



Universidad Veracruzana

# **Análisis electroquímico del proceso de corrosión del compuesto TiC-Ni en agua de mar sintética**

## **TESIS**

### **Maestría en Ingeniería de Corrosión**

**Alumna:**

**I.Q. Jessy Marlen Durán Olvera**

**Director de Tesis:**

**Dr. Ricardo Galván Martínez**

**Asesor externo:**

**Dr. Carlos León Patiño**

**Boca del Río, Ver. Mayo de 2017**



Universidad Veracruzana

Instituto de Ingeniería / Veracruz-Boca del Río  
Dirección

Boca del Río, Ver., 2 de mayo de 2017  
DI204/17

A la Candidata al Grado  
I.Q. Jessy Marlen Durán Olvera  
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 compuesto TiC/Ni en agua de mar sintética"*

Capítulo I	Introducción, justificación, objetivos e hipótesis
Capítulo II	Revisión bibliográfica
Capítulo III	Metodología Experimental
Capítulo IV	Resultados
Capítulo V	Conclusiones y recomendaciones
	Bibliografía
	Anexos

**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.

ATENTAMENTE  
"Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz"

  
Dra.-Ma. Estela Montes Carmona  
Directora



UNIVERSIDAD VERACRUZANA  
INSTITUTO DE INGENIERIA

ccp. minutarío  
emc/vbg

## *AGRADECIMIENTOS*

*Gracias Dios* por concederme el privilegio de la vida y brindarme la dicha de conocer un poco del gran mundo del saber y por acompañarme siempre y nunca dejarme sola.

*A mi familia* por su apoyo incondicional en cada uno de los pasos y decisiones que he decidido seguir, en especial a mis hermanas que nunca me han dejado sola.

*A mi novio* por ser esa persona tan especial en mi vida que me impulsa y acompaña día a día, por todos estos años que ha decidido compartir conmigo, no hay nada en esta vida que agradezca más, porque gracias a su apoyo y ánimo todo esto ha sido posible, gracias Martín por todo lo que has hecho y sigues haciendo por mí, te amo.

*A mis amigos* por estar conmigo durante esta nueva etapa de mi vida y por siempre alentarme a seguir adelante, en especial a Gabriela Cruz, Omar Morteo, Yudzil Moreno, Omar Palafox, Abigail Uscanga, y Omar Robles por no dejar que el cansancio, la desesperación y frustración detuvieran mi meta, por que gracias a esos ánimos pajito a pajito este objetivo se ha logrado, mil gracias.

*A mi asesor el Dr. Ricardo Galván Martínez* le agradezco de todo corazón por todo el esfuerzo y empeño que puso en mí para lograr este objetivo en mi vida, por la confianza, paciencia y enseñanza que me regaló para desarrollar este proyecto y que gracias al empeño en conjunto se ha logrado, mil gracias Dr.

*A los profesores* Dr. Ricardo Orozco Cruz, Dr. Gonzalo Galicia Aguilar, Dr. José Luis Ramírez, por hacer de mi una persona más preparada y profesional para la vida.

*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 para poder realizar los estudios de investigación dentro de la Maestría en Ingeniería de Corrosión.

---

**Índice general****Capítulo 1. Introducción, Justificación, Objetivos e Hipótesis**

1.1. Introducción	2
1.2. Planteamiento del problema	3
1.3. Justificación	3
1.4. Objetivos	4
1.5. Hipótesis	5

**Capítulo 2. Revisión bibliográfica**

2.1. Principios de corrosión	7
2.1.1. Corrosión y su clasificación	7
2.1.1.1. Definición de proceso de corrosión	7
2.1.2. Tipos de corrosión	8
2.1.2.1. Clasificación según el mecanismo	8
2.1.2.2. Clasificación de acuerdo a la morfología de ataque	8
2.2. Termodinámica de la corrosión electroquímica	12
2.2.1. Cambio de energía libre $\Delta G$ y potencial normal o estándar $E^\circ$	13
2.2.2. Densidad de corriente de intercambio	13
2.2.3. Ecuación de Nernst	14
2.2.4. Serie de Fuerza Electromotriz (FEM)	15
2.2.5. Diagrama de Pourbaix	16
2.3. Cinética de corrosión	18
2.3.1. Leyes de Faraday	18
2.3.1.1. Primera ley de Faraday	18
2.3.1.2. Segunda ley de Faraday	18
2.3.2. Teoría del potencial mixto	19
2.3.2.1. Polarización y sobrepotencial	20
2.3.2.2. Diagramas de Evans	21
2.3.3. Intensidad de corriente de corrosión	22
2.3.4. Velocidad de corrosión, $V_{\text{corr}}$	22

---

2.4. Técnicas electroquímicas	23
2.4.1. Curvas de Polarización (CPs)	23
2.4.1.1. Ley de Tafel	23
2.4.1.2. Métodos para realizar las Curvas de Polarización	24
2.4.2. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	25
2.4.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	26
2.4.3.1. Circuitos Electricos Equivalentes (CEE)	27
2.4.3.1.1. Cálculo de la capacitancia a partir de CEE	27
2.4.3.2. Diagrama de Nyquist	28
2.4.3.3. Diagramas de Bode	28
2.4.4. Ruido Electroquímico (RE)	29
2.4.4.1. Dominio del tiempo	29
2.4.4.1.1. Resistencia del Ruido ( $R_n$ )	30
2.4.4.1.2. Índice de Localización (IL)	30
2.4.4.2. Dominio de la frecuencia	31
2.4.4.2.1. Impedancia del Ruido ( $Z_n$ )	31
2.5. Materiales compuestos	32
2.5.1. Materiales Compuestos de Matriz Cerámica (MCMC)	33
2.5.2. Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MCMM) o compositos	34
2.5.3. Materiales de refuerzo en compositos	35
2.5.3.1. Carburos metálicos o metales duros	36
2.5.3.1.1. Características y propiedades del TiC	36
2.5.4. Características, propiedades y aplicaciones del Ni	37
2.5.5. Características y métodos de fabricación del TiC-Ni	38
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b>	
3. Secuencia experimental	43
3.1. Material de prueba	44
3.1.2. Preparación de la muestra	44
3.2. Preparación del electrolito	45
3.3. Evaluación electroquímica	45

---

3.3.1. Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )	46
3.3.2. Curvas de Polarización (CPs)	46
3.3.3. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	46
3.3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	46
3.3.5. Ruido Electroquímico (RE)	47
3.4. Análisis superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	47
3.4.1. Limpieza mecánica	48
3.4.2. Limpieza química	48
<b>Capítulo 4. Resultados</b>	
4. Técnicas electroquímicas	50
4.1. Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )	50
4.2. Curvas de Polarización (CPs)	52
4.2.1. CPs del composito TiC-Ni	52
4.2.1.1. Análisis cualitativo de las CPs del TiC-Ni	52
4.2.1.2. Análisis cuantativo de las CPs del TiC-Ni	55
4.2.2. CPs del Ni	57
4.2.2.1 Análisis cualitativo de las CPs del Ni	57
4.2.2.2. Análisis cuantitativo de las CPs del Ni	61
4.2.3. Análisis cinético comparativo de CPs de TiC-Ni y Ni	62
4.3. Técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	65
4.3.1. RPL de composito	65
4.3.2. RPL de níquel	67
4.3.3. Análisis cinético comparativo de RPL del TiC-Ni y Ni	70
4.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	72
4.4.1. Análisis de los espectros de EIE del TiC-Ni	72
4.4.1.1. Análisis cualitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética	72
4.4.1.2. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética	75

---

4.4.1.3. Análisis cualitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética	76
4.4.1.4. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética	82
4.4.2. Análisis de los espectros de EIE del Ni	83
4.4.2.1. Análisis cualitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética	83
4.4.2.2. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética	86
4.4.2.3. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética	87
4.4.2.4. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética	93
4.4.3. Análisis cinético comparativo de los espectros de EIE del composito TiC-Ni y Ni	94
4.5. Ruido Electroquímico (RE)	96
4.5.1. Análisis de transientes del RE con respecto al tiempo	96
4.5.1.1. Análisis de transientes del TiC-Ni	96
4.5.1.2. Análisis de transientes del Ni	103
4.5.2. Índice de Localización (IL)	111
4.5.3. Resistencia del RE (Rn)	113
4.5.4. Dominio de la frecuencia	117
4.5.4.1. Impedancia del Ruido (Zn) del TiC-Ni	117
4.5.4.2. Impedancia del Ruido (Zn) del Ni	120
4.5.4.3. Análisis cuantitativo de la velocidad de corrosión del TiC-Ni y Ni obtenido por Zn	123
4.5.4.4. Correlación de parámetros cinéticos	125

---

determinados a través de métodos de análisis, Rn y Zn, de RE	
4.5.4.5. Análisis cinético del proceso de corrosión del TiC-Ni y Ni inmersos en agua de mar sintética	127
4.6. Análisis superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	129
4.6.1. Caracterización de la muestras de TiC-Ni por MEB	129
4.6.2. Análisis superficial del níquel por MEB	131
4.6.3. Análisis superficial comparativo del níquel y el composito	132
<b>Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones</b>	
5.1 Conclusiones	135
5.2 Recomendaciones	136
<b>Bibliografía</b>	137
<b>Anexos</b>	147
Anexo I. Reproducibilidad de los diagramas de Bode	148
Anexo II. Reproducibilidad de las transientes de RE con respecto al tiempo	150
Anexo III. IL del TiC-Ni y Ni inmersos en agua de mar sintética.	152
Anexo IV. Listado de abreviaturas y símbolos	154
<b>Anexo V. Logros obtenidos</b>	157



---

**Índice de Tablas**

<b>Tabla I.</b> Serie FEM	16
<b>Tabla II.</b> Clasificación del tipo de corrosión con base en el IL	31
<b>Tabla III.</b> Parámetros electroquímicos del TiC-Ni en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión 0, 6, 12 y 24h, bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente	56
<b>Tabla IV.</b> Parámetros electroquímicos del TiC-Ni inmerso en agua de mar por un periodo de 30 días.	56
<b>Tabla V.</b> Parámetros electroquímicos del Ni en agua de mar a diferentes tiempos de inmersión, 0, 6, 12 y 24h.	61
<b>Tabla VI.</b> Parámetros electroquímicos del Ni por un periodo de 30 días de inmersión.	61
<b>Tabla VII.</b> Parámetros de RPL e $i_{corr}$ del composito, pruebas 1 y 2	65
<b>Tabla VIII.</b> Parámetros de RPL e $i_{corr}$ del seguimiento del proceso de corrosión del composito durante 30 días de inmersión en agua de mar	66
<b>Tabla IX.</b> Parámetros de RPL e $i_{corr}$ del Ni, pruebas 1 y 2	67
<b>Tabla X.</b> Parámetros de RPL e $i_{corr}$ del seguimiento del proceso de corrosión del Ni durante 30 días de inmersión en agua de mar	69
<b>Tabla XI.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del TiC-Ni con CEE, de las primeras 24h de inmersión	76
<b>Tabla XII.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del TiC-Ni con CEE, del seguimiento de 30 días de inmersión	83
<b>Tabla XIII.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del Ni con CEE, de las primeras 24h de inmersión	87
<b>Tabla XIV.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de	93

---

espectros de impedancia del Ni con CEE, del seguimiento de 30 días de inmersión

**Tabla XV.** Clasificación del tipo de corrosión con base en el IL 111

**Tabla XVI.** Valores de IL obtenidos de las muestras de composito y níquel durante las primeras 24h de inmersión en agua de mar sintética 153

**Tabla XVII.** Valores de IL correspondientes al seguimiento de 30 días de inmersión del composito y níquel en agua de mar sintética 153

**Tabla XVIII.** Parámetros de  $R_n$  e  $i_{corr}$  del TiC-Ni y Ni inmerso en agua de mar sintética durante 24h 113

**Tabla XIX.** Parámetros de  $R_n$  e  $i_{corr}$  del TiC-Ni y Ni de inmersión en agua de mar sintética por un periodo de 30 días 115

---

**Indice de Figuras**

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Pourbaix del comportamiento del níquel inmerso en agua a 25°C y una concentración de $10^{-6}$ de iones de Ni	17
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Evans	21
<b>Figura 3.</b> Rectas de Tafel	23
<b>Figura 4.</b> Curvas de Tafel	24
<b>Figura 5.</b> Circuito equivalente de Randles, procesos de transferencia de carga neta (a), circuito equivalente para un metal recubierto o pintado (b), y circuito equivalente con presencia de un proceso difusivo (c)	27
<b>Figura 6.</b> Diagrama de Nyquist de níquel en agua de mar sintética después de 6h de inmersión y bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente	28
<b>Figura 7.</b> Diagrama de Bode de níquel en agua de mar sintética después de 6h de inmersión, (a) ángulo de fase y (b) módulo de impedancia	28
<b>Figura 8.</b> Transientes de potencial (a) y corriente (b) del níquel en agua de mar sintética después de 6h de inmersión y bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente	30
<b>Figura 9.</b> Espectros de impedancia del ruido de TiC-Ni en agua de mar sintética al inicio de la experimentación, por el Método de Transformada Rápida de Fourier (TRF) y Método de Máxima Entropía (MME).	32
<b>Figura 10.</b> Clases de materiales a partir de los cuales se puede fabricar un material compuesto	33
<b>Figura 11.</b> Especímenes de material compuesto TiC-Ni con áreas de $1\text{cm}^2$	44
<b>Figura 12.</b> Pulido de las probetas con lija de SiC hasta grado 600, (a) compuesto TiC-Ni y (b) Ni respectivamente.	44
<b>Figura 13.</b> Preparación superficial de las probetas a grado 600 con	44

---

lija de SiC, TiC-Ni y Ni respectivamente

<b>Figura 14.</b> Potenciostáto y arreglo típico de una celda de tres electrodos	45
<b>Figura 15.</b> Arreglo electroquímico para mediciones de RE con probetas de níquel	47
<b>Figura 16.</b> Limpieza química de las probetas de TiC-Ni y Ni	48
<b>Figura 17.</b> Reproducibilidad del $E_{\text{corr}}$ del compuesto (a) y del níquel (b), en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente	50
<b>Figura 18.</b> Potencial de corrosión vs tiempo, del TiC-Ni y del Ni en agua de mar sintética	51
<b>Figura 19.</b> Reproducibilidad de las CPs del compuesto a diferentes tiempos de inmersión; 0 (a), 6 (b) 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética	52
<b>Figura 20.</b> CPs del compuesto inmerso en agua de mar sintética, a 0, 6, 12 y 24h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	53
<b>Figura 21.</b> CPs del TiC-Ni en agua de mar sintética en los tiempos de inmersión de 0, 1, 3 y 6 días (a), 9, 12, 15 y 18 días (b) y 21, 24, 27 y 30 días (c), a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	55
<b>Figura 22.</b> Reproducibilidad de las CPs del Ni a diferentes tiempos de inmersión; 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética	57
<b>Figura 23.</b> CPs del níquel inmerso en agua de mar sintética, a 0, 6, 12 y 24h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	58
<b>Figura 24.</b> CPs del Ni inmerso en agua de mar sintética en los tiempos de inmersión de 0, 1, 3 y 6 días (a), 9, 12, 15 y 18 días (b) y 21, 24, 27 y 30 días (c), bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	60

---

<b>Figura 25.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs $t$ del Ni y TiC-Ni inmersos en agua de mar a 0, 6, 12 y 24h de exposición a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente	62
<b>Figura 26.</b> Gráfico de $V_{\text{corr}}$ vs $t$ , comparativo de TiC-Ni y Ni correspondiente al periodo de experimentación de 30 días	63
<b>Figura 27.</b> Reproducibilidad de la velocidad de corrosión para el TiC-Ni en función del tiempo para tiempos de inmersión de 0, 6, 12 y 24h.	66
<b>Figura 28.</b> Reproducibilidad de la velocidad de corrosión para el Ni en función del tiempo para tiempos de inmersión de 0, 6, 12 y 24h.	68
<b>Figura 29.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs $t$ de Ni y composito durante las primeras 24h de inmersión en agua de mar	70
<b>Figura 30.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs $t$ de Ni y composito durante 30 días de inmersión en agua de mar	71
<b>Figura 31.</b> Reproducibilidad de los diagramas de Nyquist del composito a diferentes tiempos de inmersión, (a) 0, (b) 6, (c) 12 y (d) 24h, en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica	72
<b>Figura 32.</b> Diagrama de Nyquist (a y b), diagramas de Bode (c y d), del composito a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24 h) en agua de mar sintética	74
<b>Figura 33.</b> Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del composito a diferentes tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) en agua de mar sintética	78
<b>Figura 34.</b> Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del composito a los 9, 12, 15 y 18 días de inmersión en agua de mar sintética	79
<b>Figura 35.</b> Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del composito a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) en agua de mar sintética	81
<b>Figura 36.</b> Reproducibilidad de los diagramas de Nyquiste del níquel a diferentes tiempos de inmersión, (a) 0, (b) 6, (c) 12 y (d) 24h, en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.	84

---

<b>Figura 37.</b> Diagrama de Nyquist (a y b) y diagramas de Bode de (b y c), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24 h) en agua de mar sintética	85
<b>Figura 38.</b> Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode (b y c), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) en agua de mar sintética.	88
<b>Figura 39.</b> Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (9, 12, 15 y 18 días) en agua de mar sintética.	90
<b>Figura 40.</b> Diagrama de Nyquist (a y b) diagramas de Bode de (c y d), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) en agua de mar sintética.	92
<b>Figura 41.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs t de Ni y composito durante las primeras 24h de inmersión en agua de mar.	94
<b>Figura 42.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs t del TiC-Ni y Ni durante 30 días de inmersión en agua de mar.	95
<b>Figura 43.</b> Series de potencial-tiempo del composito inmerso en agua de mar sintética a 0, 6, 12 y 24h, bajo condiciones estáticas, temperatura y presión atmosférica.	96
<b>Figura 44.</b> Transientes de corriente del composito a diferentes tiempos de inmersión 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura y presión atmosférica.	97
<b>Figura 45.</b> Series de potencial-tiempo del composito en agua de mar sintética correspondientes a los 0, 1, 3 y 6 días de inmersión, bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.	98
<b>Figura 46.</b> Transientes de corriente del composito en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 0 (a), 1 (b), 3 (c) y 6 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.	99
<b>Figura 47.</b> Series de potencial-tiempo del composito en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (9, 12, 15 y 18 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión	100

atmosférica.

**Figura 48.** Series de corriente-tiempo del composito en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 9 (a), 12 (b), 15 (c) y 18 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 101

**Figura 49.** Transientes de potencial del composito en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica 102

**Figura 50.** Transientes de corriente del composito en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 21 (a), 24 (b), 27 (c) y 30 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 103

**Figura 51.** Series de potencial-tiempo del níquel a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 104

**Figura 52.** Transientes de corriente del níquel a diferentes tiempos de inmersión 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 105

**Figura 53.** Series de potencial-tiempo del níquel a diferentes tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 106

**Figura 54.** Series de corriente-tiempo del Ni de 0 (a), 1, 3 y 6 días (b) en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 106

**Figura 55.** Series de potencial-tiempo del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (9, 12, 15 y 18 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 107

**Figura 56.** Series de corriente-tiempo del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 9 (a), 12 (b), 15 (c) y 18 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. 108

---

<b>Figura 57.</b> Series de potencial-tiempo del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.	109
<b>Figura 58.</b> Transientes de corriente del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 21 (a), 24 (b), 27 (c) y 30 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura y presión atmosférica.	110
<b>Figura 59.</b> Índice de localización del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética de 24h de inmersión a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	111
<b>Figura 60.</b> Índice de localización del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética correspondiente a 30 días de inmersión a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	112
<b>Figura 61.</b> (a) Velocidad de corrosión, obtenida por $R_n$ , con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética del TiC-Ni, y Ni y (b) zoom de la $V_{corr}$ del Ni.	114
<b>Figura 62.</b> Velocidad de corrosión, obtenida por $R_n$ , con respecto al tiempo de inmersión de los 30 días de seguimiento de la exposición en agua de mar sintética del TiC-Ni y Ni (a) y, zoom de los valores de $V_{corr}$ de Ni (b).	116
<b>Figura 63.</b> Espectros de impedancia del RE en comparación con espectro de impedancia faradaica del composito TiC-Ni en agua de mar sintética durante 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	118
<b>Figura 64.</b> Espectros de impedancia del ruido en comparación con espectros de impedancia de EIE del composito en agua de mar sintética durante 30 días; 3 (a), 6 (b), 9 (c), 12 (d), 15 (e), 18 (f), 21 (g), 24 (h), 27 (i) y 30 días (j).	120
<b>Figura 65.</b> Espectros de impedancia del RE en comparación con espectro de impedancia faradaica del Ni en agua de mar sintética durante 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	121



---

<b>Figura 66.</b> Espectros de impedancia del ruido en comparación con espectros de impedancia de EIE del níquel en agua de mar sintética durante 30 días; 3 (a), 6 (b), 9 (c), 12 (d), 15 (e), 18 (f), 21 (g), 24 (h), 27 (i) y 30 días (j).	123
<b>Figura 67.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs t del TiC-Ni y Ni obtenido por Zn, durante las primeras 24 de inmersión en agua de mar sintética.	124
<b>Figura 68.</b> Gráfico comparativo de $V_{\text{corr}}$ vs t del TiC-Ni y Ni obtenido por Zn, durante 30 días de inmersión en agua de mar sintética (a) y zoom de $V_{\text{corr}}$ de la Figura 68 (a) a valores inferiores (b).	125
<b>Figura 69.</b> Correlación de la $V_{\text{corr}}$ obtenida por Rn y Zn para los ensayos de 24h de inmersión del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética.	125
<b>Figura 70.</b> (a) Correlación de los parámetros cinéticos ( $V_{\text{corr}}$ ) de los métodos de análisis de la técnica de RE, para los ensayos de 30 de inmersión del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética y (b) zoom	126
<b>Figura 71.</b> Correlación de los valores de $V_{\text{corr}}$ para TiC-Ni y Ni mediante técnicas electroquímicas no destructivas durante 24h de inmersión en agua de mar sintética.	127
<b>Figura 72.</b> Correlación de los valores de $V_{\text{corr}}$ para TiC-Ni y Ni mediante técnicas electroquímicas no destructivas durante 30 días de inmersión en agua de mar sintética.	128
<b>Figura. 73.</b> Micrografías obtenidas por MEB del composito TiC-Ni (a y d) a 1500x y 5000x, (b y e) a 2500x y 5000x, (c y f) a 2000x y 500x; después de 1, 3 y 30 días de inmersión, respectivamente, bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente	129
<b>Figura 74.</b> Mapeo químico realizado a la superficie del composito despues de 3 días de inmersión en agua de mar sintética.	130
<b>Figura. 75.</b> Micrografías obtenidas por MEB del Ni después de 1 día de inmersión; (a) 500x y (d) 1500x, 3 días de inmersión( b) 250x y (e) 500x y 30 días de inmersión (c) 500x y (f) 5000x.	131

---

<b>Figura. 76.</b> Micrografías obtenidas por MEB del TiC-Ni, (a, b y c), y del Ni (d, e y f) después de 1, 3 y 30 días de inmersión en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.	132
---	-----

**Resumen**

En el presente trabajo de investigación se estudió el proceso electroquímico de corrosión del material compuesto TiC-Ni y del níquel (Ni) inmersos en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica. En el análisis electroquímico se utilizaron las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), Ruido Electroquímico (RE), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) y Curvas de Polarización (CPs). Es importante mencionar que en el estudio de la técnica de RE se utilizaron los métodos de análisis de transientes de corriente y potencial, índice de localización, resistencia del RE e impedancia del RE. Los tiempos de exposición del material compuesto en el agua de mar fueron inicialmente 0, 6, 12 y 24 h; posteriormente se realizó un seguimiento por un lapso de tiempo de 30 días tomando una medición cada 3 días. Para medir los parámetros de la corrosión, se utilizó un arreglo típico de tres electrodos, un electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia, una varilla de grafito como Electrodo Auxiliar y muestras de compuesto de TiC-Ni y Ni como Electrodos de Trabajo. Además, se realizó un análisis superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar la morfología del proceso de corrosión.

Los resultados obtenidos indican que el proceso de corrosión de ambos materiales es de tipo mixto, es decir un proceso de transferencia de carga influenciado por un mecanismo de transferencia de masa, El compuesto TiC-Ni presenta menor resistencia a la corrosión en comparación con la matriz Ni sin refuerzo, lo cual se atribuye a la existencia de superficies interfaciales en el compuesto favorables para el proceso corrosivo. La  $V_{corr}$  del TiC-Ni y del Ni se mantuvo aumentando y disminuyendo constantemente, lo cual se atribuye a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión que se adsorbe sobre la superficie metálica. El mecanismo de corrosión que se presentó fue el de celdas de aireación diferencial (diferencia de concentración de oxígeno). La morfología del tipo localizada, específicamente del tipo picadura y hendidura. El resultado del análisis superficial se corroboró con los resultados de RE donde se pudo determinar el carácter localizado del proceso.

This research shows the study of the electrochemical corrosion process of TiC-Ni composite and nickel (Ni) immersed in synthetic seawater at room temperature, atmospheric pressure and static conditions. In order to study the corrosion of TiC-Ni composite and Ni, the electrochemical techniques of linear polarization resistance (LPR), potentiodynamic polarization curves (PPC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (EN) were used. It is important to point out that the measures of EN were analyzed by the method of current and potential transients, localization index, EN resistance and EN impedance. The total exposure time was, at the beginning of the test, 0, 6, 12 and 24 hours, Subsequently the exposure time was extended to 30 days, taking one measure every three days. The experimental set up was carried out using a typical electrochemical cell with three electrodes, where a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode, a sintered graphite bar as auxiliary electrode and samples of TiC-Ni composite and Ni as working electrodes. In addition, a superficial analysis by scanning electron microscopy (SEM) to determine the morphology of the corrosion process was made.

The results of the electrochemical techniques shown that both materials have a mixed corrosion process, it is to mean, a charge transfer process influenced by a mechanism of mass transfer. The lowest corrosion resistance correspond to the TiC-Ni composite. This fact is attributed to the presence of interstitial surfaces in the composite which can induce to the corrosion. The corrosion rate (CR) of the TiC-Ni composite and Ni increased and decreased as the exposure time increased; this behaviour is attributed to the rupture and regeneration of the corrosion products film adsorbed on surface of the sample. The corrosion mechanism was the differential aeration cells (difference in oxygen concentration). In addition, a mass transfer process affected the charge transfer process. The corrosion form found was a localized type, specifically pitting and crevice corrosion. The results of superficial analysis were corroborated by the results of electrochemical noise, where a localized process was identified.

# Capítulo 1

---

**Introducción, Justificación,  
Objetivos e Hipótesis**

## 1.1. Introducción

La corrosión se puede definir como el deterioro de un material metálico por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. De forma general, es la tendencia de los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna. La importancia que tiene el conocimiento de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, ha impulsado al estudio y la búsqueda de métodos con los que pueda evaluarse el comportamiento de los metales frente a un medio agresivo.

Día a día se incrementa la pérdida de recursos monetarios a nivel industrial debido al deterioro de los metales. Esto ha impulsado a la constante búsqueda de nuevos materiales con características capaces de reemplazar a los metales de uso común, así las aleaciones tradicionales han sido la causa del desarrollo de materiales compuestos también llamados cermets, compósitos o MCMM (materiales compuestos de matriz metálica).

Dentro de los materiales generados, los compósitos a base de níquel presentan grandes propiedades mecánicas que satisfacen las necesidades de la industria, en especial para procesos de mecanizado, en las que es indispensable el uso de herramientas de corte o desgaste. Sin embargo, la escasa información sobre el proceso de corrosión que puede manifestar la matriz metálica de dichos materiales representa una gran limitante, al impedir incrementar el tiempo de vida útil de los mismos. Por lo cual se vuelve indispensable conocer el proceso de corrosión de la matriz metálica de dichos compósitos, a fin de incrementar su rendimiento, utilidad y mejorar su tiempo de aprovechamiento. Para ello, es necesario realizar una serie de análisis electroquímicos que permitan evaluar y determinar este mecanismo de corrosión.

La presente investigación estudió el proceso electroquímico de corrosión de la matriz metálica del material compósito de TiC-Ni inmerso en agua de mar sintética a condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando para ello las técnicas electroquímicas de; Curvas de Polarización (CPs), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (RE).

## **1.2. Planteamiento del problema**

El deterioro de materiales metálicos en equipos funcionales o procesos industriales de mecanizado en los cuales es necesario una dureza extrema, resistencia al desgaste o corte ha ocasionado que sea necesario aplicar a los metales de uso común tratamientos térmicos que les permitan favorecer estas propiedades, lo cual resulta en procesos de fabricación costosos. Esta situación ha provocado la continua sustitución de ciertos materiales metálicos. Sin embargo, la falta de investigación con respecto a materiales que logren sustituir este tipo de metales, y que a su vez proporcionen las mismas propiedades estructurales representa una gran problemática debido a que no existen los suficientes fuentes documentales que permitan determinar y sustentar el comportamiento a la corrosión de la matriz metálica de materiales compuestos, en especial para fines de estudio del compuesto TiC-Ni.

## **1.3. Justificación**

Como medida para contrarrestar la pérdida económica industrial debido al desgaste de elementos metálicos cuando sufren fricción entre ellos se plantea la alternativa de utilizar, para los mismos fines, materiales únicos que sean ligeros, resistentes al impacto, desgaste abrasivo y a la corrosión.

Es por ello que fabricar nuevos materiales con características y propiedades superiores a las que presentan los metales y aleaciones convencionales ha dado como resultado el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica también llamados composites, a fin de desplazar gradualmente a los aceros comerciales.

Los composites con matriz de níquel son los más ampliamente utilizados en procesos industriales de mecanizado, sin embargo no presentan una amplia gama de investigación en cuanto a las condiciones más óptimas de resistencia a la corrosión, en particular al estar en contacto con ambientes marinos.

Por su parte, las aleaciones de titanio poseen una excelente resistencia mecánica específica combinada con una gran resistencia a la corrosión y oxidación. No obstante, su comportamiento frente al desgaste es pobre y limita

su uso en muchas aplicaciones. Es por ello que para aplicaciones de mecanizado o corte y desgaste el TiC es embebido en una matriz de níquel, debido a que el níquel es un elemento utilizado en diferentes aleaciones para conseguir una resistencia superior a la corrosión.

En la presente investigación se pretende aportar información del proceso de corrosión de la matriz metálica de materiales compuestos de TiC-Ni en contacto con agua de mar sintética; a fin de determinar su comportamiento y respuesta ante el mismo, de modo que permita predecir su deterioro a largo plazo. Como parte fundamental para obtener el proceso corrosivo de este material se utilizaron las técnicas electroquímicas CPs, RPL, EIE y RE.

#### **1.4. Objetivos**

##### *Objetivo general.*

Estudiar la cinética de corrosión de la matriz metálica de un material compuesto de TiC-Ni inmerso en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica mediante técnicas electroquímicas.

##### *Objetivos específicos*

- Realizar un estudio electroquímico del proceso de corrosión del compuesto TiC-Ni y del níquel (Ni) en agua de mar sintética mediante CPs, RPL, EIE y RE.
- Correlacionar los resultados de las técnicas electroquímicas CPs, RPL, EIE y RE.
- Realizar un análisis superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar la morfología del proceso de corrosión del compuesto inmerso en agua de mar sintética.
- Correlacionar los resultados registrados de las técnicas electroquímicas con los resultados obtenidos a través del análisis superficial (MEB).
- Aportar información de relevancia científica, de la cinética del proceso de



corrosión del compósito inmerso en agua de mar sintética.

- Publicar un artículo arbitrado con información técnico – científica del tema en estudio.
- Realizar una presentación del tema de tesis en Congresos o Foros técnicos.

### **1.5. Hipótesis**

Mediante las técnicas electroquímicas de corrosión, CPs, RPL, EIE y RE, es posible determinar la influencia del cerámico TiC sobre la cinética de corrosión de la matriz metálica de Ni del material compuesto TiC-Ni inmerso en agua de mar sintética.

# **Capítulo 2**

---

## **Revisión bibliográfica**

## **2.1. Principios de corrosión**

### **2.1.1. Corrosión y su clasificación**

#### **2.1.1.2 Definición de proceso de corrosión**

La mayoría de los metales se obtienen a partir de especies minerales estables en condiciones naturales. Por tanto, al exponerse a las condiciones ambientales tienden a estabilizarse química y energéticamente. El regreso espontáneo de estos materiales a su estado natural combinado, es la corrosión. Por lo que este proceso puede definirse como la degradación paulatina de los materiales metálicos debido al medio exterior en el que estén expuestos, generando un deterioro en sus propiedades físicas y químicas (Rojas, 2008). Uno de los factores que limitan la vida de las piezas metálicas en servicio es el ataque químico o físico-químico que sufren en el medio que les rodea.

A nivel industrial esta degradación genera como consecuencia pérdidas millonarias. Al año se destruye hasta un 25% de la producción anual de acero por deterioro de estructuras, maquinaria, tuberías, etc. (Tuutti, 1982).

Por otro lado la corrosión también lleva a desgracias incalculables, debidas a accidentes producidos por la rotura de piezas debilitadas por la oxidación. Ocasiona fallos en las instalaciones industriales (roturas de calderas, tuberías de conducción de gas o hidráulicas, cascos de buques, estructuras metálicas, etc.) (Jovancicevic y col., 1999), produciendo en algunos casos derrames de sustancias que ocasionan un alto impacto ecológico, debido a que contaminan al medio ambiente (Uhlig, 1979).

Aademás de lo anterior, los daños indirectos que esto provoca y los inconvenientes que supone su sustitución, así como la degradación y excesivo consumo de los recursos naturales, aplicado principalmente a los metales cuya reserva mundial es limitada y que cada día su extracción es más difícil y costosa (Andrade y col., 2004).

## **2.1.2. Tipos de corrosión**

### **2.1.2.1. Clasificación según el mecanismo**

De acuerdo con la naturaleza del medio corrosivo, la corrosión metálica comprende la corrosión química y la corrosión electroquímica (Castro, 2001):

- La corrosión química; comprende el ataque por sistemas no electrolíticos, tales como gases y vapores a temperaturas que impiden su condensación sobre la superficie metálica o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica.
- La corrosión electroquímica; comprende la corrosión atmosférica en aire húmedo, la producida en suelos, y la provocada por medios electrolíticos (agua de mar, soluciones ácidas, sales y álcalis) y por sales fundidas. (Ávila y Genescá, 2003).

En la corrosión electroquímica, es fundamental que se ponga en funcionamiento una pila galvánica que denota la existencia de un ánodo, un cátodo y un electrolito. En el momento en que uno de estos tres elementos básicos para el funcionamiento de una pila falle, ésta dejará de funcionar y por tanto se detendrá la corrosión. Los sistemas de protección contra la corrosión están basados en la eliminación de alguno de estos elementos o en hacerlos inoperantes (Ávila y Genescá, 2003).

### **2.1.2.2. Clasificación de acuerdo a la morfología de ataque**

Distintos autores clasifican la corrosión utilizando diferentes criterios, uno de ellos es de acuerdo a su aspecto (morfología). La forma más común de clasificar la corrosión de acuerdo a su morfología es en corrosión uniforme y localizada. A su vez la corrosión localizada se diversifica en varias formas, aunado a ello dos o más modos de corrosión pueden presentarse en un solo proceso de corrosión. Normalmente se establece la clasificación de la corrosión según el aspecto externo de la superficie afectada y las alteraciones que causan en las propiedades físicas del material (Gómez, 2006).

En la teoría, se suele clasificar la morfología de corrosión en 8 formas claramente diferenciables, sin embargo, en la práctica hay casos de corrosión que se ajustan en más de una categoría. Este sistema de clasificación es muy útil en el estudio de los problemas de corrosión (Davis, 2000). Las 8 formas más comunes son las siguientes:

- Corrosión general o uniforme.

En esta forma de corrosión el ataque se extiende de manera homogénea sobre toda la superficie metálica, y por lo tanto la penetración media es la misma en todos los puntos, (espesor uniforme) (Otero, 2012). Las condiciones necesarias para que se lleve a cabo este tipo de corrosión son las siguientes:

- a) La corrosión electroquímica es el único mecanismo de deterioro.
- b) Las reacciones anódica y catódica se llevan a cabo por toda la superficie del electrodo, pero no al mismo tiempo en el mismo lugar, es decir, las reacciones anódica y catódica cambian de lugar constantemente. Estrechamente relacionado con este comportamiento dinámico se asume que:
  - c) No hay diferencias de concentración macroscópicas significativas en el electrolito a lo largo de la superficie del metal, y la composición y microestructura del metal es bastante homogénea (Bardal, 2003).

Todos los metales se ven afectados por la corrosión uniforme, aunque materiales pasivos, tales como aceros inoxidable o aleaciones níquel-cromo están normalmente sometidos a las formas de ataque localizado (Davis, 2000).

- Corrosión por picadura

Generalmente sucede en materiales resistentes a la corrosión que tienen una superficie pasiva que se rompe por esfuerzo mecánico o interacción química (presencia de halógenos como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ). En el cual se presenta un ataque localizado caracterizado por hoyos o cavidades cuyo diámetro es menor o igual a su profundidad. Las cuales tienen diferentes propiedades a comparación del resto de la superficie y crecen en sentido de la gravedad. Es considerada la

forma de corrosión más peligrosa ya que su forma de evaluar no es tan simple como la corrosión uniforme y se convierten en factores nucleantes de grietas o imperfecciones que producen a la larga la falla del material (Galván, 2011).

En el mecanismo para que la picadura ocurra, la formación de un ánodo es un requisito previo. Con la formación de un ánodo, una celda local de corrosión se desarrolla, celda de aireación diferencial. El ánodo puede formarse como resultado de; la falta de homogeneidad en la superficie del metal y la destrucción de la película pasiva, que resulta en la formación de un pequeño ánodo. (Ahmad, 2006).

- Corrosión en hendidura

Este tipo de corrosión localizada se lleva a cabo dentro de resquicios o superficies revestidas que están expuestas a un medio corrosivo (generalmente estancado). Una condición importante para que la corrosión en hendidura se produzca es la formación de una celda de aireación diferencial (Galván, 2011). Las principales causas de este tipo de corrosión son; presencia de espacios estrechos entre el metal-metal o no metal a los componentes del metal, presencia de grietas, cavidades y otros defectos en metales, incrustación biológica de organismos y depósitos similares y deposición de suciedad, barro u otros depósitos sobre una superficie de metal (ASM, 1987).

- Corrosión galvánica

Básicamente, la corrosión galvánica ocurre cuando dos metales o aleaciones diferentes están en contacto eléctrico en el mismo medio agresivo. Dependiendo de sus características termodinámicas, un metal actuará como ánodo y el otro como cátodo. También se incluye bajo este concepto el ataque preferente que sufrirá la fase activa con respecto a otra más noble presente en una aleación cuando esta aparece en contacto con un medio agresivo. (Otero, 2012; Galván, 2011).

- Corrosión-erosión y corrosión cavitación.

La erosión-corrosión es la aceleración e incremento en la velocidad de deterioro o ataque en un sustrato metálico, debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo que contiene partículas erosivas y la superficie metálica. Mecánicamente, se puede asociar a la eliminación física de películas protectoras seguida de la del material metálico de la superficie del sustrato, que dan como resultado un subsecuente incremento de la corrosión electroquímica. De manera que, la corrosión-erosión ocurre cuando la velocidad del fluido es tan alta que la reducción de presión que sucede con el flujo permite la nucleación de burbujas de agua, que colapsan en la superficie del metal, destruyendo la película pasiva del metal. Durante este proceso, el material se activa fuertemente en los puntos atacados, y altas velocidades de corrosión locales son posibles (Davis, 2000; Galván, 2011).

- Corrosión intergranular.

Corrosión considerada exclusivamente de los aceros inoxidable, sin embargo también puede presentarse en aleaciones de níquel y aluminio. La corrosión intergranular se define como la disolución selectiva de los límites de grano, o regiones estrechamente adyacentes, sin ataque apreciable de los propios granos. Esta disolución es causada por diferencias de potencial entre la región límite de grano y cualquier precipitado, fases inter o impurezas que se forman en los bordes de grano. El mecanismo real difiere con cada sistema de aleación. (Davis, 2000; Ahmad 2006).

- Corrosión inducida por microorganismos (MIC por sus siglas en ingles).

La actividad de determinados microorganismos cuando se sitúan en la interface metal-electrolito puede introducir cambios, en ocasiones relevantes, en dicha interface y, en consecuencia, modificar las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de corrosión electroquímica. Se define por lo tanto a corrosión inducida por microorganismos como el fenómeno de corrosión electroquímica que tiene lugar en presencia de estos microorganismos (Otero, 2012).

## 2.2. Termodinámica de la corrosión electroquímica

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente frente a otras que lo hacen catódicamente. El conocimiento del potencial de electrodo, es por tanto, de la mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite establecer cuales son las regiones anódicas (en las que el metal ataca) y las catódicas en grandes estructuras, o entre metales diferentes en contacto y precisar la mayor o menor tendencia termodinámica a la disolución (corrosión) de cada metal o aleación (Otero, 2012; Genescá, 2003).

### 2.2.1. Cambio de energía libre $\Delta G$ y potencial normal o estándar $E^\circ$

En general, puede expresarse en función del cambio de energía libre en condiciones normales  $\Delta G^\circ$ , de la constante de los gases R, de la temperatura T y de la constante de la Ley de acción de masas a presión constante K (Otero, 2012), a través de la ecuación

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (1)$$

Donde:

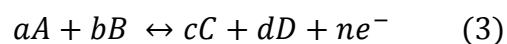
$\Delta G^\circ$  = cambio de energía libre en condiciones normales, dadas en calorías, es decir:

$$\Delta G^\circ = \sum \mu^\circ \text{productos} - \sum \mu^\circ \text{reactivos} \quad (2)$$

R = constante de los gases (1.987 cal/ (°K · mol))

T = temperatura absoluta (298 °K)

K = constante de la ley de acción de masas a presión constante, para una reacción del tipo general.



$$K = \frac{C^c D^d}{A^a B^b} \quad (4)$$

Para una reacción electroquímica que no es más que un tipo particular de reacción química, el cambio de energía libre se puede expresar en función de la constante de Faraday, F (23060 cal/V°K), cantidad de electricidad necesaria



para la disolución (corrosión) de un equivalente-gramo, del número de electrones intercambiados  $n$  y del potencial al que tiene lugar el proceso  $E$ , de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = -n F E \quad (5)$$

Se pueden por tanto igualar ambas expresiones, de manera que para una reacción general:

$$\Delta G^\circ + RT \ln \frac{\{(C)^c(D)^d\}}{\{(A)^a(B)^b\}} = -n F E \quad (6)$$

Y por tanto:

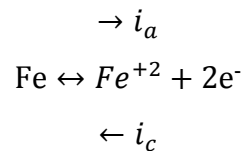
$$E = E^\circ - \{RT/nF\} \ln \frac{\{(C)^c(D)^d\}}{\{(A)^a(B)^b\}} \quad (7)$$

Expresión en la que  $E^\circ$  representa el cambio de energía libre estándar para la reacción electroquímica en cuestión y se conoce como potencial normal o estándar.

Los metales con tendencia a la forma reducida presentarán potencial de reducción alto, mientras que aquellos que presenten tendencia termodinámica a la forma oxidada (iónica) tendrán potenciales de reducción negativos (Otero, 2012).

### 2.2.2. Densidad de corriente de intercambio

En un equilibrio dinámico descrito de la siguiente forma:



Donde  $i_a$  es correspondiente a la densidad de corriente anódica e  $i_c$  a la catódica.

Puesto que se trata de un equilibrio, y no hay transformación neta de especies, y por tanto, tampoco hay transferencia neta de carga (principio de electroneutralidad), debe cumplirse que:

$$i_a = i_c = i_0 \quad (8)$$

Es decir que;

$$i_{\text{neta}} = i_{\text{oxidación}} + i_{\text{reducción}} = 0 \quad (9)$$

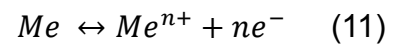
$$i_0 = i_{\text{oxidación}} = -i_{\text{reducción}} \quad (10)$$

De modo que la densidad de corriente que va hacia uno u otro lado se denomina densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ). Dado que ambos procesos se verifican con la misma rapidez (Ugaz y Díaz, 1988). Por convención, se asume que:

$$i_a > 0 \text{ e } i_c < 0$$

### 2.2.3. Ecuación de Nernst

Cuando un átomo metálico pasa a disolución como ion, al estar cargado, se genera una diferencia de potencial en la interfase metal-electrolito, que al ir creciendo a medida que pasan más iones a la solución, se opone, cada vez con mayor fuerza, a la entrada en la solución de nuevos iones, hasta que, para una diferencia de potencial específica para cada sistema metal-solución, se alcanza un equilibrio en el cual el intercambio entre átomos metálicos y sus iones se realiza a igual velocidad en ambos sentidos.



Aplicando la ecuación (7) a la reacción electroquímica anterior, que representa por definición la reacción de corrosión se obtiene:

$$E = E^{\circ} - \{RT/nF\} \ln(Me^{n+}) \quad (12)$$

Teniendo en cuenta que la actividad de las sustancias puras, (Me), se considera igual a la unidad. Este valor de potencial se conoce como potencial de equilibrio electroquímico. La ecuación se conoce como ecuación de Nernst y define el valor del potencial de electrodo en función de la actividad de sus iones en solución (Otero, 2012; Campana y col., 2008).

Para las reacciones químicas, es conveniente hacer uso de la ecuación de Van 't Hoff, que consiste en la constante de equilibrio:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -2.303 R T \log K \quad (13)$$

Para una reacción electroquímica que no es más que un tipo particular de reacción química, el cambio de energía libre se puede expresar con la ecuación (5).

Considerando que el potencial estándar se encuentra dado por:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (14)$$

En consecuencia la ecuación de Nernst puede reescribirse por:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log k \quad (15)$$

Se debe tener en cuenta que las reacciones electroquímicas se escriben como reacciones de oxidación; es decir, los electrones a la derecha (Verink, 2011).

#### **2.2.4. Serie de Fuerza Electromotriz (FEM)**

Los experimentos de Luigi Galvani en 1780 allanaron el camino hacia el descubrimiento de las pilas galvánicas (Keithley, 2013). Las celdas galvánicas indican que la presencia de materiales metálicos diferentes en contacto con una solución electrolítica trae como consecuencia la existencia de la corrosión galvánica por contacto o por par metálico (Domínguez y col., 1987). El metal menos noble (ánodo) o el más activo experimentan corrosión en un ambiente particular mientras que el metal inerte, el más noble (cátodo), queda protegido de la corrosión (Callister, 1996; Groysman, 2010). Los primeros estudios realizados en el campo de la corrosión galvánica se basaban en la ubicación de los componentes del par metálico en la Serie de Fuerzas Electromotrices (FEM) o por la determinación experimental de los potenciales a circuito abierto (Scully, 1966). 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 en orden ascendente, Tabla I.

