrosion*, 10:1155 (2011)
- [48] A.R. Kennedy, S.M, Wyatt, "The effect of processing on the mechanical properties and interfacial strength of aluminum/TiC MMCs", *Composites Sci Technol*, 60:307-314 (2000).
- [49] D. Muscat, K. Shanker, R. A. L. Drew, "Al/TiC composites produced by melt infiltration", *Mat. Sci. Tech*, 8:971-976 (1992).
- [50] A. Albiter, C.A. León, R.A.L. Drew, E. Bedolla, "Microstructure and heat treatment response of Al-2024/TiC composites", *Materials Science Technology*, 289:109–115 (2000).
- [51] D. C. Silverman, *Aqueous corrosion, corrosion: Fundamentals, Testing and protection*, chapter in *ASM Handbook Vol. 13A, American Society of Metals International*, 2003, p. 190-195.
- [52] G. E. Kiourtsidis, S. M. Skolianos, E. G. Pavlidou, "A study on pitting behaviour of AA2024/SiC(p) composites using the double cycle polarization technique," *Corrosion Science*, 41(6): 1185–1203 (1999).
- [53] W. Neil, C. Garrard, "The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride", *Corrosion Science*, 36(5): 837-851 (1994).
- [54] A. J. Trowsdale, B. Noble. S. J. Harris, I. S. R. Gibbins, G. E. Thompson, G.C. Woof, "The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium", *Corrosion Science*, 28(2): 177-191 (1996).
- [55] H. C. Ananda Murthy, V. BheemaRaju, C. Shivakumara, "Effect of TiN particulate reinforcement on corrosion behaviour of Aluminium 6061 composites in chloride medium", *Bull. Mater. Sci.* 36 (6): 1057-1066 (2013).
- [56] A. Albiter, A. Contreras, M. Salazar, J.G. Rodríguez. "Corrosion behavior of aluminum metal matrix composites reinforced with TiC processed by pressureless melt infiltration". *J. Applied Electroch.* 36:303-308 (2006).

- [57] R.L. Deuis, L. Green, C. Subramanian and J.M Yellup."Corrosion behavior of aluminum composite coatings". Corrosion, 53:880-890 (1997).
- [58] P. Acevedo. "Corrosion behavior of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite in aerated 3.5% chloride solution" (Tesis Maestría, Universidad de Puerto Rico Mayagüez, 2010) p. 2.
- [59] S. Candan, "An investigation on corrosion behaviour of pressure infiltrated Al-Mg Alloy/SiCp composites". Corrosion Science, 51:1392-1398 (2009).
- [60] S. Candan. "Effect of SiC particle size on corrosion behavior of pressure infiltrated Al matrix composites in a NaCl solution," Materials Letters, 58 (27-28): 3601–3605 (2004).
- [61] K. Gopinath, R. Balasubramaniam, V. S. R. Murthy, "Corrosion behavior of cast Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composites". Journal of Materials Science, 20 (9): 793-794 (2001).
- [62] S. Budruk Abhijeet, R. Balasubramaniam, M. Gupta, "Corrosion behaviour Mg-Cu and Mg-Mo composites in 3.5% NaCl". Corrosion Engineering Science and technology, 50:2423-2428 (2008).
- [63] L. H. Hihara, "Corrosion of Metal Matrix Composites," chapter 57 in ASM Handbook Vol. 13B: Corrosion: Materials, Environments, and Industries", American Society of Metals International, 2005.
- [64] M. Gavgali, B. Dikici, F. Bedir, "Corrosion susceptibilities of Al-Cu MMCs fabricated by conventional hot pressing". 14:303-308 (2007).
- [65] H. Sun, E. Y. Koo, H. G. Wheat, "Corrosion Behavior of SiCp/6061 Al Metal Matrix Composites", Corrosion, 47 (10): 741-753 (1991).
- [66]H. M. Zakaria, "Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites", Ain Shams Engineering Journal, 5(3): 831-838 (2004).
- [67] Norma ASTM D-1141, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water," ASTM standard, 2013.
- [68] Norma ASTM G1, "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating test specimens," ASTM standard, 2003.