**Tabla I.** Serie FEM (Álvarez, 2015)

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

Existe una reacción electroquímica en equilibrio, en el cual se encuentra en una solución de sus propios iones, a condiciones estándar. En estas condiciones se registra un valor de potencial  $E^\circ$  o potencial normal (Skoog, 1997). El comportamiento corrosivo de las pilas galvánicas, realizadas con base a la serie FEM, ha sido estudiado en diversas investigaciones. De las cuales la celda conocida como Pila de Daniell, en la cual los electrodos son los metales que participan en la reacción (son electrodos activos), (Vera, 2007).

Otro de los pares galvánicos que más ha sido tratado en la literatura científica, es el Fe-Cu. Por su parte el acero galvanizado, da lugar a la formación de un par galvánico con el acero, disminuyendo así su velocidad de deterioro (Granesse y Rosales, 1986).

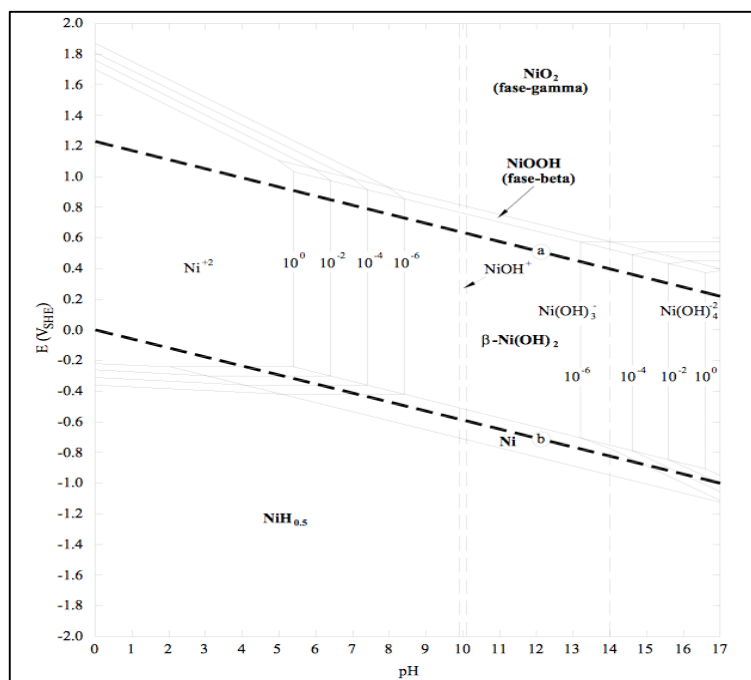
### 2.2.5. Diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix o diagramas de estabilidad termodinámica desarrollados por Marcell Pourbaix en 1946 representan reacciones en un plano, tomando como coordenadas el pH, en el eje horizontal y, el potencial electroquímico (E), en el eje vertical. Estos parámetros de E y pH son mostrados en gráficas para los diversos equilibrios termodinámicos electroquímicos y químicos de metales en agua. Debido a que existen varios equilibrios para cada metal considerado, solamente un metal puede ser representado claramente en un diagrama (Buralla, 2012; ASTM G 15-93). Se

utilizan ampliamente para predecir procesos de corrosión, debido a que representan las áreas de estabilidad termodinámica de las especies sólidas o acuosas en función del potencial y del pH a la temperatura de interés. Sin embargo, nunca de su observación se pueden hacer deducciones cuantificables ya que solo se le proporcionan un tratamiento cualitativo y aproximado.

De este modo, indican bajo que condiciones de potencial y pH el metal es estable termodinámicamente (o inmune a la corrosión), bajo que condiciones puede causar su disolución para formar iones (corrosión), y bajo que condiciones su transformación en óxidos, hidróxidos, hidruros o sales metálicas que pueden producir pasivación (Pourbaix, 1987; Otero, 2012).

Un ejemplo del tipo de diagrama antes mencionado es el mostrado en la Figura 1.



**Figura 1.** Diagrama de Pourbaix del comportamiento del níquel inmerso en agua a 25°C y una concentración de  $10^{-6}$  de iones de Ni (Pourbaix, 1974).

### **2.3. Cinética de corrosión**

Una vez establecido el mecanismo de la corrosión electroquímica y los aspectos termodinámicos en los que se fundamenta, es preciso considerar como se puede conocer la velocidad con la que un proceso corrosivo se lleva a cabo. Así si desde el punto de vista termodinámico el tránsito de un metal de la forma elemental a la forma combinada (corrosión) es un proceso espontáneo y favorecido, será importante conocer la rapidez con la que se produce, para poner los medios conducentes que logren que el tránsito sea lo más lento posible.

De manera que la velocidad de corrosión se puede medir indirectamente a partir de una variable experimental, concretamente la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión. Para ello basta con la aplicación fundamental de la electroquímica, las Leyes de Faraday (Fontana, 1987; Jones, 1996; Videla y Salvarezza, 1984).

#### **2.3.1. Leyes de Faraday**

##### **2.3.1.1. Primera ley de Faraday**

La cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrólisis es independiente de la composición química del electrolito, con la condición de que funcione siempre con la misma valencia, es decir, es proporcional a la carga eléctrica total transferida (Cerón y Soto, 2014).

##### **2.3.1.2. Segunda ley de Faraday**

La cantidad de sustancias diferentes disueltas o depositadas por el paso de la misma carga eléctrica es proporcional a su equivalente en peso (Cerón y Soto, 2014).

En general estas leyes dicen que, prácticamente, el paso de una cantidad de corriente de 96 500 coulombs (número de Faraday) disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico.

Por tanto, si una cantidad de electricidad de  $Q$  coulombs pasa, la cantidad de

metal disuelto será:

$$Q C x \frac{1 \text{ eq}}{96500 C} x \frac{1 \text{ mol}}{n \text{ eq}} x \frac{P.A. g}{1 \text{ mol}} = p g \quad (16)$$

Además

$$Q = I t \quad (17)$$

(Coulomb= ampere multiplicado por un segundo).

Por lo tanto:

$$p = I x t x \frac{P.A.}{n x 96500} \quad (18)$$

En donde:

p =gramos de metal disuelto

I =intensidad de la corriente en amperes (A)

t =tiempo en segundos (s)

P.A. =peso atómico del metal en gramos (g)

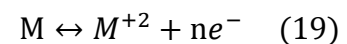
n =valencia del elemento, número de electrones que pierde el metal al disolverse

El cociente P.A / 96 500 x n es el equivalente electroquímico. De esta manera se puede calcular la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente (Ávila y Genescá, 2003).

### 2.3.2. Teoría del potencial mixto

Las bases teóricas de los ensayos electroquímicos en los estudios de corrosión se encuentran en la Teoría del potencial mixto. En esencia, esta teoría postula que las reacciones de oxidación y reducción en la corrosión electroquímica se producen a igual velocidad sobre la superficie metálica.

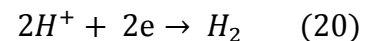
Las reacciones de oxidación, o anódicas, puesto que se producen en las zonas anódicas del metal, pueden ser representadas por la ecuación general siguiente:



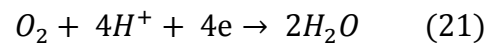
Este es el verdadero proceso de corrosión, que remueve el átomo metálico de la superficie convirtiéndolo en un ión. La teoría del potencial mixto propone que todos los electrones generados por las reacciones anódicas son consumidos por las correspondientes reacciones de reducción, o catódicas.

Las reacciones catódicas más comunes en soluciones acuosas son las siguientes:

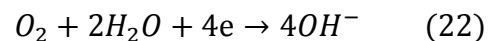
1. Reducción de protones (deprotonación, soluciones ácidas):



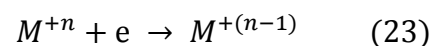
2. Reducción de oxígeno (sol. ác.):



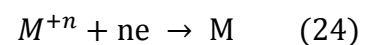
3. Reducción de oxígeno (sol. neutra o bás.):



4. Reducción de iones metálicos:



5. Deposición de iones metálicos:



Los procesos de corrosión pueden ocurrir simultáneamente más de una reacción anódica y catódica. Para que ocurra una reacción neta, es necesario romper el equilibrio forzándolo en una dirección, ya sea hacia la derecha (oxidación) o hacia la izquierda (reducción). En un proceso electroquímico cualquiera, esto sucede debido a la influencia de otra reacción electródica y es conocido como polarización (Ugaz y Díaz, 1988).

### 2.3.2.1. Polarización y sobrepotencial.

La Polarización de una interfase metal-electrolito, puede entenderse como, el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase. La magnitud de polarización es usualmente medida en términos de sobrepotencial.

El sobrepotencial ( $\eta$ ). Es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su  $E_{corr}$ , hasta un valor



de potencial distinto ( $E$ ) y se define como (Galván, 2004):

$$\eta = E - E_{corr} \quad (25)$$

Al romper equilibrio con el fenómeno de la polarización al electrodo, ocasiona como resultado la ecuación de Wagner-Traud, la teoría del potencial mixto para el potencial de corrosión,  $E_{corr}$  (Galván, 2004).

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta_c \right] \right\} \quad (26)$$

En condiciones de polarización o del potencial medido sobre un metal en operación, las reacciones se encontrarán en un sentido en la disolución del metal y en el otro en la descarga de iones  $H^+$  o las reducciones de  $O_2$ , las cuales verificarán a nuevos potenciales conocidos como ( $E'_a$ ,  $E'_c$ ), produciendo un nuevo potencial en común, resultante de la verificación simultanea de dos o mas procesos en condiciones de no equilibrio y denominado como potencial mixto (Otero, 2012).

### 2.3.2.2. Diagramas de Evans

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 (Medina, 2006). Lo anterior puede ejemplificarse claramente en el conocido diagrama de Evans (Figura 2).

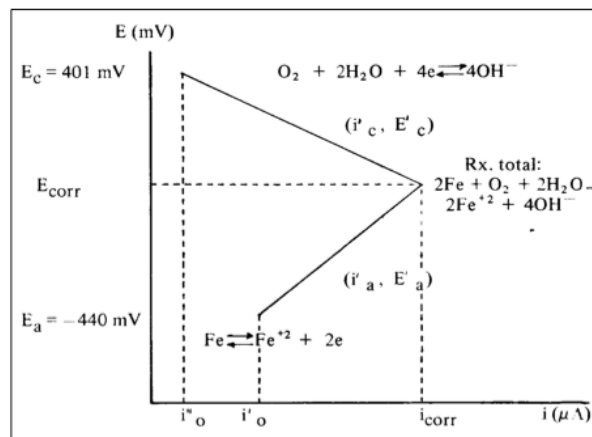


Figura 2. Diagrama de Evans (Ugaz y Díaz, 1988).

### 2.3.4. Intensidad de corriente de corrosión.

Como se dijo anteriormente las reacciones que producen un potencial mixto en consecuencia producen nuevas densidades de corrientes ( $i'_a$   $i'_c$ ), las cuales producirán una nueva corriente de intercambio en común, conocida como intensidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), la cual también puede observarse en el diagrama de Evans presentado en la Figura 2. Esta  $i_{corr}$  es una medida de la velocidad de corrosión y se calcula como la corriente que circula dividiendo el área expuesta al medio agresivo, y sus unidades se encuentran dadas en ( $A/cm^2$ ) (Medina, 2006; Otero, 20012; Ugaz y Diaz, 1988).

### 2.3.5. Velocidad de corrosión, $V_{corr}$

Con base en lo anterior es posible retomar el concepto de velocidad de corrosión de manera que tomando como punto de partida las Leyes de Faraday se determina que para disolver un equivalente electroquímico de metal se requieren de 96500 C, para disolver cierta cantidad de gramos se requieren  $ItC$ , siendo  $I$  la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión y  $t$  el tiempo durante el cual funciona dicha pila. Los gramos del metal disueltos serán, por lo tanto:

$$X = \frac{Eq}{96500} I \quad (27)$$

y los gramos disueltos en la unidad de tiempo serán la velocidad de corrosión de dicho metal, y por tanto será:

$$V_{corr} = \frac{X}{t} = \frac{Eq}{96500} I \quad (28)$$

Es decir, la velocidad de corrosión está directamente relacionada con la intensidad de corriente (Otero, 2012). Y debido a que esta última, como se mencionó anteriormente, se expresa en unidades  $A/cm^2$  es posible sustituir estas unidades y utilizar la densidad del metal en cuestión a fin de obtener la  $V_{corr}$  reportada en unidades de penetración de mm/año ó mpy.

## 2.4. Técnicas electroquímicas

### 2.4.1. Curvas de Polarización (CPs)

#### 2.4.1.1. Ley de Tafel

La observación y el establecimiento de la relación existente entre la corriente y el potencial del electrodo datan de ya casi un siglo, desde que Tafel, en 1905, dedujo de manera teórica, para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible (Genescá, 2002). Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

- para una reacción anódica ( $i > 0$ ):

$$\eta_a = a + b \log i \quad (b > 0)$$

- para una reducción catódica ( $i < 0$ ):

$$\eta_c = a - b \log |i| \quad (b > 0)$$

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por las rectas de la Figura 3 (Genescá, 2002, Vera, 2010).

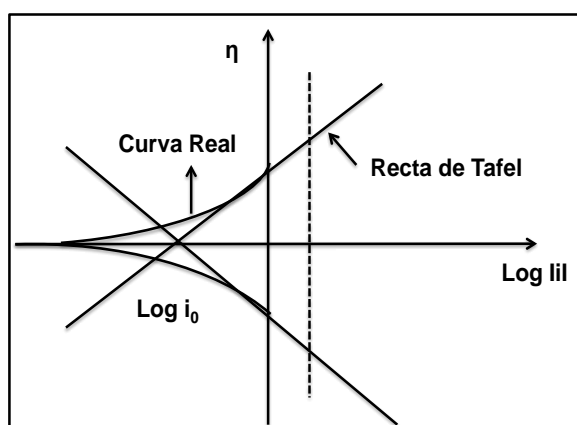


Figura 3. Rectas de Tafel

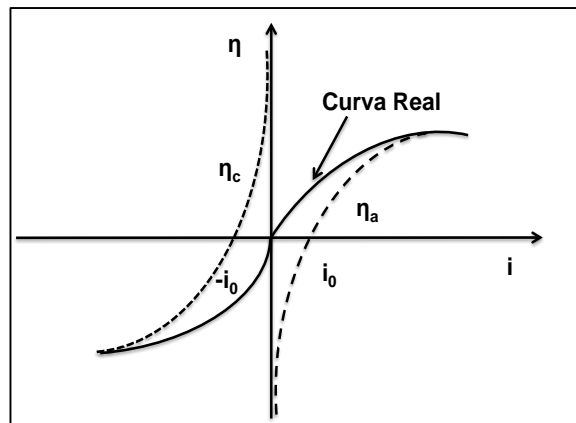
Estas fórmulas son válidas solamente para una corriente  $i$  suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. Lo que es evidente, puesto que se debe obtener a  $i=0$  un sobrepotencial  $\eta=0$  y no  $\eta= \infty$  como lo indicaría la ley de Tafel.

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente  $i_0$ . Se tiene entonces:

$$- a / b = - a' / b' = \log i_0$$

Con las mismas coordenadas semi-logarítmicas, la curva de polarización real está constituida de dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una asintótica de la recta de Tafel correspondiente (Genescá, 2002; Ramírez, 2007).

En coordenadas ordinarias, las curvas de Tafel anódicas y catódicas para un mismo sistema tiene la forma representada en la Figura 4:



**Figura 4.** Curvas de Tafel.

#### 2.4.1.2. Métodos para realizar las Curvas de Polarización

La obtención experimental de curvas de polarización puede realizarse de varias formas:

- Potenciostática. El potencial se mantiene constante y se mide la variación de la corriente que circula en el sistema.
- Galvanostática. Es cuando la corriente que circula por el sistema se mantiene constante y se mide la variación del potencial.
- Potenciodinámica. En este método el potencial del sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme y se registra el cambio correspondiente que sufre la corriente del sistema.

d). Galvanodinámica. La corriente que circula en el sistema se hace variar de manera uniforme con el tiempo y se registra el cambio correspondiente que sufre el potencial.

Sabiendo que en el Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) la sumatoria de las corrientes anódicas es igual a la sumatoria de las corrientes catódicas, se puede determinar mediante el método de Extrapolación de Tafel la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) (Galván, 2004).

El cálculo de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel, se basa en la extrapolación lineal o de Tafel en un diagrama experimental E vs log i.

#### 2.4.2. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

La Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años. Esta técnica fue desarrollada por Stern y Geary quienes derivaron una ecuación que relaciona la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de la corrosión electroquímica de los metales corroyéndose.

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación (Jones, 1996):

$$i_{corr} = \frac{\beta}{Rp} \quad (29)$$

$$\beta = \frac{babc}{2.303(ba + bc)} \quad (30)$$

Donde  $ba$  y  $bc$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación 29, de Stern y Geary, establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), es decir, la obtención de la velocidad de corrosión, con resistencia a la polarización. 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 resistencia (Genescá, 2002).

La constante  $\beta$  de la ecuación 29 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación, que es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable. Se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una  $\beta=26\text{mV}$ . Las condiciones bajo las cuales esta la ecuación de Stern y Geary son todas aquellas que limitan la ecuación de Butler-Volmer, se debe aplicar cuando exista proceso activacional o por transferencia de carga. El procedimiento experimental para realizar la técnica de RPL se encuentra reglamentado por la norma ASTM G-59 (ASTM-G-59; Genescá, 2002).

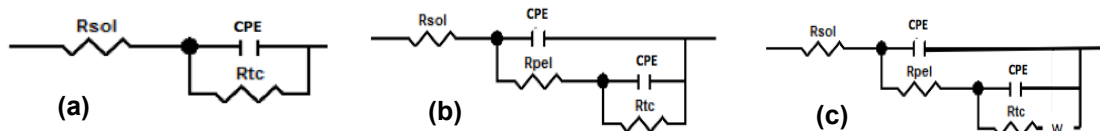
### **2.4.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)**

Se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (i) a diferentes frecuencias. El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” (Genescá, 2002).

La impedancia describe la resistencia eléctrica (R), utilizando circuitos de corriente alterna (CA). En el caso de una señal alterna la expresión equivalente a la ley de ohm (corriente directa) es:  $E=IZ$ , en el cual Z es la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Donde la frecuencia (f) de un sistema CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s<sup>-1</sup>).

### 2.4.3.1. Circuitos Electricos Equivalentes (CEE)

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen proporcionar datos sobre los componentes del sistema, tales como resistencias; resistencia del electrolito ( $R_s$ ), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) e impedancia de Warburg ( $W$ ), Capacitancias ( $C$ ), Inductancias ( $L$ ), etc. Dichos parámetros son analizados mediante circuitos eléctricos denominados equivalentes (CEE) (Kiu, 2009). Dichos circuitos serán correspondientes a los fenómenos físicos que sucedan en las interfases metal-electrolito. Algunos ejemplos comúnmente utilizados se muestran en la Figura 5 (Dehghi y col., 2016; Calderón y col., 2016).



**Figura 5.** Circuito equivalente de Randles, procesos de transferencia de carga neta (a), circuito equivalente para un metal recubierto o pintado (b), y circuito equivalente con presencia de un proceso difusivo (c).

#### 2.4.3.1.1. Cálculo de la capacitancia a partir de CEE

El valor del capacitor en el análisis de impedancia es de suma importancia, pues evidencia los efectos de la corrosión en la demanda de corriente conforme ocurre, así mismo permite la determinación del área de exposición para casos determinados, lo cual representa un parámetro determinante para el presente estudio.

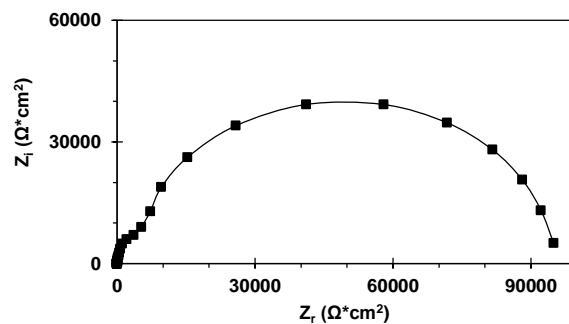
El capacitor se determina mediante la ecuación de Brug la cual propone una expresión en donde se involucra ciertas variables que intervienen en el análisis de impedancia, como se muestra a continuación.

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (31)$$

Donde  $Q$  constante de Brug, y  $\alpha$  es la pendiente entre el log de la frecuencia y el log de la impedancia imaginaria,  $R_s$  es la resistencia de la solución y  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga (Hirschorn y col., 2010).

### 2.4.3.2. Diagrama de Nyquist

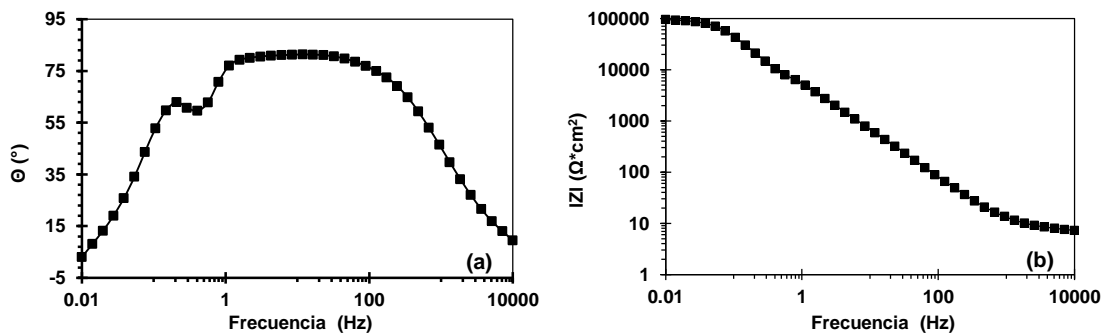
También conocido como "diagrama de plano complejo". En este diagrama se grafica la parte imaginaria de la impedancia ( $Z_i$ ) contra la parte real ( $Z_r$ ) a cada valor de frecuencia. Debido a que la mayoría de las respuestas en corrosión tienen valores negativos de  $Z_i$ , es común que en corrosión, sean graficadas  $-Z_i$  vs  $Z_r$  (Jones, 1996). La Figura 6 presenta un diagrama de Nyquist de níquel inmerso en agua de mar sintética.



**Figura 6.** Diagrama de Nyquist de níquel en agua de mar sintética después de 6h de inmersión y bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

### 2.4.3.3. Diagramas de Bode

Los diagramas de Bode son gráficos de parámetros de impedancia contra la frecuencia, se pueden realizar varias combinaciones, siempre y cuando sean graficados contra la frecuencia. Los diagramas de Bode más comúnmente usados en estudios de corrosión son el logaritmo del módulo de impedancia ( $\log |Z|$ ) y ángulo de fase ( $\Theta$ ) contra el logaritmo de la frecuencia (Arriaga, 2003; Guadarrama, 2003). Estos diagramas condensan toda la información generada en un experimento de EIE (Galván, 2004). Tal como se muestra en el ejemplo de la Figura 7.



**Figura 7.** Diagrama de Bode de níquel en agua de mar sintética después de 6h de inmersión, (a) ángulo de fase y (b) módulo de impedancia.



#### **2.4.4. Ruido Electroquímico (RE)**

Esta técnica no destructiva utilizada para el seguimiento de procesos de corrosión, 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 (Genescá, 2002).

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 (Cottis y Turgoose, 1999) a 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 (ASTM G 199, 2009).

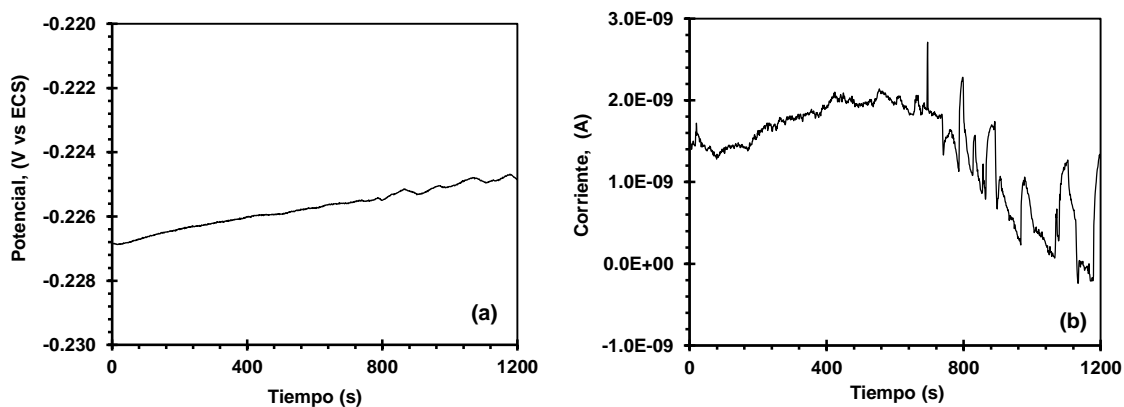
Entre los métodos de análisis utilizados tomando como base la técnica de RE se encuentran; análisis de transientes de acuerdo a series del tiempo, Resistencia del Ruido ( $R_n$ ), Índice de Localización (IL), análisis de espectros de potencia de la corriente y del potencial por Impedancia del Ruido ( $Z_n$ ) con base en el estudio del dominio de la frecuencia.

##### **2.4.4.1 Dominio del tiempo**

Considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial en función del tiempo. 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 película 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 veces mayor que la correspondiente a un solo electrodo (Álvarez, 2015).

La Figura 8 muestra un ejemplo de las transientes de potencial y corriente que pueden analizarse por medio de la técnica de RE.



**Figura 8.** Transientes de potencial (a) y corriente (b) del níquel en agua de mar sintética después de 6h de inmersión y bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

#### 2.4.4.1.1. Resistencia del Ruido ( $R_n$ )

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 ( $\sigma E$ ) y la desviación estándar de la corriente ( $\sigma i$ ), tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_n = \frac{\sigma E}{\sigma i} \quad (32)$$

Finalmente la  $R_n$  se multiplica por el área total expuesta. La  $R_n$  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 desliza del equilibrio en forma espontánea, mientras que para calcular  $R_p$  es necesario polarizar con una señal externa (Chávez, 2007; Tan, 1999; Álvarez, 2015).

#### 2.4.4.1.2. Índice de Localización (IL)

Este método de análisis se encuentra relacionado con 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 de la corriente  $\sigma_i$  y la raíz cuadrada media de la corriente,  $I_{rms}$  (Álvarez, 2015).

La clasificación para el índice de localización se encuentra en la norma ASTM G199, dichos parámetros se presentan en la Tabla II.

**Tabla II.** Clasificación del tipo de corrosión con base en el IL.

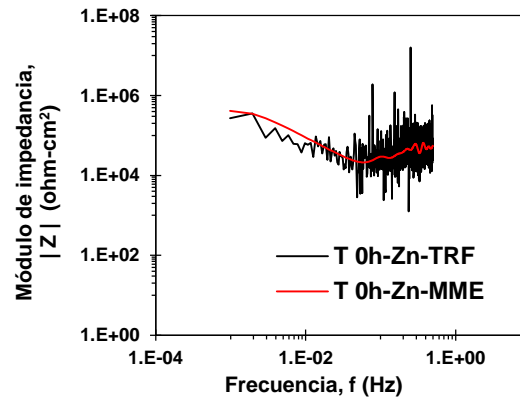
Índice de Localización (IL)		Tipo de corrosión
Máximo	Mínimo	
1	0.1	Localizada
0.1	0.01	Mixta
0.01	0.001	Uniforme

#### 2.4.4.2. Dominio de la frecuencia

##### 2.4.4.2.1. Impedancia del Ruido (Zn)

El estimado espectral es el proceso de cálculo de la potencia presente en varias frecuencias en un registro infinito de datos. Cuando se analizan las frecuencias presentes en una señal compleja, se divide las potencias entre frecuencias. Existen dos métodos utilizados para la estimación del espectro en potencia en estudio de RE: La transformada de Fourier y el Método de Máxima Entropía. El primero produce un espectro ruidoso mientras que el segundo produce un espectro mas liso, siendo ambos equivalentes.

Para aplicar este tipo de análisis se utiliza un artificio matemático que es la remoción de la tendencia o corrimiento en DC, usualmente en la forma de una sustracción de los datos mediante una regresión lineal. Posteriormente se aplica una función ventana para escoger secciones de la serie de tiempo (suponiéndola infinita) que quiere analizarse. La ventana reduce la extensión de las frecuencias a lo largo del espectro. Una vez realizado esto se aplica el algoritmo transformada rápida de Fourier (TRF) o de máxima entropía (MME) para obtener el espectro (equivalente a la varianza) (Malo y Uruchurtu, 2001). Tal como se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Espectros de impedancia del ruido de TiC-Ni en agua de mar sintética al inicio de la experimentación, por el Método de Transformada Rápida de Fourier (TRF) y Método de Máxima Entropía (MME).

Para obtener el espectro de potencial de la impedancia se derivan los espectros de potencia de potencial y se dividen sobre los espectros de potencia de la corriente, para cada frecuencia medida y obteniendo la raíz cuadrada se deriva la densidad espectral o espectro de la impedancia de ruido electroquímico ( $Z_n$ ), el cual es comparable a la impedancia electroquímica convencional para bajas frecuencias (menores a 1 Hz).  $Z_n$  mide el módulo de la impedancia electroquímica del sistema a muy bajas frecuencias.

La impedancia del ruido,  $Z_n$ , permite obtener las velocidades de corrosión a partir de la ecuación análoga de Stern y Geary para Zn, mostrada en la siguiente ecuación:

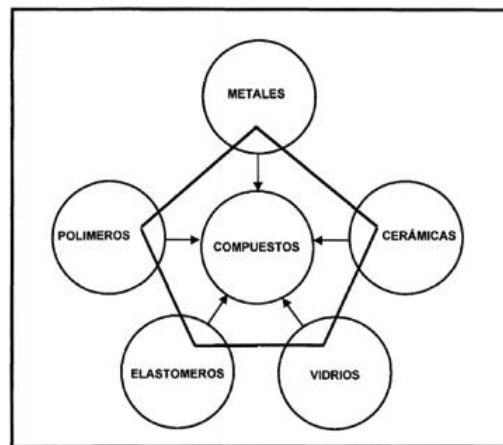
$$Z_n = \frac{\beta}{i_{corr}} \quad (33)$$

## 2.5. Materiales compuestos

Una de las causas por la que se desarrollaron los materiales compuestos es la obtención de propiedades imposibles de conseguir con un material monolítico (Salazar, 1998). El diseño óptimo de un componente demanda un conjunto de propiedades, como por ejemplo, una alta rigidez o resistencia con mínimo peso; o bien en el diseño de propiedades termomecánicas a una máxima transferencia de calor junto con una mínima distorsión térmica, o todas estas propiedades juntas. Por ello, el mejor material es el que posee el perfil de propiedades que más se acerca a las definidas por el diseño y es el que

merece la pena fabricarse (Erich, 1986; Ashby, 1993).

En principio, se pueden combinar dos materiales cualquiera para formar un compuesto (metales, cerámicos, polímeros, etc.). La fabricación se determina en función de lo atractivas que sean las propiedades que presenta. En la Figura 10 se observan las diferentes clases de materiales que pueden formar un material compuesto:



**Figura 10.** Clases de materiales a partir de los cuales se puede fabricar un material compuesto.

A la hora de fabricar un material compuesto se debe trabajar, de forma simultánea, en tres planos distintos: el índice de funcionamiento, que determina qué combinación de propiedades del material puede maximizar sus prestaciones; los gráficos de selección de materiales, en los que las propiedades de distintos materiales junto a sus índices de funcionamiento se pueden seleccionar y, por último, el uso de límites para definir el entorno de propiedades accesibles por un sistema compuesto (Ashby, 1993).

### **2.5.1. Materiales Compuestos de Matriz Cerámica (MCMC)**

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 (Álvarez, 2015).

Entre las matrices más tradicionales de estos materiales 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 ( Millán y col., 2003).

### **2.5.2. Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MCMM) o compositos**

Por su parte, 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 (Alvarez, 2015).

De manera que esta clase de compositos corresponde a materiales formados por cerámicos y metales diseñados para combinar la resistencia a altas temperaturas y a la abrasión de los cerámicos con la maleabilidad de los metales. Como matriz se utiliza un metal, usualmente el aluminio, magnesio, zinc, hierro, níquel, molibdeno, o cobalto, y la fase dispersa está constituida por carburos refractarios, óxidos, boruros o alúmina. También se han considerado varios tipos de refuerzo como partículas de carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC) (Kumar y col., 2012).

Bajo el epígrafe "material compuesto de matriz metálica (MMC)", podrían incluirse dos grandes familias de materiales: aquellos materiales destinados para aplicaciones de corte y desgaste (carburos cementados, aceros reforzados con carburos, etc.) y aquellos materiales de alta rigidez, resistencia y módulo específico, normalmente destinados para aplicaciones estructurales en la industria automotriz o aeronáutica. El primer grupo de materiales se basa en matrices de metales de transición (Co, Fe, Ni) y el segundo en aleaciones ligeras (base Al, Ti, Mg). En la mayoría de tratados y revisiones se considera a casi todos los materiales del primer grupo bajo la definición de "metal duro" (Costa, 2000).

El composito más común para aplicaciones de mecanizado, corte o desgaste es el de TiC embebido en una matriz de níquel. El níquel es un elemento utilizado en diferentes aleaciones para conseguir mayor ductilidad y sobre todo resistencia superior a la corrosión superior.

Los procesos de mecanizado tradicional consisten en ir arrancando material sobrante hasta obtener la superficie deseada, para ello se hace incidir una herramienta afilada contra la pieza, el contacto se realiza a elevada velocidad y elevada presión generando la suficiente fuerza para deformar y fracturar una parte de la pieza. Dependiendo de cómo se origine la velocidad de contacto y la forma de la herramienta se distinguen los diferentes métodos de mecanizado o familia de procesos, con los que se obtienen distintas geometrías y que combinándolos se pueden obtener formas muy complejas (Rodríguez y col., 2006).

En la selección de un material de corte para una aplicación concreta se debe tomar en cuenta una gran cantidad de factores de todo tipo, ya que la eficiencia en su uso va a depender de una buena combinación de las propiedades físicas del material.

Al momento de seleccionar el material de corte no es conveniente fijarse solo en una propiedad determinada ya que por ejemplo, una resistencia al desgaste muy alta implica una fragilidad excesiva. Por ello se debe realizar la selección analizando un conjunto de requerimientos. Las propiedades más importantes a considerar para el diseño de herramientas son (Rodríguez y col., 2006):

- Tenacidad a la fractura
- Elevada estabilidad fisico-química a altas temperaturas
- Elevada dureza a altas temperatura
- Resistencia al desgaste.

### **2.5.3 Materiales de refuerzo en composites**

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. La geometría de la fase de refuerzo es uno de los principales parámetros que determinan su efectividad del refuerzo (Alvarez, 2015).

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 ( $\text{TiC}$ ,  $\text{SiC}$ )
- Nitruros ( $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$ )
- Intermetálicos ( $\text{Ni-Al}$ ,  $\text{Fe-Al}$ ).

### **2.5.3.1. Carburos metálicos o metales duros**

Estos materiales son carburos de los metales de los grupos IV, V y VI los cuales presentan elevadas durezas, resistencia al desgaste y refractariedad, embebidos en un metal más ductil como el cobalto o el níquel. Los primeros materiales de este tipo se realizaron en los años 20 y consistía en un carburo de tungsteno ( $\text{WC}$ ) en una matriz de cobalto. Una característica de este tipo de materiales es que se pueden producir con diferentes resistencias de abrasión y tenacidad modificando la cantidad de cobalto y el tamaño de la partícula del  $\text{WC}$ .

A partir de estos primeros materiales se ha ido evolucionando hacia otras combinaciones (Rodríguez y col., 2006). Los carburos metálicos más importantes son el de titanio,  $\text{TiC}$  y el de  $\text{WC}$ . El titanio posee la mayor dureza de todos, sin embargo no se utiliza puro en la tecnología de carburos cementados, debido a que posee un alto contenido de oxígeno, el cual hace al metal duro y quebradizo. Se utiliza generalmente en carburos mixtos:  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ ,  $(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{W})\text{C}$  y  $(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{W})\text{C}$  (Valle, 2004).

Debido a sus propiedades alta dureza y estabilidad química, estos carburos metálicos basados en carburo de titanio ( $\text{TiC}$ ) se utilizan para herramientas de alto rendimiento. Sin embargo, es importante mejorar sus propiedades mecánicas debido a que la dureza y la resistencia a la temperatura ambiente de los composites basados en  $\text{TiC}$  son inferiores a los metales duros (Kobayashi y Ozaki, 2006).

#### **2.5.3.1. 1. Características y propiedades del $\text{TiC}$**

El carburo de titanio ( $\text{TiC}$ ) es un cerámico atractivo por su alto punto de fusión de  $3260^\circ\text{C}$ , baja densidad de  $4.93 \text{ g/cm}^3$ , dureza extrema de  $3200 \text{ HV}$ , excelente resistencia al desgaste, alta conductividad térmica de  $16.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ,



elevada resistencia al choque térmico, alta estabilidad química, y capacidad de deformación a alta temperatura de manera similar a los metales FCC (Cano, 2006; Rodriguez, 2006; Alcantar, 2011; Pierson, 1996; Arango, 2009).

#### **2.5.4. Características, propiedades y aplicaciones del Ni**

El níquel (Ni) tiene una estructura cubica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red 0.35167 nm a 20°C; su densidad es 8.902 g/cm<sup>3</sup> y sus temperaturas de fusión y ebullición son 1453°C y 2730°C, respectivamente. Posee un coeficiente de dilatación térmica lineal de 13.3 μm/m·K de 0 a 100°C, calor específico de 0.471 kJ/kg·K a 100°C, y conductividad térmica de 82.9 W/m·K a 100°C. Su resistencia a la tracción es 317 MPa y elongación de 30% en 50 mm (Derek, 2000).

Debido a su elevado punto de fusión el níquel se comporta bien a altas temperaturas, siendo estable sin aparecer el fenómeno de fluencia, y su comportamiento ante la oxidación también es muy bueno. También se usa como material aleante en las denominadas superaleaciones; materiales metálicos que mantienen sus propiedades químicas y mecánicas a temperaturas de 1100°C. Finalmente se debe tener en cuenta que la dureza, que es la resistencia que ejerce el material a ser rayado, no es elevada en el níquel, en la escala Mohs tiene un 4 sobre 10 (110 HB en estado puro), sin embargo esta varía bastante según la aleación y los elementos aleantes (Pero, 2000).

El níquel comprende el 3% de la composición de la tierra, pero su proporción en la corteza terrestre se reduce al 0.009%, ocupando la posición 24 en el ranking de abundancia en la misma (Bastos, 2000). El níquel es un metal de brillo plateado, dúctil y maleable, y que posee propiedades ferromagnéticas. Es resistente a la corrosión atmosférica. El níquel y sus aleaciones son útiles en ambientes reductores y también en ciertas condiciones oxidantes en que se forma una película pasivante de óxido. En general, el níquel es muy resistente a la corrosión en ambientes marinos e industriales, así como a la corrosión por cáusticos. En ácidos no oxidantes el níquel no descarga hidrógeno fácilmente,

y ofrece buena resistencia en disoluciones de ácido sulfúrico, clorhídrico, etc., pero se disuelve fácilmente en disoluciones ácidas oxidantes.

Estas propiedades motivan a que el níquel se alee con muchos materiales para mejorar sus propiedades de ductilidad, resistencia al desgaste, tenacidad y resistencia a la corrosión de manera que otorga propiedades de anticorrosivas y resistentes, por citar un ejemplo en la formación de superaleaciones o baterías recargables. Otras aplicaciones del níquel como elemento aleante es en aceros bonificables, para conferirles buena templabilidad, acuñación de monedas, como metal monel con buena resistencia a condiciones hostiles como baños de ácido sulfúrico, alpacas como material para la fabricación de cubiertos de mesa y ornamentación (Shackelford, 2005).

Otro ejemplo es el del niquelado de muchos metales, base para la fabricación de objetos tan populares como tijeras, clips, llaves, etc. El níquel es el constituyente de unas 3000 aleaciones distintas: Ni-Cu-Fe en utensilios de cocina, Ni-Cu en la fabricación de monedas y procesamiento de alimentos, Ni-Al en imanes y en la industria aeronáutica, y en joyería aleado con metales preciosos (Bastos, 2000; Wiley y Sons, 19961).

El níquel es muy importante en la industria, en este sentido, la preparación de materiales composite ha sido uno de los pasos más importantes dentro de este campo (Moffatt y col., 1995). Especialmente interesantes resultan los materiales composite hechos a base de polvos conductores embebidos en una matriz cerámica (Dávila y col., 1997; Moon y Kang, 1985; González, 1999; Navarro, 1994). Muchos de estos materiales se caracterizan por un elevado grado de porosidad, y con una adecuada proporción de partículas conductoras, estos materiales presentan una gran superficie activa y buena conductividad eléctrica (Bastos, 2000).

#### **2.5.5. Características y métodos de fabricación del TiC-Ni**

Los materiales base del compuesto TiC-Ni son materiales altamente refractarios. Las características estructurales y las propiedades del TiC reflejan un cambio obvio en los enlaces atómicos a diferencia del metal puro. Los

átomos de carbón dentro del TiC se consideran como átomos aislados que se incrustan dentro de la red cristalina del titanio (Sánchez, 2012).

La adición de partículas de carburo de titanio en una matriz de níquel puede mejorar notablemente las propiedades de la aleación, y en consecuencia, mejorar su comportamiento durante el uso en campo. Los materiales compósitos de matriz metálica base níquel reforzados con TiC, se consideran como posibles sustitutos de los compósitos WC-Co que se han venido desarrollando desde 1960, debido a su excepcional rendimiento mecánico y físico, incluso a alta temperatura para aplicaciones en refractarios, abrasivos y/o estructurales (Sánchez, 2012).

Para preparar materiales compuestos de TiC-Ni con finas partículas de TiC, se ha reportado la utilización de la adición mecánica de polvos elementales (Wanigawa y Takeda, 1989; Choi, 2000). Sin embargo, las partículas de TiC se aglomeran durante la sinterización aunque el polvo mecánicamente aleado contenga partículas finas de TiC. En diversas investigaciones se encuentra reportado que el sinterizado por chispa de plasma era un proceso potencial para preparar aleaciones de composito en una temperatura más baja (Sugiyama y col., 1998; Zheng y col., 2005).

Otros estudios muestran el comportamiento sintético del polvo del composito TiC-20% masa de Ni por aleación mecánica de polvos de los elementales de Ti, Ni y grafito (Kobayashi y Ozaki, 2006). Posteriormente, se encuentra reportado la aleación composito de TiC-20% masa de Ni con partículas ultra finas de TiC fabricada por sinterizado de corriente pulsada de polvo mecánicamente aleado mediante formación TiC por una reacción de síntesis de combustión. Por otra parte, existen investigaciones de las microestructuras de la aleación de composito obtenidas por la reacción de síntesis de combustión, la cual es una técnica operativa para fabricar granos finos cerámicos, materiales compuestos, y compuestos intermetálicos (Jie-Cai y col., 2000; Zhang, 2002).

En la literatura se reporta la fabricación de manera exitosa de materiales compuestos del tipo TiC-xNi por una técnica de auto propagación a alta temperatura (*SHS Self High Temperature Synthesis*) combinada con prensado isostático en caliente. La técnica permitió fabricar los compósitos TiC-20 Ni y TiC-30Ni, donde la matriz de níquel envuelve por completo las partículas esferoidales de TiC formadas in situ (Zhang y col., 2002). Sin embargo, la técnica limita el volumen de material que se puede llegar a producir. Actualmente, la mayor parte de los trabajos sobre compósitos in situ mediante el método SHS se centran en un alto contenido de material cerámico, que va desde 50% a 90% en peso (Sánchez, 2012).

Con la finalidad de incrementar la tenacidad del cerámico TiC y mejorar su sinterabilidad se han adicionado de 30 a 70% volumen cerámico a compósitos TiC-Ni partiendo de polvos recubiertos con níquel por una técnica de revestimiento químico (Soon-Gi, 2002). Dichas investigaciones de los compactos que fueron sinterizados a 1350°C, lograron una densificación de 98-99% y una microestructura uniforme con distribución más homogénea del TiC en la matriz, comparado con mezclas convencionales de polvos TiC y Ni. El coeficiente de expansión térmica aumentó al disminuir el contenido de níquel, siguiendo un comportamiento casi lineal sobre la base de las fracciones de TiC y Ni.

La gama de investigación y variaciones en el método de fabricación del TiC-Ni es amplia originando nuevos puntos de partida para la elaboración de mismo. Otro ejemplo es la producción de un compósito de matriz de acero reforzado localmente con partículas de TiC vía reacción de auto propagación a alta temperatura del sistema Ni-Ti-C durante la colada del acero (Ya-Feng y col., 2008). Así como el proceso de reacción de propagación en una colada de fundición de níquel por inducción en el cual se logró la fabricación de un compuesto TiC-Ni con 20% de refuerzo al incorporar partículas reactivas de Ti y C a níquel líquido a 1700°C (Liu y col., 2010).

Para fines de este proceso de investigación se parte del TiC-Ni en un porcentaje de 40 % Ni y 60% TiC, el cual se preparó por infiltración capilar de

níquel grado electrolítico en preformados porosos de carburo de titanio. 20 gr de TiC (99.9% H.C. Starck, D50=4.23  $\mu\text{m}$ ) fueron colocados en la cavidad rectangular de un dado de acero grado herramienta sin adición de ligantes. Los polvos fueron compactados a 14 MPa de presión en una prensa hidráulica Carver, dando origen a preformados en verde con sección transversal de 1x1 cm<sup>2</sup> y 6.5 cm de longitud. Las preformas de TiC fueron sinterizadas a 1250°C durante 1 h en atmósfera de argón de alta pureza (99.9%) para disminuir la posible oxidación del TiC. Granalla de níquel grado electrolítico (99.99%) es colocada en un crisol de grafito junto con la preforma de TiC en posición vertical, el crisol se introduce en la cámara de mullita de un horno tubular vertical bajo atmósfera dinámica de argón a una presión ligeramente mayor a la atmosférica ( $\approx 1.1 \text{ atm} - 110 \text{ KPa}$ ), asegurando así el sellado de la atmósfera protectora (Sánchez, 2012).

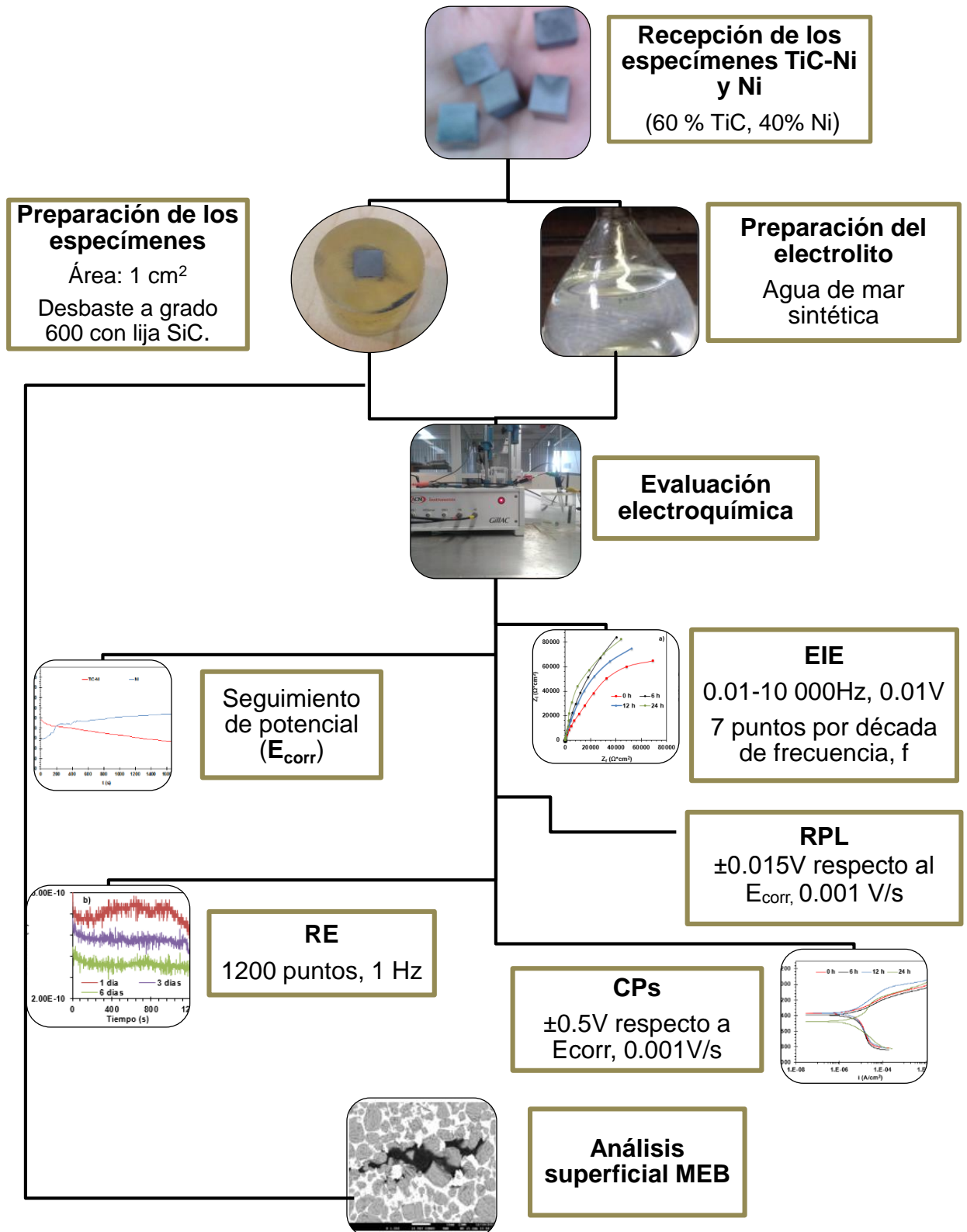
El compósito TiC-Ni (60% vol. TiC) fue fabricado por infiltración capilar del metal en las preformas sinterizadas a temperatura de 1515°C durante 25 min. El ciclo de calentamiento va desde los 25°C a 1350° a 20°C/min, posteriormente se disminuye a 15°C/min hasta 1453°C (temperatura de fusión del níquel) y de 5°C/min hasta los 1515°C/min, para no tener un sobrecalentamiento del líquido metálico más allá de la temperatura programada, además de lograr que la preforma que es precalentada alcance la temperatura de equilibrio. Una vez fundido el níquel y alcanzada la máxima temperatura, el frente líquido asciende por acción capilar para ocupar la porosidad del cuerpo cerámico, reemplazando así las interfaces sólido-gas por interfases sólido-líquido (Sánchez, 2012).

# Capítulo 3

---

## Metodología experimental

3. Secuencia experimental



### 3.1. Material de prueba

Los electrodos bajo estudio fueron un material compuesto con contenido de TiC al 60% y 40% de Ni y, Ni en estado natural.

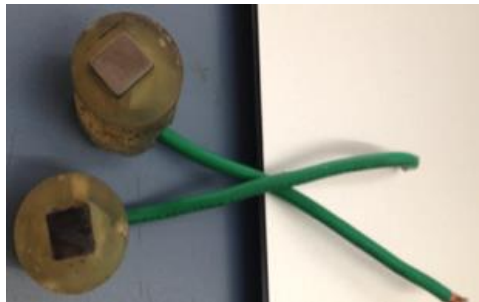
#### 3.1.2. Preparación de los especímenes

Las probetas fueron cortadas a fin de obtener áreas de trabajo de  $1\text{cm}^2$ :



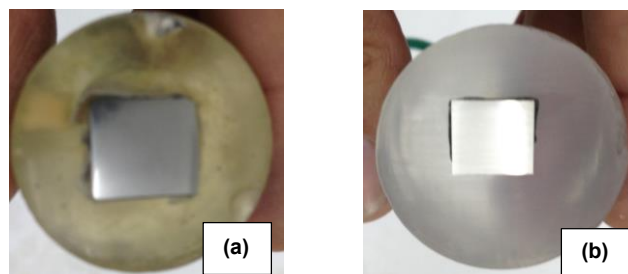
**Figura 11.** Especímenes de material compuesto TiC-Ni con áreas de  $1\text{cm}^2$ .

Posteriormente las probetas fueron unidas eléctricamente con un alambre conductor de cobre, y se empleó resina para el sellado de dicha conexión.



**Figura 12.** Preparación de probetas de TiC-Ni y Ni

Los especímenes fueron pulidos mediante el empleo de lija de carburo de silicio de grano creciente 220, 400 y 600.



**Figura 13.** Pulido de las probetas con lija de SiC hasta grado 600, (a) compuesto TiC-Ni y (b) Ni respectivamente.



### 3.2. Preparación del electrolito

El electrolito de prueba fue solución de agua de mar sintética, la cual fue preparada de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM D-1141.

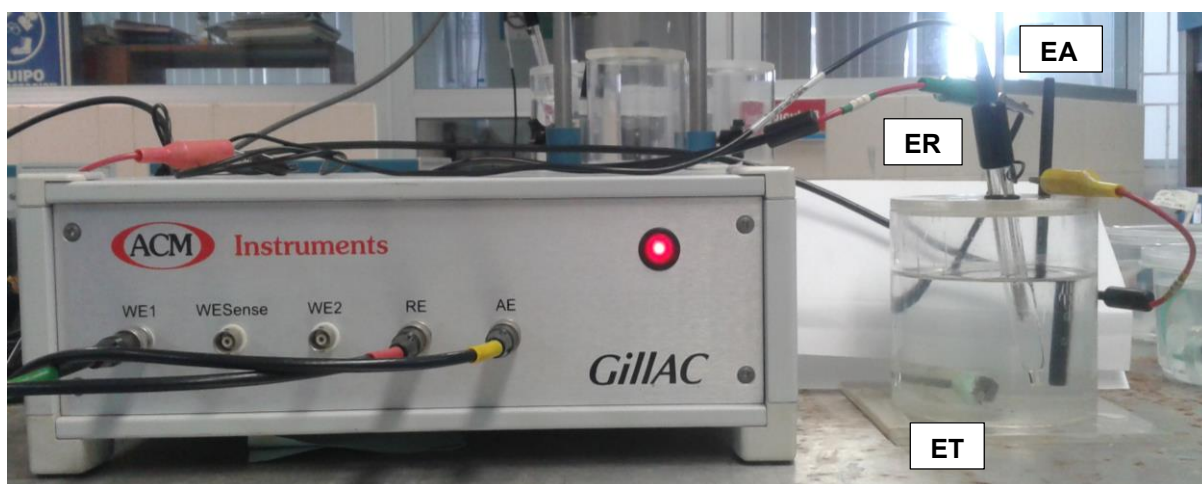
### 3.3. Evaluación electroquímica

El estudio electroquímico se realizó con un potenciostato/ galvanostato ACM Instruments Gill AC, el cual se acopló a una computadora para cada una de las pruebas electroquímicas.

A continuación se describe los parámetros empleados para llevar a cabo cada una de las técnicas electroquímicas:

Para el seguimiento del potencial de estabilización ( $E_{\text{corr}}$ ) y las técnicas; Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización, se utilizó una celda con una matriz de tres electrodos estructurada de la siguiente manera:

- Electrodo de Trabajo (ET): Especímenes de TiC-Ni o Ni.
- Electrodo Auxiliar (EA): Electrodo de Grafito
- Electrodo de Referencia (ER): Electrodo de Calomel Saturado (ECS).



**Figura 14.** Potenciostato y arreglo típico de una celda de tres electrodos.

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron en dos fases; la primera etapa de experimentación se llevó a cabo registrando mediciones al inicio del ensayo

o tiempo cero, a las 6, 12 y 24 h de exposición de los especímenes en el medio corrosivo, agua de mar sintética. La segunda etapa consistió en el seguimiento del comportamiento de corrosión de los materiales de prueba por un periodo de 30 días de inmersión, bajo las mismas condiciones utilizadas en la evaluación electroquímica durante las primeras 24h de exposición. Ambas etapas fueron realizadas sobre el compuesto TiC-Ni y el Ni.

### 3.3.1. Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )

Las probetas fueron expuestas hasta alcanzar un potencial de estabilización.

### 3.3.2. Curvas de Polarización (CPs)

Para la obtención de las CPs tanto para el TiC-Ni como para el Ni se realizaron polarizaciones de  $\pm 0.5$  V con respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), con una velocidad de barrido de 0.001 V/s. Las mediciones se llevaron a cabo a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

### 3.3.3. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

La técnica de RPL se llevó a cabo empleando polarizaciones de  $\pm 15$  mV con respecto al potencial de corrosión, empleando para ello una velocidad de barrido de 0.001 V/s. El cálculo del valor de la pendiente correspondiente a la RPL se determinó de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary (Genescá, 2002), donde la  $\beta$  utilizada corresponde a la registrada experimentalmente a partir de las CPs, permitiendo de esta manera la obtención de la densidad de corriente de corrosión.

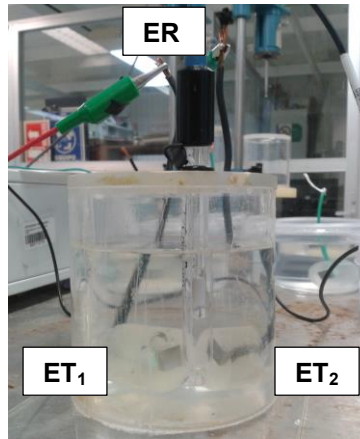
$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p}$$

### 3.3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Los espectros de EIE fueron obtenidos de acuerdo a la Norma ASTM G-106 (ASTM, 2010), el intervalo de frecuencia utilizado fue de 0.01 a 10000 Hz con amplitud de perturbación de 10 mV, en cada lectura se registraron 7 puntos por cada década de frecuencia. Los resultados de EIE permitieron observar el comportamiento de la interface metal electrolito.

### 3.3.5. Ruido Electroquímico (RE)

La evaluación de los cupones de TiC-Ni y Ni bajo la técnica de RE fueron realizadas utilizando un arreglo electroquímico especial, el cual consiste en tener dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos, es decir dos electrodos de TiC-Ni o dos de Ni, dado sea el caso, y un electrodo de referencia, para este caso de Calomel Saturado. El arreglo correspondiente se muestra en la Figura 15.



**Figura 15.** Arreglo electroquímico para mediciones de RE con probetas de níquel.

Los datos de  $i$  y  $E$  se tomaron simultáneamente cada segundo, registrando un total de 1200 puntos por medición. Es importante mencionar que el análisis del RE se realizó en el dominio del tiempo, utilizando el método de análisis de transientes y métodos estadísticos de Índice de Localización (IL) y Resistencia del Ruido Electroquímico ( $R_n$ ). Aunado a ello los datos fueron analizados en el dominio de la frecuencia obteniendo espectros de potencia del potencial y de la corriente, para finalmente obtener la Impedancia del Ruido ( $Z_n$ ).

### 3.4. Análisis superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

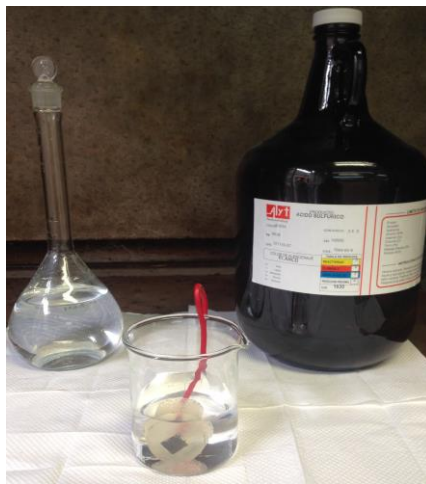
Se expusieron muestras de compuesto TiC-Ni y de la matriz Ni en agua de mar sintética por periodos de inmersión de 1, 3 y 30 días. Posteriormente cada una de las muestras fue limpiada de acuerdo a la norma ASTM D-G1-90 para después ser caracterizada a través del MEB con el objetivo de conocer su morfología. El proceso fue el siguiente:

### 3.4.1. Limpieza mecánica

Los productos de corrosión depositados sobre la superficie de cada muestra, después de cada tiempo de inmersión, fueron removidos con la ayuda del uso de un cepillo de cerdas plásticas.

### 3.4.2. Limpieza química

Se realizó por inmersión del espécimen en una solución de ácido sulfúrico de gravedad específica 1.84 por un periodo de 3 min.



**Figura 16.** Limpieza química de las muestras de TiC-Ni y Ni.

Enseguida las muestras fueron desengrasadas, lavadas con abundante agua destilada y secadas; a fin de ser empacadas en algodón y evitar así el contacto con la humedad y otros contaminantes con la superficie del metal, hasta realizar los estudios en el MEB.

# Capítulo 4

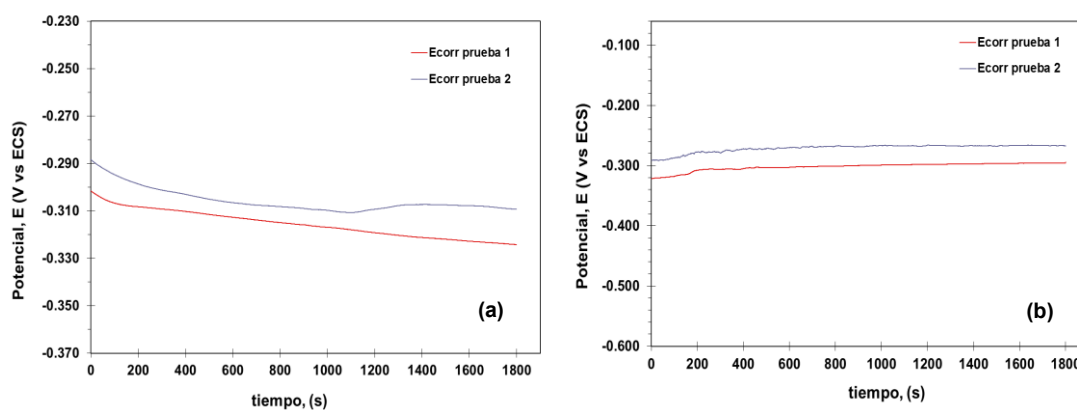
---

## Resultados

## 4. Técnicas electroquímicas

### 4.1. Potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

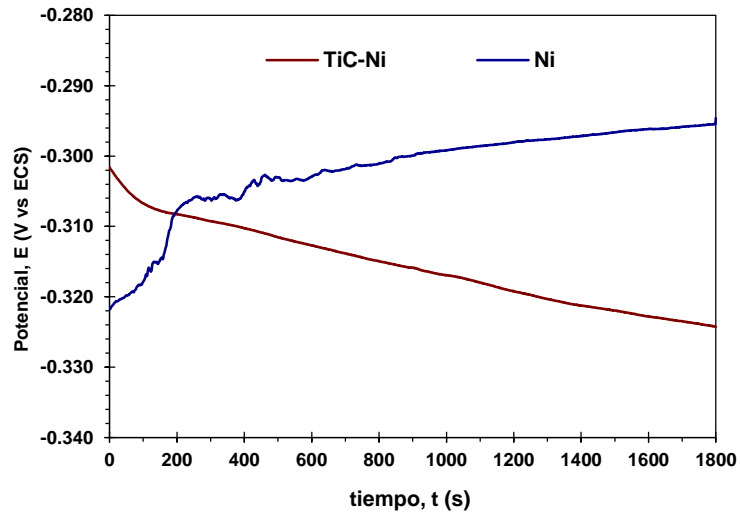
Previo a la realización de las técnicas electroquímicas los especímenes de composito y níquel fueron corroídos libremente, efectuando mediciones del potencial hasta alcanzar la estabilidad. Las mediciones de  $E_{\text{corr}}$  fueron obtenidas por duplicado, en la Figura 17 se muestran los ensayos correspondientes al composito y al níquel, respectivamente.



**Figura 17.** Reproducibilidad del  $E_{\text{corr}}$  del composito (a) y del níquel (b), en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

Las pruebas de  $E_{\text{corr}}$  mostradas en la Figura 17 permiten observar que existe reproducibilidad en los ensayos de corrosión efectuados tanto para el composito como para el Ni, por lo que se determinó que el periodo de estabilización para ambos materiales es de 1800s. Esta estabilización debe ser alcanzada previo a la realización de cualquier técnica electroquímica. Para fines de presentación de este trabajo se toman como base los valores obtenidos en la prueba 1.

La comparación de los resultados de las mediciones del  $E_{\text{corr}}$  o potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) con respecto al tiempo de inmersión, del compósito TiC-Ni y de la matriz Ni en agua de mar sintética a condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica del puerto de Veracruz, se reportan de manera gráfica en la Figura 18.



**Figura 18.** Potencial de corrosión vs tiempo, del TiC-Ni y del Ni en agua de mar.

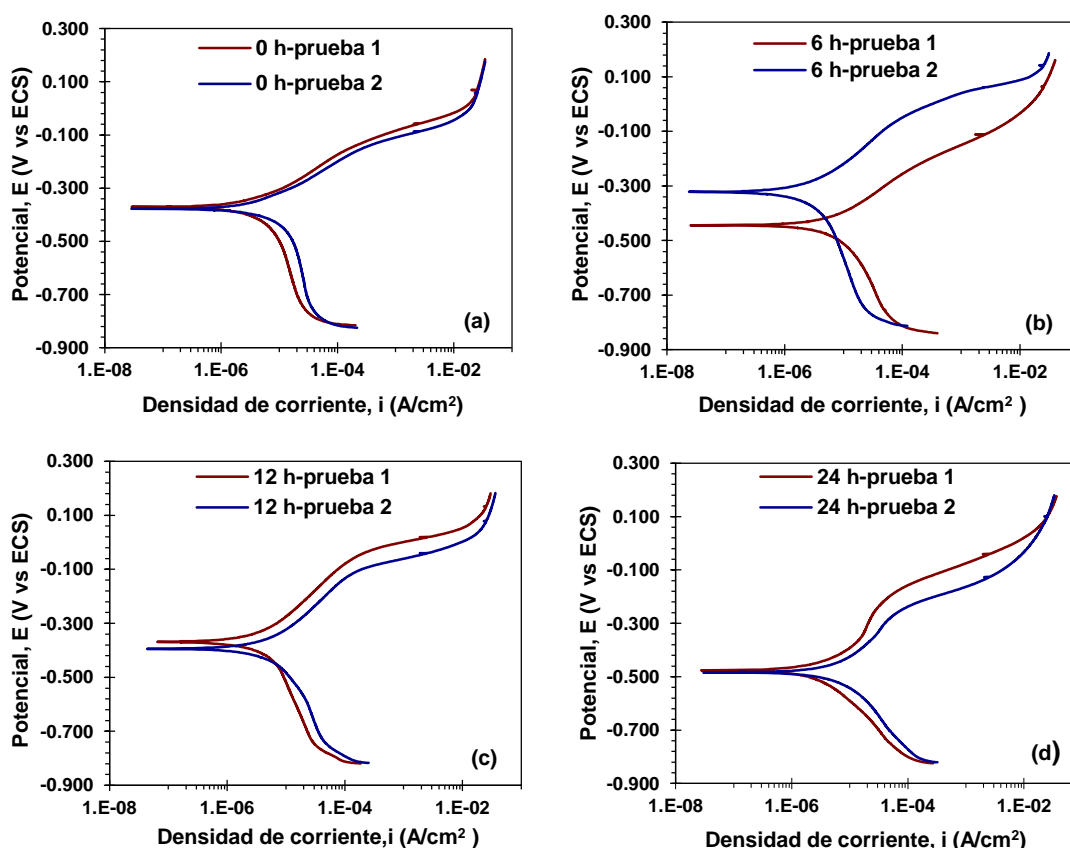
En la Figura 18 se puede observar que el  $E_{\text{corr}}$  del Ni oscila en valores cercanos a  $-0.290\text{V}$  vs ECS, mientras que el  $E_{\text{corr}}$  del material compuesto TiC-Ni es de  $-0.320\text{V}$  vs ECS, aproximadamente. Ésta variación en los valores de potencial entre el TiC-Ni y Ni demuestra que el  $E_{\text{corr}}$  del Ni se encuentra influenciado directamente al agregar el cerámico TiC, provocando con esto la disminución del mismo.

## 4.2. Curvas de Polarización (CPs)

### 4.2.1. CPs del compuesto TiC-Ni

#### 4.2.1.1. Análisis cualitativo de las CPs del TiC-Ni

En la Figura 19 se puede observar la reproducibilidad de las CPs obtenidas del compuesto en agua de mar para los tiempos de inmersión 0, 6, 12 y 24h.

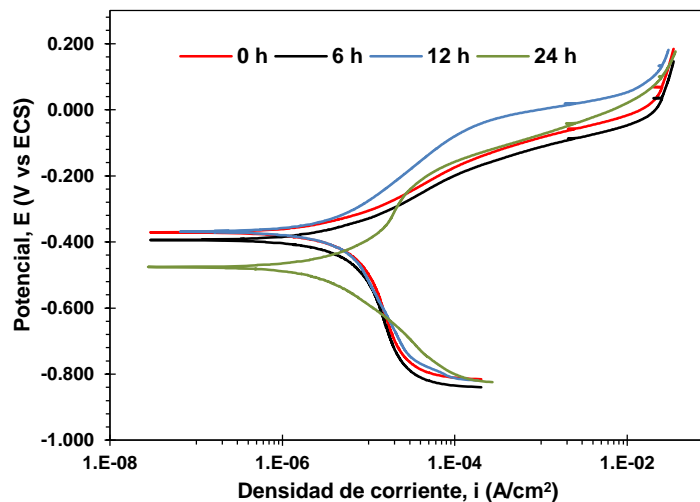


**Figura 19.** Reproducibilidad de las CPs del compuesto a diferentes tiempos de inmersión; 0 (a), 6 (b) 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética.

En cada uno de los tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h) del compuesto en agua de mar sintética las CPs presentaron buena reproducibilidad entre el primer y segundo ensayo, tal como se muestra en la Figura 19, por lo que para fines de análisis y obtención de los parámetros electroquímicos se tomó como base la prueba 1.

La comparación de las CPs del TiC-Ni inmerso en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión, 0, 6, 12 y 24h, se presenta en la Figura 20.





**Figura 20.** CPs del compuesto inmerso en agua de mar sintética, a 0, 6, 12 y 24h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

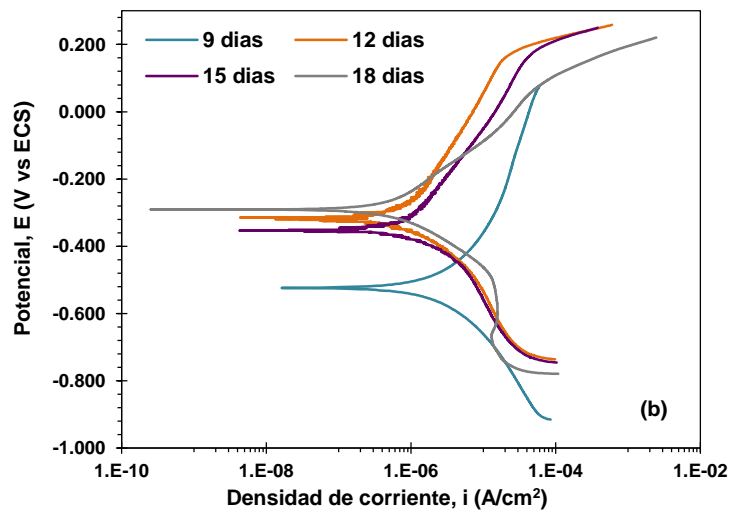
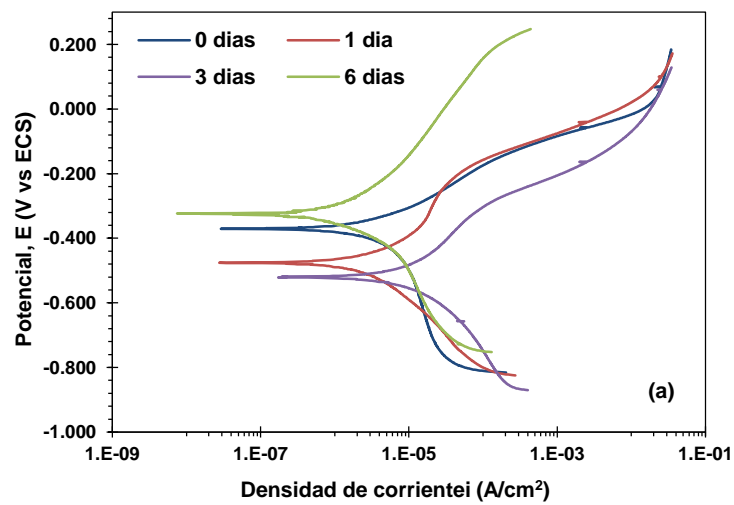
En la Figura 20 es posible apreciar que el  $E_{\text{corr}}$  se mantiene en valores de potenciales cercanos, sin embargo al llegar a las 24h de inmersión se presenta un desplazamiento a valores de potenciales más electronegativos. Estos efectos se explican en términos de la capacidad del cloruro de inferir en la formación y reparación de la película pasiva propia de la matriz de Ni del compuesto, y por tanto de provocar un desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más catódicos (Bastos, 2000; Real y col., 1990; Zamin e Ives, 1973).

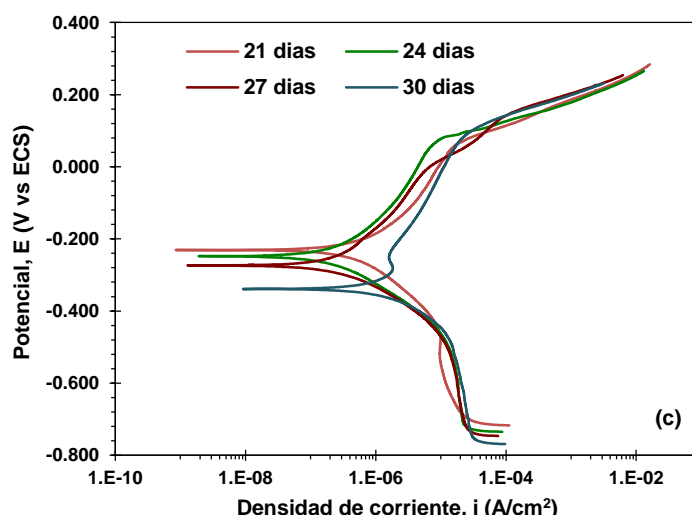
En la rama anódica de las CPs se presenta la tendencia a la pasivación de las 0h a las 6h llegando a alcanzar pequeñas zonas de pasivación a las 12 y 24h. Sin embargo la formación de productos de corrosión benéficos para que el material se pasive no es muy marcada, por lo cual es posible decir que en la reacción de oxidación del metal se presenta un proceso de transferencia de carga (proceso activacional) influenciado con un proceso de transferencia de masa (proceso difusional). Este comportamiento se atribuye a la característica estructural del compuesto, ya que por ser un material poroso presenta sitios intersticiales, capaces de generar celdas de aireación diferencial que ocasionan sitios activos de corrosión impidiendo la completa pasivación de la matriz de refuerzo, Ni.

En la rama catódica de las CPs del compuesto se observa de manera similar que en todos los tiempos de exposición se presenta un proceso de

transferencia de carga con influencia de transferencia de masa. Por lo antes mencionado, se establece que el proceso de corrosión que se presenta es de tipo mixto.

A fin de conocer el comportamiento para el TiC-Ni inmerso en el mismo medio agresivo pero a periodos de inmersión más largos, se realizó un seguimiento de 30 días, realizando mediciones puntuales a intervalos de 3 días, véase Figura 21.





**Figura 21.** CPs del TiC-Ni en agua de mar sintética en los tiempos de inmersión de 0, 1, 3 y 6 días (a), 9, 12, 15 y 18 días (b) y 21, 24, 27 y 30 días (c), a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

En la Figura 21 (a) se observa que en los primeros 3 días de inmersión del metal existe la tendencia a la formación de la película pasiva (proceso mixto) misma que se observó durante las primeras 24h de exposición, de manera que para al sexto día se aprecia en la rama anódica una pendiente más pronunciada. A los 12 días de la experimentación es posible notar que la pendiente de la rama anódica incrementa, lo cual aumenta la zona de pasividad del mismo, ver Figura 21 (b). Posterior a los 12 días esta zona pasiva disminuye y mantiene un comportamiento constante hasta el término del ensayo, 30 días (Figura 21 (c)), donde la pendiente anódica aumenta nuevamente. Dicho comportamiento se atribuye a la acción del agente agresivo del medio, el ión cloruro, como se mencionó en la Figura 20.

#### 4.2.1.2. Análisis cuantitativo de las CPs del TiC-Ni

Los parámetros electroquímicos para las CPs de TiC-Ni fueron determinados a partir del método de Extrapolación de Tafel, obteniendo como resultado los valores presentados en la Tabla III.

**Tabla III.** Parámetros electroquímicos del TiC-Ni en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión 0, 6, 12 y 24h, bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente

Tiempo (horas)	ba (V/década i)	bc (V/década i)	$\beta$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	0.110	0.132	0.0260	6.00E-06
6	0.167	0.361	0.0495	5.00E-06
12	0.192	0.253	0.0473	7.00E-06
24	0.176	0.158	0.0361	7.00E-06

Como se presenta en la Tabla III, a partir de las 6h de inmersión, las pendientes de Tafel registran valores superiores a los 0.120V corroborando con ello que el proceso corrosivo presente en el composito es de tipo mixto, tal como se observó en la Figura 20. En correspondencia, es posible notar que los valores de  $i_{corr}$  se mantienen prácticamente en la misma década de magnitud,  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, lo que indica que la  $V_{corr}$  del composito, por ser directamente proporcional a la  $i_{corr}$ , también permanecerá prácticamente constante en el periodo de 24h de inmersión.

Los parámetros electroquímicos obtenidos en el seguimiento del proceso corrosivo del composito por un periodo de 30 días y calculados a partir de las CPs mostradas en la Figura 21 se presentan en la Tabla IV.

**Tabla IV.** Parámetros electroquímicos del TiC-Ni inmerso en agua de mar por un periodo de 30 días.

Tiempo (días)	ba (V/década i)	bc (V/década i)	$\beta$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	0.110	0.132	0.0260	6.00E-06
1	0.176	0.158	0.0361	7.00E-06
3	0.134	0.130	0.0286	8.00E-06
6	0.231	0.162	0.0413	2.00E-06
9	0.130	0.110	0.0258	1.50E-06
12	0.334	0.175	0.0498	9.00E-07
15	0.285	0.135	0.0397	9.00E-07
18	0.155	0.109	0.0277	8.00E-07
21	0.179	0.153	0.0358	7.00E-07

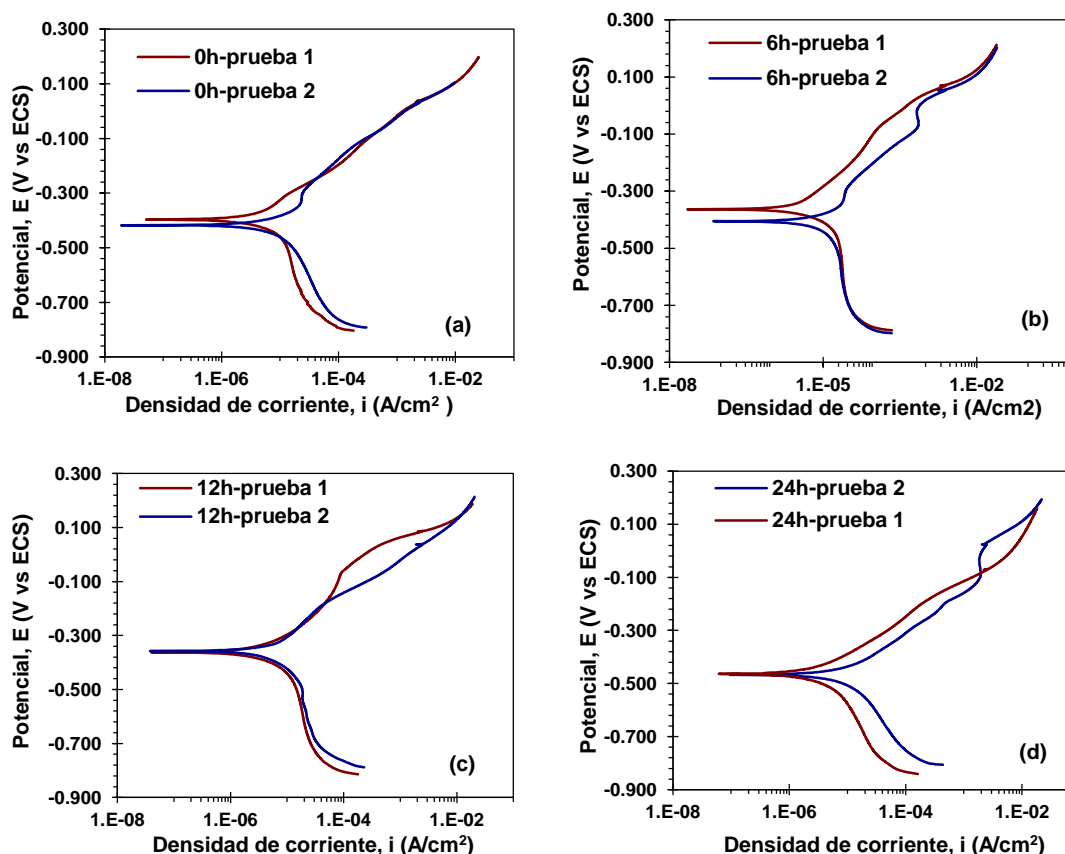
24	0.219	0.138	0.0367	5.00E-07
27	0.185	0.103	0.0287	4.80E-07
30	0.352	0.111	0.0366	2.00E-06

En la Tabla IV se pueden observar los valores de pendiente de Tafel anódica y catódica con los cuales se corrobora el análisis cualitativo realizado de las CPs de la Figura 21. También es posible observar que la corriente de corrosión disminuye a medida que aumenta el tiempo de inmersión, excepto en el día 30.

#### 4.2.2. CPs del Ni

##### 4.2.2.1 Análisis cualitativo de las CPs del Ni

En la Figura 22 se puede observar la reproducibilidad de las CPs obtenidas del Ni en agua de mar para los tiempos de inmersión (a) 0, (b) 6, (c) 12 y (d) 24h.

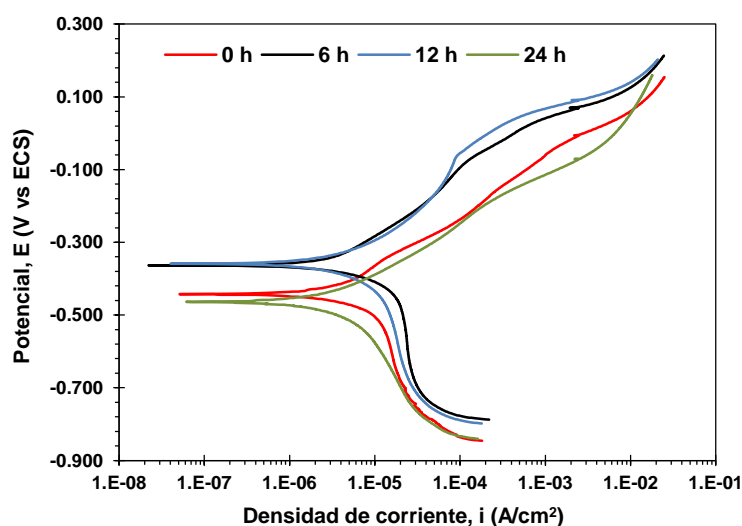


**Figura 22.** Reproducibilidad de las CPs del Ni a diferentes tiempos de inmersión; 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética.

La Figura 22 demuestra que existe buena reproducibilidad en cada una de las pruebas realizadas por duplicado para cada tiempo de inmersión (0, 6, 12 y

24h), por lo que para fines de análisis y obtención de los parámetros electroquímicos se tomó como base la primera prueba.

En la Figura 23 se presenta la comparación de las CPs del Ni en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h), bajo condiciones estáticas, presión atmosférica del puerto de Veracruz y temperatura ambiente.



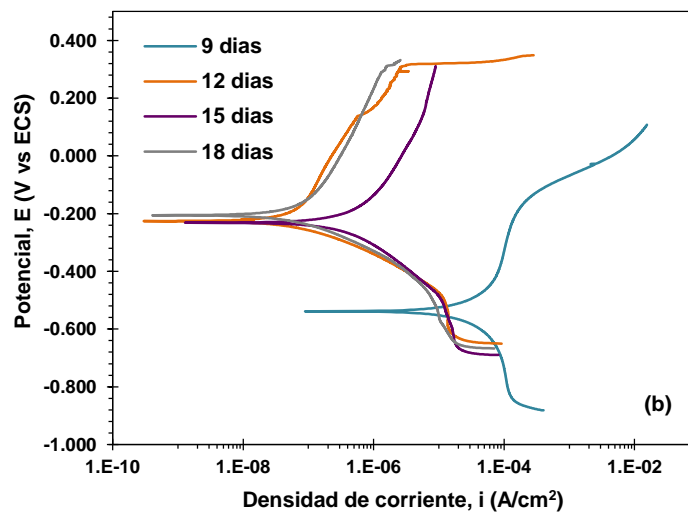
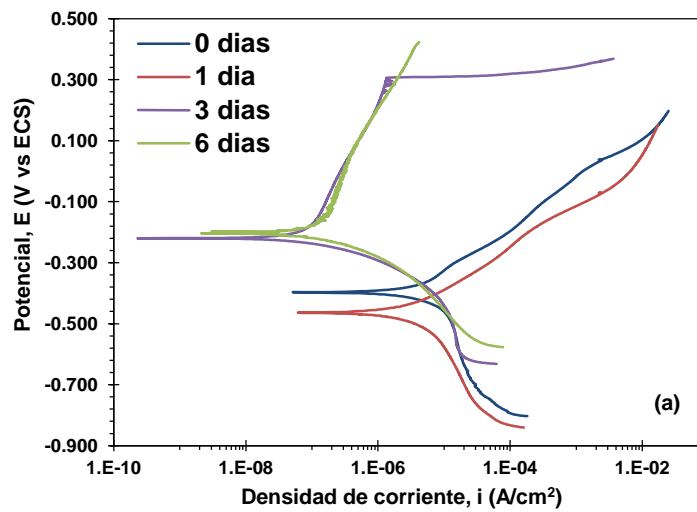
**Figura 23.** CPs del níquel inmerso en agua de mar sintética, a 0, 6, 12 y 24 h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

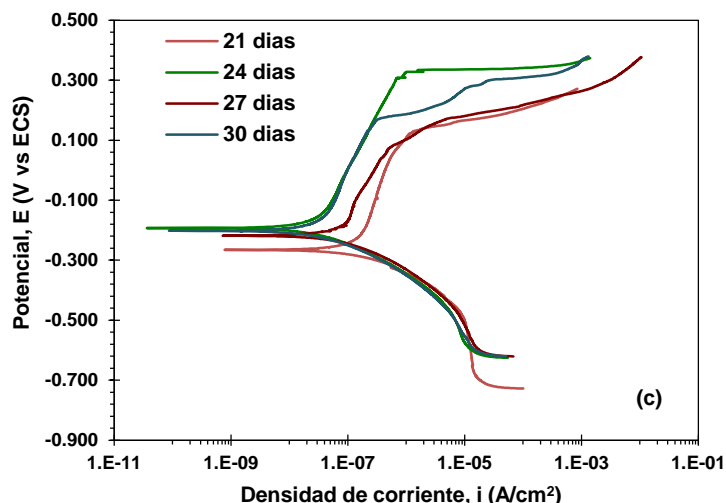
En las CPs de la Figura 23 se observa como los  $E_{\text{corr}}$  se desplazan a valores de potenciales menos electronegativos de las 0 a las 6h, posteriormente el potencial se desplaza a valores más electropositivos a medida que transcurre el tiempo de exposición. Esto se atribuye a que el medio con contenido de  $\text{Cl}^-$  interviene en el mecanismo de generación y disolución de la película de productos de corrosión, y por tanto incrementa el intervalo de potenciales donde se produce la disolución activa del níquel (Real y col., 1990; Zamin e Ives, 1973).

En la rama anódica de las CPs se presenta un comportamiento similar en todos los tiempos de inmersión, alcanzando pequeñas zonas de pasivación, sin embargo el Ni no logra pasivarse totalmente, esto aunado a las pendientes de Tafel que oscilan en 0.180V aproximadamente, indicando que se presentan procesos de transferencia de carga con influencia de transferencia de masa. Es importante mencionar que las pendientes de Tafel anódicas correspondientes a 24h son típicas de un proceso puro de corrosión (transferencia de carga). En

cuanto a la rama catódica se observa que a las 6 y 24h existe un proceso de transferencia de masa, mientras que a las 0 y 12 h de inmersión, se puede observar un proceso mixto.

A fin de conocer el comportamiento para el Ni inmerso en el mismo medio agresivo pero a periodos de contacto más largos, se realizó un seguimiento de 30 días, realizando mediciones puntuales a intervalos de 3 días, véase Figura 24.





**Figura 24.** CPs del Ni inmerso en agua de mar sintética en los tiempos de inmersión de 0, 1, 3 y 6 días (a), 9, 12, 15 y 18 días (b) y 21, 24, 27 y 30 días (c), bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

En la Figura 24 (a) se observa que en los primeros 6 días de inmersión del Ni en donde se aprecia la existencia de un desplazamiento de los valores de potencial del día 1 al día 3, y se mantiene constante hasta el día 6. En la rama anódica la tendencia a la formación de una película pasiva se incrementa a medida que aumenta el tiempo de inmersión, de manera que al llegar al tercer día se presenta, en la rama anódica, una pendiente más pronunciada. A los 12 días, se observa como la pendiente de la rama anódica disminuye, lo cual decrece la zona de pasividad del mismo, para nuevamente incrementar al día 18, ver Figura 24 (b). Esta tendencia de aumento y disminución de la zona pasiva en las CPs se mantiene hasta el día 30, Figura 24 (c); lo cual se atribuye a la ruptura y/o desorción de la película pasiva del Ni. En cuanto al comportamiento de la rama catódica, se puede observar que del día 0 al día 30 se presenta la misma tendencia: un proceso de transferencia de carga.

Finalmente es posible decir que al igual que las CPs obtenidas a las 24h de inmersión se observa un proceso de corrosión de tipo mixto. Esto es, en el proceso total de corrosión se presenta un proceso activacional o de transferencia de carga con un proceso difusional o de transferencia de masa.



#### 4.2.2.2. Análisis cuantitativo de las CPs del Ni

Los parámetros electroquímicos para las CPs del Ni fueron determinados a partir del método de extrapolación de Tafel obteniendo como resultado los valores mostrados en la Tabla V.

**Tabla V.** Parámetros electroquímicos del Ni en agua de mar a diferentes tiempos de inmersión, 0, 6, 12 y 24h.

Tiempo (horas)	ba (V/década i)	bc (V/década i)	$\beta$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	0.163	0.157	0.0347	6.10E-06
6	0.179	0.105	0.0287	5.00E-06
12	0.153	0.148	0.0326	8.00E-06
24	0.124	0.114	0.0257	2.50E-06

Como se muestra en la Tabla V en todos los tiempos de inmersión, a excepción de las 6 y 24h donde se presenta un proceso netamente activacional, los valores de pendientes son superiores a los 0.120 V, es decir se presentan procesos de transferencia de carga influenciados por transferencia de masa.

Lo anterior corrobora que el proceso corrosivo presente en el Ni es de tipo mixto. La  $i_{corr}$  presenta valores similares durante las 24h de inmersión, lo que indica que la  $V_{corr}$  del Ni se mantendrá constante durante las primeras 24 h de inmersión.

Los parámetros electroquímicos obtenidos en el seguimiento del proceso corrosivo del Ni por un periodo de 30 días y calculados a partir de las CPs mostradas en la Figura 24 se presentan en la Tabla VI.

**Tabla VI.** Parámetros electroquímicos del Ni por un periodo de 30 días de inmersión.

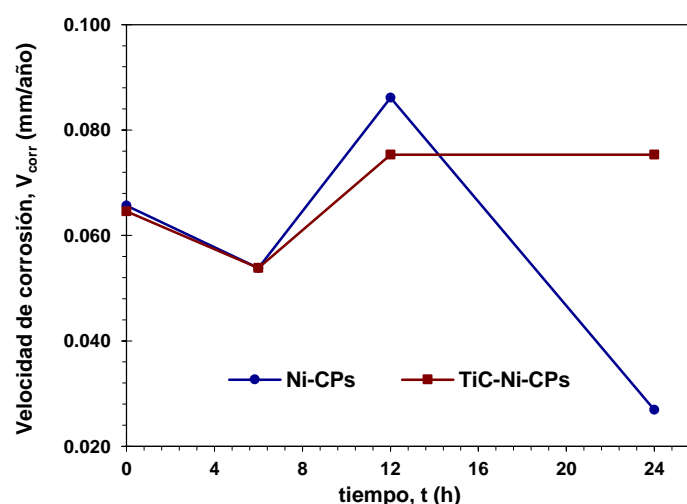
Tiempo (días)	ba (V/década i)	bc (V/década i)	$\beta$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	0.163	0.157	0.0347	6.10E-06
1	0.124	0.114	0.0257	2.50E-06
3	0.411	0.069	0.0256	1.10E-07
6	0.424	0.081	0.0295	1.00E-07

9	0.485	0.092	0.0335	9.80E-08
12	0.342	0.085	0.0295	7.50E-08
15	0.316	0.187	0.0510	6.50E-07
18	0.382	0.120	0.0396	9.50E-08
21	0.422	0.082	0.0298	2.00E-07
24	0.355	0.084	0.0294	6.00E-08
27	0.346	0.093	0.0318	8.80E-08
30	0.354	0.086	0.0300	4.90E-08

En la Tabla VI se observa que los valores de pendientes de Tafel anódica corresponden a fenómenos de transferencia de carga influenciados por transferencia de masa, mientras que en la rama catódica se observan procesos de transferencia de carga en la mayoría de los tiempos de exposición. Este comportamiento indica que el proceso de corrosión general es de tipo mixto, corroborando el análisis cualitativo de la Figura 24. Se observa que la  $i_{corr}$  aumenta y disminuye a medida que aumenta el tiempo de inmersión.

#### 4.2.3. Análisis cinético comparativo de CPs de TiC-Ni y Ni

Los valores obtenidos de  $V_{corr}$  del proceso corrosivo del compuesto y Ni durante las primeras 24h de inmersión fueron calculados a partir de la  $i_{corr}$  obtenida de las CPs presentadas en las Tablas III y V, y se muestran en la Figura 25.