- [69] D. López-Aguilar, L. Veleza, G. Bolio-Lopez, D. López-Sauri, "Primeras etapas de corrosión en agua de mar artificial : Aluminio", Revista Ciencia y tecnología Universidad Nacional de Trujillo, Perú, 9(4):35-43 (2013).
- [70] A. Adeeba Khan, P. Patil, T. S. Rao, "Effect of Zinc Addition to Copper in Improving its Corrosion Resistance in Sulfide Polluted Synthetic Seawater", Trans. Indian Inst. Met, 64(1-2): 99-103 (2011).
- [71] I. Bakos, S. Szabo. "Corrosion behavior of aluminum in copper containing environment". Corrosion Science; 50: 200-205 (2008).
- [72] M. Edwards, J. Rehring, and T. Meyer, "Inorganic Anions and Copper Pitting". Corrosion, 50(5): 366-372. (1994).
- [73] H. Herbert. "Passivity in metals and alloys" Corrosion Science, 19(11): 777-791 (1979).
- [74] K.F Khaled. "Studies of the corrosion inhibitor of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements". Materials chemistry and physic, 125:427-433 (2011).
- [75] M. Pariona, I. Muller. "An electrochemical study of the crevice corrosion of Titanium" J. Braz. Chem. Soc, 8(2):137-142 (1997).
- [76] E. García, J. Uruchurtu, J. Genescá, "Efecto de los componentes del agua de mar durante el fenómeno de corrosión por picadura del cobre", Revista de metalurgia, 31(5):307-313 (1995).
- [77] F. Colín-Paniagua, E. Garfias García, H. Herrera Hernández, M. Palomar Pardavé, M. Romero Romo." Estudio electroquímico y microscópico de la corrosión en un acero inoxidable sensitizado AISI 304". Memorias del XXV congreso de la sociedad Mexicana de Electroquímica, Zacatecas, México, 2010, p. 665-674.
- [78] A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, M.D. López, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, "Estudio del comportamiento a la corrosión por picadura de materiales compuestos de matriz de aluminio (A3xx.x/SiCp)", Rev. de Metalurgia, 40 (5): 341-346 (2004).

[79] R. Uribe, C. Baudin, "Medida de propiedades mecánicas y térmicas en Pseudobrukitas del tipo  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ : Parte I: determinación del módulo de elasticidad". Rev. Latin Am. Met. Mat. 24(1): 41-49 (2003).

# ANEXOS



## APÉNDICE A: Resultados obtenidos prueba 2

### A 1 Curvas de polarización (CPs)

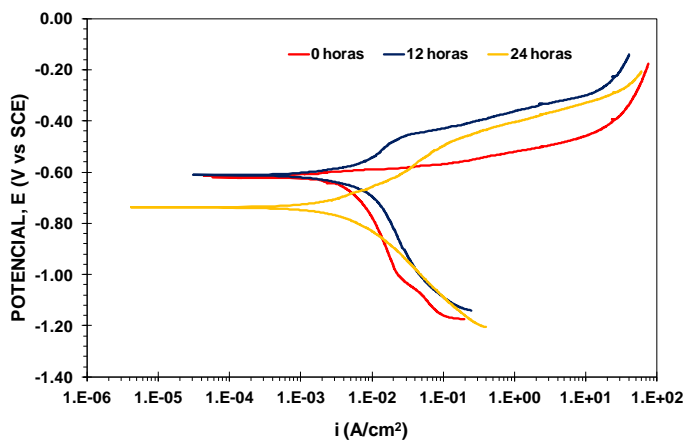


Figura A 1.1 Curva de polarización en función del tiempo de la aleación (Al-Cu) inmerso en agua de mar sintética.

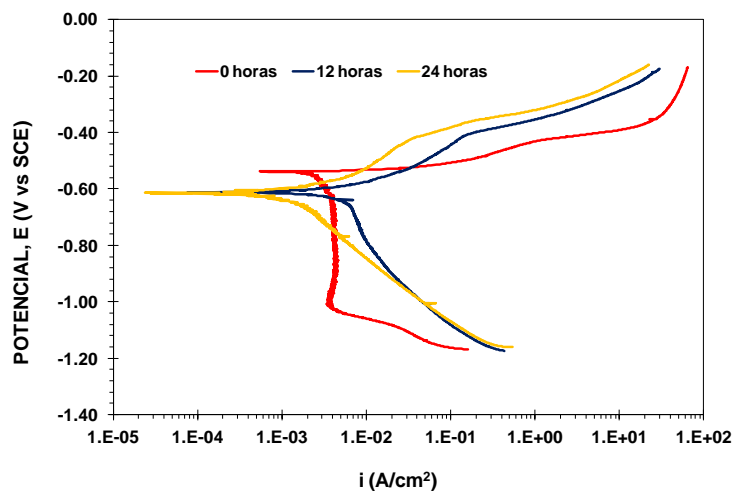
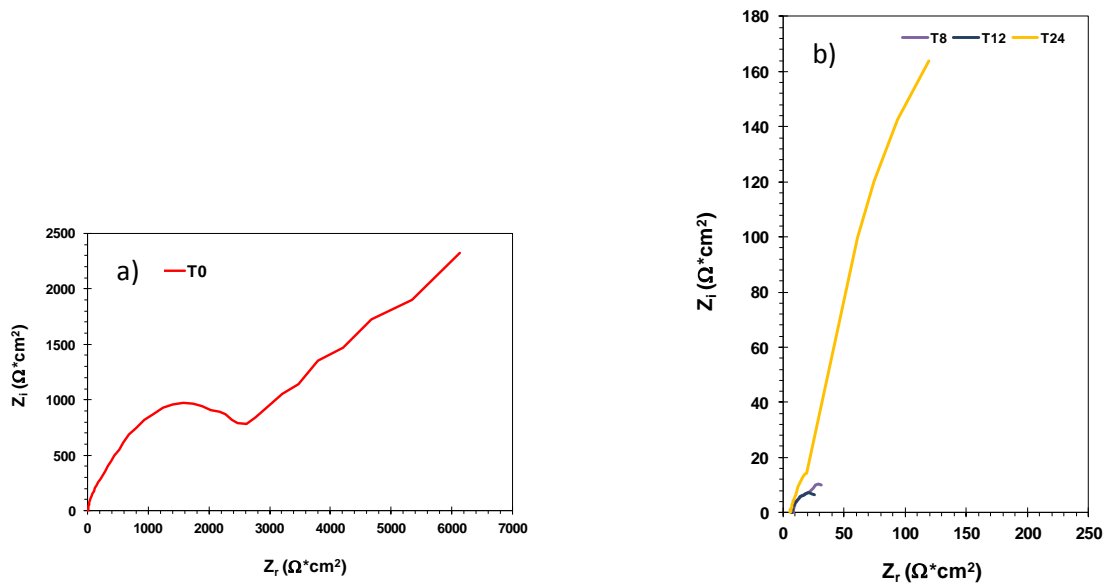
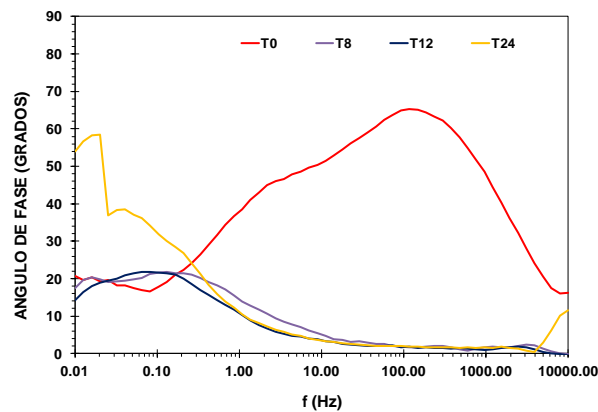