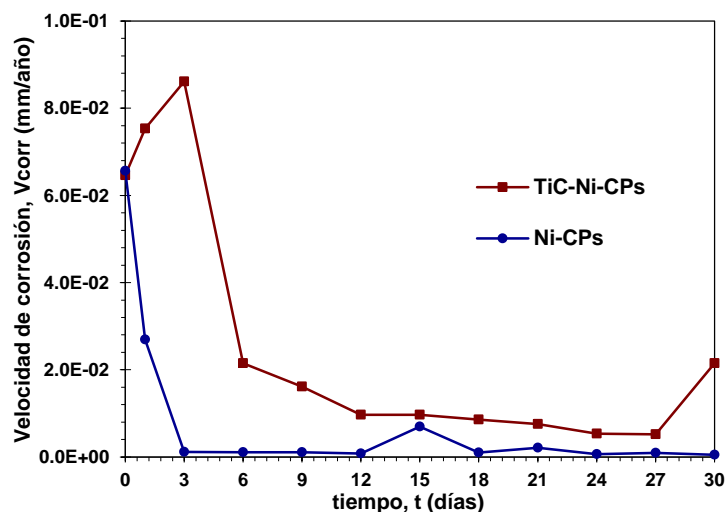


**Figura 25.** Gráfico comparativo de  $V_{corr}$  vs  $t$  del Ni y TiC-Ni inmersos en agua de mar a 0, 6, 12 y 24h de exposición a condiciones estáticas presión atmosférica y temperatura ambiente.

En la Figura 25 se puede observar que al inicio del tiempo de inmersión hacia las 6h el comportamiento de la  $V_{\text{corr}}$  es similar para el Ni y el TiC-Ni, al llegar a las 12h los valores de  $V_{\text{corr}}$  para el Ni aumentan de manera superior a los que alcanza el TiC-Ni, lo cual se atribuye en ambos casos a la ruptura de la película de los productos de corrosión, a causa del  $\text{Cl}^-$  (Jones, 1996; Bastos, 2000), adsorbidos sobre la superficie metálica ocasionando el aumento de la  $V_{\text{corr}}$ , para posteriormente regenerarse para el caso del Ni y disminuir los valores de  $V_{\text{corr}}$  continuamente hasta llegar a las 24h, lo que no sucede en el compuesto, el cual aumentó su  $V_{\text{corr}}$ . Este comportamiento puede ser atribuido a las porosidades en el mismo, que ocasionan sitios localizados donde el área activa aumenta.

Es importante mencionar que la variación de los valores de  $V_{\text{corr}}$  entre un material y otro no es muy distante.

De igual manera se comparan los resultados de  $V_{\text{corr}}$  del seguimiento de 30 días de inmersión de ambos materiales de estudio, calculados a partir de los valores de  $i_{\text{corr}}$  presentados en las Tablas IV y VI el cual se muestra en la Figura 26.



**Figura 26.** Gráfico de  $V_{\text{corr}}$  vs t, comparativo de TiC-Ni y Ni correspondiente al periodo de experimentación de 30 días.

En la Figura 26 puede observarse el comportamiento del proceso corrosivo que se lleva a cabo en el compuesto y en el Ni durante los 30 días de inmersión, donde se evidencia que el Ni presenta una tendencia a la disminución de los

valores de corrosión, debido a la propiedad que posee de generar una película pasiva (Bastos, 2000), por ello también presenta pequeños aumentos de  $V_{\text{corr}}$  en los días correspondientes al intermedio de la experimentación, los cuales pueden indicar sitios de corrosión localizada (MacDougall, 1979). Para el caso de composito se observa que los valores de  $V_{\text{corr}}$  al inicio aumentan y disminuyen, debido a la constante disolución y formación de la película de productos de corrosión formada sobre la interface metal-electrolito. Como puede observarse la  $V_{\text{corr}}$  para el Ni durante los 30 días de inmersión se mantuvo por debajo de los valores alcanzados por el composito, lo que demuestra la influencia que proporciona el refuerzo TiC al Ni, ya que son utilizados como un material compuesto.

Es importante mencionar que a pesar de que los valores de  $V_{\text{corr}}$  del Ni son menores a los encontrados en el composito, la diferencia entre ellos no es amplia ya que se encuentran dentro de la misma década. Esto atribuido principalmente a que la respuesta electroquímica del composito se obtiene directamente del metal utilizado como matriz, Ni.

### 4.3. Técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

#### 4.3.1. RPL de composito

Las pruebas de RPL se llevaron a cabo tomando en cuenta tiempos de inmersión de 24h, para ello se realizaron mediciones al inicio (0h), 6h, 12h y 24h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente del puerto de Veracruz. El seguimiento del proceso corrosivo del composito durante las primeras 24h de exposición fue realizado por duplicado.

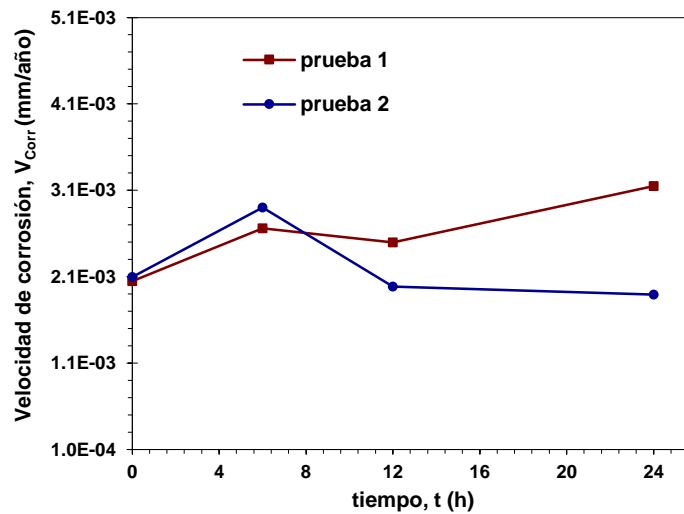
En la Tabla VII se muestran los parámetros de RPL e  $i_{corr}$  correspondientes a los dos ensayos de RPL realizados al composito a fin de comprobar la reproducibilidad del mismo.

**Tabla VII.** Parámetros de RPL e  $i_{corr}$  del composito, pruebas 1 y 2.

Tiempo (horas)	RPL ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$i_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
0	1.37E+05	1.33E+05	1.90E-07	1.95E-07
6	1.05E+05	9.64E+04	4.71E-07	5.13E-07
12	1.12E+05	1.41E+05	4.22E-07	3.36E-07
24	8.88E+04	1.48E+05	4.06E-07	2.44E-07

En la Tabla VII se demuestra que los valores obtenidos de RPL del composito, en ambos ensayos, oscilan en valores del rango de  $10^{-5}$  con ligeros aumentos a  $10^{-4}$ , durante las primeras 24h de inmersión. A partir de los valores encontrados de RPL fue posible determinar la  $i_{corr}$  utilizando la ecuación de Stern y Geary (ecuación 29) para cada tiempo de inmersión, en los cuales se obtuvieron valores de la misma magnitud en ambas pruebas. Es importante mencionar que se utilizaron los valores de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel obtenidas experimentalmente, mediante las curvas de polarización potenciodinámicas. Posteriormente se transformó la  $i_{corr}$  a unidades de penetración en mm/año a fin de determinar la variación en la velocidad de corrosión que presenta el composito, durante las 24h de inmersión.

Los parámetros de  $V_{corr}$  obtenidos de las pruebas 1 y 2 se muestran en la Figura 27.



**Figura 27.** Reproducibilidad de la velocidad de corrosión para el TiC-Ni en función del tiempo para tiempos de inmersión de 0, 6, 12 y 24h.

En la Figura 27 es posible observar que los valores de  $V_{corr}$  presentan reproducibilidad en los dos ensayos realizados, por lo que para fines de análisis se toman como referencia los parámetros obtenidos a partir de la prueba 1.

Con el objetivo de conocer el proceso corrosivo del composito en periodos mas largos de inmersión, se realizó un seguimiento durante un tiempo de experimentación de 30 dias. Los parámetros en cuanto a RPL e  $i_{corr}$  obtenidos se mestran en la Tabla VIII.

**Tabla VIII.** Parámetros de RPL e  $i_{corr}$  del seguimiento del proceso de corrosión del composito durante 30 dias de inmersión en agua de mar.

Tiempo (dias)	RPL	$i_{corr}$
	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
0	1.37E+05	1.90E-07
1	8.88E+04	4.06E-07
3	1.13E+05	2.54E-07
6	2.01E+05	2.05E-07
9	2.99E+05	8.62E-08
12	7.41E+04	6.72E-07
15	2.95E+04	1.35E-06

18	6.25E+04	4.43E-07
21	6.58E+04	5.44E-07
24	6.61E+04	5.55E-07
27	6.97E+04	4.11E-07
30	6.09E+04	6.01E-07

En la Tabla VIII se observa que la RPL que presenta el composito disminuye del tiempo 0 al día 1, para posteriormente aumentar a medida que transcurre el tiempo de inmersión hasta los 15 días donde nuevamente disminuye y se mantiene constante hasta término, 30 días. Recordando la relación inversamente proporcional que guarda la RPL con la  $i_{corr}$ , teniendo esta última correspondencia con la  $V_{corr}$ , es posible notar que la degradación electroquímica del TiC-Ni tenderá a aumentar a a partir de los 15 días de contacto composito-agua de mar, y se mantendrá constante hasta llegar a los 30 días.

#### 4.3.2. RPL de níquel

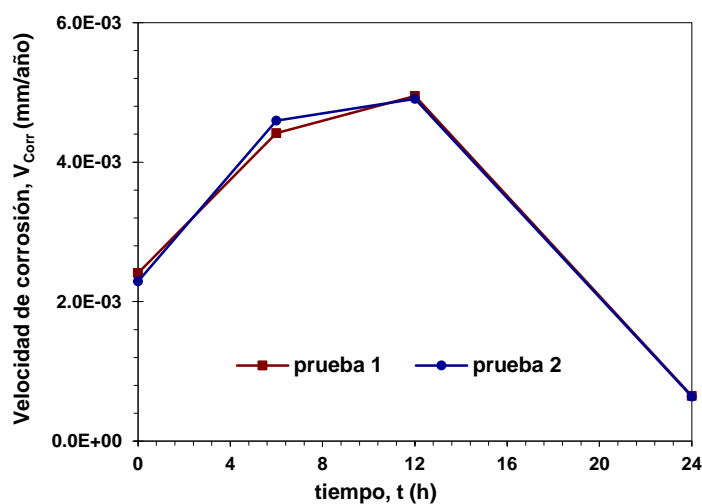
Las pruebas de RPL para el Ni se llevaron a cabo a tiempos de inmersión de 24 h, para ello se realizaron mediones al inicio (0h), 6, 12 y 24 h a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente. El seguimiento del proceso corrosivo del Ni durante las primeras 24h de exposición fue llevado por duplicado. En la Tabla IX se muestran los parámetros de reproducibilidad de RPL y de  $i_{corr}$  obtenidos a partir de la constante de la Stern y Geary determinada experimentalmente mediante las curvas de polarización potenciodinámicas.

**Tabla IX.** Parámetros de RPL e  $i_{corr}$  del Ni, pruebas 1 y 2.

Tiempo (horas)	RPL ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$i_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
0	1.55E+05	1.63E+05	2.24E-07	2.13E-07
6	7.00E+04	6.72E+04	4.10E-07	4.27E-07
12	7.09E+04	7.15E+04	4.60E-07	4.56E-07
24	4.27E+05	4.32E+05	6.02E-08	5.94E-08

Los parámetros de RPL del Ni, durante las primeras 24h de exposición, muestran similitud en las dos pruebas realizadas, ya que presentan un comportamiento de aumento de las mismas. Para el caso de la  $i_{\text{corr}}$  se observa lo contrario, ya que los valores muestran tendencia a la disminución, sin embargo este comportamiento se observa en ambos ensayos, por lo que, es posible decir que se obtuvo una buena reproducibilidad para las pruebas 1 y 2.

A partir de los valores de  $i_{\text{corr}}$  para cada tiempo de inmersión fue posible determinar los valores de  $V_{\text{corr}}$ , en mm/año, para cada corrida tal como se muestra en la Figura 28.



**Figura 28.** Reproducibilidad de la velocidad de corrosión para el Ni en función del tiempo para tiempos de inmersión de 0, 6, 12 y 24h.

En la Figura 28 se observa el comportamiento de la  $V_{\text{corr}}$  del níquel durante las primeras 24h de inmersión, donde es posible apreciar que las unidades de penetración aumentan durante las primeras 12h, esto puede ser atribuido a que en los primeros tiempos de exposición la superficie se encuentra libre de productos de corrosión (activa), este pico en los valores de  $V_{\text{corr}}$  se atribuye al ataque localizado del material de prueba a causa de la acción agresiva de los iones  $\text{Cl}^-$  (Bastos, 2000; MacDougall, 1979). Posterior a las 12h, en el metal se adhiere, sobre su superficie una película protectora de productos de corrosión debido a la propiedad pasivante del níquel, ocasionando la disminución de la  $V_{\text{corr}}$  hasta el término del tiempo de inmersión, 24h.



Es importante mencionar que los valores obtenidos en ambas pruebas presentan reproducibilidad en cuanto a los parámetros de  $V_{\text{corr}}$  determinados. Por lo que para fines de esta investigación se toma como referencia los obtenidos en la primera prueba.

Con el objetivo de conocer el proceso corrosivo del Ni en periodos mas largos de inmersión, se realizó un seguimiento durante un tiempo de experimentación de 30 días. Los parámetros en cuanto a RPL e  $i_{\text{corr}}$  obtenidos se mestran en la Tabla X.

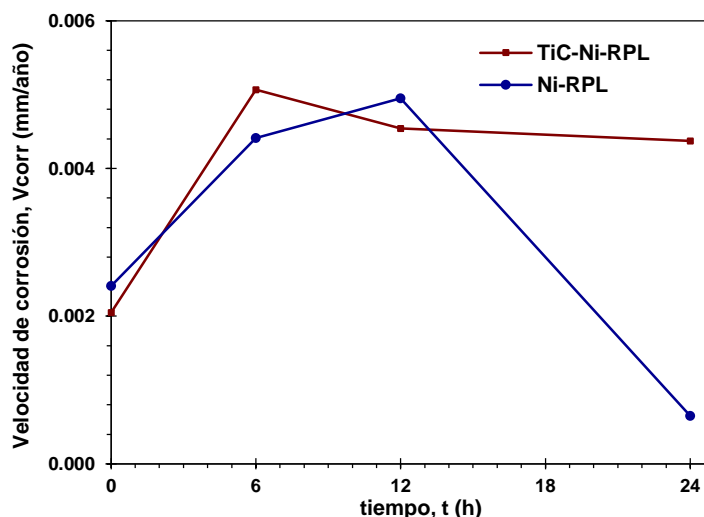
**Tabla X.** Parámetros de RPL e  $i_{\text{corr}}$  del seguimiento del proceso de corrosión del Ni durante 30 días de inmersión en agua de mar.

Tiempo (días)	RPL	$i_{\text{corr}}$
	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
0	1.55E+05	2.24E-07
1	4.27E+05	6.02E-08
3	1.13E+05	2.27E-07
6	5.56E+05	5.31E-08
9	9.07E+05	3.69E-08
12	4.24E+06	6.96E-09
15	7.42E+05	6.87E-08
18	6.16E+05	6.43E-08
21	5.10E+05	5.84E-08
24	1.53E+05	1.92E-07
27	2.35E+05	1.36E-07
30	4.47E+04	6.71E-07

En la Tabla X se observa que la RPL del níquel Ni presenta pequeñas variaciones, aunque en general se mantiene en el mismo orden de magnitud a través de los 30 días de experimentación. Los valores de  $i_{\text{corr}}$  muestran un comportamiento de aumento y disminución de los mismos, y debido a que la  $i_{\text{corr}}$  es directamente proporcional a la  $V_{\text{corr}}$ , estos parámetros de  $i_{\text{corr}}$  indican que la velocidad de corrosión tendrá el mismo comportamiento durante los 30 días de seguimiento.

### 4.3.3. Análisis cinético comparativo de RPL del TiC-Ni y Ni

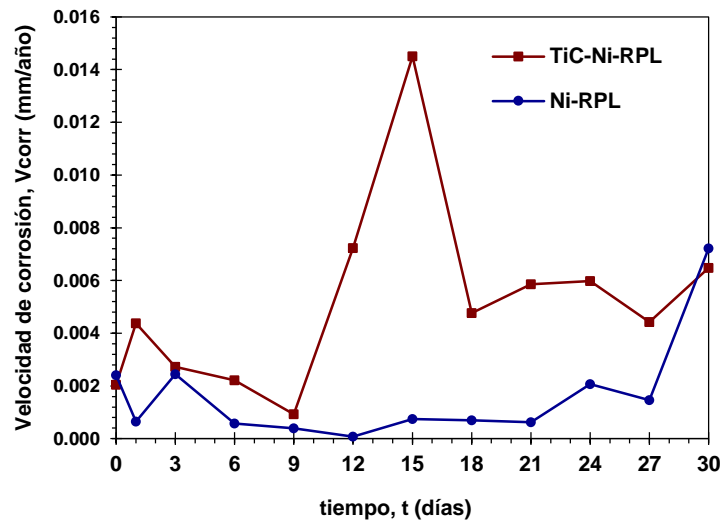
Con base en los datos obtenidos de la  $i_{\text{corr}}$  mostrados en las Tablas VII y IX, fue posible determinar la  $V_{\text{corr}}$  tanto para el TiC-Ni como para el Ni. Estos resultados se presentan en un gráfico comparativo (Figura 29) a partir del cual pueda observarse la influencia que posee el material de refuerzo TiC al Ni, en las primeras 24h de inmersión.



**Figura 29.** Gráfico comparativo de  $V_{\text{corr}}$  vs  $t$  de Ni y compuesto durante las primeras 24h de inmersión en agua de mar.

En la Figura 29 puede observarse que los valores más elevados obtenidos de  $V_{\text{corr}}$  corresponden al TiC-Ni, los cuales se atribuyen a sitios de corrosión localizada. Al llegar a las 24h la  $V_{\text{corr}}$  que presenta el Ni disminuye notoriamente, lo cual se atribuye a la característica pasivante que posee, la cual ocasiona la protección del mismo y por ende la disminución de la  $V_{\text{corr}}$  (Bastos, 2000). Así mismo es posible notar una influencia de TiC sobre el Ni, la cual provoca que los valores de  $V_{\text{corr}}$  sean superiores en el TiC-Ni. Sin embargo es importante mencionar que la velocidad de corrosión presentada en ambos materiales no exhiben diferencias muy amplias debido a que se encuentran en el mismo orden de magnitud ( $10^{-3}$ ).

La comparación del comportamiento del proceso corrosivo del Ni y TiC-Ni a partir de los valores obtenidos de  $V_{\text{corr}}$  durante los 30 días de inmersión se presenta en la Figura 30.



**Figura 30.** Gráfico comparativo de  $V_{corr}$  vs  $t$  de Ni y compuesto durante 30 días de inmersión en agua de mar.

En la Figura 30 puede observarse que el Ni y el TiC-Ni presentan una tendencia al aumento y disminución de los valores de corrosión, debido a la ruptura y regeneración de la película pasiva que se forma en la superficie metálica, presentando un aumento mayor al término de la inmersión, 30 días. Sin embargo como puede observarse las unidades de penetración que presenta el compuesto durante los 30 días de experimentación se mantienen casi en la totalidad del tiempo de inmersión con valores superiores a los que que presenta el Ni, esto demuestra la influencia con tendencia a incrementar la  $V_{corr}$  que proporciona el refuerzo TiC al Ni, como material compuesto.

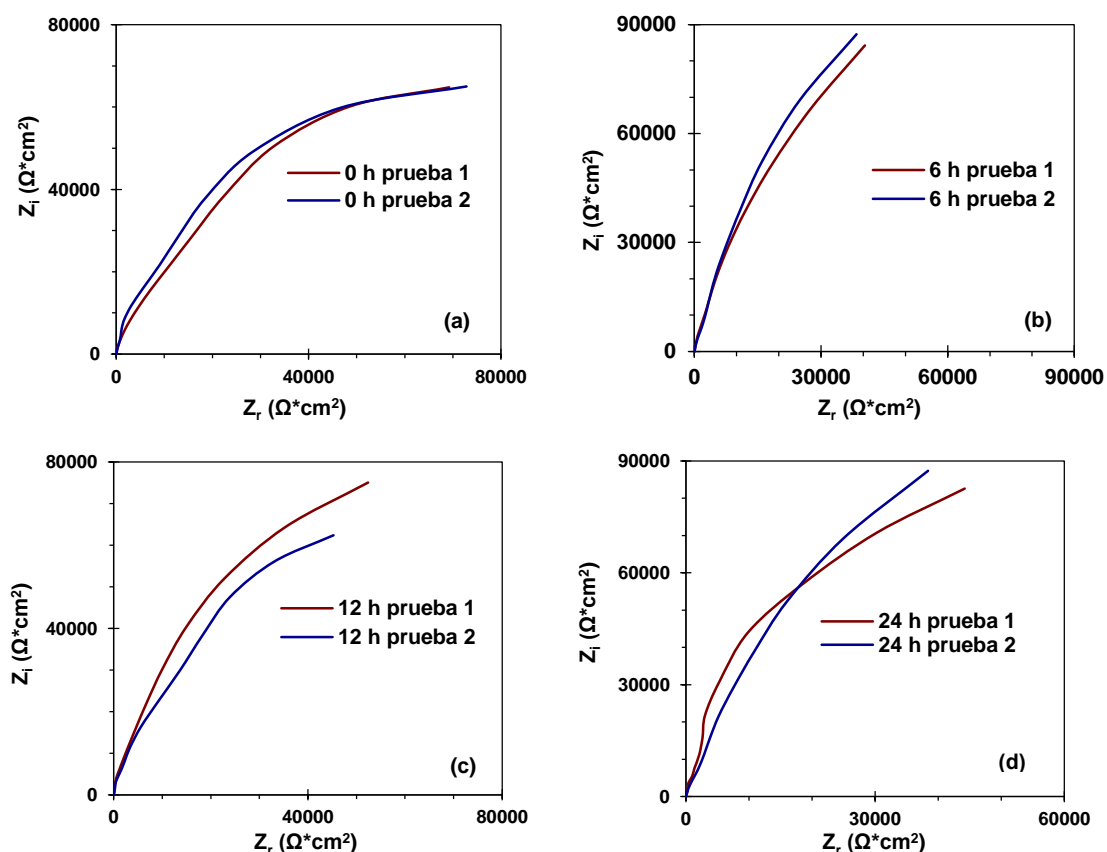
#### 4.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

##### 4.4.1. Análisis de los espectros de EIE del TiC-Ni

##### 4.4.1.1. Análisis cualitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética.

La Figura 31 muestra los diagramas de Nyquist de las pruebas de reproducibilidad de EIE realizadas para el compuesto TiC-Ni en la solución de agua de mar sintética para los tiempos de inmersión (a) 0, (b) 6, (c) 12 y (d) 24h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica del puerto de Veracruz y temperatura ambiente.

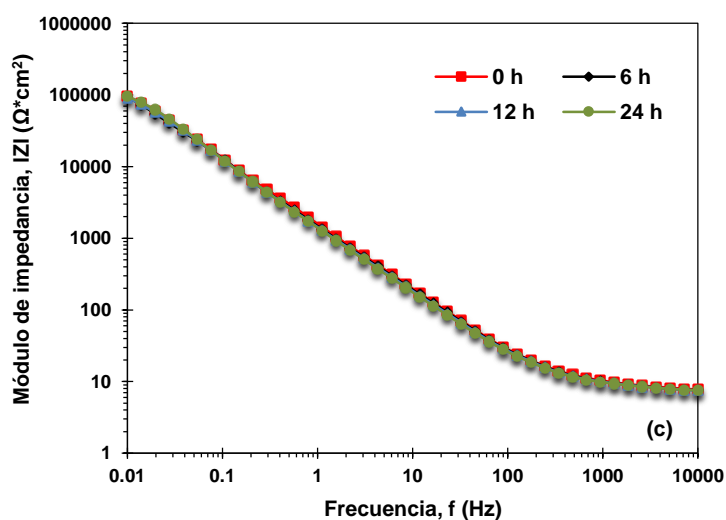
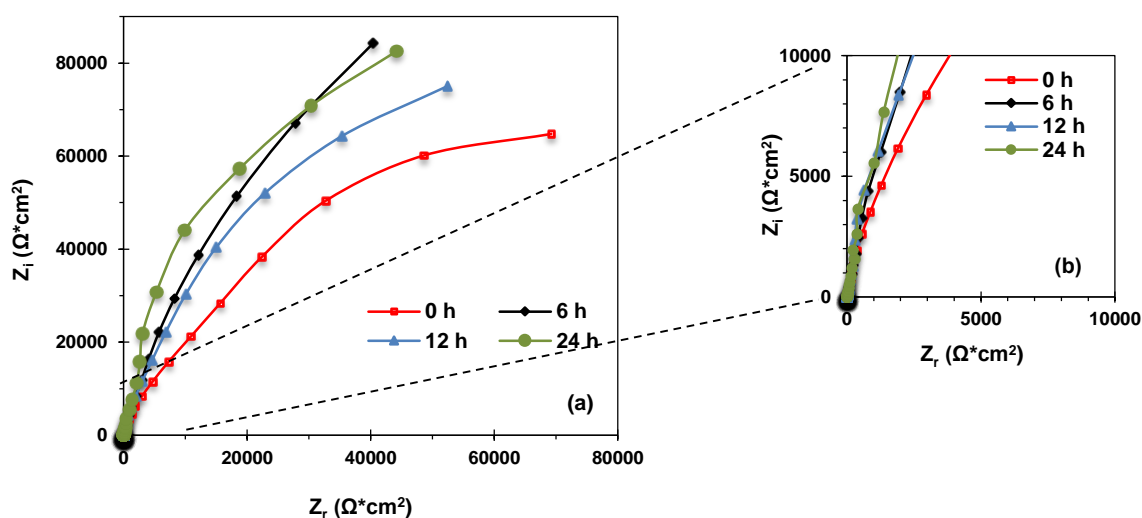
Los Diagramas de Bode correspondientes a la reproducibilidad presente de los diagramas de Nyquist de la Figura 31 se muestran en el Anexo I.

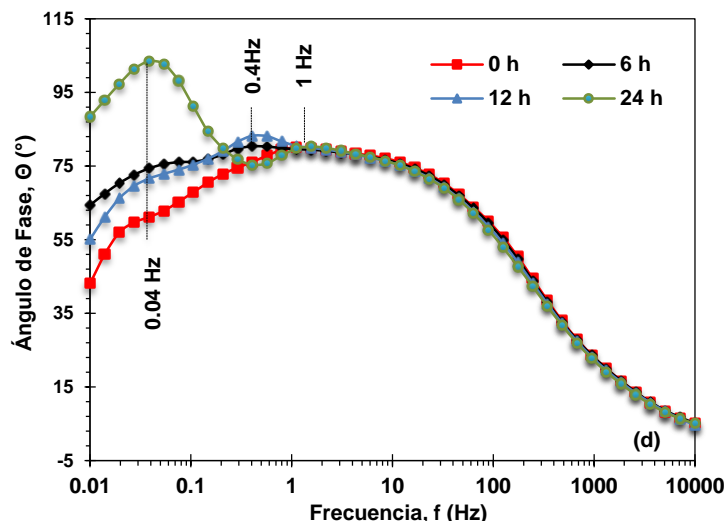


**Figura 31.** Reproducibilidad de los diagramas de Nyquist del compuesto a diferentes tiempos de inmersión, (a) 0, (b) 6, (c) 12 y (d) 24h, en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los diagramas de Nyquist de la Figura 31 permiten observar que existe buena reproducibilidad entre los ensayos realizados, pruebas 1 y 2, para cada uno de los tiempos de inmersión, por lo que para fines de análisis y obtención de los parámetros electroquímicos se toma como base la primera prueba.

La comparación de los diferentes tiempos de inmersión 0, 6, 12 y 24h de espectros de impedancia del TiC-Ni en agua de mar sintética, bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente se muestra en la Figura 32. Es importante mencionar que se presenta un zoom del diagrama de Nyquist a impedancias pequeñas, con la finalidad de mostrar una segunda constante de tiempo.





**Figura 32.** Diagrama de Nyquist (a y b), diagramas de Bode (c y d), del composito a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24 h) en agua de mar sintética.

En la Figura 32 (a), correspondiente al diagrama de Nyquist, el diámetro de los semicírculos o resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) se ven influenciados por los tiempos de inmersión, mostrando que la  $R_{tc}$  tiende a disminuir y aumentar alternadamente al incrementarse el tiempo de inmersión en la solución de agua de mar sintética. Debido a que la velocidad de corrosión conserva una relación inversa con la  $R_{tc}$  el comportamiento de los semicírculos mostrados en el diagrama de Nyquist indica que la velocidad de corrosión tenderá a aumentar y disminuir conforme transcurre el tiempo de inmersión, lo cual se confirmará en el análisis cuantitativo. Los diagramas de Nyquist permiten observar la presencia de dos constantes de tiempo en los espectros de impedancia de las 0 y 24h, las cuales corresponden a dos mecanismos, un proceso activacional a bajas frecuencias y un proceso generado por la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie del TiC-Ni a altas frecuencias.

En el diagrama de Bode de Módulo de impedancia vs Frecuencia ( $|Z|$  vs  $f$ ) mostrado en la Figura 32 (c) es posible observar que en todos los tiempos de inmersión del TiC-Ni en el agua de mar sintética se presenta el mismo comportamiento manteniendo los valores de la impedancia similares durante las 24h, esto puede ser atribuido a que la película de productos de corrosión sobre la superficie del composito tiende a ser estable (Tamilsevi y Rajendran, 2006), es decir presenta un mecanismo de pasivación, donde la película

adsorbida tiene propiedades similares durante las 24h de inmersión.

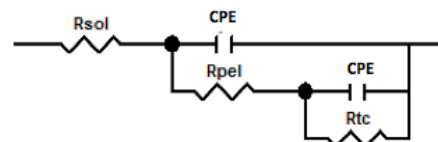
La Figura 32 (d), diagrama de Bode de Ángulo de fase vs Frecuencia ( $\Theta$  vs  $f$ ) permite observar que existe la presencia de tres constantes de tiempo en los espectros de impedancia obtenidos a las 6 a las 12 h en el intervalo de bajas, intermedias y altas frecuencias. Donde la constante de tiempo localizada a bajas frecuencias (0.04 Hz) se atribuye a un proceso de difusión (Pérez, 2002), la constante de tiempo localizada a intermedias frecuencias (0.4 Hz) es atribuida al proceso de transferencia de carga que ocurre en la superficie metálica del TiC-Ni, y la constante a altas frecuencias (1 Hz) se refiere al proceso generado por la película de productos de corrosión adsorbidos en la superficie del material, comportamiento que puede presentarse en metales pasivos o metales en los que se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta (Vázquez, 2007).

En el caso del espectro de impedancia a las 0 y 24h solo se pueden observar dos constantes de tiempo las cuales corresponden al proceso de película a altas frecuencias y a bajas frecuencias de transferencia de carga o proceso de corrosión.

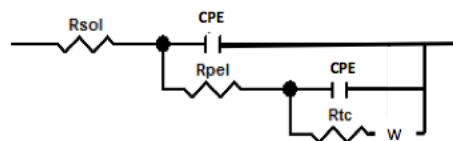
#### 4.4.1.2. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética.

Los resultados cuantitativos del proceso corrosivo del TiC-Ni en agua de mar sintética por un periodo de 0, 6, 12 y 24h de inmersión fueron determinados tomando como referencia los siguientes circuitos eléctricos.

- Para las 0 y 24h



- Para las 6 y 12h



En la Tabla XI se presentan tabulados los parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos experimentales mediante circuitos eléctricos equivalentes. Donde  $R_{sol}$  corresponde a la resistencia del electrolito;  $R_{pel}$  corresponde a la resistencia de la película,  $C_{pel}$  se refiere a la capacitancia de la película, las cuales se encuentran relacionadas con la aparición de un segundo lazo capacitivo,  $R_{tc}$  es la transferencia de carga,  $C_{tc}$  corresponde a la capacitancia de la resistencia de carga. Es importante mencionar que todos los datos fueron obtenidos bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente y que los valores de "n" ( $\alpha$ ) que están relacionados con la distribución de constantes de tiempo producida por la presencia de inhomogeneidades en la interfase (Bastos, 2000), fueron obtenidos en un rango entre 0.6 y 1, a fin de determinar parámetros con mayor proximidad al comportamiento de un capacitor real.

**Tabla XI.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del TiC-Ni con CEE, de las primeras 24h de inmersión.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{pel}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{pel}$ F	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{tc}$ F	$i_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
0	8.5	23882	6.76E-05	107050	7.48E-05	2.43E-07
6	10.0	38765	9.17E-05	121400	5.29E-05	4.08E-07
12	10.0	28564	9.29E-05	106510	4.89E-05	4.44E-07
24	9.7	93785	1.20E-04	158460	5.09E-06	2.28E-07

En la Tabla XI es posible observar como los valores de  $R_{tc}$  y  $R_{pel}$  aumentan y disminuyen con respecto al tiempo, lo que repercute directamente en los valores de  $i_{corr}$ , la cual se observa que aumenta con respecto al tiempo para disminuir al término de las 24h de inmersión. Este comportamiento se atribuye al proceso de formación y ruptura de la película protectora de productos de corrosión.

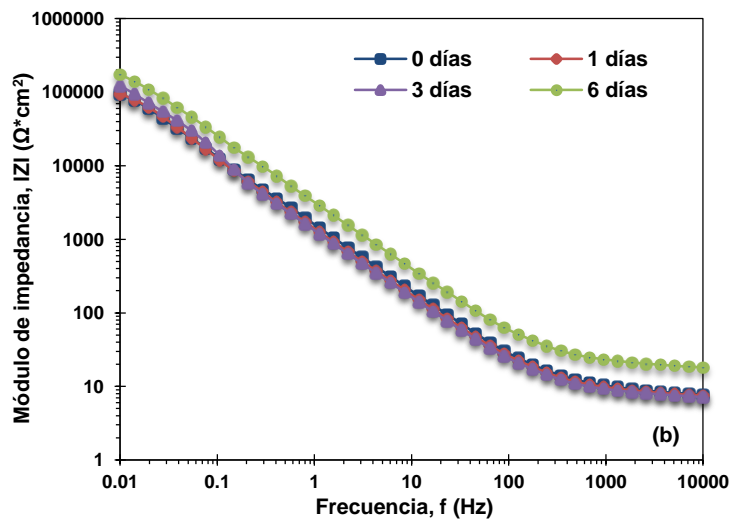
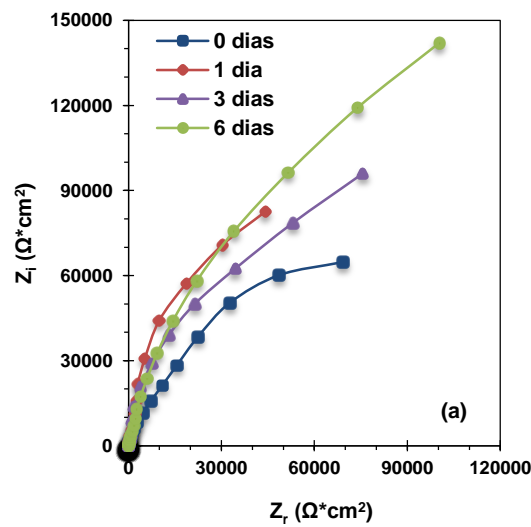
#### 4.4.1.3. Análisis cualitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética.

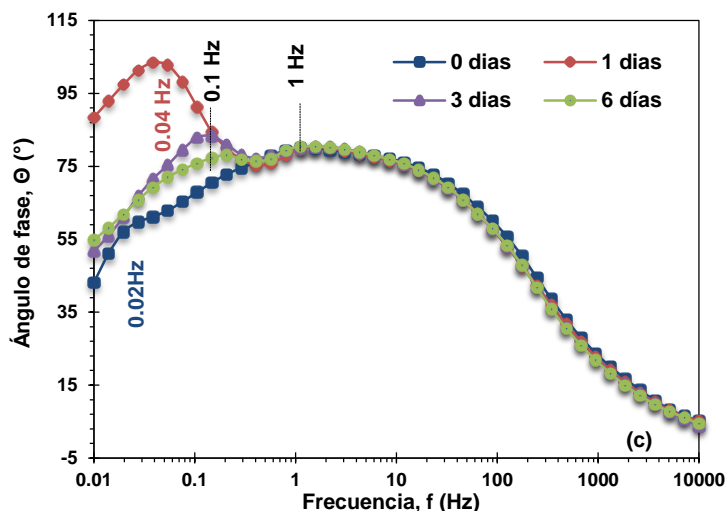
Con la finalidad de observar la resistencia a la corrosión del compuesto TiC-Ni en agua de mar y la estabilidad de la película de productos de corrosión que



protegía parcialmente al compuesto, se realizó el estudio electroquímico por un periodo de tiempo prolongado de 30 días de inmersión. Estas mediciones electroquímicas se realizaron a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente, registrando mediciones puntuales cada 3 días. Los resultados obtenidos se muestran de la Figura 33 a la 35.

La Figura 33 corresponde a los espectros de impedancia del compuesto inmerso en agua de mar sintética del inicio de la prueba (día 0) hasta el sexto día.

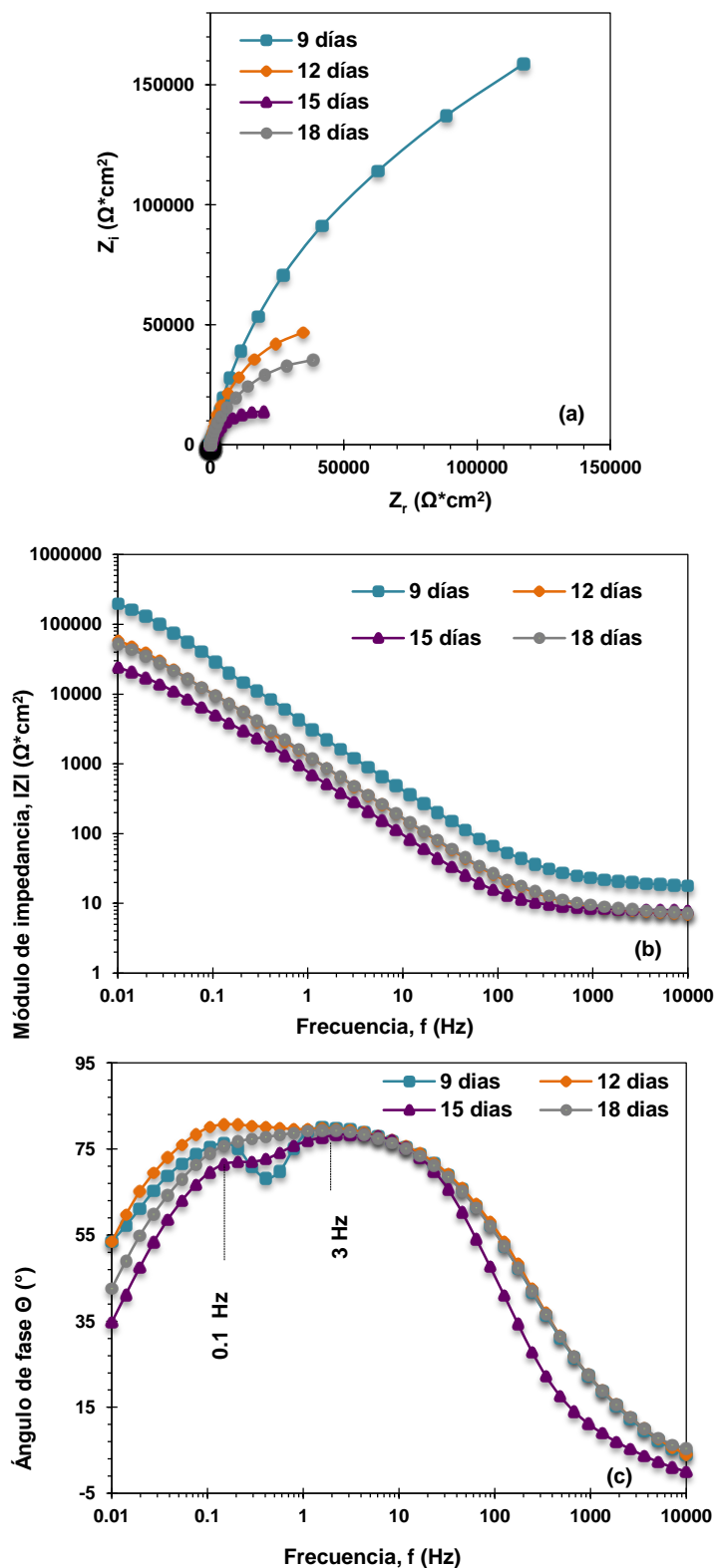




**Figura 33.** Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del composito a diferentes tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) en agua de mar sintética.

Durante los primeros 6 días de inmersión los semicírculos del diagrama de Nyquist, Figura 33 (a), permiten observar una sola constante de tiempo. El diámetro de los semicírculos conserva la tendencia del día 1 de exposición, aumentando y disminuyendo alternadamente con respecto al tiempo, mostrando la mayor impedancia en el sexto día, esto se confirma en el diagrama de bode encontrado en la Figura 33 (b), donde la impedancia incrementó a partir del día 3 encontrando un aumento mayor en el día 6, lo cual significa que la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de metálica del TiC-Ni se vuelve más protectora con respecto al tiempo (Hodgson y col., 2004), es decir tiende a ser más compacta. El diagrama de Bode de  $\Theta$  vs  $f$ , Figura 33 (c), permite observar en los tiempos de inmersión de 0, 1, 3 y 6 días una constante de tiempo a altas frecuencias (1 Hz) y la existencia de una segunda constante en los espectros a bajas frecuencias ( $<0.1$  Hz) (Genescá, 2002), mismas que no se observan en el diagrama de Nyquist. Al igual que en las primeras 24h de inmersión la constante de tiempo localizada a altas frecuencias es atribuida al proceso de la película de productos de corrosión adsorbidos en la superficie del material, mientras que la constante de tiempo localizada a bajas frecuencias es atribuida al proceso de transferencia de carga que ocurre en la superficie metálica del TiC-Ni.

La Figura 34 muestra los espectros de impedancia del composito inmerso en agua de mar sintética del día 9 al día 18.



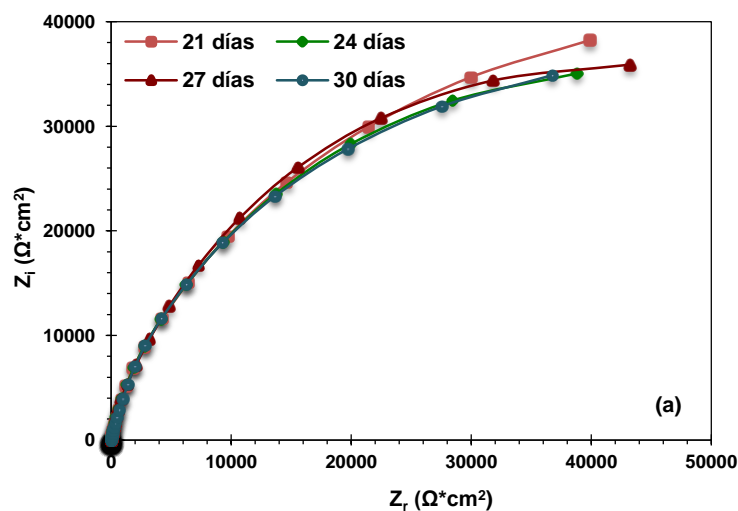
**Figura 34.** Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del composito a los 9, 12, 15 y 18 días de inmersión en agua de mar sintética.

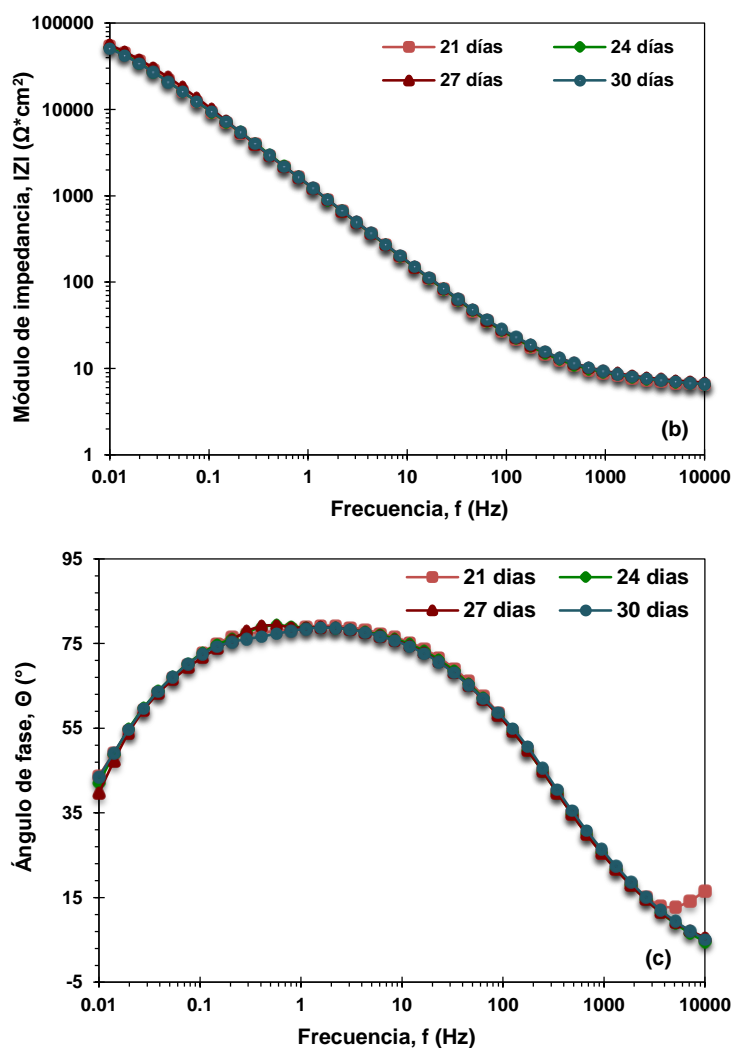
En la Figura 34 (a) se puede observar un comportamiento similar al presentado en la Figura 33 (a), donde es posible observar una sola constante de tiempo,

es decir se presentan semicírculos típicos de un proceso activacional. El diámetro de los semicírculos disminuye a partir de los 12 días, hasta llegar al día 18 donde se presenta un incremento en la impedancia del semicírculo, lo cual es atribuido a la ruptura y regeneración de la película protectora de productos de corrosión.

El diagrama de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , Figura 34 (b), confirma el comportamiento de los espectros de impedancia presentados en el diagrama de Nyquist, observando el desplazamiento de  $|Z|$  hacia valores inferiores a partir del día 12 y continúa disminuyendo hasta el día 18 donde incrementa nuevamente, lo que demuestra la porosidad e inestabilidad que presenta, durante este periodo de inmersión, la película protectora de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie (Pérez, 2002) del TiC-Ni, proceso que puede atribuirse a la acción de los iones cloruro presentes en el agua de mar sintética, mismos que poseen la propiedad de fracturar esta película protectora (Jones, 1996).

Durante el periodo comprendido de los 9 a los 18 días el diagrama de Bode de  $\Theta$  vs  $f$  reveló la existencia de dos constantes de tiempo a altas y bajas frecuencias; 3 Hz y 0.1 Hz, respectivamente. La constante de tiempo a bajas frecuencias se atribuyó al proceso de transferencia de carga y a altas frecuencias se atribuyó al proceso de la película de productos de corrosión absorbida sobre la superficie metálica. La Figura 35 presenta los espectros de impedancia del composito inmerso en agua de mar sintética del día 21 al día 30.





**Figura 35.** Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del composito a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) en agua de mar sintética.

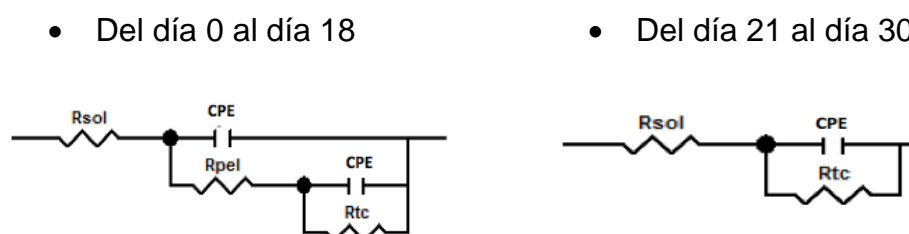
A partir de los 21 días de inmersión del TiC-Ni en agua de mar sintética hasta el fin del ensayo los diagramas de impedancia de Nyquist, Figura 35 (a), mantienen prácticamente el mismo comportamiento, mostrando la tendencia a la formación de semicírculos capacitivos. Esto se confirma en el diagrama de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , Figura 35 (b), donde es posible observar que los valores de  $|Z|$  se mantienen constantes. Finalmente el diagrama de Bode  $\Theta$  vs  $f$ , Figura 35 (c) presenta la existencia de una constante de tiempo, atribuida al mecanismo de corrosión o transferencia de carga.

El estudio de los espectros de impedancia representativos de los 30 días de investigación, Figuras 33, 34 y 35, permiten mencionar de manera general que a medida que transcurrió el tiempo de inmersión del TiC-Ni en la solución de agua de mar sintética el diámetro de los semicírculos en los diagramas de

Nyquist se mantuvo aumentando y disminuyendo alternadamente para disminuir al llegar al día 18 y mantenerse constante hasta el día 30. Esto se confirmó en los diagramas de Bode de  $|Z|$  vs  $f$  donde la  $|Z|$  se desplazó a valores inferiores a partir del día 18 manteniéndose sin variaciones durante los últimos 12 días de experimentación. De la misma manera se observa en el diagrama de Bode de  $\Theta$  vs  $f$  que existe la formación durante las primeras 24 horas de inmersión la presencia de tres constantes de tiempo (tiempos 6 y 12h) mismas que representan los fenómenos físicos de formación de película de óxidos sobre la superficie metálica del TiC-Ni, y los procesos de transferencia de carga (corrosión) y difusión a través de la película. Posteriormente, conforme el tiempo de inmersión aumentaba, se presentó sólo una constante de tiempo, atribuida principalmente al proceso de corrosión; este comportamiento se debe al efecto que produce que la película de productos de corrosión adsorbida sobre la matriz del TiC-Ni. La ruptura de la película de productos de corrosión fue provocada por la acción de los iones  $\text{Cl}^-$  ocasionando con esto, un ataque localizado (hendidura), el cual se vio favorecido a medida que transcurrió el tiempo de inmersión impidiendo así que dicha película protectora pudiera regenerarse completamente.

#### 4.4.1.4. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del TiC-Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética.

Los resultados cuantitativos del seguimiento del proceso corrosivo del TiC-Ni en agua de mar sintética por un periodo de 30 días de inmersión fueron determinados a partir de circuitos de los siguientes circuitos eléctricos.



La Tabla XII presenta los parámetros electroquímicos obtenidos;  $R_{\text{sol}}$ ,  $R_{\text{pel}}$ ,  $C_{\text{pel}}$ ,  $R_{\text{tc}}$  y  $C_{\text{tc}}$  obtenidos mediante ajustes de circuitos eléctricos equivalentes y por medio de la ecuación de Brug (ecuación 31). Es importante mencionar que

todos los datos fueron obtenidos bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

**Tabla XII.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del TiC-Ni con CEE, del seguimiento de 30 días de inmersión.

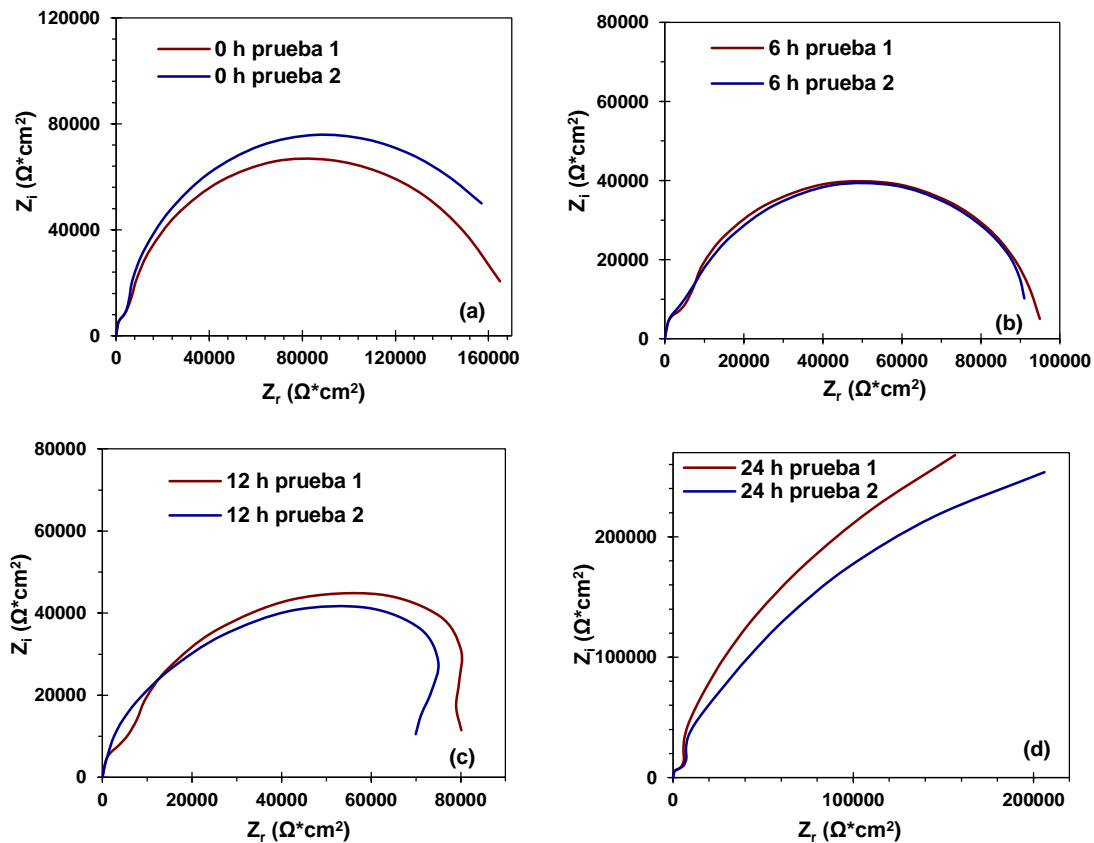
Tiempo (días)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{pel}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{\text{pel}}$ F	$R_{\text{tc}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{\text{tc}}$ F	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
0	8.5	23882	6.76E-05	107050	7.48E-05	2.43E-07
1	9.7	93785	1.20E-04	158460	5.09E-06	2.28E-07
3	8	86500	8.30E-05	109820	6.58E-05	2.60E-07
6	7.7	79799	4.93E-05	356150	7.65E-07	1.16E-07
9	9.0	94000	4.17E-05	444820	2.18E-07	5.80E-08
12	9.9	44000	1.52E-04	67985	1.56E-04	7.33E-07
15	7.8	3472.6	1.81E-04	30242	2.73E-05	1.31E-06
18	8.3	13380	5.48E-05	73238	3.99E-05	3.78E-07
21	7.3	-	-	93630	4.98E-05	3.82E-07
24	7.1	-	-	84090	5.92E-05	4.36E-07
27	7.5	-	-	86053	5.51E-05	3.34E-07
30	7.7	-	-	85524	5.54E-05	4.28E-07

El comportamiento de los valores de  $i_{\text{corr}}$  determinada a partir de los valores de  $R_{\text{tc}}$ , durante los 30 días de inmersión exhiben el mismo comportamiento de ruptura y regeneración de la película protectora de productos de corrosión, presentado en el análisis cualitativo, de igual manera dichos parámetros son similares a los presentados durante las primeras 24h de inmersión.

#### 4.4.2. Análisis de los espectros de EIE del Ni

##### 4.4.2.1. Análisis cualitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética.

La Figura 36 muestra los diagramas de Nyquist de las pruebas de EIE realizadas para el níquel en agua de mar para las primeras 24 de inmersión. Los diagramas de Bode de las reproducibilidades se presentan en el Anexo I.

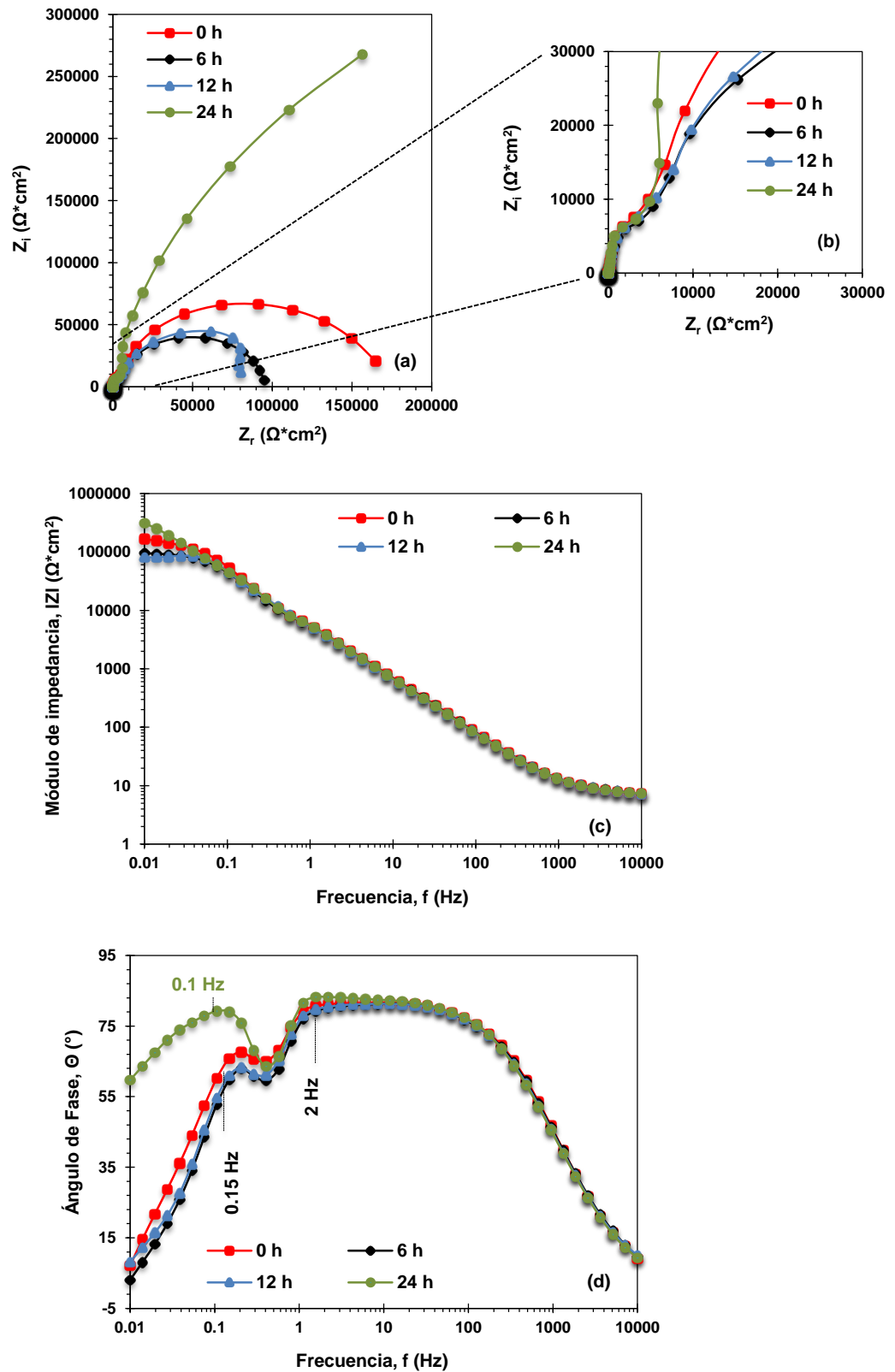


**Figura 36.** Reproducibilidad de los diagramas de Nyquist del níquel a diferentes tiempos de inmersión, (a) 0, (b) 6, (c) 12 y (d) 24h, en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los diagramas de Nyquist demuestran que existe reproducibilidad en cada uno de los tiempos de inmersión, en las pruebas realizadas, como se muestra en la Figura 36, por lo que para fines de análisis y obtención de los parámetros electroquímicos se tomó como base la prueba 1.

En la Figura 37 se presenta la comparación de los espectros de EIE para el caso del níquel inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24h bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente. Aunado a ello se presenta un zoom del diagrama de Nyquist a impedancias pequeñas, a fin de presentar una segunda constante de tiempo.





**Figura 37.** Diagrama de Nyquist (a y b) y diagramas de Bode de (c y d), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24 h) en agua de mar sintética.

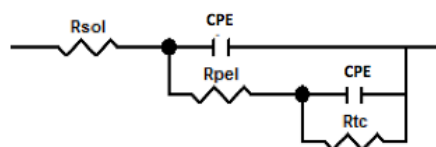
El diagrama de Nyquist, Figura 37 (a), permite observar como el diámetro de los semicírculos inicialmente presentan una tendencia a disminuir, en los tiempos de las 0, 6 y 12h para posteriormente aumentar con el avance del tiempo de inmersión hasta las 24 h, este último aumento del diámetro es atribuido a un proceso de pasivación del níquel (Pérez, 2002). Este diagrama revela la existencia de dos constantes en todos los tiempos de inmersión, a altas y bajas frecuencias, ver Figura 37(b), las cuales son representativas de un proceso generado por la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie del Ni (Vázquez, 2007) y un mecanismo de corrosión, activacional o de transferencia de carga, respectivamente.

En la Figura 37 (c) correspondiente al diagrama de Bode de  $|Z|$  vs  $f$  se presenta el mismo comportamiento mostrado en el diagrama de Nyquist, es decir que existe un desplazamiento de  $|Z|$  mayor al llegar a las 24h, atribuido principalmente a la película pasiva adsorbida sobre la superficie del Ni (Hodgson y col., 2004).

El diagrama de Bode de  $\Theta$  vs  $f$ , de la Figura 37 (d), confirma lo presentado en la Figura 37 (a), debido a que muestra que en todos los tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h) se presentan dos constantes de tiempo en el intervalo de altas (2 Hz) y bajas frecuencias (0.15 y 0.1 Hz), atribuido al proceso de película y de corrosión respectivamente.

#### 4.4.2.2. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 24h de inmersión en agua de mar sintética.

Los resultados cuantitativos del proceso corrosivo del Ni en agua de mar sintética por un periodo de 0, 6, 12 y 24h de inmersión fueron determinados a partir del siguiente circuito eléctrico equivalente.



La Tabla XIII presenta los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de circuitos eléctricos equivalentes. Es importante mencionar que todos los datos de la capacitancia fueron obtenidos utilizando la ecuación de Brug, (ecuación 31). Todas las pruebas se llevaron a cabo bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

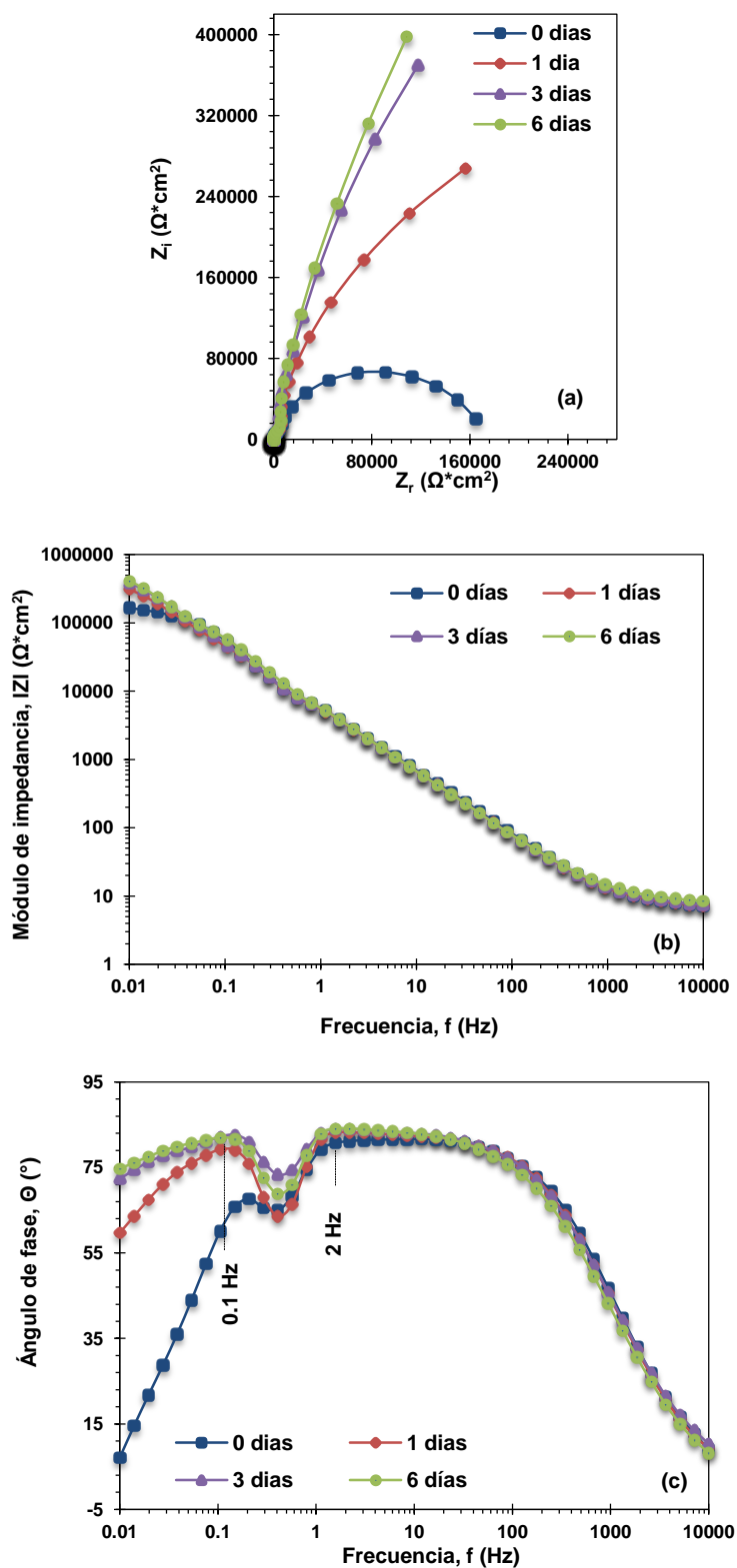
**Tabla XIII.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del Ni con CEE, de las primeras 24h de inmersión.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{pel}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{\text{pel}}$ F	$R_{\text{tc}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{\text{tc}}$ F	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	8.0	44050	1.65E-05	165000	2.50E-08	2.10E-07
6	10.0	44069	1.84E-05	89000	8.00E-09	3.22E-07
12	9.4	25001	2.01E-05	62367	1.20E-05	5.23E-07
24	9.1	240500	3.16E-05	460100	2.76E-05	5.59E-08

La Tabla XIII permite observar que la intensidad de corriente que presenta el Ni en agua de mar sintética durante las primeras 24h de inmersión disminuye continuamente lo cual puede atribuirse al proceso de generación de película en su superficie.

#### 4.4.2.3. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética.

Con el objetivo de conocer el proceso corrosivo del níquel en lapsos más prolongados de inmersión en agua de mar sintética, se llevó a cabo el seguimiento electroquímico de este sistema por un periodo de 30 días, realizando monitoreos puntuales cada 3 días. Las Figuras 38, 39 y 40 muestran los espectros de impedancia obtenidos a lo largo del mes. Los espectros de impedancia del níquel inmerso en agua de mar sintética de los días 0, 1, 3 y 6 se presentan en la Figura 38.



**Figura 38.** Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode (b y c), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) en agua de mar sintética.

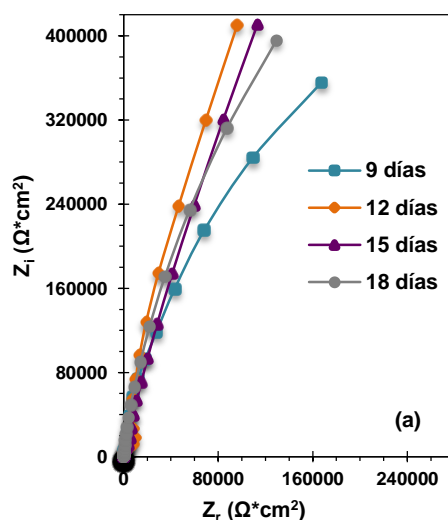
En el diagrama de Nyquist de la Figura 38 (a) se puede observar que el diámetro de los semicírculos tienden a aumentar a medida que transcurre el tiempo de inmersión en el agua de mar sintética, esto implica un aumento en

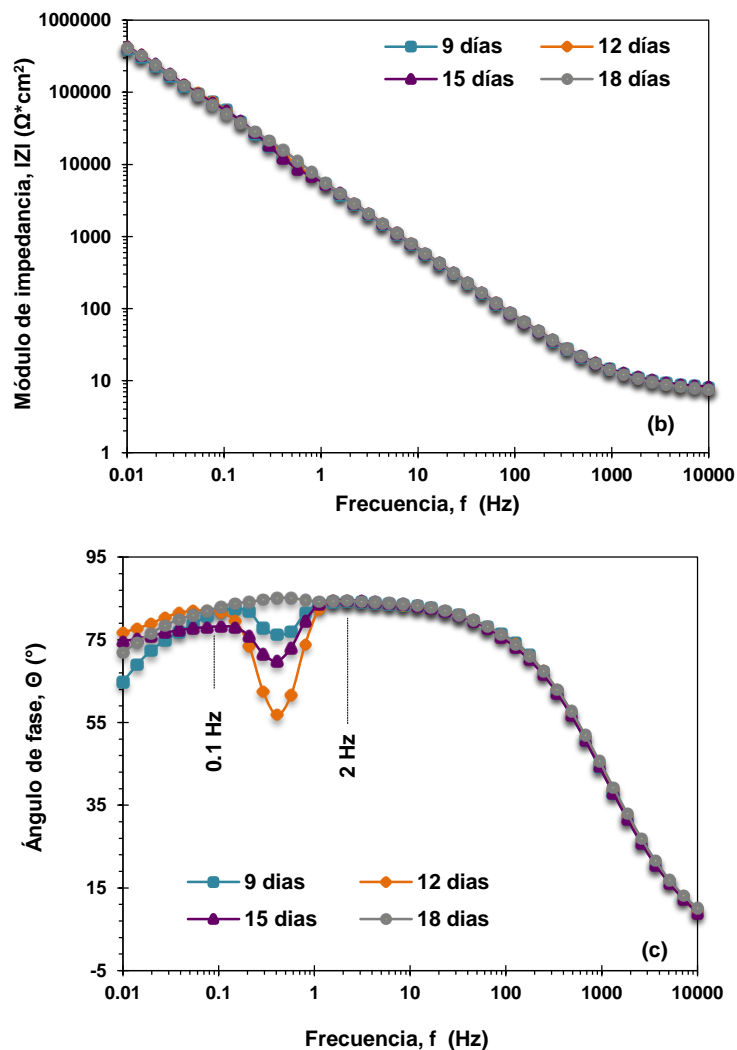
los valores de los parámetros de  $R_{tc}$ , trayendo como consecuencia la disminución de la  $V_{corr}$ .

En cada uno de los tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) se presentan dos constantes de tiempo del mismo comportamiento al descrito en la Figura 37 (a). De manera similar en el diagrama de Bode de la Figura 38 (b) la impedancia incrementa proporcionalmente con el tiempo de inmersión, lo cual puede deberse a que a medida que transcurre el tiempo de inmersión la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de metálica del Ni tiende a formarse de manera mas uniforme y compacta, disminuyendo los sitios activos sobre la superficie del metal, proporcionando en consecuencia mayor protección al níquel (Hodgson y col., 2004).

El diagrama de Bode de  $\Theta$  vs  $f$  de la Figura 38 (c), permite corroborar lo presentado en el diagrama de Nyquist, debido a que presenta dos constantes de tiempo del mismo comportamiento descrito en la Figura 38 (a).

En la Figura 39 se presentan los espectros de EIE; diagramas de Nyquist y Bode de ( $|Z|$  vs  $f$ ) y ( $\Theta$  vs  $f$ ) del Ni expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los días 9, 12, 15 y 18.





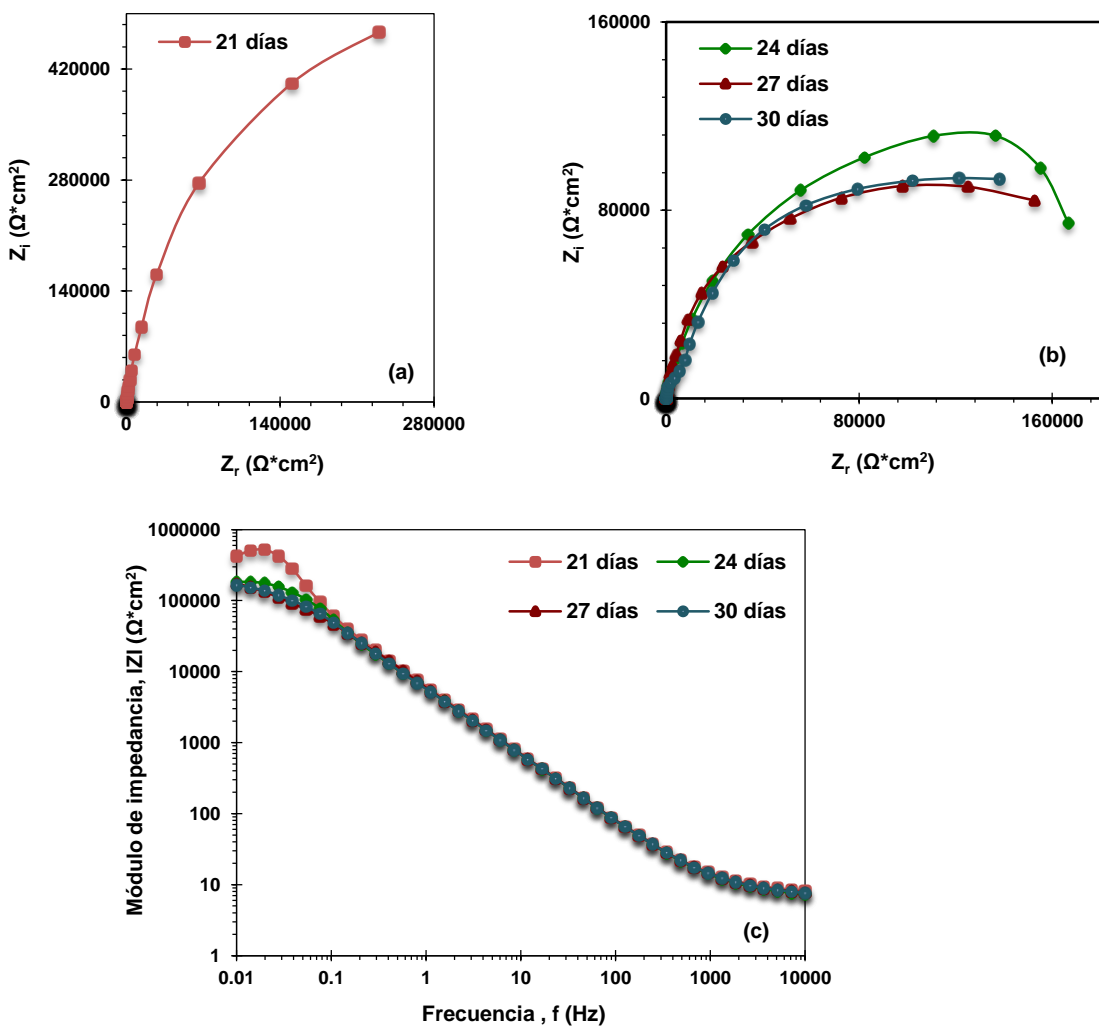
**Figura 39.** Diagrama de Nyquist (a) y diagramas de Bode de (b y c), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (9, 12, 15 y 18 días) en agua de mar sintética.

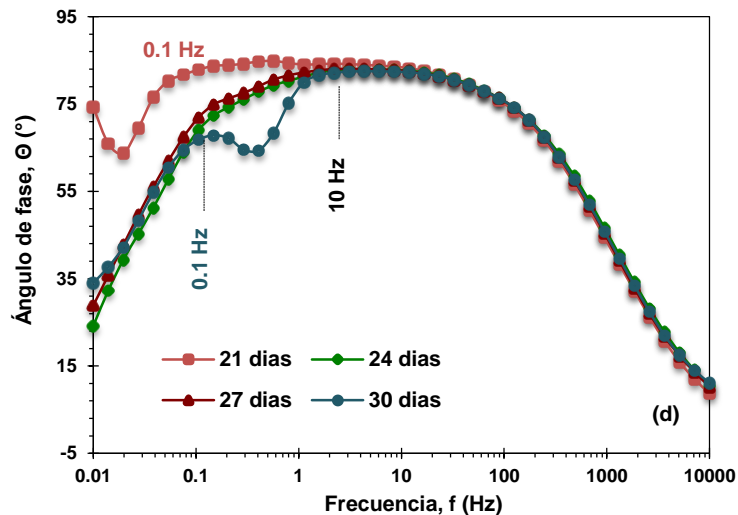
La Figura 39 permite observar los espectros de impedancia obtenidos del periodo de los 9 a los 18 días de inmersión del Ni en agua de mar sintética, en la Figura 39 (a), diagrama de Nyquist, es posible notar que el diámetro de los semicírculos incrementan hasta el día 12, donde su valor decrece continuamente hasta el día 18, esto puede ser atribuido a la ruptura de la película pasiva característica del Ni a causa de los iones  $\text{Cl}^-$  presentes en la solución de agua de mar. Sin embargo, es importante notar que la disminución en los diámetros de los semicírculos del día 12 al 18 no es amplia, lo que demuestra la capacidad protectora de la película pasiva. Lo anterior se confirma en el diagrama de Bode  $|Z|$  vs  $f$ , donde es posible observar que no se presentan variaciones elevadas en los valores de  $|Z|$ , demostrando así la estabilidad de la película pasiva durante este lapso de tiempo (Tamilsevil y

Rajendran., 2006).

En cuanto al diagrama de Bode de  $\Theta$  vs  $f$  de la Figura 39 (c), este permite evidenciar la existencia de dos constantes de tiempo a los 9, 12 y 15 días de inmersión, a altas y bajas frecuencias mismas que no son observadas en el correspondiente diagrama de Nyquist pero que presentan características similares a las mencionadas en la Figura 39 (c), para el caso del día 18 es posible observar una sola constante de tiempo.

Finalmente, en la Figura 40 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode de  $(|Z|$  vs  $f)$  y  $(\Theta$  vs  $f)$  del Ni expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los días 21, 24, 27 y 30. Es importante mencionar que con la finalidad de definir los espectros de impedancia se colocó un diagrama de Nyquist exclusivamente para el espectro de impedancia del día 21.





**Figura 40.** Diagrama de Nyquist (a y b) diagramas de Bode de (c y d), del Ni a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) en agua de mar sintética.

La Figura 40 (b) permite observar que a partir del día 24 de inmersión el diagrama de Nyquist presenta una significativa disminución en el diámetro de los semicírculos el cual se mantiene prácticamente constante hasta el término de la prueba 30 días de inmersión. Este comportamiento se atribuye a que en el día 24 se presentó una ruptura de la película pasiva, debido a la acción de los iones  $\text{Cl}^-$  presentes en el agua de mar, ocasionando con esto un proceso de corrosión localizado y en este específico caso una picadura (Otero,2012).

El ataque localizado limita la restructuración de la película pasiva debido a que crea sitios autocatalíticos capaces de ocasionar daños profundos y severos (Jones, 1996), es por ello que los menores diámetros de los semicírculos se presentan en los últimos días de la investigación, indicando así que las mayores velocidades de corrosión se obtienen en los últimos días de exposición de la muestra en el agua de mar. Esto se confirma en los diagramas de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , Figura 40 (c), donde se observa que a partir del día 24 la  $|Z|$  disminuye con respecto a los días anteriores pero se mantiene constante hasta el término de la inmersión, a los 30 días.

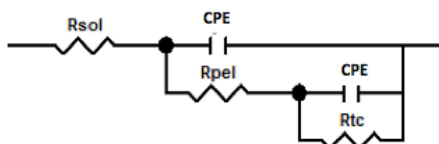
Los diagramas de Bode de  $\Theta$  vs  $f$ , Figura 40 (d) permite observar la presencia de dos constantes de tiempo en el día 30, correspondientes a la formación de la película pasiva característica del Ni a altas frecuencias y al proceso de transferencia de carga a bajas frecuencias respectivamente.



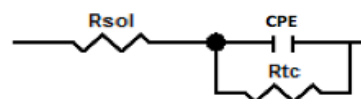
#### 4.4.2.4. Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia del Ni correspondiente a 30 días de inmersión en agua de mar sintética.

Los resultados cuantitativos del seguimiento del proceso corrosivo del Ni en agua de mar sintética por un periodo de 30 días de inmersión fueron determinados a partir de circuitos de los siguientes circuitos eléctricos.

- Del día 0 al día 15 y día 30



- Del día 18 al día 27



Los parámetros obtenidos mediante el uso de circuitos eléctricos permitió la determinación de los valores de capacitancia tanto para la película como para el proceso de transferencia de carga, utilizando para ello la ecuación de Brug (ecuación 31). Dichos parámetros se muestran en la Tabla XIV.

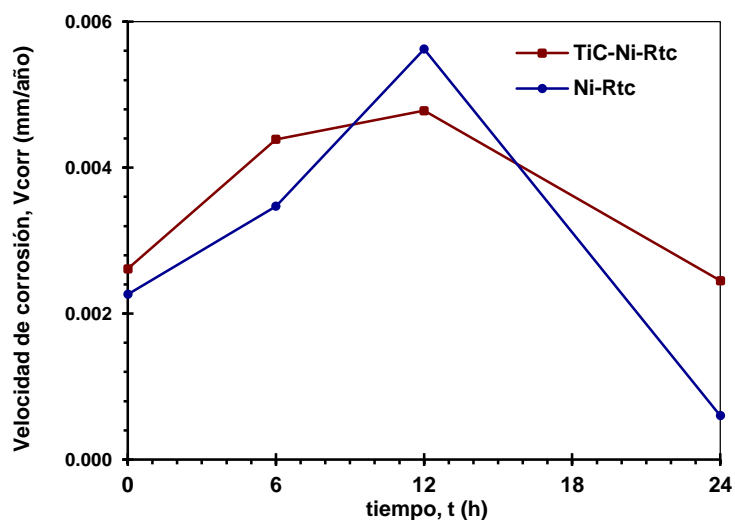
**Tabla XIV.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de espectros de impedancia del Ni con CEE, del seguimiento de 30 días de inmersión.

Tiempo (días)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{pel}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{pel}$ F	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{tc}$ F	$i_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
0	8.0	44050	1.65E-05	165000	2.51E-08	2.10E-07
1	9.1	240500	3.16E-05	460100	2.76E-05	5.59E-08
3	9.5	403000	2.89E-05	1299400	1.64E-05	1.97E-08
6	6.9	360000	2.68E-05	1774100	1.43E-05	1.66E-08
9	7.3	360000	2.82E-05	715630	1.92E-05	4.68E-08
12	7.8	360000	2.65E-05	2232100	1.29E-05	1.32E-08
15	10.0	359990	2.54E-05	1837800	1.49E-05	2.78E-08
18	10.0	-	-	1260400	3.45E-05	3.14E-08
21	10.0	-	-	1090100	1.91E-05	2.73E-08
24	7.7	-	-	225950	1.46E-05	1.30E-07
27	10	-	-	200570	2.35E-05	5.46E-07
30	7.0	77395	2.50E-05	184540	8.04E-07	5.90E-07

El comportamiento de los valores de  $i_{\text{corr}}$  determinada a partir de los valores de  $R_{\text{tc}}$ , durante los 30 días de inmersión muestran el mismo patrón de ruptura y regeneración de película protectora mostrado para el caso del TiC-Ni.

#### 4.4.3. Análisis cinético comparativo de los espectros de EIE del compuesto TiC-Ni y Ni

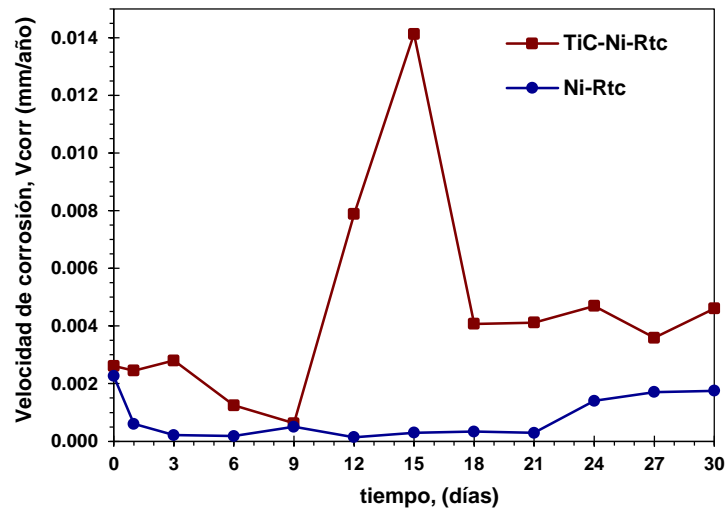
Con base en los datos obtenidos de  $i_{\text{corr}}$  del TiC-Ni y Ni se determinó la  $V_{\text{corr}}$  a fin de realizar un gráfico comparativo (Figura 41) en el cual se pueda observar la influencia que posee el material de refuerzo TiC al Ni, en las primeras 24h de inmersión.



**Figura 41.** Gráfico comparativo de  $V_{\text{corr}}$  vs  $t$  de Ni y compuesto durante las primeras 24h de inmersión en agua de mar.

En la Figura 41 puede observarse que los valores más elevados obtenidos de  $V_{\text{corr}}$  corresponden al Ni a las 12h de inmersión, lo cual representa la existencia de sitios localizados, sin embargo al llegar a las 24h esto disminuye, lo cual se atribuye a la característica pasivante que posee el Ni y que ocasiona la protección del mismo y por ende la disminución de la  $V_{\text{corr}}$ . Sin embargo, es importante mencionar que los valores de  $V_{\text{corr}}$  presentados en ambos materiales no exhiben diferencias muy amplias debido a que se encuentran en el mismo orden de magnitud ( $10^{-3}$ ), por lo que es posible notar una influencia de TiC sobre el Ni.

La comparación del comportamiento del proceso corrosivo del Ni y TiC-Ni a partir de los valores obtenidos de  $V_{\text{corr}}$  durante los 30 días de inmersión se presenta en la Figura 42.



**Figura 42.** Gráfico comparativo de  $V_{\text{corr}}$  vs t del TiC-Ni y Ni durante 30 días de inmersión en agua de mar.

La Figura 42 demuestra la influencia del material de refuerzo de TiC en la matriz níquel debido a que este propicia que el proceso de corrosión en el TiC-Ni sea mas agresivo que en el Ni sin refuerzo, sin embargo como se mencionó en la Figura 41 correspondiente a las primeras 24h de inmersión, la mayoría de los valores de  $V_{\text{corr}}$  del Ni y el compuesto no se encuentran distantes entre sí.

## 4.5. Ruido Electroquímico (RE)

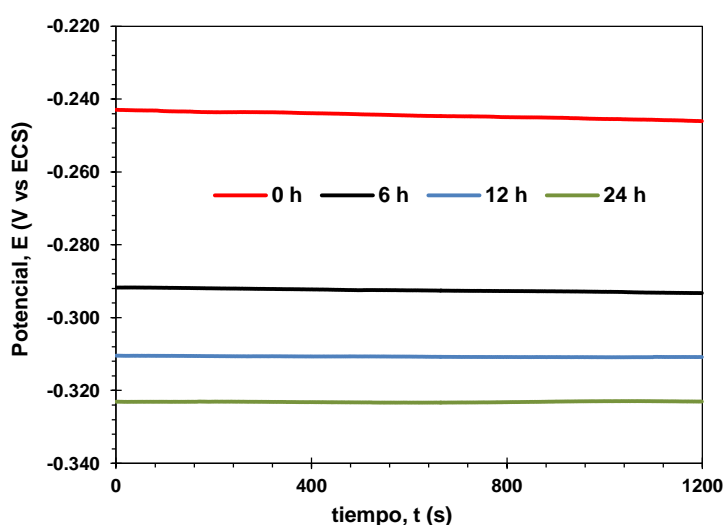
El análisis de los datos obtenidos de las mediciones de ruido electroquímico (RE) del TiC-Ni y del Ni inmerso en agua de mar sintética en condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente se realizó a diferentes tiempos de exposición (0, 6, 12 y 24h). Además se llevó a cabo el seguimiento del proceso de corrosión por 30 días. El análisis de los datos se efectuó por 4 diferentes métodos: Análisis de transientes de corriente y de potencial, Índice de Localización (IL), resistencia del RE ( $R_n$ ) e impedancia del ruido Zn.

### 4.5.1. Análisis de transientes del RE con respecto al tiempo

#### 4.5.1.1. Análisis de transientes del TiC-Ni

Las series de potencial/corriente-tiempo del compuesto inmerso en agua de mar sintética a las 0, 6, 12 y 24h se realizaron por duplicado presentando reproducibilidad en cada uno de los tiempos de exposición, ver Anexo II. Para fines de análisis y obtención de los parámetros electroquímicos se tomó como referencia la primera prueba.

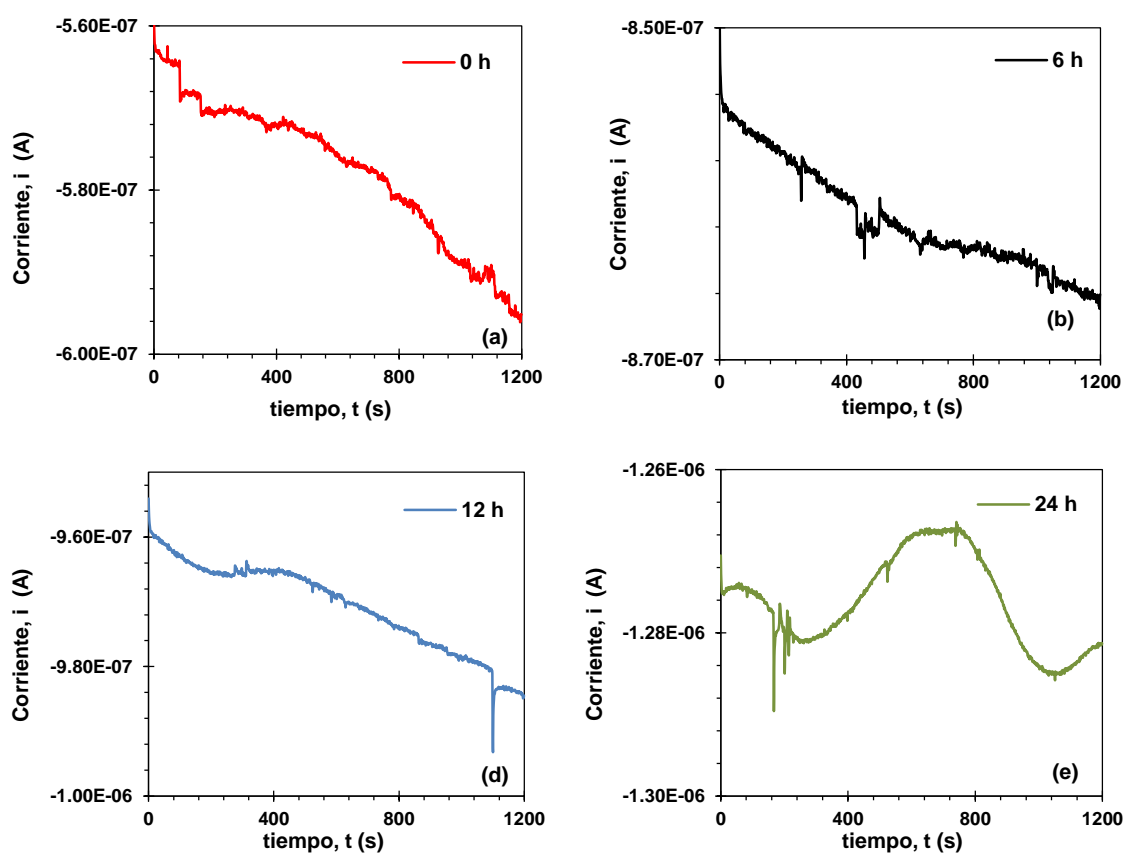
En la Figura 43 se presenta la comparación de las curvas de potencial-tiempo del TiC-Ni en agua de mar sintética correspondientes a las primeras 24h de inmersión.



**Figura 43.** Series de potencial-tiempo del compuesto inmerso en agua de mar sintética a 0, 6, 12 y 24h, bajo condiciones estáticas, temperatura y presión atmosférica.

En la Figura 43 se puede observar que los valores del potencial decrecen a medida que transcurre el tiempo de inmersión desplazándose a valores más electronegativos, lo cual es atribuido a un proceso de corrosión constante, el cual ocasiona esta disminución en el potencial (Álvarez, 2015). También se puede atribuir a que el TiC influye directamente en las reacciones de oxidación y reducción del níquel tornando los potenciales a valores más electronegativos.

En la Figura 44 se presenta la comparación de las series de corriente-tiempo del TiC-Ni en agua de mar sintética correspondientes a las primeras 24h de inmersión.



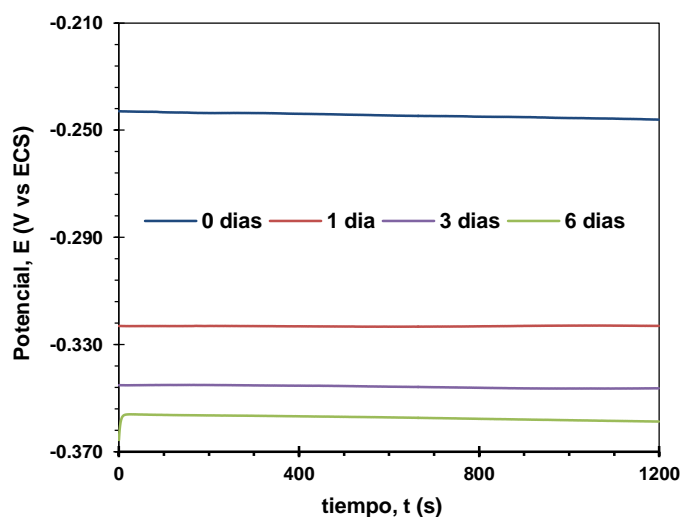
**Figura 44.** Transientes de corriente del compuesto a diferentes tiempos de inmersión 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura y presión atmosférica.