Figura. A 1.2 Curva de polarización del compuesto en función del tiempo inmerso en agua de mar sintética.

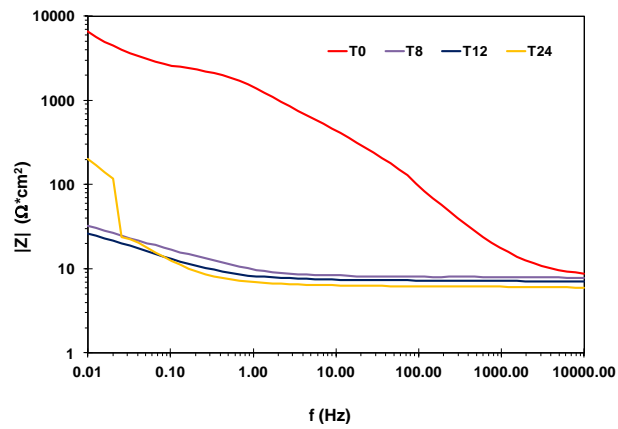
## A 2 Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE.



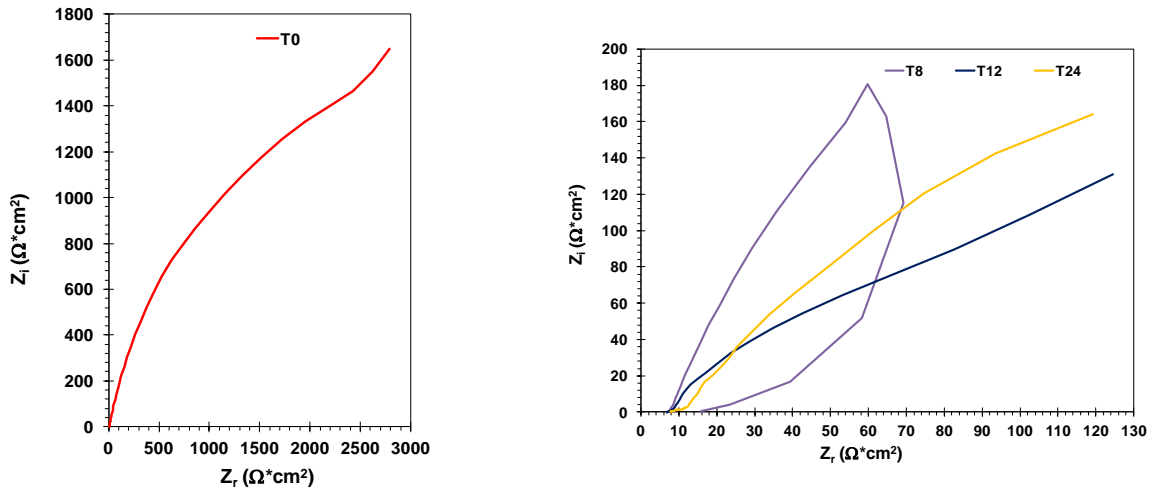
A 2.1. Diagrama de Nyquits de la aleación con respecto al tiempo de exposición en agua de mar sintética. Al inicio del experimento (a), T0 y T8, T12, T24 (b)