La Figura 44 (a), al inicio de la inmersión, el compuesto presenta fluctuaciones de corriente bajas pero frecuentes las cuales son representativas de un proceso de corrosión general acelerado en la matriz metálica del TiC-Ni debido a que el metal se encuentra activo, es decir, libre de productos de corrosión en su superficie que puedan servir de barrera ante el ataque de los iones  $\text{Cl}^-$

presentes en el agua de mar. En los tiempos de inmersión 6, 12 y 24h mostrados en las Figuras 44 (b), (c) y (d), respectivamente, las transientes disminuyen en su frecuencia pero se presentan intervalos pequeños de transientes de mayor amplitud, indicando la presencia de sitios de corrosión localizada.

A fin de conocer el comportamiento corrosivo del TiC-Ni inmerso en agua de mar sintética en un periodo prolongado de exposición, se realizó un seguimiento electroquímico de 30 días, registrando mediciones puntuales a intervalos de 3 días. Este seguimiento se presenta de la Figura 45 a la 50.

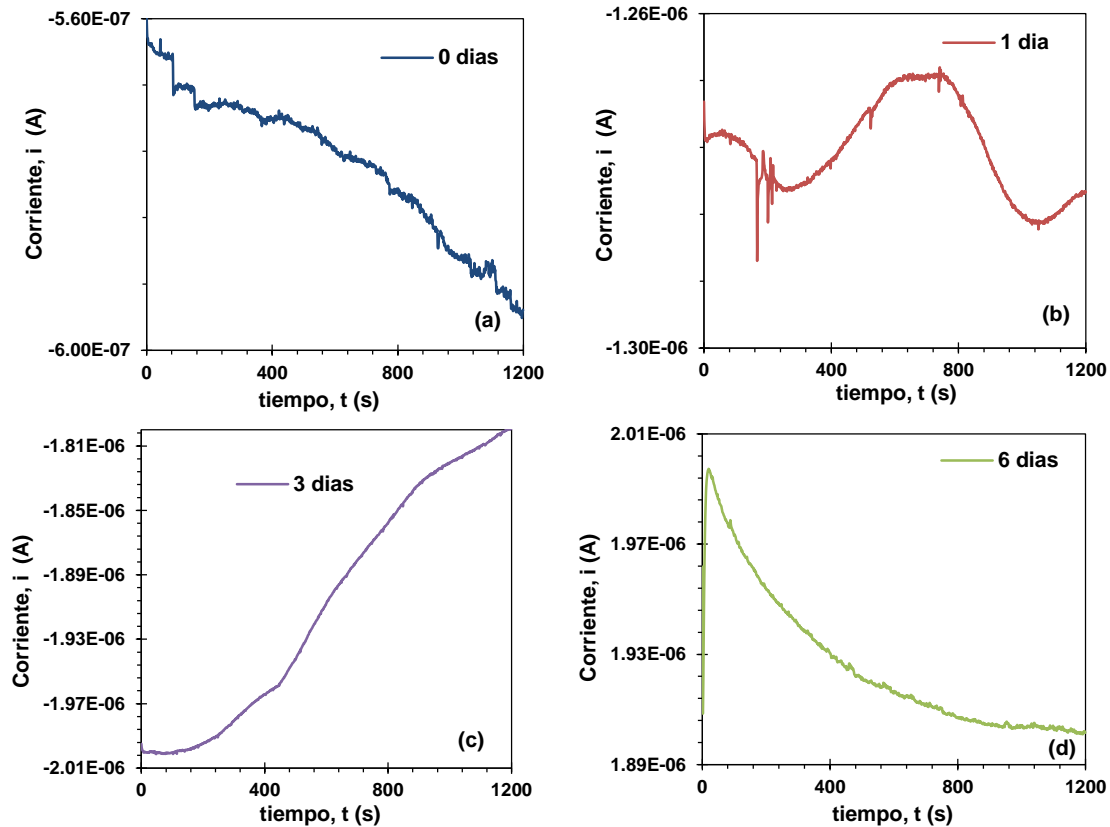
La Figura 45 presenta las series de potencial-tiempo obtenidas del sistema TiC-Ni-agua de mar sintética correspondientes a los 0,1,3 y 6 días de inmersión.



**Figura 45.** Series de potencial-tiempo del compuesto en agua de mar sintética correspondientes a los 0, 1, 3 y 6 días de inmersión, bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

En la Figura 45 se puede observar que los valores de potencial disminuyen a medida que transcurre el tiempo de inmersión, desplazándose a valores más electronegativos, presentando el mismo comportamiento que el día 1.

La Figura 46 muestra las transientes de corriente del TiC-Ni expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los 0,1,3 y 6 días de inmersión.



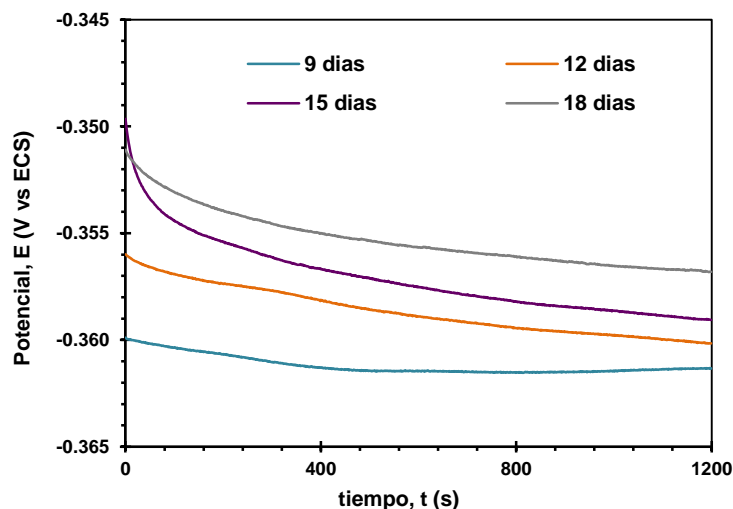
**Figura 46.** Transientes de corriente del compuesto en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 0 (a), 1 (b), 3 (c) y 6 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

Las transientes del día 0 (inicio de la experimentación), Figura 46 (a), muestran fluctuaciones continuas de corriente las cuales son características de un mecanismo de corrosión de tipo acelerado, atribuido a la actividad inicial del compuesto al entrar en contacto con el agua de mar sintética. En el día 1, Figura 46 (b), se observa como las transientes de corriente son menos frecuentes lo que indica la presencia de productos de corrosión sobre la superficie metálica del TiC-Ni que lo protegen disminuyendo en consecuencia la intensidad de corriente y su frecuencia, presentando en pequeñas transientes de corriente, evidenciando la presencia de sitios de corrosión localizada. Las serie de corriente-tiempo a los 3 días, Figura 46 (c), no presentan transientes, este comportamiento se atribuye al proceso generado por la pasividad del níquel, proporcionado por la película de productos de corrosión adsorbida en la superficie del TiC-Ni.

Finalmente a los 6 días de inmersión, Figura 46 (d), se observa un pico pronunciado al inicio de la medición, el cual aumenta la intensidad en la

corriente indicando la ruptura de la película protectora, para posteriormente regenerarse y continuar con el mismo mecanismo presentado en la Figura 46 (c).

La Figura 47 presenta las series de potencial obtenidas del sistema TiC-Ni/agua de mar sintética correspondientes a los 9, 12, 15 y 18 días de inmersión.

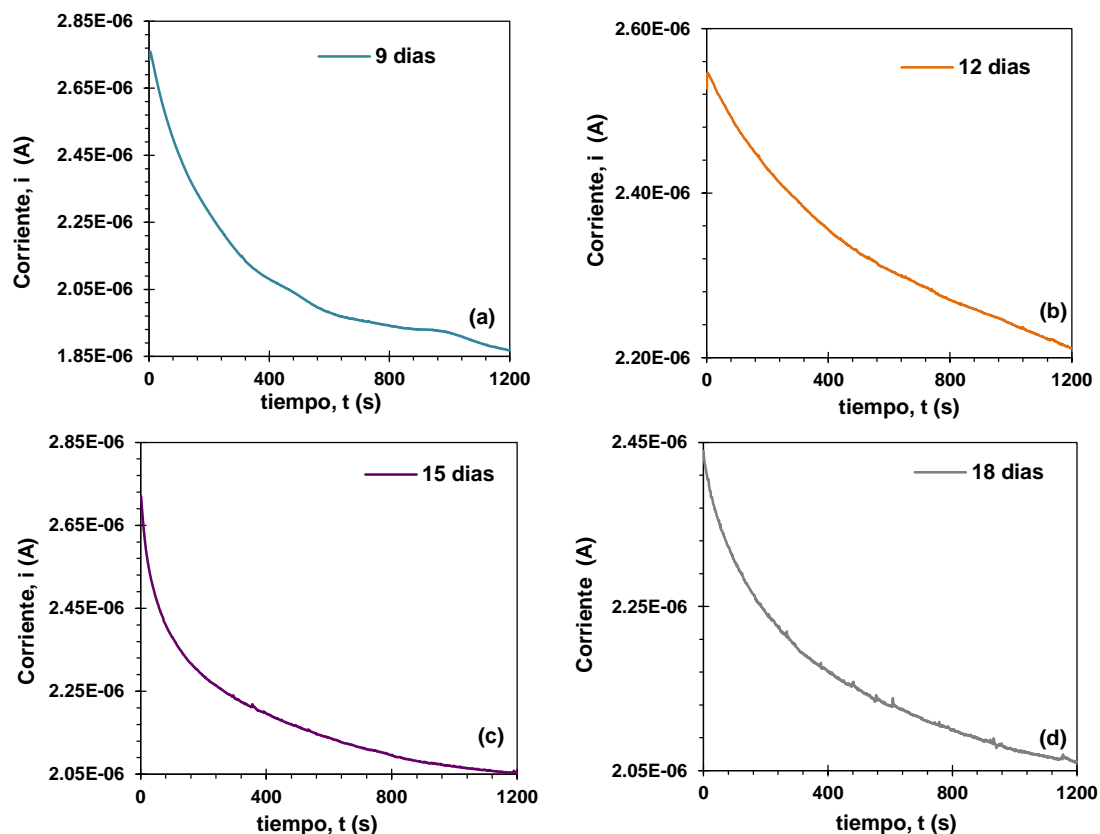


**Figura 47.** Series de potencial-tiempo del compuesto en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (9, 12, 15 y 18 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

La Figura 47 permite observar que en el periodo comprendido del día 9 al 18 de inmersión, los valores de potencial tienden a aumentar volviéndose más electropositivos. Este patrón es atribuido al desarrollo de la película de productos de corrosión o película que se deposita sobre la superficie del TiC-Ni, la cual proporciona una barrera creciente ante el agua de mar sintética.

La Figura 48 muestra las transientes de corriente del TiC-Ni expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los 9, 12, 15 y 18 días de inmersión.

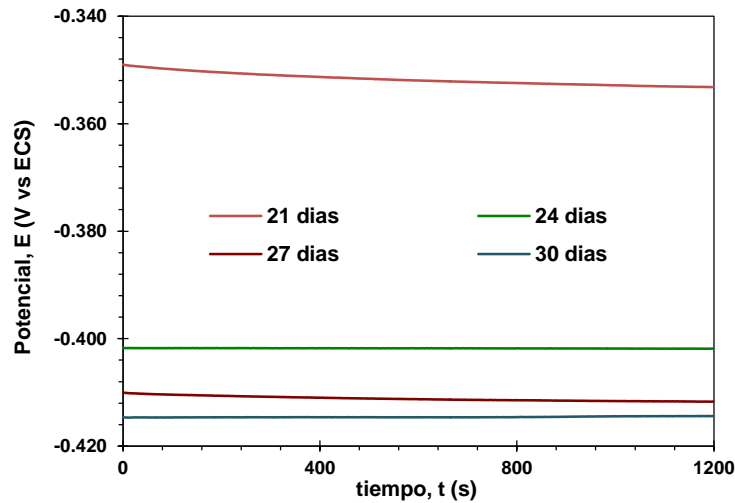




**Figura 48.** Series de corriente-tiempo del compuesto en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 9 (a), 12 (b), 15 (c) y 18 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

Las series de corriente-tiempo obtenidas a los 9, 12, 15 y 18 días de exposición del compuesto TiC-Ni en agua de mar sintética presentadas en la Figura 48 muestran como la película de productos de corrosión afecta directamente el mecanismo de corrosión, debido a que no se encuentran transientes ni variaciones amplias en los valores de intensidad de corriente, es decir la corriente registrada en cada uno de los tiempos de inmersión permanece prácticamente constante, oscilando en valores dentro de la década de  $10^{-6}$  A. Este comportamiento confirma lo observado en la Figura 47.

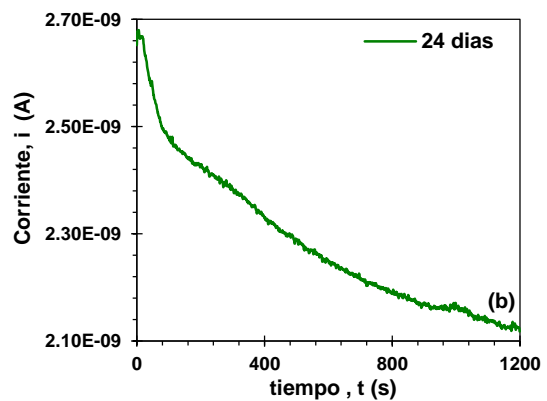
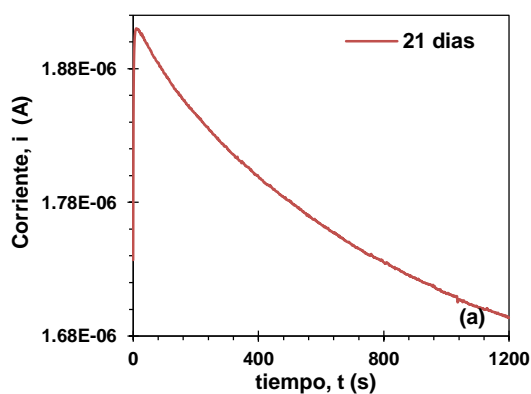
Finalmente, la Figura 49 presenta el seguimiento de las series de potencial-tiempo del TiC-Ni expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los días de inmersión 21, 24, 27 y 30.

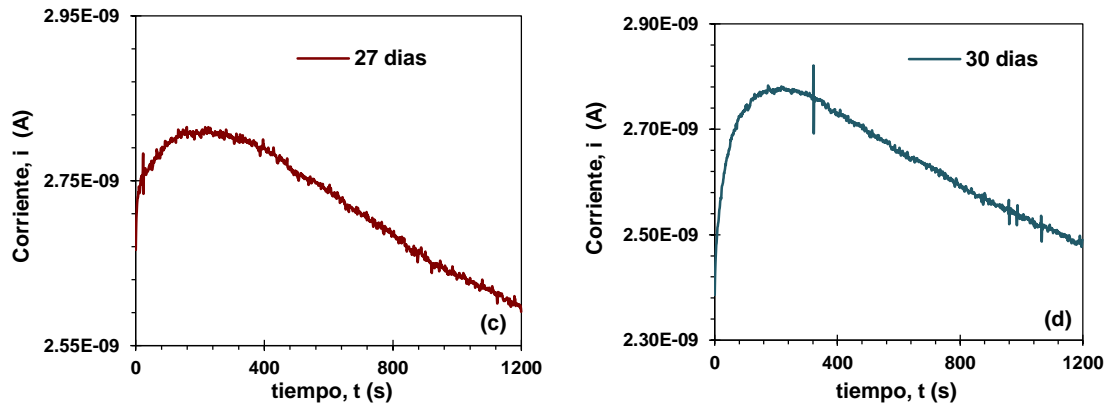


**Figura 49.** Series de potencial- tiempo del compuesto en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

En la Figura 49 se puede observar como los valores del potencial decrecen con respecto al tiempo volviéndose más electronegativos. Comportamiento descrito en la Figura 45.

Las series de corriente-tiempo correspondientes a los días de inmersión 21,24,27 y 30 del TiC-Ni expuesto en agua de mar sintética se presentan en la Figura 50.





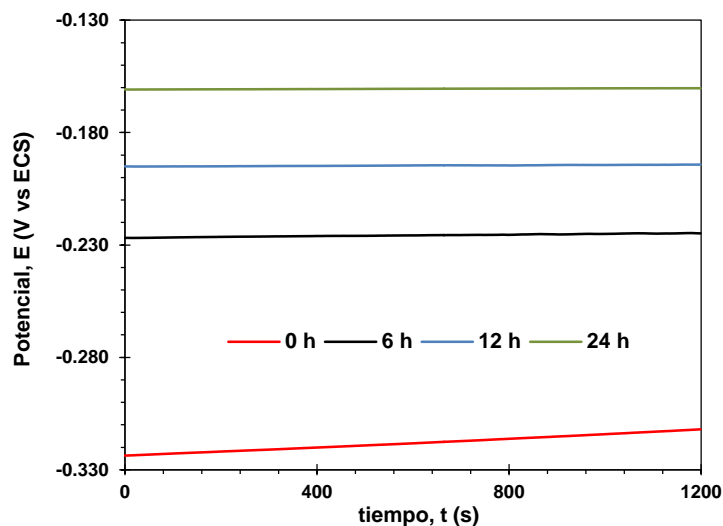
**Figura 50.** Transientes de corriente del compuesto en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 21 (a), 24 (b), 27 (c) y 30 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

La Figura 50 (a), correspondiente al día 21 de exposición del compuesto en agua de mar sintética presenta el aumento de corriente lo cual indica que existió un rompimiento en la película de productos de corrosión ocasionando sitios de corrosión localizada, posteriormente se observa que disminuyen los valores en la intensidad de la corriente evidenciando la regeneración de esta película en los días restantes 24, 27 y 30, Figuras 50 (b), (c) y (d) respectivamente. Es importante mencionar que a pesar de que los valores en la intensidad de corriente disminuyeron, a partir del día 24 de la prueba, se observan transientes de corriente frecuentes con tamaño pequeño, lo que indica que el mecanismo de corrosión se aceleró, esto hasta el día 27. A partir del día 30 se pueden observar transientes típicas de un proceso localizado.

#### 4.5.1.2. Análisis de transientes del Ni

Las series de potencial/corriente-tiempo del níquel inmerso en agua de mar sintética para los tiempos de inmersión de 0, 6, 12 y 24h se realizaron por duplicado presentando reproducibilidad en todos los tiempos de exposición, ver Anexo II. Por lo que para fines de análisis y obtención de los parámetros electroquímicos se tomó como base el primer ensayo.

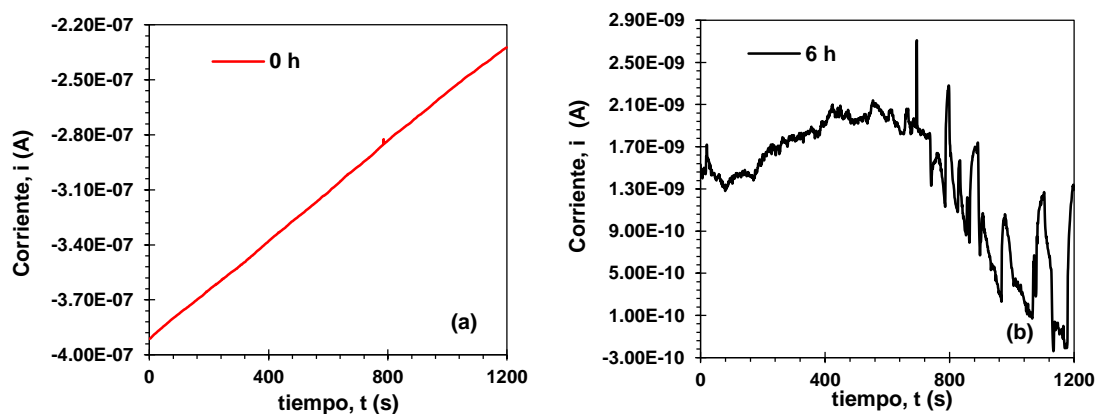
Las series de potencial-tiempo obtenidas durante las primeras 24h de inmersión del níquel en agua de mar sintética se presenta en la Figura 51.

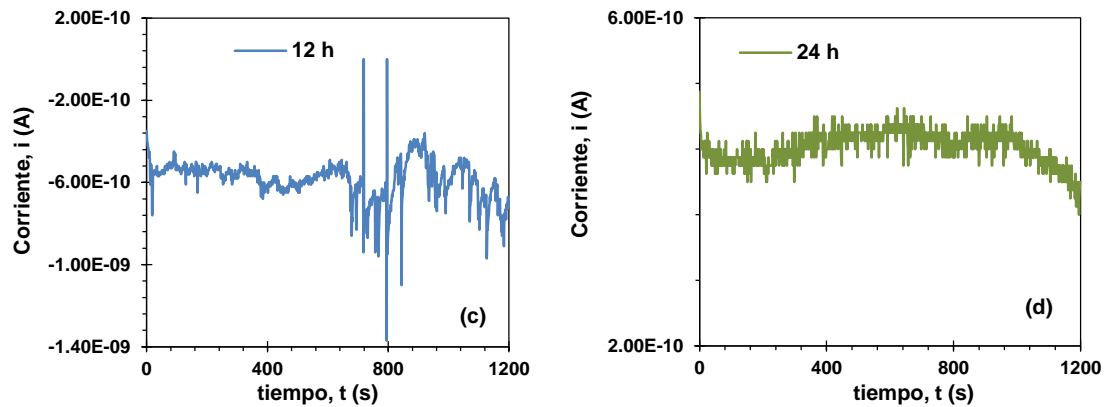


**Figura 51.** Series de potencial-tiempo del níquel a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

En la Figura 51 se permite observar el desplazamiento continuo del potencial a valores más electropositivos, del inicio de la prueba (0h) hasta las 24h de inmersión, lo cual puede atribuirse al desarrollo de la película pasiva característica del níquel (Muñoz y col., 2007; Abd y col., 2009; Bastos, 2000).

En la Figura 52 se presenta la comparación de las transientes de corriente del Ni en agua de mar sintética correspondientes a las primeras 24h de inmersión.



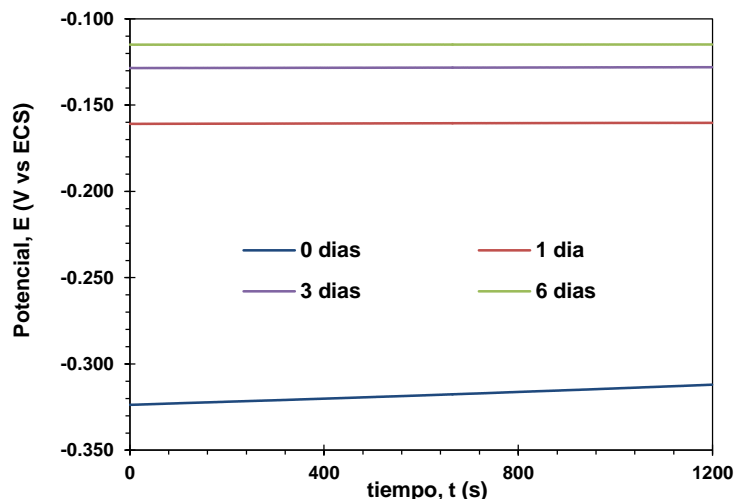


**Figura 52.** Transientes de corriente del níquel a diferentes tiempos de inmersión 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

Al inicio del ensayo presenta transientes, pero aumenta de manera constante lo cual se atribuye al proceso de corrosión que presenta el níquel al inicio de la experimentación donde su superficie está libre de productos de corrosión, es decir presenta una superficie activa. Para los tiempos de inmersión de las 6 y 12h respectivamente, se evidencian transientes frecuentes de amplitud baja, finalizando con transientes de amplitud alta, demostrando con este hecho que el proceso de corrosión presenta transientes típicas de un proceso de corrosión localizada. Al término de las 24h, las transientes de corriente disminuyen su amplitud pero aumentan su frecuencia, comportamiento correspondiente a un mecanismo de corrosión localizado muy agresivo.

A fin de conocer el comportamiento corrosivo que se desarrolla en el Ni una vez que se encuentra expuesto por un periodo de tiempo más largo en el agua de mar sintética se realizó un estudio electroquímico por 30 días, periodo en el cual se llevaron a cabo mediciones puntuales a intervalos de 3 días.

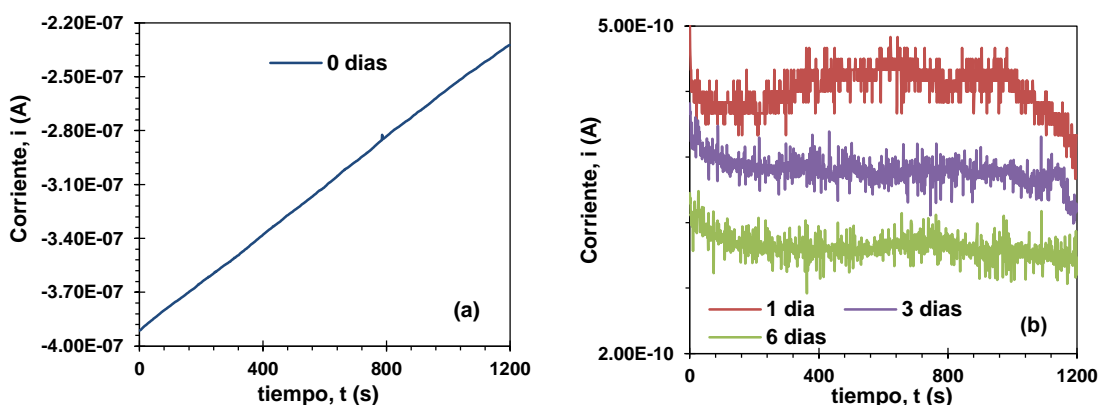
La Figura 53 presenta las series de potencial-tiempo obtenidas del sistema Ni-agua de mar sintética correspondientes a los 0,1,3 y 6 días de inmersión.



**Figura 53.** Series de potencial-tiempo del níquel a diferentes tiempos de inmersión (0, 1, 3 y 6 días) en agua de mar sintética y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

La Figura 53, correspondiente a las series de potencial-tiempo conservan el comportamiento observado en el día 1 (primeras 24h), es decir presenta el continuo desplazamiento del potencial a valores más electropositivos.

Las series de corriente-tiempo correspondientes a los tiempo de inmersión presentados en la Figura 45 son mostrados en la Figura 54.

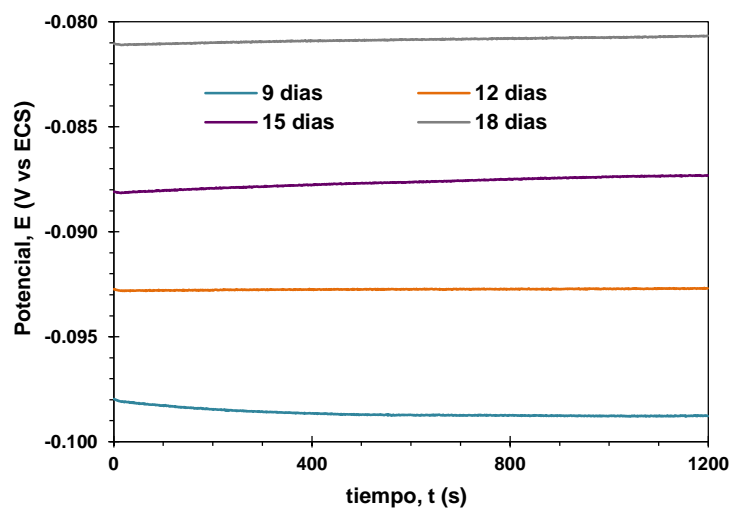


**Figura 54.** Series de corriente-tiempo del Ni de 0 (a), 1, 3 y 6 días (b) en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

La Figura 54 (a) muestra la serie de corriente-tiempo al inicio de la inmersión de Ni. El comportamiento observado en esta Figura de las transientes de corriente que se presentan en los días siguientes (día 1, 3 y 6) muestran la disminución de la intensidad de corriente pero una aumento en las fluctuaciones de corriente lo cual es indicativo de un proceso de corrosión

acelerada, es decir un mecanismo de corrosión localizado de gran actividad. A pesar de ello se observa que los valores de corriente disminuyen con respecto al tiempo de inmersión desplazándose de los  $5 \times 10^{-10}$  a  $2 \times 10^{-10}$  A, sin embargo este desplazamiento no es amplio ya que la intensidad de corriente permanece dentro de la misma década, lo que indica la resistencia a la corrosión que presenta el níquel del primer al sexto día de inmersión.

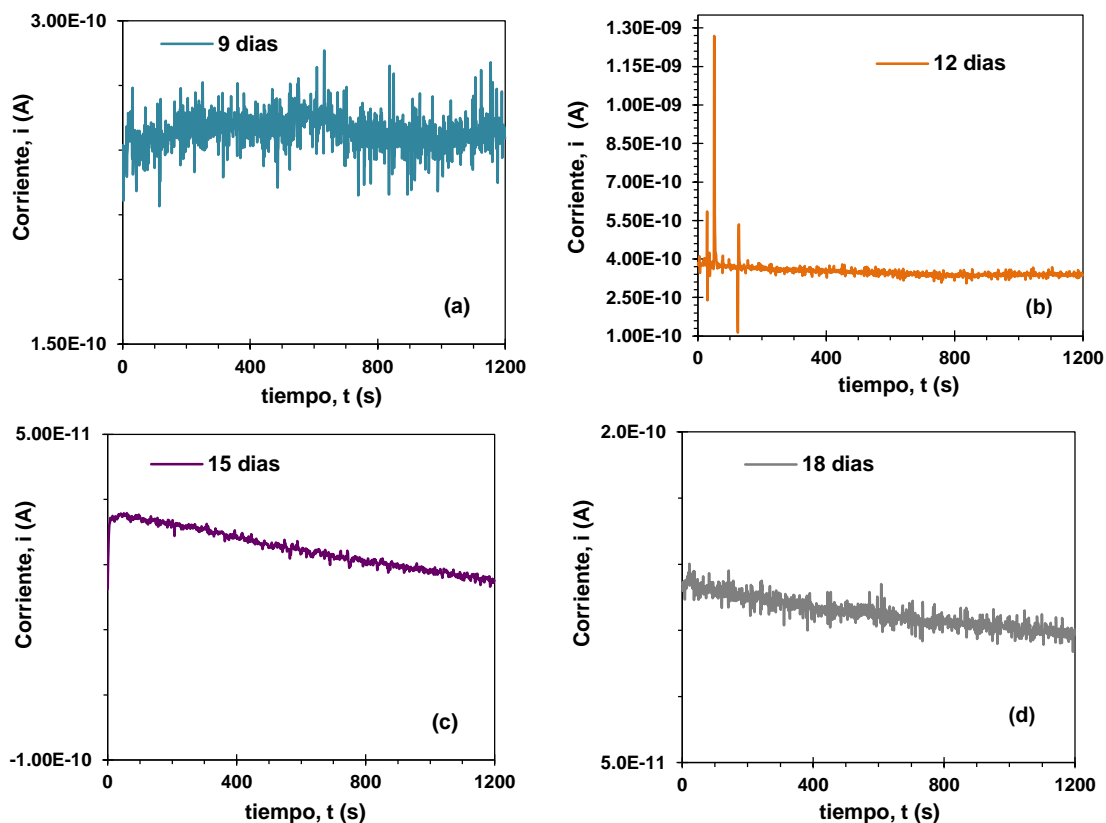
La Figura 55 presenta las series de potencial-tiempo obtenidas del sistema Ni-agua de mar sintética correspondientes a los 9, 12, 15 y 18 días de inmersión.



**Figura 55.** Series de potencial-tiempo del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (9, 12, 15 y 18 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

El potencial del níquel en el agua de mar sintética continúa decreciendo con el avance del tiempo de inmersión, Figura 55, esto se atribuye a la barrera generada en la interfase metal-electrolito que proporciona la película pasiva al níquel.

La Figura 56 muestra las transientes de corriente del níquel expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los 9,12,15 y 18 días de inmersión.



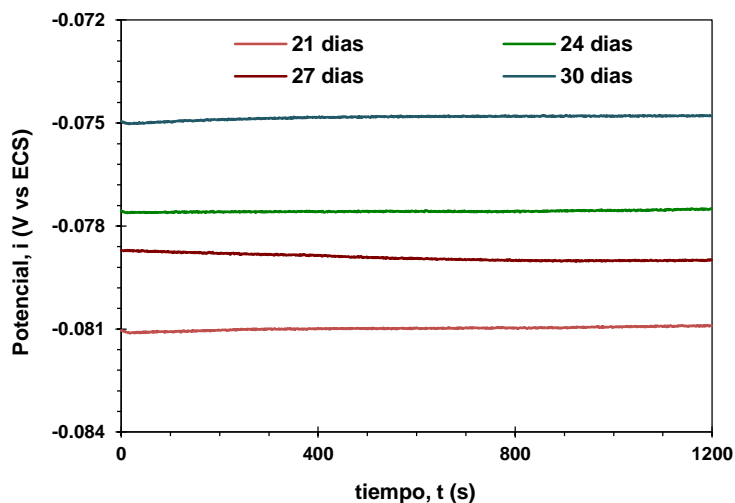
**Figura 56.** Series de corriente-tiempo del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 9 (a), 12 (b), 15 (c) y 18 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

A los 9 días de inmersión se observan transientes de corriente que fluctúan continuamente ampliando y disminuyendo la intensidad de la corriente, lo cual indica que el metal se está corroyendo de manera acelerada y continua, por lo que para el día 12, se aprecia un incremento en la intensidad de la corriente y pequeñas zonas con transientes de amplitud grande, Figura 56 (b), comportamiento típico localizado. Sin embargo para el día 15, Figura 56 (c), las transientes disminuyen su amplitud y su frecuencia demostrando con este hecho, que el metal se está pasivando nuevamente ocasionando con esto que la corriente decrezca.

Para el día 18, Figura 56 (d), la actividad de las transientes se ve afectada, incrementando la frecuencia y amplitud en las transientes, lo cual es atribuido a la fractura de la película pasiva, provocando celdas de aireación diferencial.



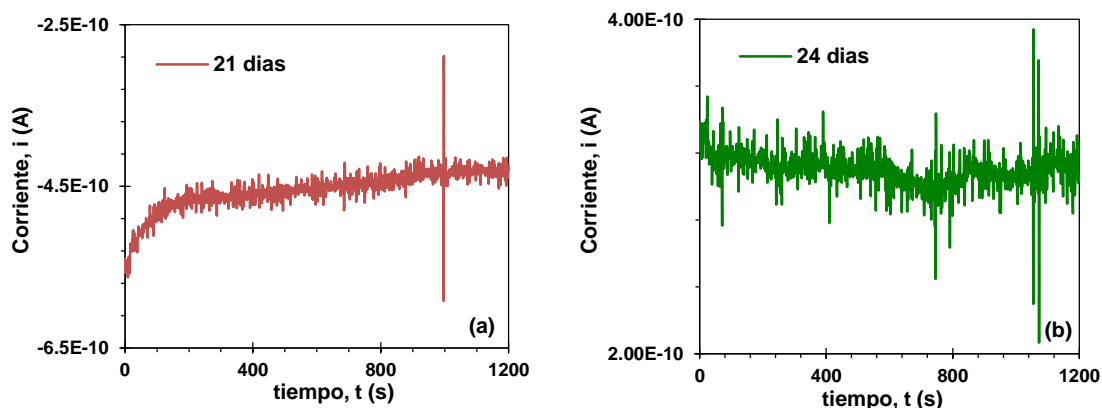
La Figura 57 presenta las series de potencial-tiempo obtenidas del sistema Ni-agua de mar sintética correspondientes a los 21, 24, 27 y 30 días de inmersión.

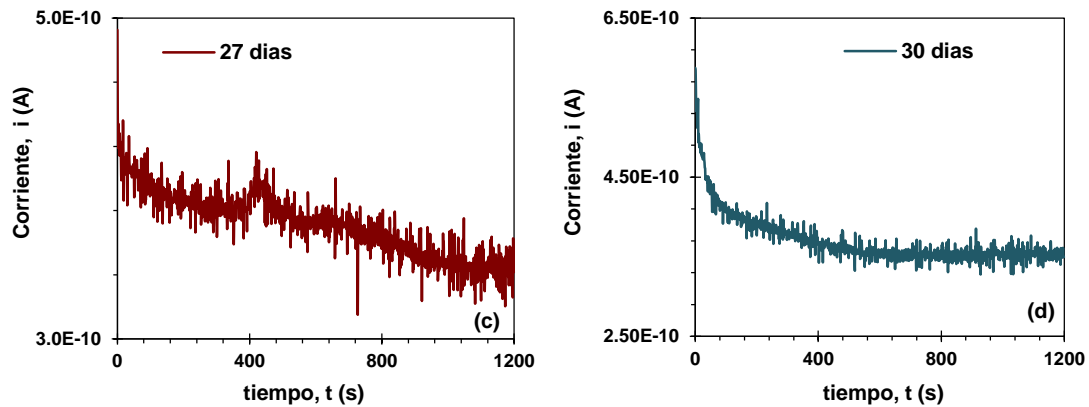


**Figura 57.** Series de potencial-tiempo del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión (21, 24, 27 y 30 días) y bajo condiciones estáticas, temperatura ambiente y presión atmosférica.

La Figura 57 muestra que el potencial del electrodo Ni continua aumentando con respecto al tiempo hasta el final de la inmersión, mismo comportamiento que se observó a lo largo de las mediciones de RE durante los 30 días de inmersión, Figuras 53, 55 y 57.

La Figura 58 muestra las transientes de corriente del níquel expuesto en agua de mar sintética correspondientes a los 21, 24, 27 y 30 días de inmersión.





**Figura 58.** Transientes de corriente del níquel en agua de mar sintética a diferentes tiempos de inmersión; 21 (a), 24 (b), 27 (c) y 30 días (d), bajo condiciones estáticas, temperatura y presión atmosférica.

El comportamiento de las transientes de corriente en los días de inmersión 21, 24, 27 y 30, Figura 58 (a), (b), (c) y (d) respectivamente, corresponden a un mecanismo de corrosión de tipo localizado, debido a que presentan transientes de corriente de tamaño pequeño seguidos de aumento en tamaño de las mismas. Es importante mencionar que en los 4 tiempos de exposición se presentan transientes pequeños con una frecuencia grande, indicando con esto un proceso de corrosión acelerada.

De manera general es posible mencionar que a lo largo de la prueba los valores de corriente observados en las series de corriente-tiempo se mantuvieron oscilando en la década de  $10^{-10}$  A, lo cual demuestra la resistencia a la corrosión que presenta el Ni ante el electrolito expuesto, agua de mar sintética, en comparación con la corriente presentada en el TiC-Ni, misma que osciló en un rango entre  $10^{-6}$  y  $10^{-9}$  A.

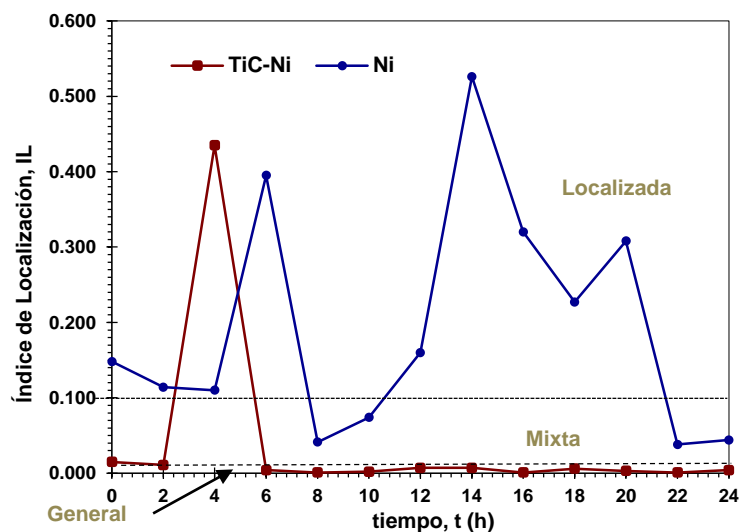
### 4.5.2. Índice de Localización (IL)

La determinación del mecanismo corrosivo que ocurre en la muestras de TiC-Ni y Ni se determinó con base en la clasificación para el índice de localización según la norma ASTM G-199, dichos parámetros se presentan en la Tabla XV.

**Tabla XV.** Clasificación del tipo de corrosión con base en el IL.

Índice de Localización (IL)		Tipo de corrosión
Máximo	Mínimo	
1	0.1	Localizada
0.1	0.01	Mixta
0.01	0.001	Uniforme

Los valores de índice de localización del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética, obtenidos de la relación que existe entre la desviación estándar ( $\sigma$ ) y el valor de la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado de la corriente ( $I_{rms}$ ) se muestran en la Figura 59. Los valores de IL obtenidos en ambas muestras se presentan la Tabla XVI mostrada en el Anexo III.



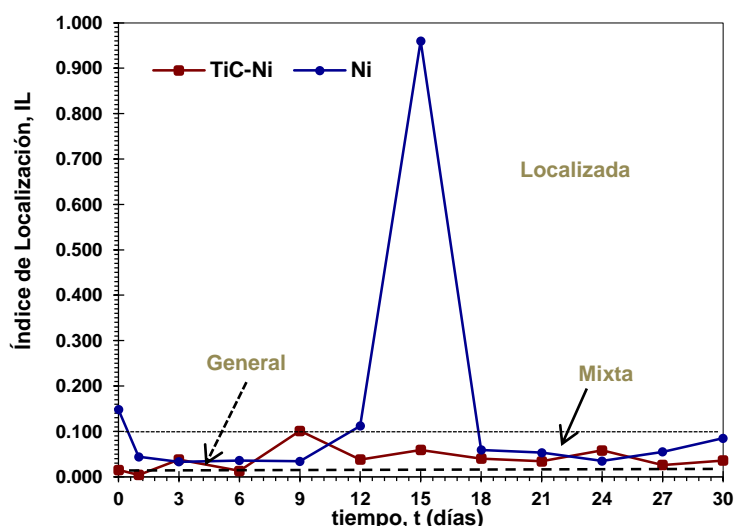
**Figura 59.** Índice de localización del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética de 24h de inmersión a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

Los índices de localización obtenidos durante las 24h de inmersión para el caso del TiC-Ni los valores de IL se encuentran en un rango entre 0.001 y 0.01 indicando con esto que se trata de un tipo de proceso de corrosión uniforme. Es importante mencionar que debido a que la película de productos de

corrosión de carácter pasivo adsorbida sobre la superficie metálica, la variación de corriente puede ser pequeña o tendiente a nula, provocando con esto que el proceso de corrosión aparente ser de tipo general, pero realmente se trate de un metal pasivado con tendencia a ser localizado, cuando se encuentre con agentes agresivos, tal es el caso de los iones  $\text{Cl}^-$  (Jones, 1996). Para el caso del níquel el proceso corrosivo que se desarrolla es de tipo mixto y localizado debido a que los valores obtenidos de IL se encuentran entre 0.01 y 1. Tal como se observa en la Figura 59. Este comportamiento del IL en el níquel se justifica principalmente por la tendencia a la ruptura de la película de productos de corrosión que se adsorbe sobre la superficie del metal. Este comportamiento se corrobora en el análisis superficial del níquel mediante microscopía electrónica de barrido.

A fin de conocer el comportamiento corrosivo que ocurre en el TiC-Ni y Ni al estar expuesto en agua de mar sintética por un periodo prolongado de tiempo, se realizó un seguimiento de 30 días, realizando mediciones puntuales a intervalos de 3 días.

La Figura 60 muestra los valores de IL obtenidos durante los 30 días de inmersión tanto para el compuesto como para el níquel. La Tabla XVII correspondiente a este seguimiento se presenta en el Anexo III.



**Figura 60.** Índice de localización del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética correspondiente a 30 días de inmersión a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

Debido a que los valores de IL presentados durante los 30 días de inmersión se encuentran en su mayoría en un rango entre 0.01 y 1, sitúan tanto al níquel como al compuesto dentro de un proceso de corrosión de tipo mixto como se muestra en la Figura 60. Estos tipos de corrosión se atribuyen principalmente, en el caso del TiC-Ni, a un tipo de corrosión de hendidura y picadura. En el caso del Ni se atribuye a un tipo de corrosión por picadura. Ambos tipos de corrosión se corroboran en el análisis superficial presentado en el apartado 4.6.

#### 4.5.3. Resistencia del RE (Rn)

En la Tabla XVIII se reportan los valores de  $i_{corr}$  y de Rn correspondientes a las primeras 24h de inmersión del TiC-Ni y el Ni en agua de mar sintética.

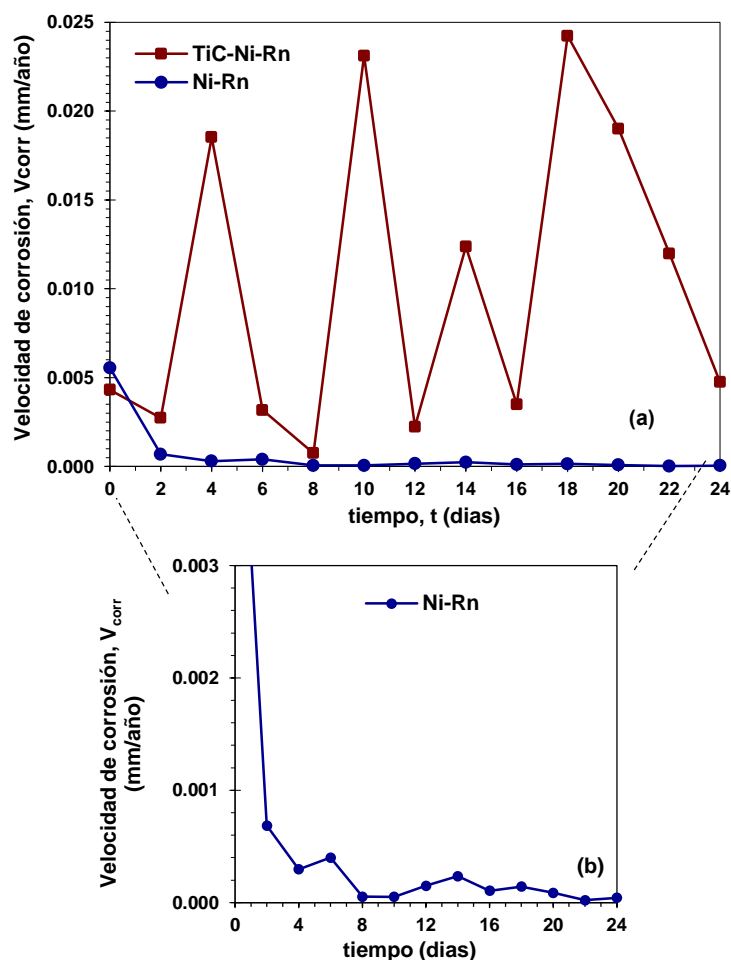
**Tabla XVIII.** Parámetros de Rn e  $i_{corr}$  del TiC-Ni y Ni inmerso en agua de mar sintética durante 24h.

Tiempo (horas)	Rn ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$i_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	TiC-Ni	Ni	TiC-Ni	Ni
0	99120.2614	72255.872	4.00776E-07	5.15457E-07
2	156347.507	585488.579	2.54081E-07	6.36132E-08
4	23070.9536	1350352.7	1.72186E-06	2.75815E-08
6	134803.258	1000900.69	2.94689E-07	3.72113E-08
8	572192.766	7657181.83	6.94259E-08	4.86403E-09
10	190860.692	7768580.95	2.08136E-07	4.79429E-09
12	18493.5142	2670392.34	2.14805E-06	1.39473E-08
14	34549.3585	1706882.77	1.1498E-06	2.18204E-08
16	122156.575	3803582.58	3.25197E-07	9.79203E-09
18	17638.4379	2813476.57	2.25218E-06	1.3238E-08
20	90037.9566	4656925.8	4.41203E-07	7.99772E-09
22	35682.4999	18383663.1	1.11329E-06	2.02597E-09
24	22485.0908	9332923.32	1.76673E-06	3.99069E-09

La Tabla XVIII permite observar como los valores de Rn aumentan con respecto al tiempo en el caso del Ni lo cual se ve reflejado en los parámetros de  $i_{corr}$  obtenidos durante las primeras 24h de inmersión, este hecho se atribuye al proceso de formación de película pasiva sobre la superficie del Ni. Caso que

no sucede con el compuesto, en el cual se observa como los valores de  $R_n$  aumentan de las 0h hasta las 6h disminuyendo a partir de este punto hasta las 12h e incrementando nuevamente al llegar a las 24h, lo cual se puede atribuir a la no homogeneidad de la película de productos de corrosión que se crea sobre la superficie del compuesto, ocasionando que los valores de  $i_{corr}$  aumenten y disminuyan con respecto al tiempo de inmersión.

La Figura 61 muestra los valores de  $V_{corr}$  del compuesto y el níquel inmersos en agua de mar sintética por un periodo de 24h, los cuales fueron obtenidos a partir de los parámetros de  $R_n$ , tomando como base la ecuación de Stern-Geary y utilizando la  $\beta$  calculada a partir de las Curvas de Polarización.



**Figura 61.** (a) Velocidad de corrosión, obtenida por  $R_n$ , con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética del TiC-Ni, y Ni y (b) zoom de la  $V_{corr}$  del Ni.

Los valores de  $V_{corr}$ , Figura 61, para el caso del compuesto aumentan y disminuyen con respecto al tiempo de inmersión lo cual es atribuido a la ruptura

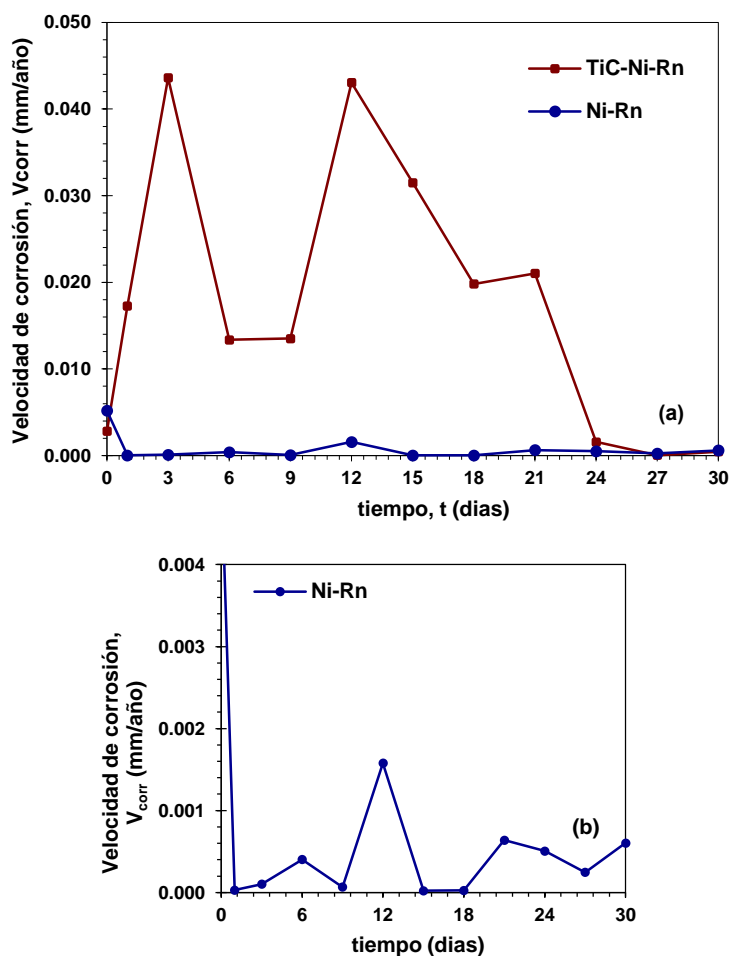
y regeneración de la película, para el caso del níquel los valores de  $V_{\text{corr}}$  disminuyen con respecto al tiempo, comportamiento generado por la formación de una película pasiva típica de metales pasivables como el níquel. Además, como se puede observar en la Figura 61 (b), los valores de  $V_{\text{corr}}$  del níquel también aumentan y disminuyen, lo cual es atribuido a la ruptura y regeneración de la película respectivamente.

Los valores de  $R_n$  e  $i_{\text{corr}}$  del TiC-Ni y del Ni correspondientes al seguimiento de 30 días de inmersión en agua de mar sintética se presenta en la Tabla XIX.

**Tabla XIX.** Parámetros de  $R_n$  e  $i_{\text{corr}}$  del TiC-Ni y Ni de inmersión en agua de mar sintética por un periodo de 30 días

Tiempo (días)	$R_n$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	TiC-Ni	Ni	TiC-Ni	Ni
0	99120.26136	72255.87205	2.62308E-07	3.59832E-07
1	22479.71711	9332923.322	1.60589E-06	2.78584E-09
3	7057.095541	11782235.51	4.05266E-06	2.20671E-09
6	33185.18018	3228056.572	1.24453E-06	8.05438E-09
9	8262910.906	22093804.99	3.12239E-09	1.1768E-09
12	12451.35106	720148.3458	3.99957E-06	3.61037E-08
15	13554.9192	26134813.27	2.92883E-06	9.94842E-10
18	15043.59854	16266956.42	1.84131E-06	1.59833E-09
21	18322.15857	2038612.06	1.95392E-06	1.27538E-08
24	250456.1473	2303154.84	1.46533E-07	1.12889E-08
27	6390058.817	4782088.247	4.49135E-09	5.43696E-09
30	871419.1063	1941066.815	4.20005E-08	1.33947E-08

Los variación de  $V_{\text{corr}}$  con respecto al tiempo de inmersión del TiC-Ni y el Ni durante el seguimiento de 30 días, se presenta en la Figura 62.



**Figura 62.** Velocidad de corrosión, obtenida por Rn, con respecto al tiempo de inmersión de los 30 días de seguimiento de la exposición en agua de mar sintética del TiC-Ni y Ni (a) y, zoom de los valores de  $V_{corr}$  de Ni (b).

Los parámetros fueron obtenidos a partir de los valores de Rn, tomando como base la ecuación de Stern-Geary y utilizando la  $\beta$  calculada a partir de las Curvas de Polarización.

En la Figura 62 se observa como el TiC-Ni y el Ni inician su proceso corrosivo en valores de  $V_{corr}$  similares sin embargo a medida que transcurre el tiempo de inmersión los valores de  $V_{corr}$  en el compuesto se vuelven mayores que los registrados en el níquel. Aunado a ello, se observan variaciones amplias y continuas de aumento y disminución en las unidades de penetración del compuesto, las cuales son atribuidas a la disolución de los óxidos protectores (ruptura de la película protectora) incrementando los valores de  $V_{corr}$  y al formarse nuevamente en la interfase metal-electrolito retardan el intercambio



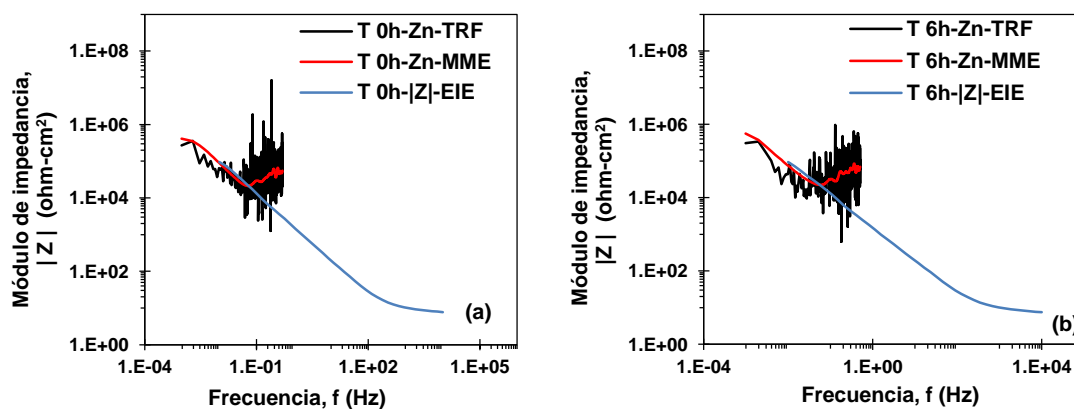
electrónico y por ende disminuyen la velocidad de degradación electroquímica del metal,  $V_{\text{corr}}$ .

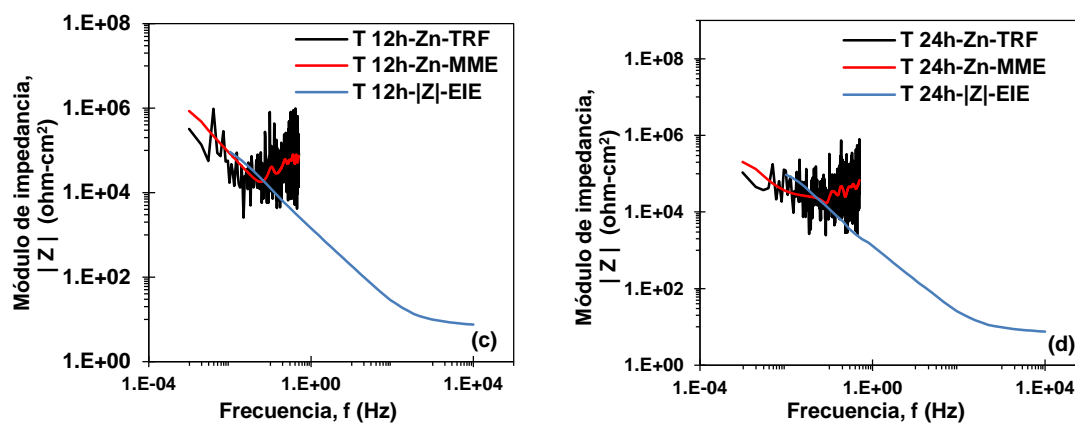
Es importante mencionar que el compuesto presenta gran porosidad provocando con esto sitios intersticiales entre el TiC y el Ni. Este comportamiento no es observado cuando el níquel no se encuentra en contacto con otro material, lo que evidencia la influencia del TiC en el Ni, ya que como puede observarse cuando el níquel se corroe de manera aislada tiende a la pasividad, lo cual se ve reflejado en los parámetros de  $V_{\text{corr}}$  obtenidos para este electrodo. Por lo antes mencionado y con base en el comportamiento de  $V_{\text{corr}}$  observado en la Figura 62 es posible mencionar que el TiC-Ni presenta mayor corrosividad ante el agua de mar sintética, mismo comportamiento descrito en la Figura 61.

#### 4.5.4. Dominio de la Frecuencia

##### 4.5.4.1. Impedancia del ruido (Zn) del TiC-Ni

Los espectros de impedancia del compuesto fueron registrados utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en comparación con los espectros de la impedancia del ruido, Zn, determinados a partir de los espectros de potencial y de corriente mediante los métodos: Transformada Rápida de Fourier (TRF) y Método de Máxima Entropía (MME), a diferentes tiempos de inmersión, 0, 6, 12 y 24h se presentan Figura 63.



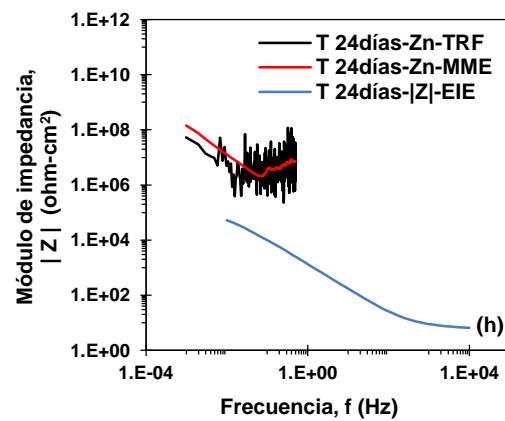
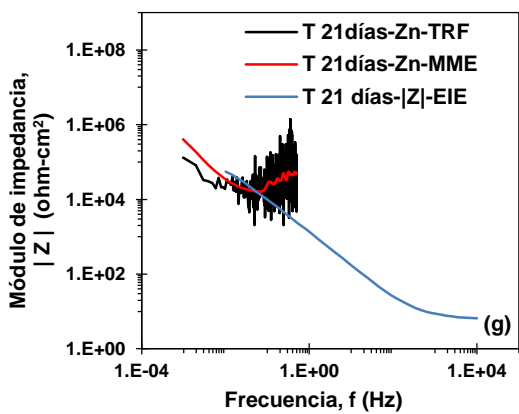
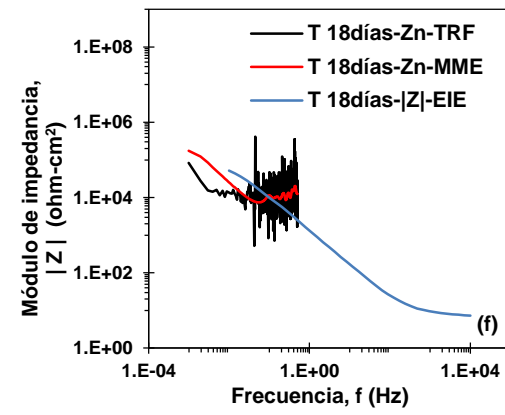
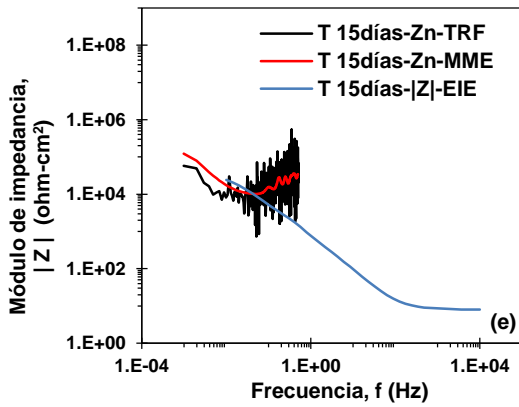
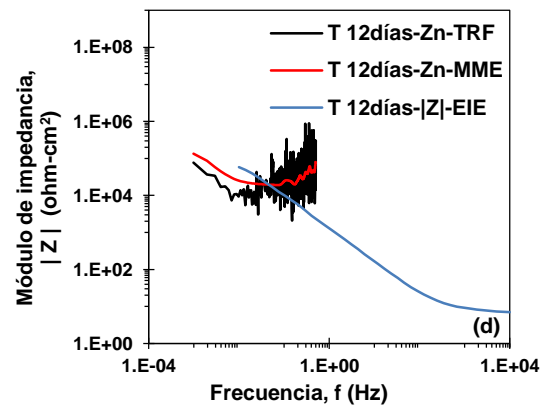
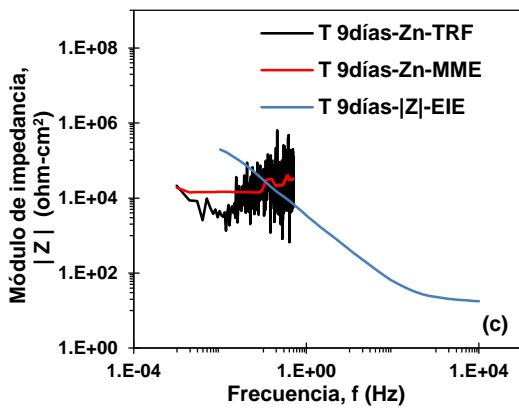
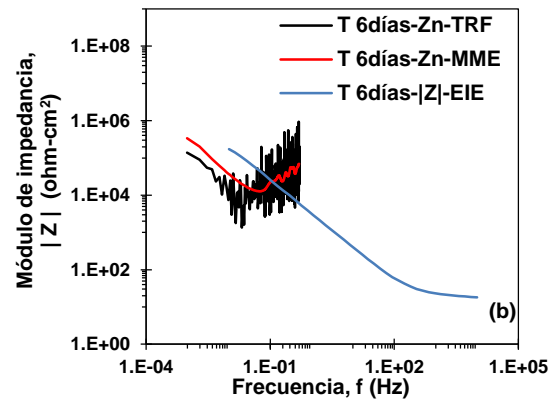
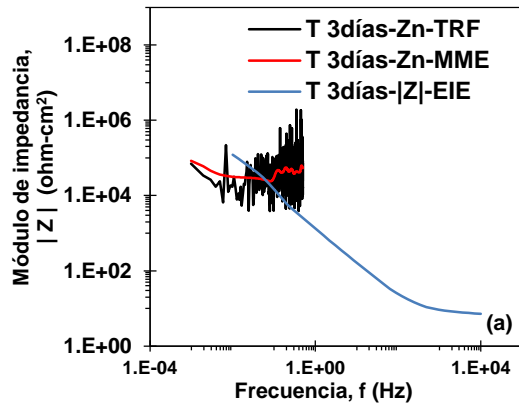


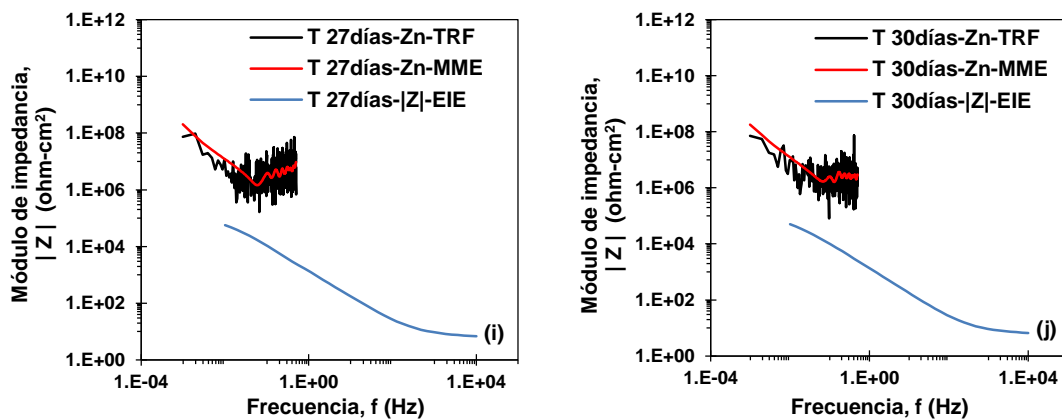
**Figura 63.** Espectros de impedancia del RE en comparación con espectro de impedancia faradaica del compuesto TiC-Ni en agua de mar sintética durante 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

La Zn mide el módulo de la impedancia electroquímica del sistema a muy bajas frecuencias. Las características de los espectros incluyen una meseta a bajas frecuencias seguida de una pendiente y posiblemente una segunda meseta para mas altas frecuencias. Diversos estudios han utilizado las modificaciones de la pendiente para caracterizar los tipos de corrosión. Donde la meseta a bajas frecuencias se asocia a fenómenos de transporte (Malo y Uruchurtu, 2001).

Por lo anterior descrito los espectros de impedancia del ruido se comparan con el módulo de impedancia obtenido a partir de EIE en Figura 63, donde es posible observar que durante las primeras 24h de inmersión se presenta buena correlación entre los resultados obtenidos a través de Zn y los diagramas de Bode de módulo de impedancia de EIE, debido a que ambos gráficos se interceptan a bajas frecuencias.

A fin de conocer el comportamiento corrosivo que se desarrolla en el compuesto una vez que se encuentra expuesto por un periodo de tiempo más largo en el agua de mar sintética se realizó un estudio electroquímico por 30 días, periodo en el cual se llevaron a cabo mediciones puntuales a intervalos de 3 días, Figura 64. Se considera que la comparación de los espectros de impedancia obtenidos mediante Zn y EIE correspondientes al día 0 y 1 se presentan la Figura 63 (a) y (d), respectivamente.



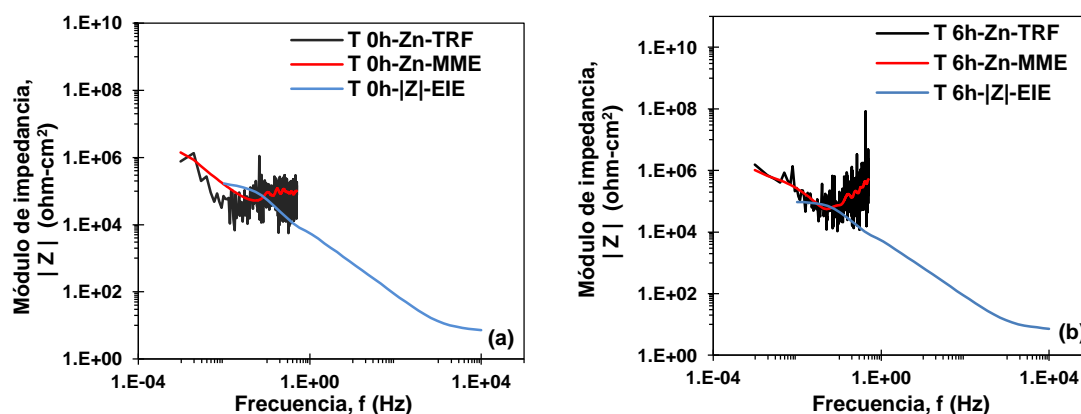


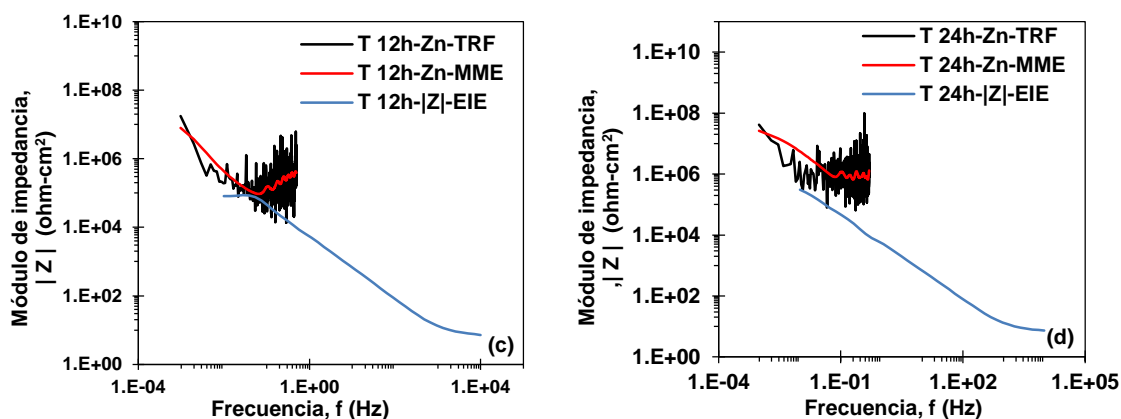
**Figura 64.** Espectros de impedancia del ruido en comparación con espectros de impedancia de EIE del compuesto en agua de mar sintética durante 30 días; 3 (a), 6 (b), 9 (c), 12 (d), 15 (e), 18 (f), 21 (g), 24 (h), 27 (i) y 30 días (j).

La Figura 64, permite apreciar la modificación de los valores de impedancia obtenidos a partir de Zn, donde se observa que el módulo de impedancia disminuye a medida que transcurre el tiempo de inmersión al igual que para las primeras 24h de inmersión se observa que existe buena correlación en la mayoría de los casos, entre los resultados obtenidos a partir de los espectros de impedancia del ruido y los espectros de impedancia faradaica presentados en el diagrama de Bode.

#### 4.5.4.2. Impedancia del ruido (Zn) del Ni

Los espectros de impedancia correspondientes al Ni, obtenidos a partir de los diagramas de bode de EIE e impedancia del ruido (Zn) de las primeras 24h de inmersión, se muestran Figura 65, donde se registraron mediciones a las 0, 6, 12 y 24h.



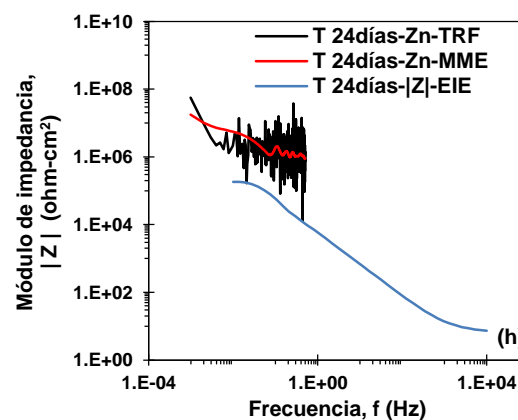
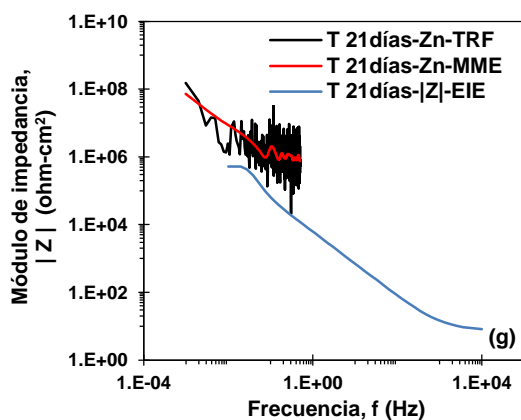
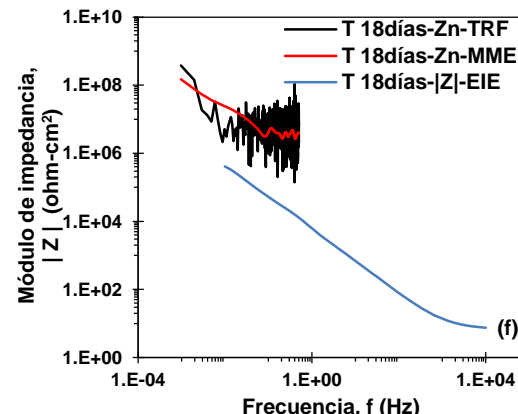
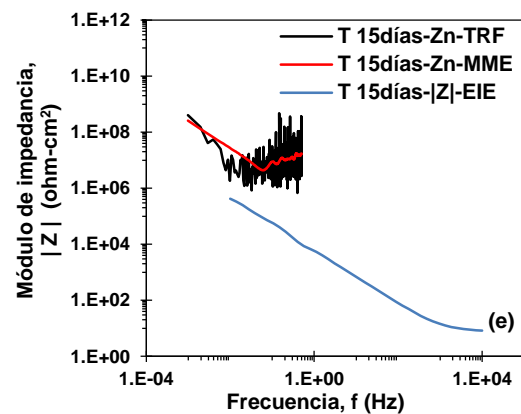
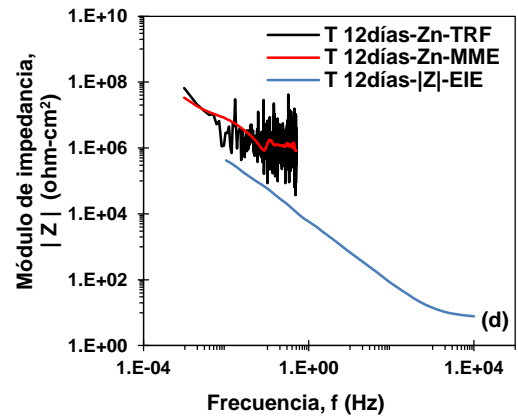
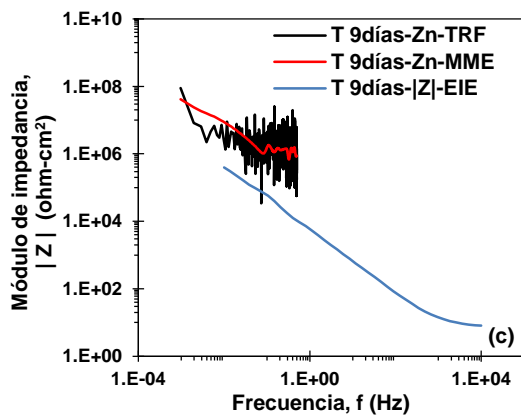
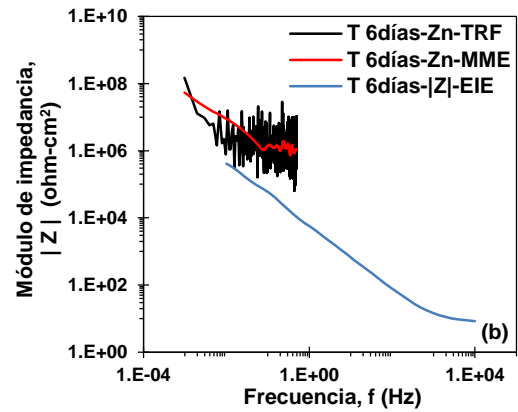
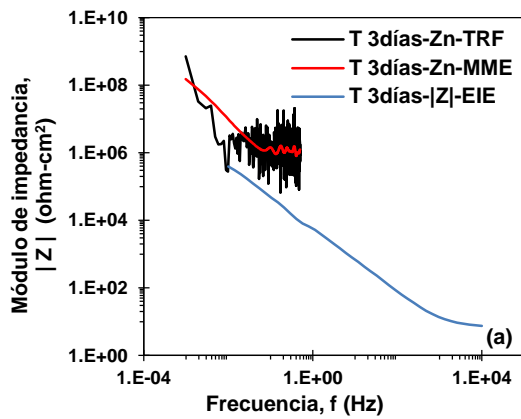


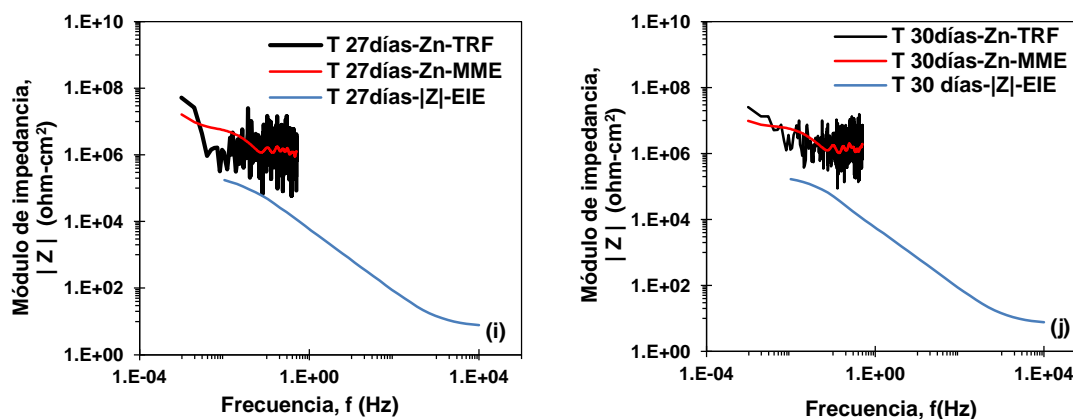
**Figura 65.** Espectros de impedancia del RE en comparación con espectro de impedancia faradaica del Ni en agua de mar sintética durante 0 (a), 6 (b), 12 (c) y 24h (d) bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

En la Figura 65 se puede observar nuevamente, al igual que para el caso del TiC-Ni que para el rango de alta frecuencia el nivel o amplitud de la impedancia se incrementa en función del tiempo de inmersión hasta el límite de frecuencia máxima en los espectros de Zn (1 Hz). De igual manera las características de Zn incluyen una pendiente a bajas frecuencias, la cual puede asociarse al proceso de corrosión del material de estudio (Malo y Uruchurtu, 2001).

Así mismo, es posible observar que los valores de impedancia obtenidos por el método de Zn y los registrados a partir de EIE se correlación entre sí, lo cual se observa en la zona de bajas frecuencias, donde los espectros se interceptan.

A fin de conocer el comportamiento corrosivo que se desarrolla en el níquel una vez que se encuentra expuesto por un periodo de tiempo prolongado en agua de mar sintética, se realizó un estudio electroquímico durante 30 días, periodo en el cual se llevaron a cabo mediciones puntuales a intervalos de 3 días (Figura 66). Se considera que la comparación de los espectros de impedancia obtenidos mediante RE y EIE correspondientes al día 0 y 1 se presentaron en la Figura 65 (a) y (d), respectivamente.



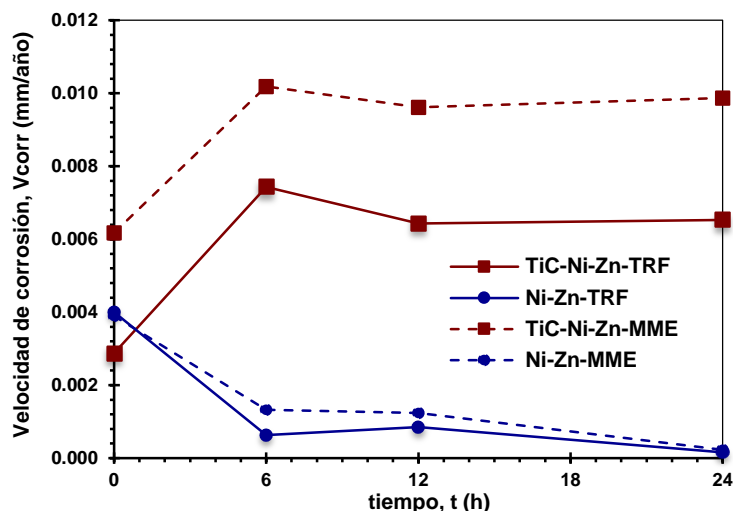


**Figura 66.** Espectros de impedancia del ruido en comparación con espectros de impedancia de EIE del níquel en agua de mar sintética durante 30 días; 3 (a), 6 (b), 9 (c), 12 (d), 15 (e), 18 (f), 21 (g), 24 (h), 27 (i) y 30 días (j).

En la Figura 66, se puede observar que los valores de impedancia incrementan con respecto al tiempo, es decir, el comportamiento registrado durante las primeras 24h de inmersión se conserva a lo largo de la experimentación. De igual manera las técnicas de análisis electroquímico se correlacionan entre sí, tal como se describió en la Figuras 65, 64 y 63.

#### 4.5.4.3. Análisis cuantitativo de la velocidad de corrosión del TiC-Ni y Ni obtenido por Zn

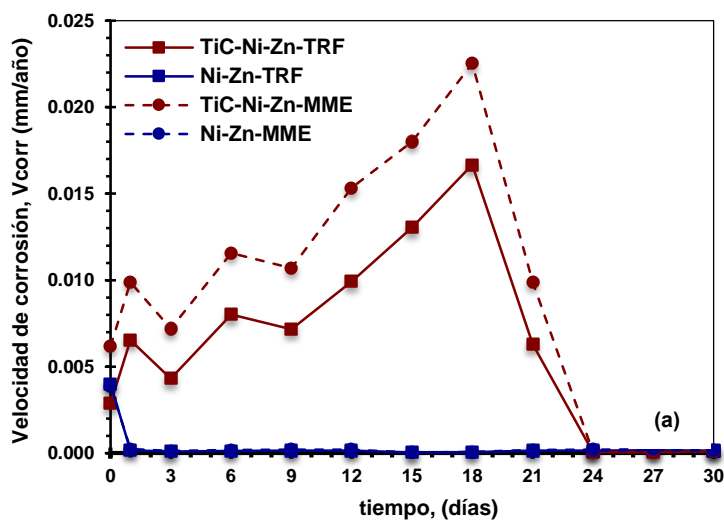
La Figura 67 presenta un gráfico comparativo de los parámetros de  $V_{\text{corr}}$  del TiC-Ni y Ni correspondientes a las primeras 24h de inmersión en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente. Es importante mencionar que las velocidades de corrosión en ambos casos fueron obtenidas a partir de la ecuación análoga de Stern y Geary para Zn (ecuación 33), donde se utilizaron las constantes  $\beta$  determinadas experimentalmente mediante las CPs. Los resultados de Zn se registraron mediante los métodos Transformada Rápida de Fourier (TRF) y Método de Méxima Entropía (MME).



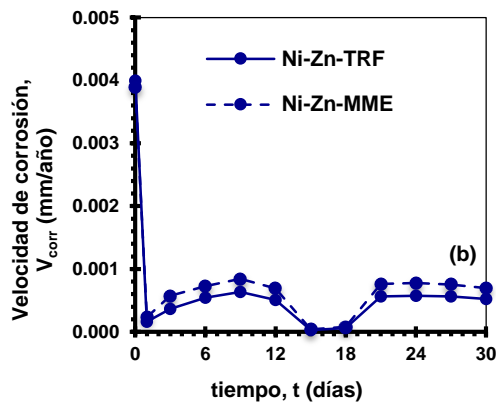
**Figura 67.** Gráfico comparativo de  $V_{corr}$  vs  $t$  del TiC-Ni y Ni obtenido por Zn, durante las primeras 24 de inmersión en agua de mar sintética.

La Figura 67 permite demostrar que existe correlación entre los valores de  $V_{corr}$  obtenidos mediante el MME y el método de TRF, de igual manera demuestra que el comportamiento de proceso corrosivo del TiC-Ni es más agresivo que el que presenta el Ni, lo cual se atribuye a la influencia del material de refuerzo TiC en la matriz de Ni.

Finalmente, la Figura 68 muestra el gráfico comparativo de los valores de  $V_{corr}$  del TiC-Ni con el Ni, obtenidos mediante el método de TRF y el método de ME, utilizando la ecuación análoga de Stern y Geary para la determinación de  $i_{corr}$  mediante parámetros de Zn. Es importante mencionar que se utilizaron los valores de la constante  $\beta$  obtenidos de manera experimental mediante las CPs.





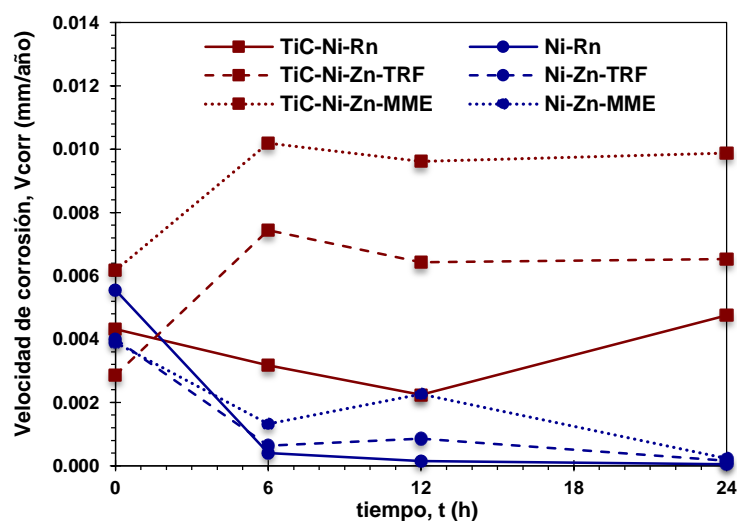


**Figura 68.** Gráfico comparativo de  $V_{corr}$  vs  $t$  del TiC-Ni y Ni obtenido por Zn, durante 30 días de inmersión en agua de mar sintética (a) y zoom de  $V_{corr}$  de la Figura 68 (a) a valores inferiores (b).

La Figura 68, presenta el mismo comportamiento que se registró durante las primeras 24h de inmersión tanto para composito como para el Ni, demostrando mayores valores de  $V_{corr}$  para el caso del composito y presentando correlación entre Zn obtenida por el método de TRF y MME.

#### 4.5.4.4 Correlación de parámetros cinéticos determinados a través de métodos de análisis, Rn y Zn, de la técnica de RE.

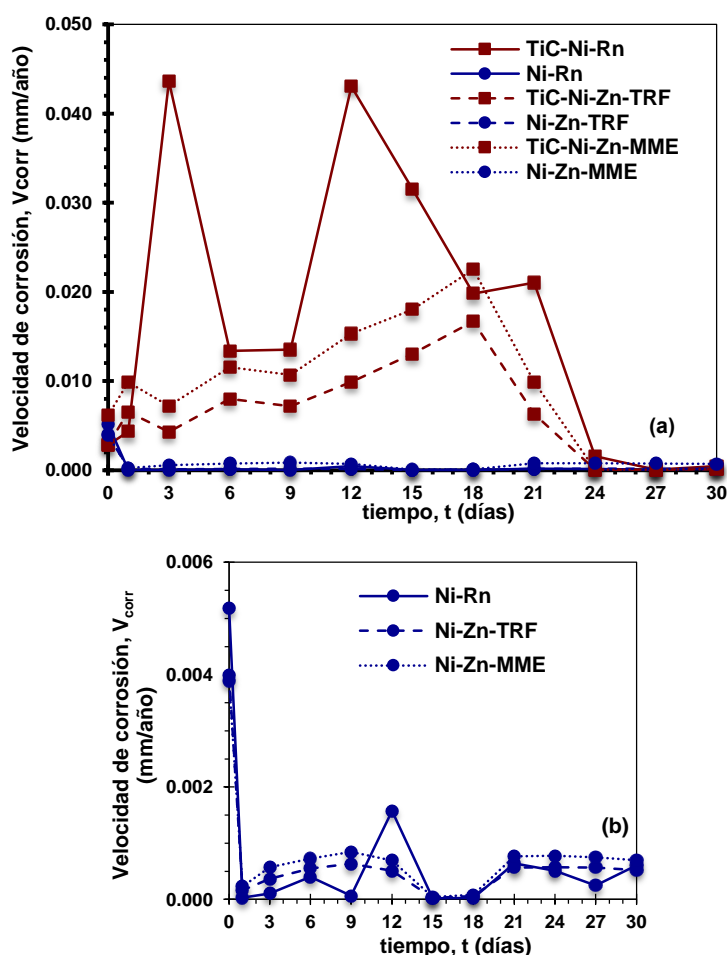
En la Figura 69 se pueden observar las curvas de velocidad de corrosión obtenidas por los diferentes métodos de análisis de la técnica de Ruido Electroquímico, los cuales son Rn y Zn (TRF y MME).



**Figura 69.** Correlación de la  $V_{corr}$  obtenida por Rn y Zn para los ensayos de 24h de inmersión del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética.

La Figura 69 pone de manifiesto la similitud del comportamiento entre las curvas de  $V_{corr}$  tanto para el níquel como para el compuesto. Como se aprecia en el gráfico en todos los métodos de análisis de RE. El material compuesto presenta mayor susceptibilidad a ser degradado electroquímicamente, puesto que las velocidades de corrosión del TiC-Ni en la mayoría de los casos es mayor que la que muestra el níquel sin refuerzo. Es por ello que se establece que existe correlación entre estos métodos de análisis.

En la Figura 70 se puede observar la correlación de los métodos de análisis de RE correspondientes a 30 días de exposición del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética.



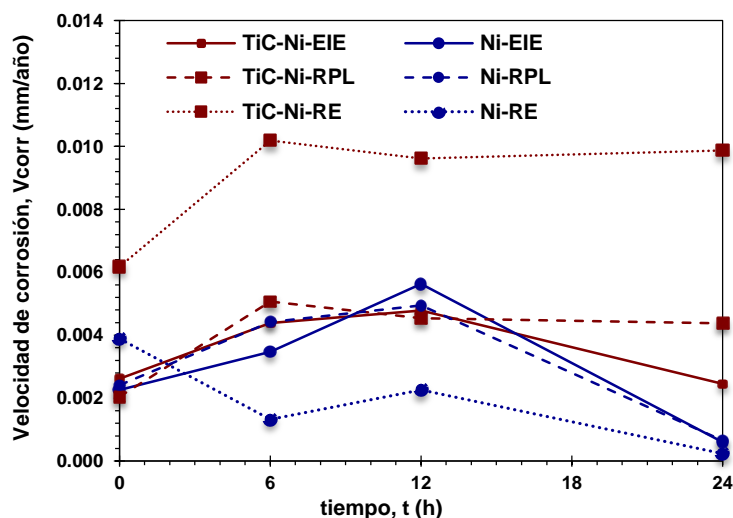
**Figura 70.** (a) Correlación de los parámetros cinéticos ( $V_{corr}$ ) de los métodos de análisis de la técnica de RE, para los ensayos de 30 de inmersión del TiC-Ni y Ni en agua de mar sintética y (b) zoom.

Los métodos de análisis utilizados para determinar los parámetros cinéticos del proceso corrosivo tanto del compuesto como de la matriz sin refuerzo,

demuestran comportamientos similares debido a que exhiben la constante variación de los valores de la velocidad de corrosión y demuestran que existe mayor agresividad del medio en el caso del TiC-Ni. Es por ello que se establece, al igual que para las primeras 24h de inmersión, que existe correlación entre los valores de  $V_{\text{corr}}$  para el compuesto y para el níquel obtenidos a partir de Rn y Zn.

#### 4.5.4.5. Análisis cinético del proceso de corrosión del TiC-Ni y Ni inmersos en agua de mar sintética.

La correlación de resultados de los valores obtenidos de  $V_{\text{corr}}$  para el material compuesto y níquel inmerso en agua de mar sintética se realizó tomando los parámetros registrados en las técnicas electroquímicas no destructivas, EIE (Rtc), RPL y RE realizadas a lo largo de este trabajo de investigación. Dicha correlación se muestra de manera gráfica en la Figura 71 correspondientes a las primeras 24h de inmersión.

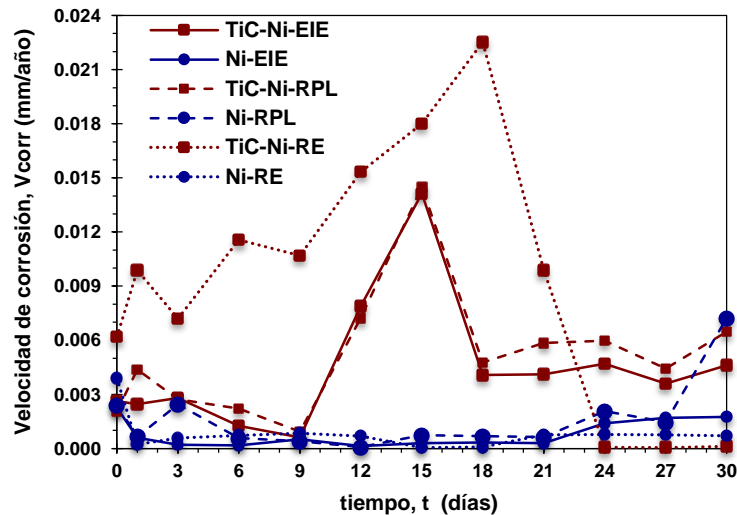


**Figura 71.** Correlación de los valores de  $V_{\text{corr}}$  para TiC-Ni y Ni mediante técnicas electroquímicas no destructivas durante 24h de inmersión en agua de mar sintética.