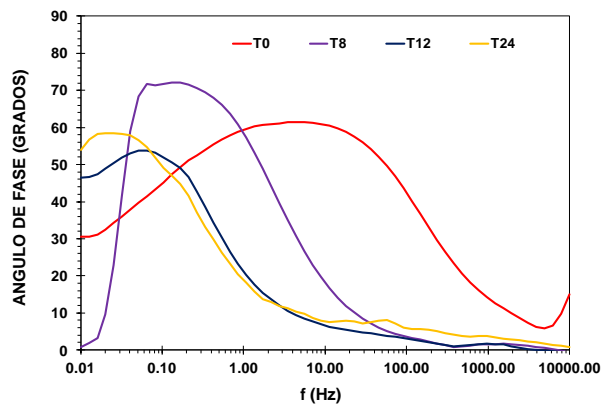
A 2.2. Diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.



**Figura A 2.3.** Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

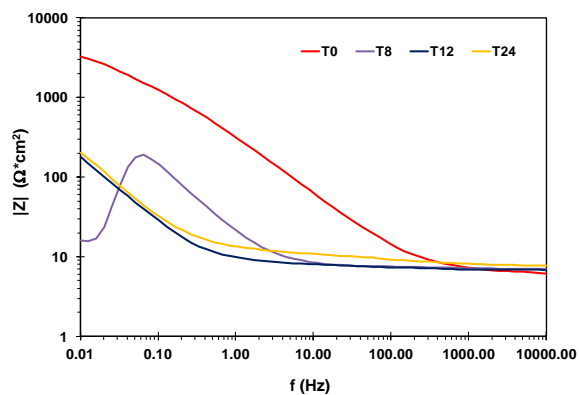


**Figura. A 2.4** Diagrama de Nyquits del compuesto (Cmp) con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.



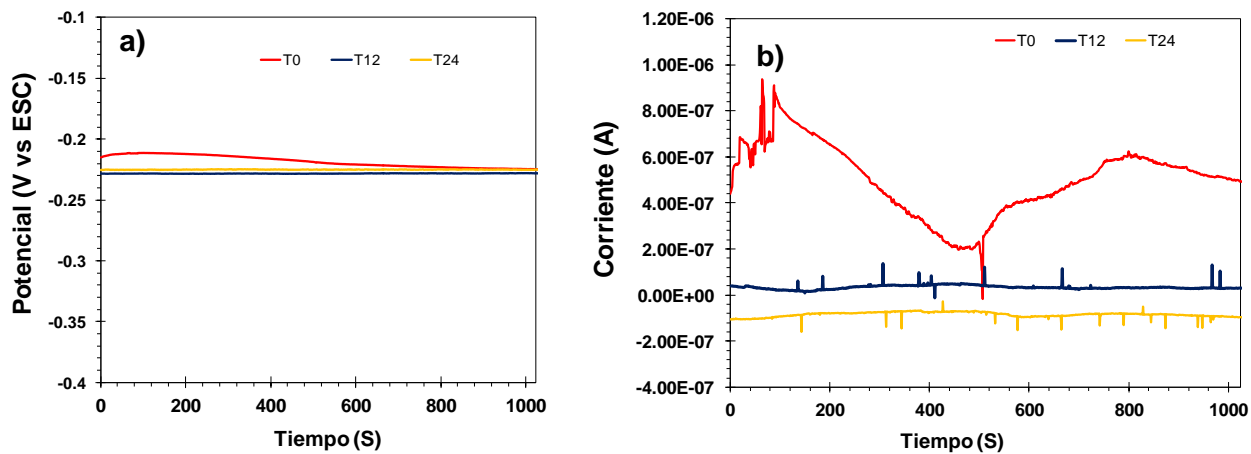
**Figura A 2.5.** Diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ) del compuesto con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética. condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente



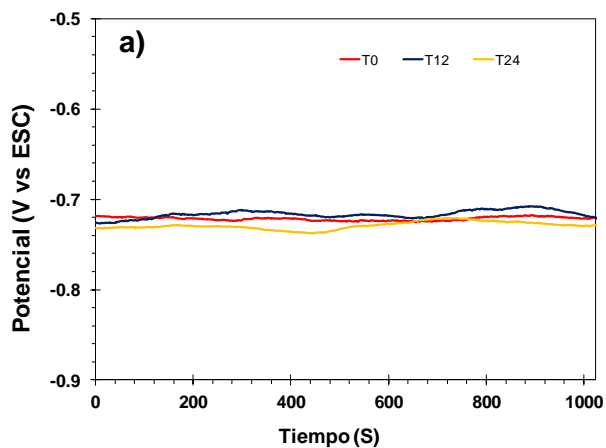


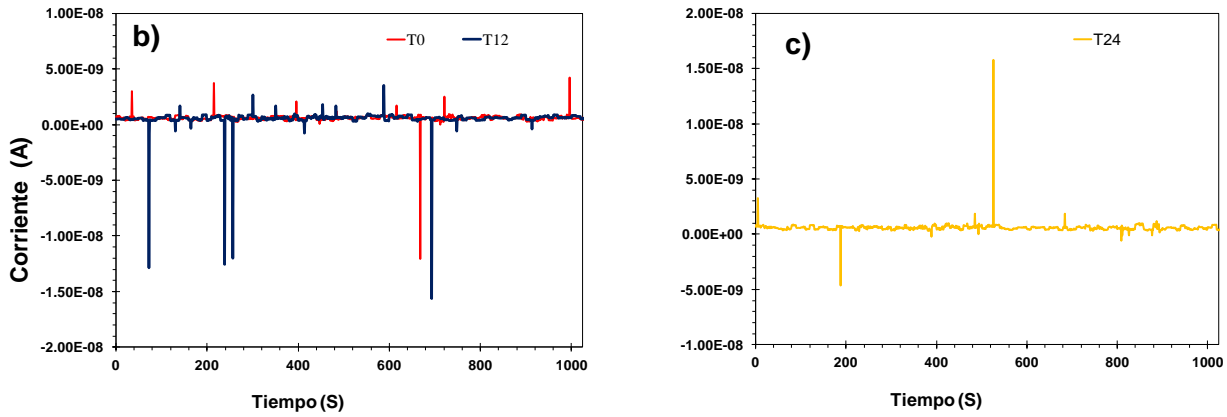
**Figura A 2.6** Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) del compósito con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.

### A 3 Ruido electroquímico, RE.

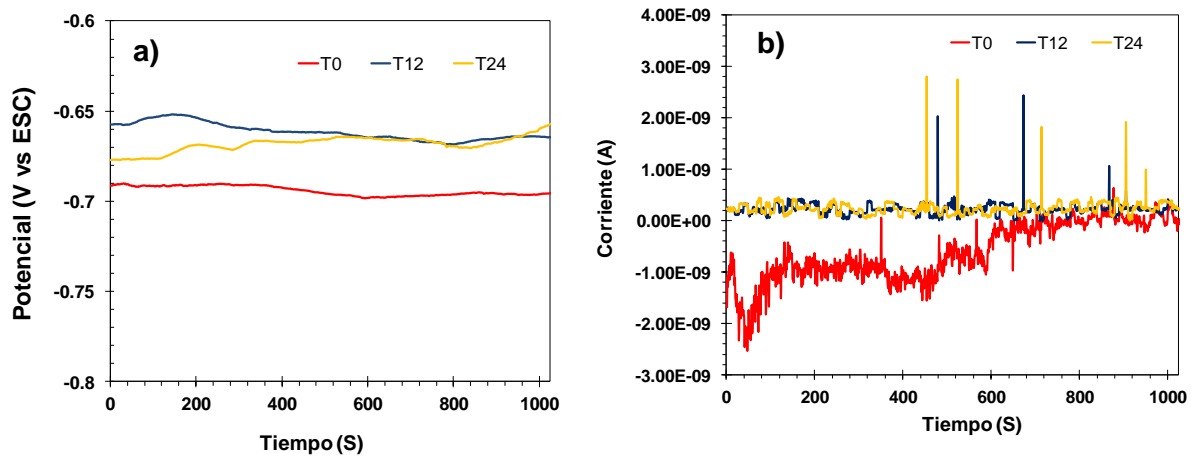


**Figura A 3.1.** Transientes de potencial (a) y en Corriente (b) del cobre en función del tiempo de exposición de la aleación en agua de mar.

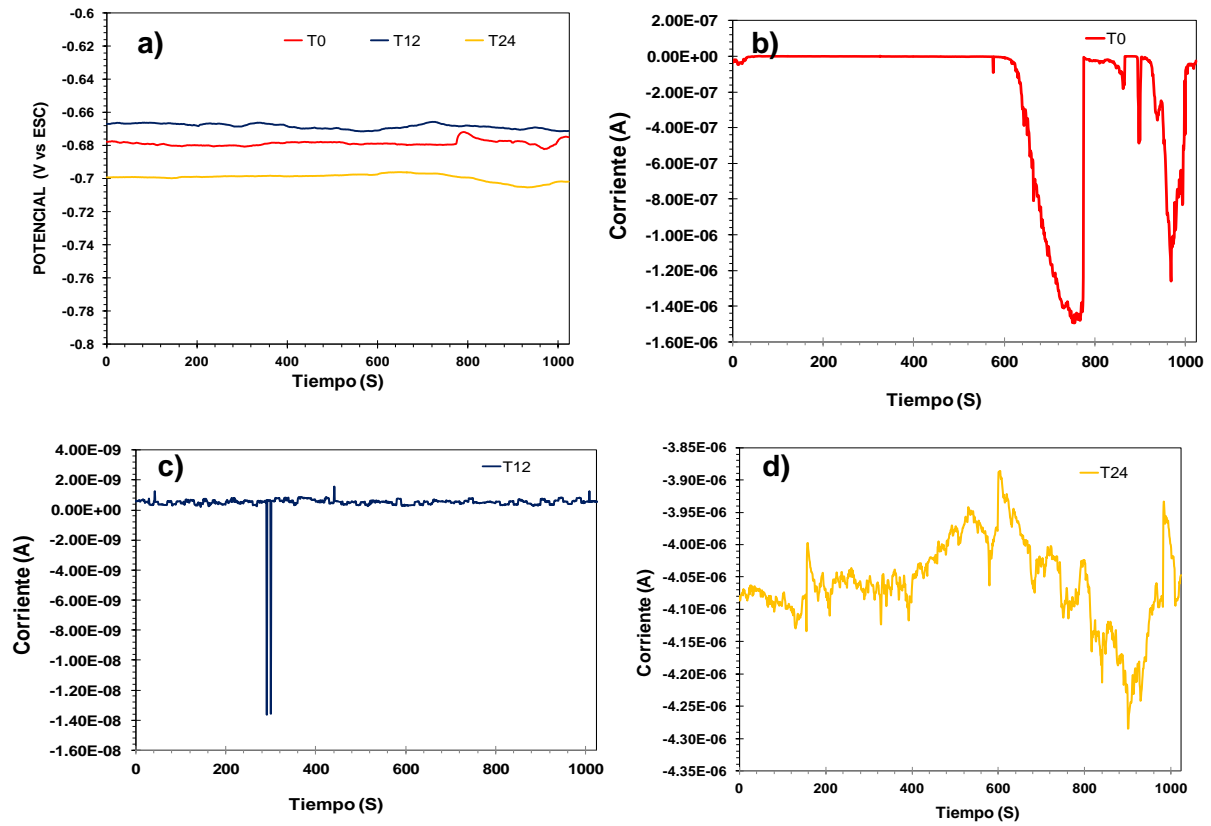




**Figura A 3.2** Transientes de potencial (a) y en Corriente (b) y (c) del aluminio en función del tiempo de exposición de la aleación en agua de mar.



**Figura A 3.3** Transientes de potencial (a) y en Corriente (b) de la aleación en función del tiempo de exposición de la aleación en agua de mar.



**Figura A 3.4** Transientes de potencial (a) y en Corriente (b, c y d) del compuesto en función del tiempo de exposición del compuesto en agua de mar.

## APÉNDICE B: Fabricación y medición de las propiedades físicas y mecánicas del compuesto $TiC/Al_x-Cu_y$ .

### B 1 FABRICACIÓN DEL COMPÓSITO $TiC/Al_x-Cu_y$

El compuesto de matriz metálica de aluminio-cobre reforzado con carburo de titanio fue preparado por la técnica de infiltración líquida sin presión externa. El preformado poroso fue preparado mediante polvos de carburo de titanio (H.C. Starck grado c.a.s.) con tamaño de partícula  $D_{50} = 4.2 \mu m$  y una densidad de  $4.9 g/cm^3$ , para alcanzar un contenido de sólidos en el compacto del 60% del volumen fue necesario tener la masa de 19.11 g de carburo de titanio, las cuales fueron compactadas en un troquel rectangular para obtener barras de  $6.5 \times 1 \times 1$  cm con una presión de 15 MPa (figura B 1.1).



**Figura B 1.1** Preparación del preformado poroso para sinterización.

Estos preformados fueron sinterizados en un horno tubular horizontal Lindberg/Blue bajo una atmósfera de argón (99.9% Infra) (figura B 1.2) con una rampa de calentamiento de  $20^\circ C/min$  de temperatura ambiente hasta  $1250^\circ C$ , con un tiempo de permanencia de 1 hora, obteniendo preformados con 60% de densidad teórica.

Una vez sinterizados, los preformados fueron infiltrados con la aleación Al-Cu grado electrolítico y colocados en un crisol de grafito recubiertos de estearato de zinc para evitar que se le adhiere el grafito, en un horno tubular con atmósfera de argón a 1100°C teniendo una temperatura óptima de infiltración por capilaridad. La rampa de calentamiento en el horno con una velocidad de 20 °C por minuto hasta 980 °C, sin tiempo de permanencia y 5 °C por minuto hasta 1100°C. El compósito final tuvo una fracción volumétrica de 60% TiC, 36% Al y 4% Cu.



**Figura B 1.2** Preformados sinterizados en horno tubular.

La aleación fue sinterizada a 1100°C en el laboratorio bajo condiciones de atmósfera controlada, las cantidades estequiométricas de cobre y aluminio de alta pureza corresponden a la composición de 96% Aluminio y 4% Cobre.

## **B 2 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL COMPÓSITO TiC/Al<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>**

### **B 2.1 Dureza**

#### **B 2.1.1 Micro-durómetro digital**

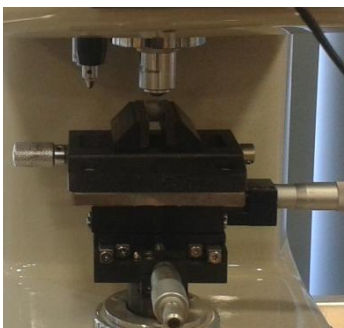
Se determinó la dureza en escala Vickers de los especímenes mediante un microdurómetro marca Roell Indentec ZHV del laboratorio de metalurgia de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, mostrado en la figura B 2.1



**Figura B 2.1** Micro-durómetro digital.

### **B 2.1.2 Procedimiento para evaluar microdureza**

La muestra para dureza fue pulida con lija de carburo de silicio de grano creciente de 220 hasta pulido espejo con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Se coloca la muestra sobre el soporte del microdurómetro (figura B 2.2) y con el microscopio integrado se regula el enfoque hasta lograr ver la superficie de la probeta. Después se cambia la punta por el indentador de diamante y se inicia la prueba. Los ensayos de microdureza Vickers fueron realizados con un criterio de conveniencia, el cual ocupa una carga de 0.5 Kg durante 12 segundos de permanencia sobre la muestra con la finalidad de obtener una medida adecuada de la huella.



**Figura B 2.2** Montaje de la muestra.

Después de aplicar la carga se procede nuevamente a observar la muestra en el microscopio, con el fin de medir la huella generada por el indentador, por lo que se procede a juntar las líneas paralelas, justo donde comienza y termina la huella, este procedimiento se realiza en ambos lados. De esta manera calcula la media entre las diagonales y presenta

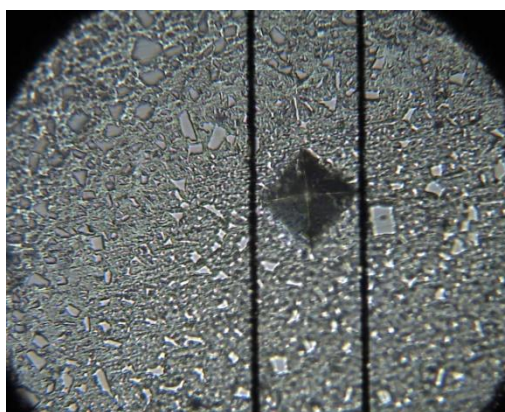
finalmente la dureza obtenida. Se realizaron 8 ensayos de micro dureza en distintas zonas para obtener una media.

Los resultados obtenidos del ensayo de micro dureza a dos muestras de compuesto de  $TiC/Al_x-Cu_y$  se presentan en la Tabla B 2.1. Los datos mostrados se encuentran en escala vickers (Hv) determinada con una carga de 0.5 kg aplicada durante 12 segundos, el promedio obtenido es 709 Hv.

**Tabla B.1.** Resultados de micro dureza Vickers en el material compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$

# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	$\bar{x}$
715	688	711	704	711	711	715	723	709
723	700	727	715	727	715	696	711	715

La figura B 2.3 presentan las identaciones realizadas en el material compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$



**Figura B 2.3** Micro indentación del material compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$ .

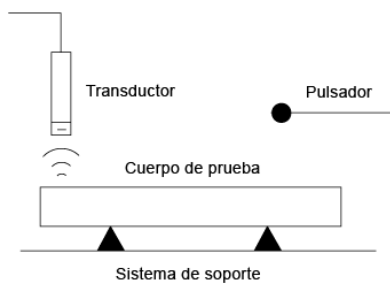
## B 2.2 Módulo elástico

Para la medición del módulo elástico del compuesto  $TiC/Al_x-Cu_y$  con dimensiones de 6.2 x 0.97 x 1.1 cm fue necesario la utilización de un ensayo no destructivo empleando un equipo GrindoSonic MK5 (J.W Lemmens) (figura B 2.4)



**Figura B 2.4** Equipo GrindoSonic MK5 (J.W Lemmens).

Dicha técnica se fundamenta en la excitación de impulsos mediante un golpe elástico por un pequeño martillo en diferentes posiciones de la probeta (figura B 2.5) Esta señal es proporcional a la frecuencia (f) de las vibraciones de la muestra [69].



**Figura B 2.5** Medición del módulo de elasticidad.

Por lo que el equipo realiza el cálculo del módulo elástico fundamentado en la siguiente ecuación:

$$E= \rho \left( \frac{2Lfv}{Y} \right)^2 \quad (43)$$

Donde:

Y= Orden de la frecuencia de resonancia en oscilación armónica

L= Longitud de la muestra

f<sub>v</sub>= Frecuencia de vibración de la muestra



Mediante la prueba no destructiva se obtuvo un valor de 282 GPa, algunos autores reportan módulos de elasticidad en compuesto de matriz metálica con un módulo de Young de 174 Gpa [32].

### **B 2.3 Determinación de la densidad real.**

#### Densidad Picnométrica: Picnómetro Helio (Marca Accupyc)

El picnómetro Accupic 1330 (figura B 2.6) tiene como finalidad el cálculo de la densidad real. Este picnómetro es un analizador de la medida de sólidos, para ello se sirve del uso de un gas, concretamente helio.

Aspectos a destacar del equipo:

- Se encuentra totalmente automatizado y permite obtener rápidamente y de manera precisa muestras de una gran variedad de materiales, desde polvo fino, pellets a sólidos compactos ó fragmentados.
- La técnica que utiliza es el desplazamiento de gas (Helio en este caso), siendo capaz de obtener resultados en 5-10 minutos con buena exactitud y reproducibilidad.



**Figura B 2.6** Picnómetro Accupic 1330.

### Densidad por la regla de las mezclas

La densidad de un material compuesto en términos de las fracciones de volumen se determina de la siguiente manera:

$$W_c = W_m + W_r \quad (44)$$

Donde:

$W_c$  = Masa del material compuesto

$W_m$  = Masa de la matriz

$W_r$  = Masa del refuerzo

Partiendo de la definición de densidad de un material simple:

$$\rho_c = \frac{\rho_m V_m + \rho_r V_r}{V_c} \quad (45)$$

Donde:

$\rho_c$  = densidad del compuesto

$\rho_m$  = densidad de la matriz

$\rho_r$  = densidad del refuerzo

$V_c$  = Volumen del compuesto

$V_m$  = Volumen de la matriz

$V_r$  = Volumen del refuerzo

La densidad real calculada por el equipo Accu PyC 1330 arroja un valor de 4.056 g/cm<sup>3</sup>, mientras que el valor determinado teóricamente por la regla de las mezclas es 4.11 g/cm<sup>3</sup>. Se puede decir que el valor entre el valor teórico y el valor real tiene una diferencia del 1 %.

## APÉNDICE C: Logros obtenidos.



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

August 2014

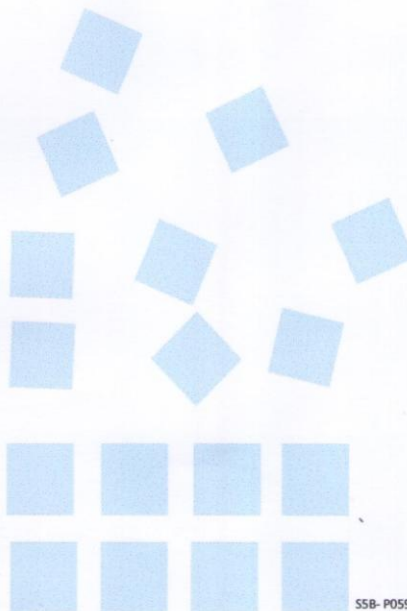
### TO WHOM IT MAY CONCERN

Present

This is to certify that *Nancy Alvarez Lemus, Carlos Alberto León Patiño, Antonio Contreras Cuevas, Ricardo Orozco Cruz, Ricardo Galvan Martinez* presented the contribution: **ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE ALUMINUM - COPPER COMPOSITE MATERIAL REINFORCED WITH TITANIUM CARBIDE IMMERSSED IN SEAWATER**, in the Structural and Chemical Characterization of Metal Alloys and Compounds Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 17th to 21th, 2014.

Sincerely,

Armando Salinas Rodríguez  
President



558-P059



La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
y el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales



Otorgan la presente  
constancia a:

**N. Álvarez-Lemus, C.A. León, A. Contreras, R. Orozco-Cruz, R. Galván-Martínez**

Por su presentación titulada:

**ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO Al-Cu REFORZADO  
CON TiC EN AGUA DE MAR SINTÉTICA**

En el marco de las actividades científicas del

**11º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales**

Dr. Luis Manuel Villaseñor Cendejas  
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Dr. Carlos Alberto León Pabno  
DIRECTOR DEL IIMM

Dr. Eliberto Bedolla Becerra  
REPRESENTANTE DEL EX-INGENIERÍA Y  
TECNOLOGÍA DE METALES, CERÁMICOS Y ALEACIONES

Morelia, Mich., México, Noviembre 26, 27 y 28, 2014





La Sociedad Mexicana de Electroquímica A. C.  
otorga la presente:



# CONSTANCIA

a

N.R. Álvarez-Lemus, R. Orozco-Cruz, C. León, R. Galván-Martínez.

Por su participación en el XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 8th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

Análisis del proceso de corrosión del Material Compuesto Al-Cu reforzado con TiC en Agua de Mar Sintética.

**Dr. Facundo Almerava Calderón**

Presidente  
Sociedad Mexicana de Electroquímica

**Dr. Ricardo Orozco Cruz**

Presidente  
Comité Organizador



Boca del Río, Ver., 7 de junio de 2015