Durante las primeras 24h de inmersión se observó que los valores de velocidad de corrosión del TiC-Ni obtenidos a partir de las técnicas electroquímicas RPL, EIE y RE presentan comportamientos similares en cuanto al aumento y disminución de dichos parámetros, aunado a ello se encuentran en orden de magnitud (mm/año) cercanos. Lo mismo sucede para el caso del Ni, donde es posible observar que existe un incremento notorio a las 12h, en las técnicas

comparadas. Por lo que se comprueba que existe buena correlación entre ellas.

La Figura 72 al seguimiento del proceso corrosivo por un periodo de 30 días, en el cual se registraron mediciones puntuales a intervalos de 3 días. Cabe mencionar que las pruebas se realizaron bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.



**Figura 72.** Correlación de los valores de  $V_{corr}$  para TiC-Ni y Ni mediante técnicas electroquímicas no destructivas durante 30 días de inmersión en agua de mar sintética.

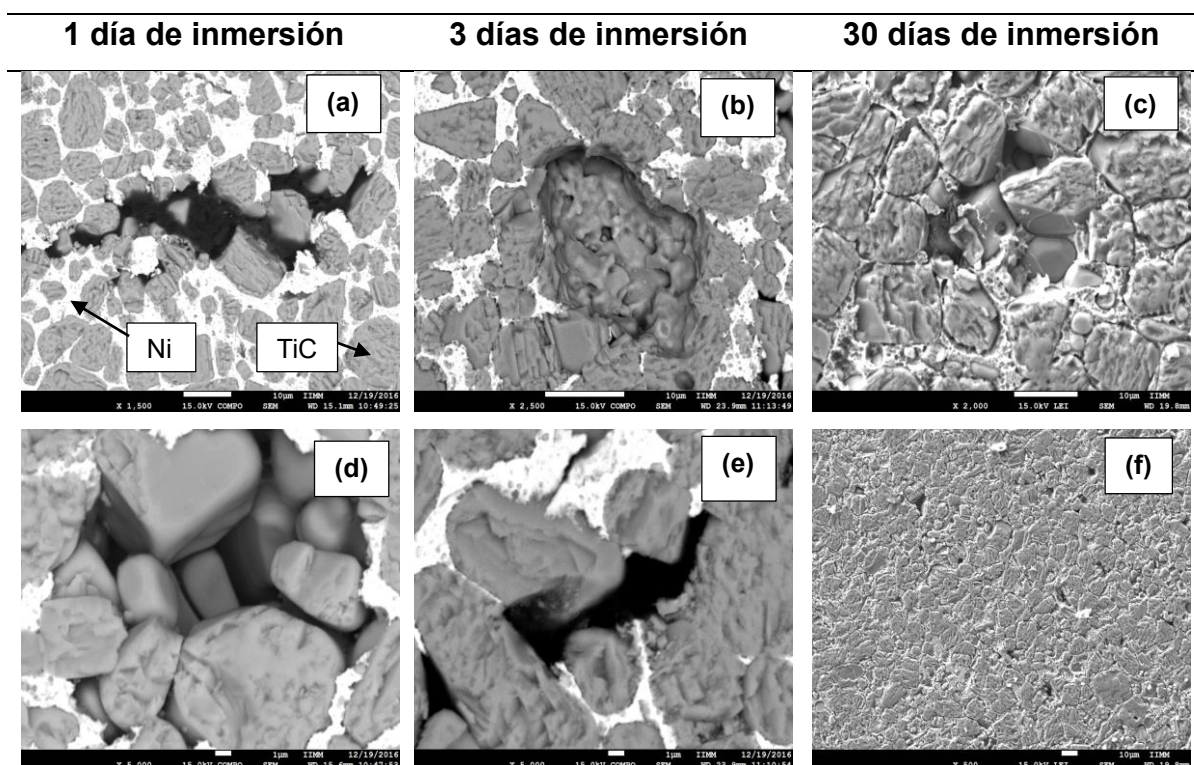
En la Figura 72 se puede observar que las técnicas electroquímicas no destructivas empleadas para las mediciones de corrosión en esta investigación presentan un comportamiento similar, ya que durante los ensayos realizados los valores de  $V_{corr}$  se sitúan en valores cercanos tanto para el material compuesto como para el níquel, aunado a ello, en todos los casos las mayores velocidades de corrosión corresponden al TiC-Ni, demostrando con esto la influencia que proporciona el material de refuerzo al níquel, matriz. Por lo que se determina que existe correlación adecuada entre los resultados de las técnicas EIE, RPL y RE.

Es importante mencionar que a pesar de la influencia que presenta el material de refuerzo al níquel, la velocidad de corrosión entre la matriz y el TiC-Ni en la mayoría de los tiempos de inmersión presentó valores dentro del mismo orden de magnitud, entre (0.0002-0.010mm/año).

## 4.6. Análisis superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

### 4.6.1. Caracterización de la muestras de TiC-Ni por MEB

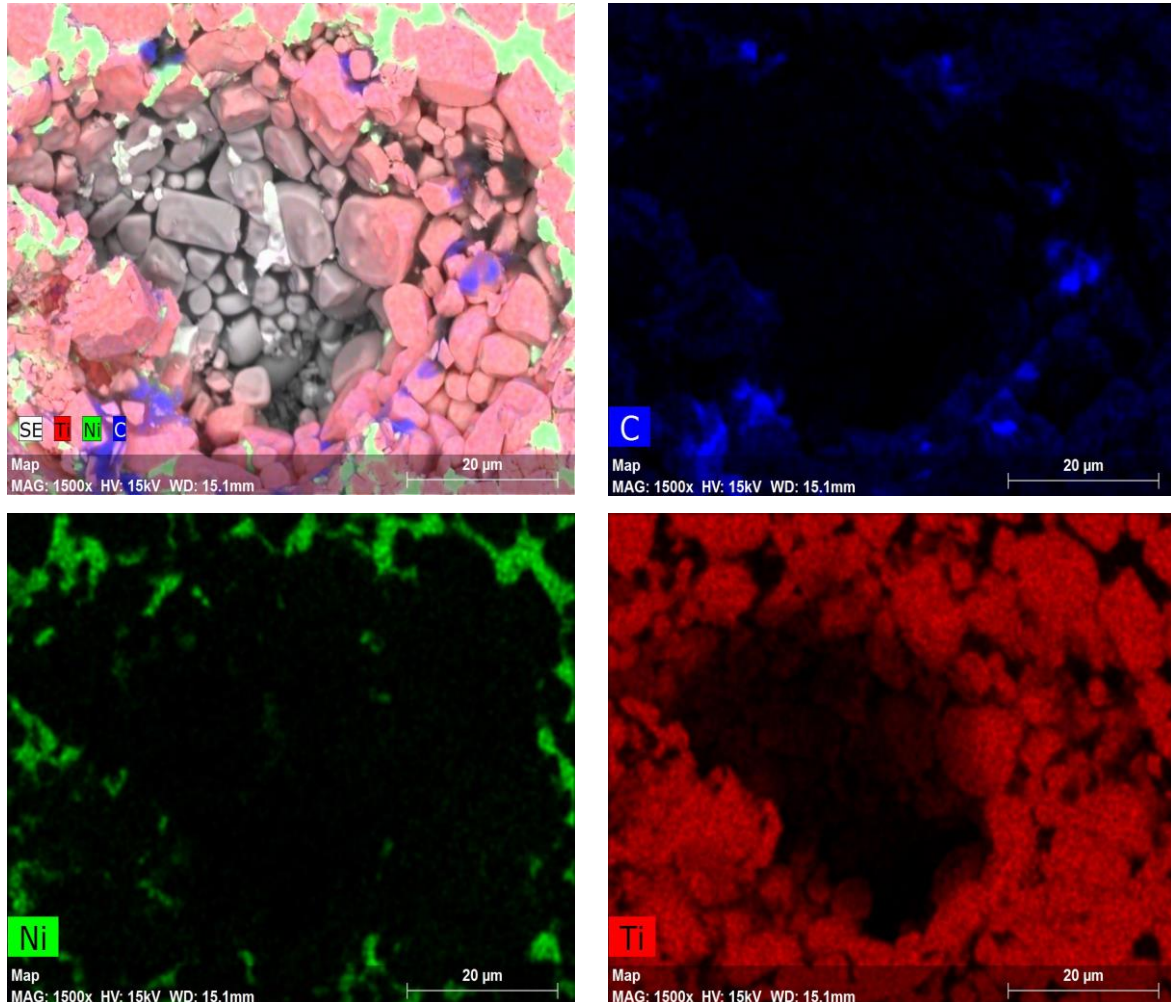
La Figura 73 presenta el análisis superficial del compuesto TiC-Ni para los días 1, 3 y 30 días de inmersión, realizado a diferentes magnificaciones a fin de evidenciar el ataque que sufre el compuesto con el transcurso del tiempo de inmersión.



**Figura. 73.** Micrografías obtenidas por MEB del compuesto TiC-Ni (a y d) a 1500x y 5000x, (b y e) a 2500x y 5000x, (c y f) a 2000x y 500x; después de 1, 3 y 30 días de inmersión, respectivamente, bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente

El análisis superficial de la morfología del proceso de corrosión indica que el ataque corrosivo que se lleva a cabo en las muestras del TiC-Ni, es de tipo localizado, del tipo hendidura, debido a los poros que presenta el material compuesto, los cuales provocan que exista sitios intersticiales entre el Ni y el TiC, y del tipo picadura a causa de las propiedades de la matriz del compuesto.

La Figura 74 presenta el mapeo químico realizado a la superficie del compuesto TiC-Ni una vez que ha sido expuesto al agua de mar sintética por un periodo de 3 días.

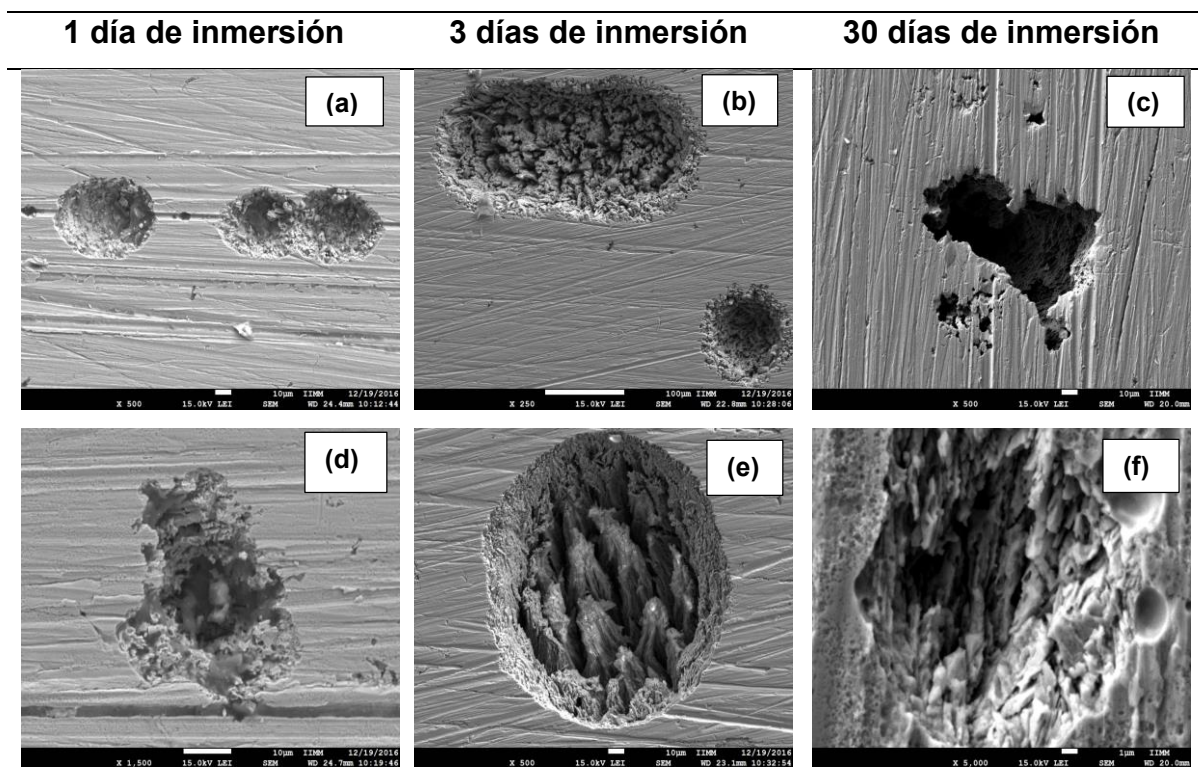


**Figura 74.** Mapeo químico realizado a la superficie del compuesto después de 3 días de inmersión en agua de mar sintética.

En la Figura 74 se puede apreciar mediante colorimetría los diferentes componentes que presenta el material compuesto, así mismo se observa como el níquel ha sido degradado de manera que se presentan espacios de ausencia del mismo, debido a que se disuelve en el medio a causa de los agentes agresivos del medio, iones Cl<sup>-</sup>.

#### 4.6.2. Análisis superficial del níquel por MEB

La Figura 75 Muestra el análisis superficial del Ni para los días 1, 3 y 30 de inmersión. Es importante mencionar que se tomaron micrografías a diferentes aumentos a fin de observar el incremento de la degradación electroquímica del níquel al estar en contacto con agua de mar.

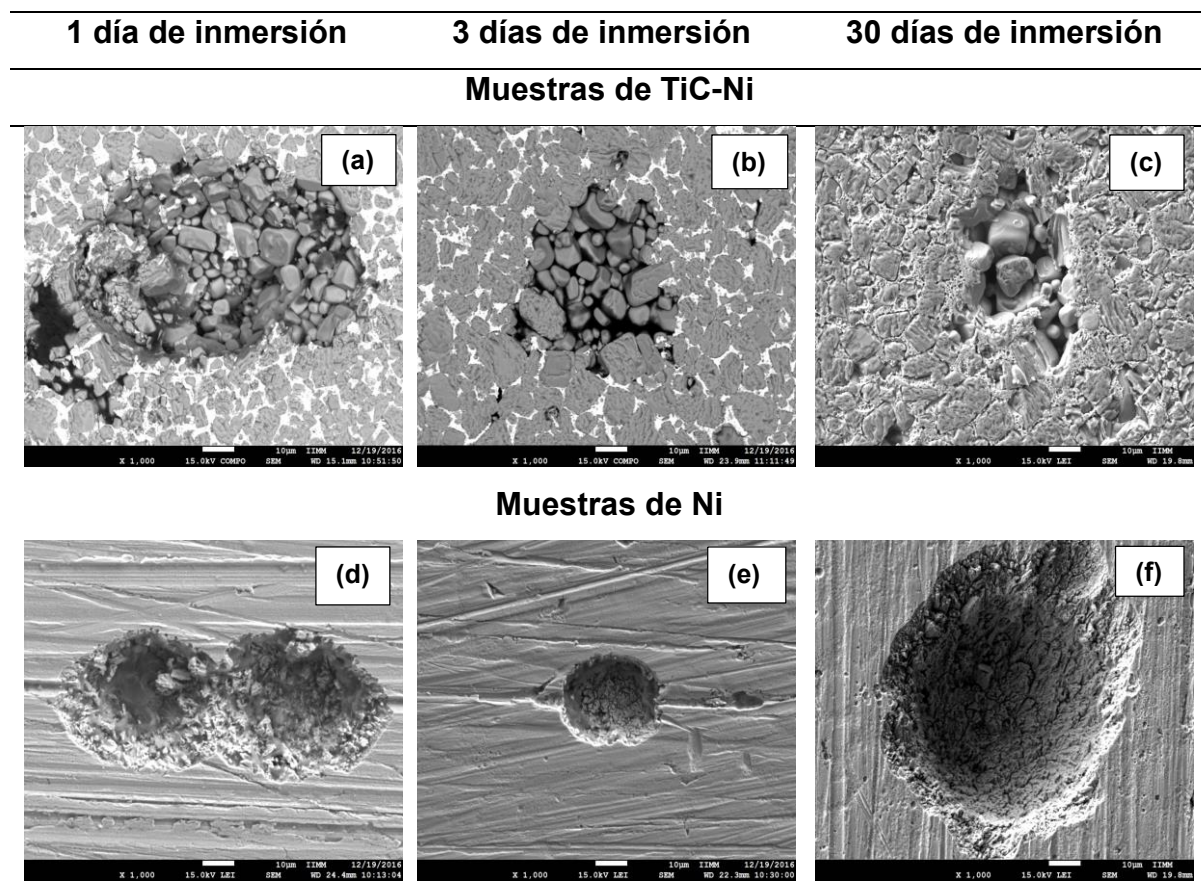


**Figura. 75.** Micrografías obtenidas por MEB del Ni después de 1 día de inmersión; (a) 500x y (d) 1500x, 3 días de inmersión( b) 250x y (e) 500x y 30 días de inmersión (c) 500x y (f) 5000x.

La morfología del proceso de corrosión que se presenta en las micrografías mostradas en la Figura 75 indican que el mecanismo del proceso de corrosión corresponde a un tipo de ataque localizado, particularmente picadura, debido a la propiedad pasivante propia del níquel, estos resultados confirman lo presentado a través del estudio de técnicas electroquímicas, especialmente en el índice de localización.

### 4.6.3. Análisis superficial comparativo del níquel y el compuesto

La Figura 76 muestra la comparación de las micrografías realizadas a los materiales de estudio, TiC-Ni y Ni. Debido a que se pretende demostrar el progreso y agresividad del ataque localizado en cada uno de los casos se muestran micrografías a la misma magnificación, 1000x, con la finalidad de compararlas.



**Figura. 76.** Micrografías obtenidas por MEB del TiC-Ni, (a, b y c), y del Ni (d, e y f) después de 1, 3 y 30 días de inmersión en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.

Como se observa en la Figura 76, para el caso del compuesto se presentan ataques localizados del tipo hendidura y picadura, Figura 76 (a y b), que con el transcurso del tiempo de inmersión se incrementan lo que genera que el proceso corrosivo aparente ser del tipo general o uniforme, Figura 76 (c), tal como se mencionó en análisis de IL, mediante la técnica de RE, y demás técnicas empleadas a lo largo de este trabajo de investigación. Cabe destacar que la presencia del refuerzo de TiC a la matriz ocasiona que existan



heterogeneidades en la película protectora de productos de corrosión que se adsorbe superficie metálica del composito (Gavgali, 2007). Lo anterior deriva en sitios intersticiales entre refuerzo-matriz los cuales propician la existencia de sitios localizados, autocatalíticos, capaces de incrementar la velocidad de corrosión a valores superiores a los obtenidos para el caso del metal sin refuerzo (Jones, 1996).

Por su parte el níquel de manera aislada, es decir sin refuerzo, sólo es susceptible de sufrir corrosión localizada del tipo picadura debido a las propiedades pasivables que posee. Este ataque se observa en la Figura 76 (d, e y f), donde se aprecia que la picadura incrementa su profundidad con el paso del tiempo, lo cual era de esperarse debido a que las picaduras representan zonas de ataque preferencial, en este caso para los iones cloruros presentes en el medio, ya que la cavidad actúa anódicamente y tiene lugar la acumulación de iones metálicos, lo que conduce a una acidificación del medio, de manera que para reestablecer la electroneutralidad, los iones cloruro migran al interior de la grieta rompiendo la película pasiva y provocando un ataque hacia el interior de la cavidad (Alvarez, 2015).

# **Capítulo 5**

---

## **Conclusiones y Recomendaciones**

### 5.1. Conclusiones

De acuerdo al estudio electroquímico realizado al compuesto TiC-Ni en agua de mar sintética bajo condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente del puerto de Veracruz se concluye:

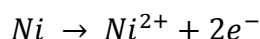
- Los resultados de las técnicas electroquímicas demostraron que el proceso corrosivo que presenta el compuesto TiC-Ni es de tipo mixto, es decir un proceso de transferencia de carga influenciado por un mecanismo de transferencia de masa, debido a la dificultad que presenta el oxígeno para difundirse en la película de productos de corrosión que se forma en la superficie metálica del material compuesto al estar inmerso en agua de mar sintética.
- Los parámetros electroquímicos obtenidos indican que el compuesto TiC-Ni presenta menor resistencia a la corrosión en comparación con la matriz sin refuerzo, lo cual se atribuye a la influencia que proporciona el TiC al Ni debido a que ocasiona la existencia de superficies intersticiales favorables para el proceso corrosivo, del tipo hendidura, mismas que impiden la total formación de la película protectora en el Ni.
- La técnica de RE permitió determinar el IL del compuesto, el cual ubica el proceso en un tipo de corrosión mixta, donde se presentan sitios de corrosión localizada, los cuales se corroboraron con los resultados de los análisis realizados a través de MEB.
- La comparación de los resultados de la  $V_{corr}$  obtenidos por medio de las técnicas electroquímicas no destructivas, RPL, RE y EIE, demuestran que existe buena correlación entre dichas técnicas y con los análisis de MEB.
- La  $V_{corr}$  que presentó el compuesto a lo largo del presente estudio electroquímico se mantuvo aumentando y disminuyendo constantemente, lo cual se atribuye a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión que se adsorbe sobre la superficie de la matriz Ni causando un

proceso de pasivación en el metal. Dicho comportamiento se corroboró por medio del análisis electroquímico realizado de las CPs, espectros de EIE y análisis del RE en el dominio del tiempo y la frecuencia.

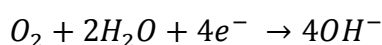
- El mecanismo de corrosión del compuesto es una celda de aireación diferencial, donde se produjo picadura y corrosión por hendidura.
- Debido a que la matriz de composito es de Ni, el proceso de corrosión del TiC-Ni presenta características de la matriz, como la formación de la película pasivante de óxidos de níquel. Por lo tanto las reacciones de oxidación que participan en la corrosión del compuesto TiC-Ni son:

- 

Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



## 5.2. Recomendaciones

El presente trabajo de investigación plantea la alternativa de profundizar en el estudio electroquímico del composito TiC-Ni, sugiriendo el desarrollo de los siguientes datos complementarios:

- Es importante corroborar la formación de los productos de corrosión del níquel, esto puede lograrse realizando estudios de Difracción de Rayos X.
- Otro punto a abordar en posteriores estudios sería la determinación del espesor, porosidad y adherencia de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie del níquel.
- Un aspecto importante para futuros trabajos sería medir la profundidad de las picaduras generadas en las muestras de estudio.
- Finalmente se recomienda realizar al material composito TiC-Ni ensayos electroquímicos que se encuentren fuera de la idealidad, es decir, que incluyan sistemas de flujo y/o variación de temperatura.

# **BIBLIOGRAFÍA**

---

Abd E. A., Meguid E., Awad N. K., "Electrochemical pitting corrosion behaviour of-brass in LiBr containing solutions", *Corrosion Sci.* 51, (2009), pp. 1134- 1139.

Ahmad Z. "Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control". Al-Jubail, Arabia Saudita, Elsevier Science & Technology Books, (2006) pp. 120-252.

Álvarez-Lemus N. R., "Análisis Electroquímico del proceso de corrosión del compuesto TiC-Alx-Cuy". Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana, Boca de Río, Veracruz, México. (2015).

Andrade C., Alonso C., Gulikers A., Polder R., Cigma R., Vennesland Ø., Salta M., Raharinaivo A., Elsener B., "Test Methods for On-site Corrosion Rate Measurement of Steel Reinforcement in Concrete by Means of the Polarization Resistance Method. *Materials and Structures*"; vol 37, (2004), pp. 623-643.

Arango P. J., Restrepo-Parra E. "Some concepts about titanium nitride and titanium carbide" *Dyna*, vol. 157, (2009), pp. 213-224.

Ashby M.R, "Acto Metoll". *Moteriolio*, vol.41, (1993).

ASM International ASM Handbook "Corrosion". EUA, The Materials Information Society, vol. 13, (1987) pp. 512-715.

ASTM D-1141, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water", *ASTm standar.* (2013).

ASTM G 15-93: "Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing", Ed. ASTM International. (1993).

ASTM G199-09 "Standard guide for electrochemical noise measurement". (2009).

Ávila J.y Genescá J. "Más allá de la herrumbre II.: La lucha contra la corrosión". *La ciencia para todos.* (2003).

Bardal E. "Corrosion and protection". UK, Springer, (2003), pp. 91-93.

Bastos-Segura J. A., "Comportamiento electroquímico del níquel en una matriz de resina epoxídica", *Doctoral dissertation, Universitat de València.* (2000).

Bilurbina L., Liesa F., Iribarren J.I., "Corrosión y protección", 1ra ed. Barcelona, (2003), pp. 13,74.

Bourrouet Valle G. "Química descriptiva de los elementos de transición. Una revisión de los compuestos binarios", Editorial Universidad de Costa Rica. (2004).

Buralla Montal E. "Estudio del efecto de los inhibidores de la corrosión en armaduras del Hormigón". Tesis de Maestría. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación, Univesidad de Valencia. (2012).

Calderón J. A., Jiménez J. P., y Zuleta A. A., "Improvement of the erosion-corrosion resistance of magnesium by electroless Ni-P/Ni (OH) 2-ceramic nanoparticle composite coatings". *Surface and Coatings Technology*, vol. 304, (2016), pp. 167-178.

Callister W.D., "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". vol. II, Reverté, S. A. (1996).

Campana R., Larrea A., Merino R. I, Villarreal I. y Orera V. M.. "SOFC mini-tubulares basadas en YSZ". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, vol. 47, (2008) pp. 189-195.

Cano Tavera E. M.. "Síntesis de materiales compuestos de matriz de cobre reforzados discontinuamente con carburo de titanio". Tesis de Licenciatura en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, (2006).

Castro-Borges P. "Corrosión en estructuras de concreto armado: Teoría, inspección, diagnostico, vida útil y preparaciones" IMCYM (2001), pp. 9-20.

Cerón M. L., y Soto-Bubert A. "Elementos de Electroquímica". (2004).

Chávez Gómez L. E.. "Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidables 304 y 316L". (2008).

Choi C.-J., "Journal of Materials Processing Technology", vol. 104, (2010), pp.127-132

Cottis R., y Turgoose S., "Electrochemical impedance and noise", (1999).

Dávila M., Elizalde M.P., Silva R. J., *Material Science*, vol. 32, (1997), pp. 3705

Davis J. R.. "Corrosion: Understanding the Basics". Ohio, ASM International, (2000), pp. 90-192.

Dehgahi S., Amini R., y Alizadeh M. "Corrosion, passivation and wear behaviors of electrodeposited Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC nano-composite coatings". *Surface and Coatings Technology*, vol. 304, (2016) pp. 502-511.

Derek Kerfoot G. E., "Nickel, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim". (2000), pp. 485-488.

Domínguez J. A., Castro D. M., R. Matos, y R. HILT. "Introducción a la corrosión y Protección de Materiales". La Habana. (1987).

Edil da Costa C., Velasco López F., y Torralba Castelló J. M. "Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones". *Revista de metalurgia*, vol.36, (2000).

Erich D.L., "Prog. Powder Metall". vol. 46, (1986).

Feng Yang Ya, Wang Hui-Yuan, Liang Yun-Hong. "Effect of C particle size on the porous formation of TiC particulate locally reinforced steel matrix composites via the SHS reaction of Ni–Ti–C system during casting *Materials Science and Engineering*" vol. A 474, (2008), pp. 355-362.

Fontana M.G., "Corrosion Engineering", Editorial McGraw-Hill, Singapore. (1987), pp. 445-473, 502-503.

Galván Martínez R. "Principios de Corrosión". Curso. Facultad de Ingeniería, Ingeniería Química. México, Universidad Veracruzana, (2011).

Galván Martínez R., "Estudio de la Influencia del Flujo Turbulento Sobre la Corrosión de un Acero al Carbono en Medios Acuáticos que Contienen H<sub>2</sub>S Disueltos (Amargos)". Tesis Doctoral. Ingeniería Química. UNAM. México, (2004).

García-Arriaga V.M., "Corrosión del Acero al Carbono ASTM A-106 Gr. B en el Sistema DEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S en Presencia de Cloruros", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM. (2003), pp. 23-32.

Gavgali M., B. Dikini, F. Bedir, "Corrosion susceptibilities of Al-Cu MMCs fabricated by conventional hot pressing", vol. 14, (2007), pp. 303-308.

Genescá J., "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México. (2002).



Gi Shin Soon, "Preparation and Properties of TiC-Ni Cermets Using Ni-Plated TiC Metals and Materials International", vol. 8, No. 2 (2002), pp. 139-143

Gómez de León F. "Manual básico de Corrosión para ingenieros". España, Universidad de Murcia, (2006), pp. 55-62.

González M., Elizalde M.P., Baños L., Poillerat G., Dávila M.M., *Electrochim.Acta*, vol. 45, (1999), pp. 741

Granesse S. L., y Rosales B. M., "Corrosión y Protección", XVII, *Rev. Iberoam*: vol. 3, (1986) pp.197

Groysman, A. "Corrosion mechanism and corrosion factors". In *Corrosion for everybody* Springer Netherlands. (2010), pp. 1-51.

Guadarrama-Muñoz F., "Comportamiento Electroquímico de Ánodos de Magnesio en Soluciones de NaCl y Ca(SO<sub>4</sub>). 2H<sub>2</sub>O-Mg(OH)<sub>2</sub>". Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, (2003), pp. 17-33.

Hernández J., "Diagrama de Pourbaix: herramienta termodinámica aplicada a los problemas de corrosión". *Revista Digital de Investigación y Posgrado*, vol. 2(4), (2012), pp. 297-306.

Hirschorn B., Orazem M. E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M. "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters". *Electrochimica Acta*, vol. 55(21), (2010) pp. 6218-6227.

Hodgson A. W. E., Kurz S., Virtanen S., Fervel V., Olsson C.-O. A, Mischler S. "Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions". *Electrochimica Acta*, vol. 49 (2004), pp. 2167-2178.

Igual-Muñoz A., García-Antón J., Guiñón J. L., Pérez-Herranz V. "Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution". *Electrochim. Acta* vol. 50 (2004) pp. 957-966.

Jie-Cai H., Zhang X. H. y Wood J. V., "Materials Science y engineering", vol. A 280, (2000), pp. 328-333

Jones D.A., "Principies and Prevention of Corrosion", Second Edition, Prentice-Hall, Printed in the United States of America, (1996), pp. 1-108, 146-150, 368-370.

Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P., "Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors", *Corrosion*, vol. 55, 5. (1999), pp. 449.

Keithley Joseph F. "Daniell Cell". John Wiley y Sons (2013), pp. 49–51.

Keizo K. y Ozaki K. "Fabrication of TiC-20 mass% Ni cermet using MA-PCS process". *Materials transactions* vol. 47.10, (2006), pp. 2561-2565.

Kiu Rascón O de J. Q., "Aplicaciones analíticas de la espectroscopía de impedancia electroquímica: Caracterización de membranas y electrodos modificados" (Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de México), (2009), pp. 34-35.

Kobayashi K., Ozaki K. "Fabrication of TiC-20 mass% Ni cermet using MA-PCS process". *Materials Transactions*, vol. 47(10), (2006), pp. 2561-2565.

Kumar A., Mahapatra M. M., Kumar Jha P., "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*, vol. 11, (2012) pp. 1075-1080.

Li Yuxin, Bai Peikang, Wang Yaomin, "Effect of TiC content on Ni/TiC composites by direct laser fabrication *Materials and Design*", vol. 30 (2009) pp. 1409–1412.

Liu Z., Tian J., Li B.y Zhao L. "Microstructure and mechanical behaviors of in situ TiC particulates reinforced Ni matrix composites *Materials Science and Engineering*", vol. A 527, (2010) pp. 3898-3903.

Lock A. U. y Tang I. D.. "Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión". (teoría del potencial mixto) *Revista de Química*, vol. 2(1), (2013) pp. 23-31.

MacDougall B., "Electrochem.Soc"., vol. 126, (1979), pp. 919.

Malo J. M., Uruchurtu J."La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. In XVI Congreso Sociedad mexicana electroquímica". Querétaro (2001).

Martínez Alcantar J. "Unión de compósitos TiC/Cu a Cobre por técnicas de Brazing". Tesis de Maestría en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, (2011).

Medina-Custodio O., "Análisis del deterioro por corrosión microbológica en un acero bajo carbono", Tesis de maestría, UNAM, (2006), pp. 12-13.

Millán L., Agurto C., Marín J., Olivares L., Martínez V., Ordoñez S., "Evaluación de la dureza en materiales compuestos SiC-aleaciones base cobre, obtenidos por infiltración reactiva", Jornadas SAM-CONAMET, Santiago de Chile, (2003), pp. 16.

Moffatt D.M., Runt J., Huebner W., Yoshikawa S., Newham R., "Composite Applications", VCH, Weinheim, (1995).

Moon T.J., Kang C.G., "Bulletin of Korean Chemical Society", vol.6, (1985), pp.45

Muñoz Portero M. J. "Construcción de los diagramas de Pourbaix para los sistemas metal-agua". (2011).

Navarro J., Roig A., Noguera P., Vicente F., Vilaplana J., López J. Rodríguez Montes J., Castro Martínez L. y del Real Romero J.C. "Procesos industriales para materiales metálicos". Editorial Visión Libros, (2006).

Otero Huerta E., "Corrosión y degradación de materiales", 2da ed. España, (2012) pp. 24,39,41-42,113.

Pérez T., "Aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto". Autonomous University of Campeche, Corrosion Program of the Gulf of Mexico. (2002).

Pero Sanz J. A. "Ciencia e Ingeniería de Materiales". Editorial CIE. Madrid (2000).

Pierson H.O. "Handbook of refractory carbides and nitrides". USA, Ed Noyes Publications, (1996).

Pourbaix M. "Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, (1987).

Pourbaix M. "Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions", Ed. Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford 4 & 5 Fitzroy Square, London (1974).

Ramírez Reyes J. L. "Métodos experimentales en la ciencia de la corrosión" (2007), pp. 5-34.

Real S.G., Barbosa M.R., Vilche J.R., Arvía A.J., "J.Electrochem.Soc", vol. 137, (1990), pp. 1696

Rodríguez Espinoza J. A.. "Infiltración de compósitos de carburo de titanio-níquel para aplicaciones a alta temperatura". Tesis de Licenciatura en asesoría de Carlos A. León Patiño. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana, México, (2006).

Rojas-Moya G., "Evaluación de estructuras de concreto por corrosión". Tecnología en Marcha, vol. 21, (2008), pp. 69-78.

Salazar M., "Fabricación de un compuesto Al6061 por la técnica de infiltración inducida por capilaridad", Tesis Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, (1998), pp. 1-4.

Sánchez M. B., "Soldadura fuerte del composito TiC-Ni a la superaleación Inconel 600". Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia Michoacán. México, (2012)

Schweitzer P. A., "Corrosion Engineering Handbook: Fundamentals of metallic corrosion, Atmospheric and media corrosion of metals", chapter in ASM Handbook, American Society of Metals International, vol. 13A, (2005), pp. 550-551.

Sen S., Stefanescu D. M. and Dhindaw B. K., "Melt-Processed Ni<sub>3</sub>Al Matrix Composites Reinforced with TiC Particles, Metallurgical and Materials Transaction A, 25A", (1994), pp.2525-2534

Shackelford J. "Introducción a la Ciencia de Materiales para ingenieros", Ed. Pearson Madrid (2005).

Skoog D.A., West D.M., Holler F. J., "Fundamentos de Química Analítica", 2da ed. España. (1997). pp. 357-370.

Stephen Cramer D., Bernard Covino S., "Corrosion: Materials, Environments, and Industries", chapter in ASM Handbook American Society of Metals International, vol. 13A, (2005), pp. 210-213.

Sugiyama A., Kobayashi K., Ozaki K.. "Proceedings of the 1998 Powder Metallurgy World Congress y Exhibition", vol. 4, (1998), pp. 40-44.

Tamayo J. M. y Chavarín J. U. "La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión. Técnicas Electroquímicas para el Control y el Estudio de la Corrosión", ISBN UNAM, (2001), pp. 970-32.

Tamilselvi S., Rajendran N., "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy for biomedical applications", Trends in Biomaterials and Artificial Organs, vol 20, n°1, (2006), pp. 49-52

Tan Y. J. "Interpreting electrochemical noise resistance as a statistical linear polarisation resistance". Journal of corrosion science and engineering, vol.1, (1999) pp.1-1.

Tuutti K., "Corrosion of steel in concrete". Report 4.82. Stockholm: The Swedish Cement And Concrete Association. (1982).

Ugaz Lock D. A., Díaz Tang I., "Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión". (1988).

Uhlig H.H. "Corrosión y Control", Ed. URMO. (1970).

Vázquez-Gutiérrez J. L., "Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo". Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Valencia. (2007).

Vera M. I., "Química General" universidad Nacional del Noreste. (2007).

Verink E. D., "Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams". Uhlig's Corrosion Handbook, (2011), pp.111-124.

Videla H.A, Salvarezza RC., "Introducción a la Corrosión Microbiológica", Biblioteca Mosaico, Librería Agropecuaria S. A, Primera edición, Argentina, (1984), pp. 33-43, 81-105.

Wagner V.C., Traud W. "On the Interpretation of Corrosion Process Through the Superposition of Electrochemical Partial Process and the Potential of Mixed Electrodes". Classic paper in corrosion science and engineering. Corrosión, vol.62, No.10. (1938) pp. 843-855.

Wanigawa S y Takeda T. "Powder Powder Metallurgy", vol. 36, (1989), pp. 42-45.

Wiley J. y Sons "Encyclopedia of Chemical Technology",. New York. J.C. Scully, The Fundamentals of Corrosion, Pergamon Press, vol. 17, 4a edición (1966). pp.49-52

Zamin M., Ivés M.B., "Effect of Chloride Iorn Coeceetratioe on the Anodic

Dissolution Behavior of Nickel". Corrosion, vol. 29(8), (1973), pp. 319-324

Zhang X., He Jan X., Qu W., "Combustion synthesis and densification of large-scale TiC-xNi cermets". Materials Letters, vol. 56 (2002), pp.183-187.

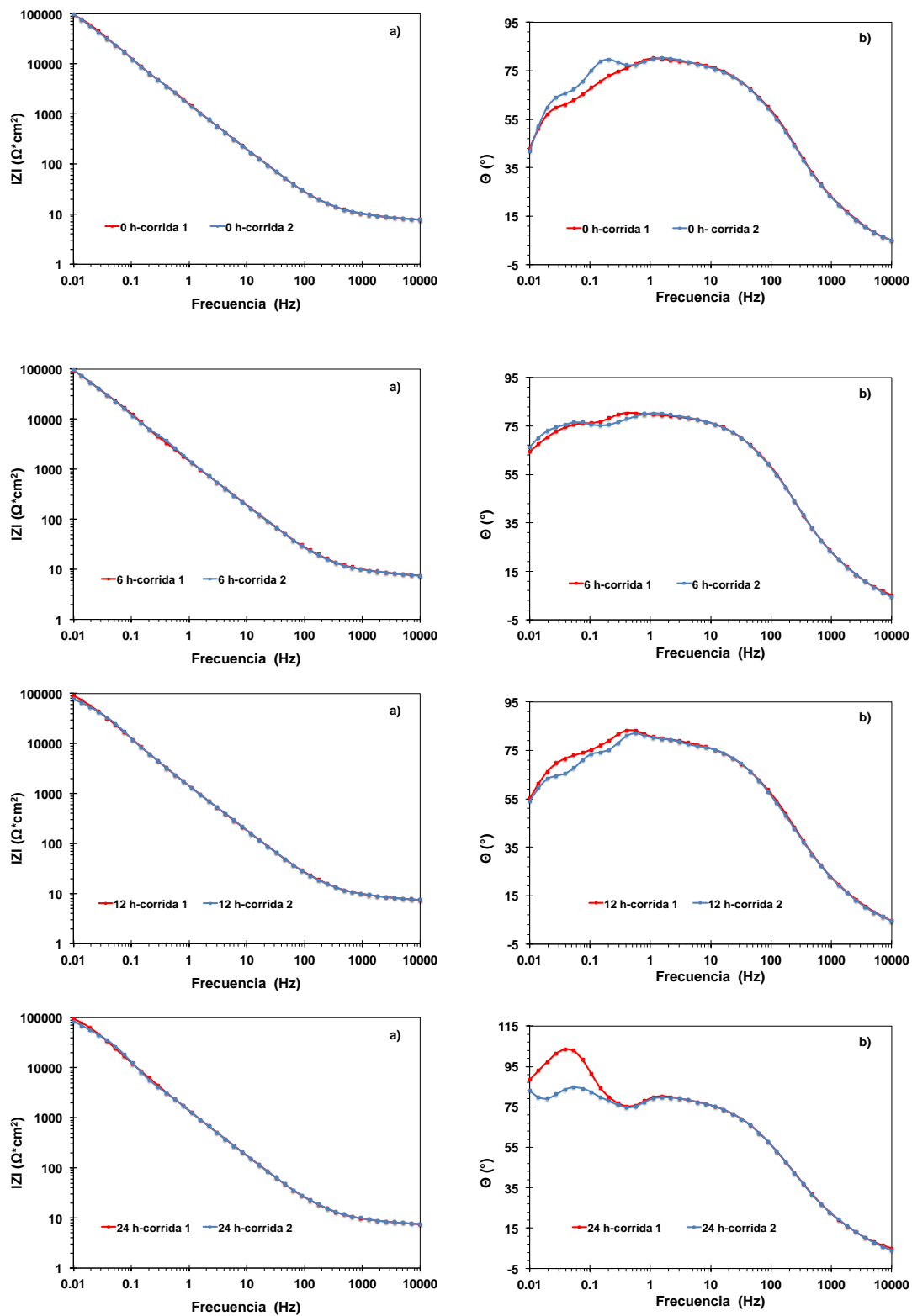
Zheng Y., Wang S., You M., Tan H.y Xiong W., "Materials Chemistry and Physics", vol. 92, (2005), pp. 64-70.

# ANEXOS

---

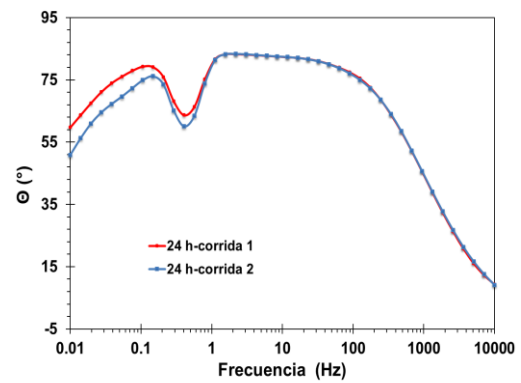
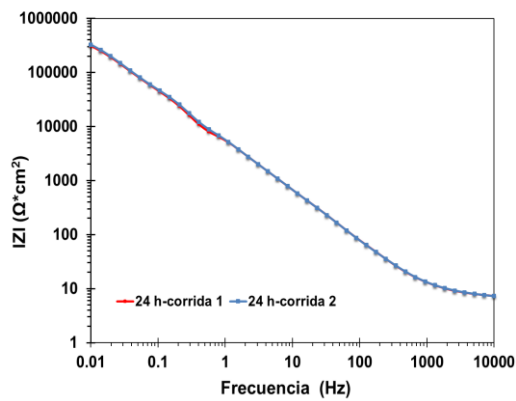
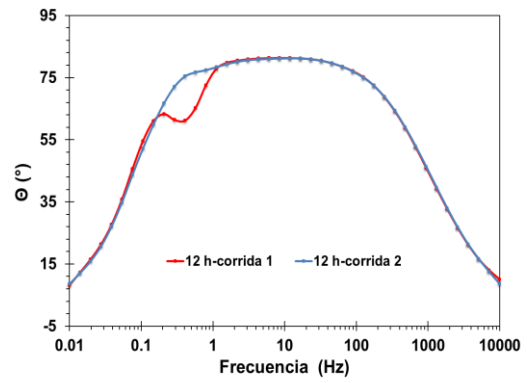
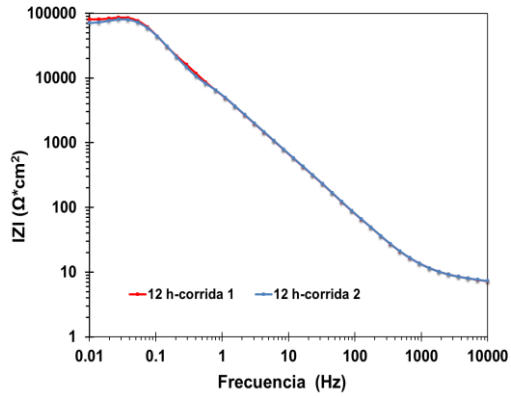
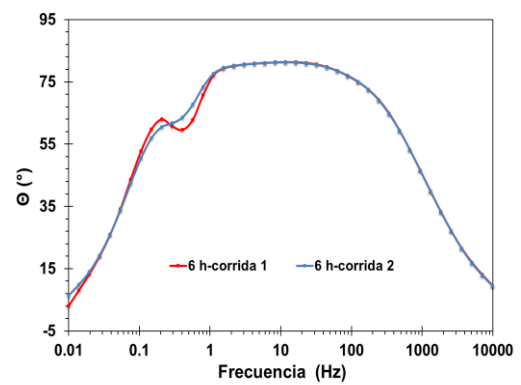
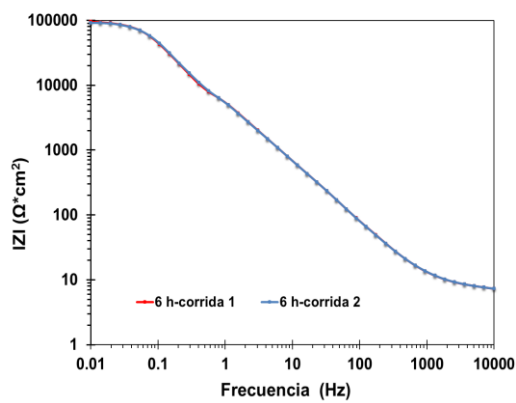
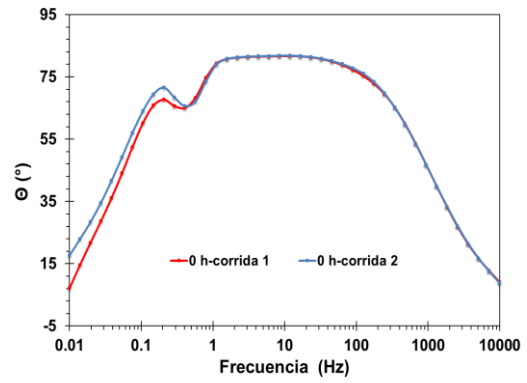
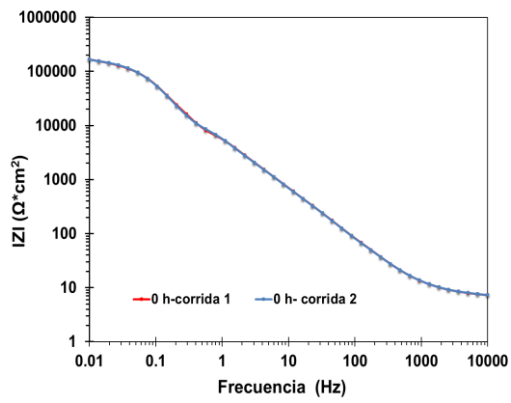
## Anexo I. Reproducibilidad de los diagramas de Bode

## Diagramas de Bode del TiC-Ni





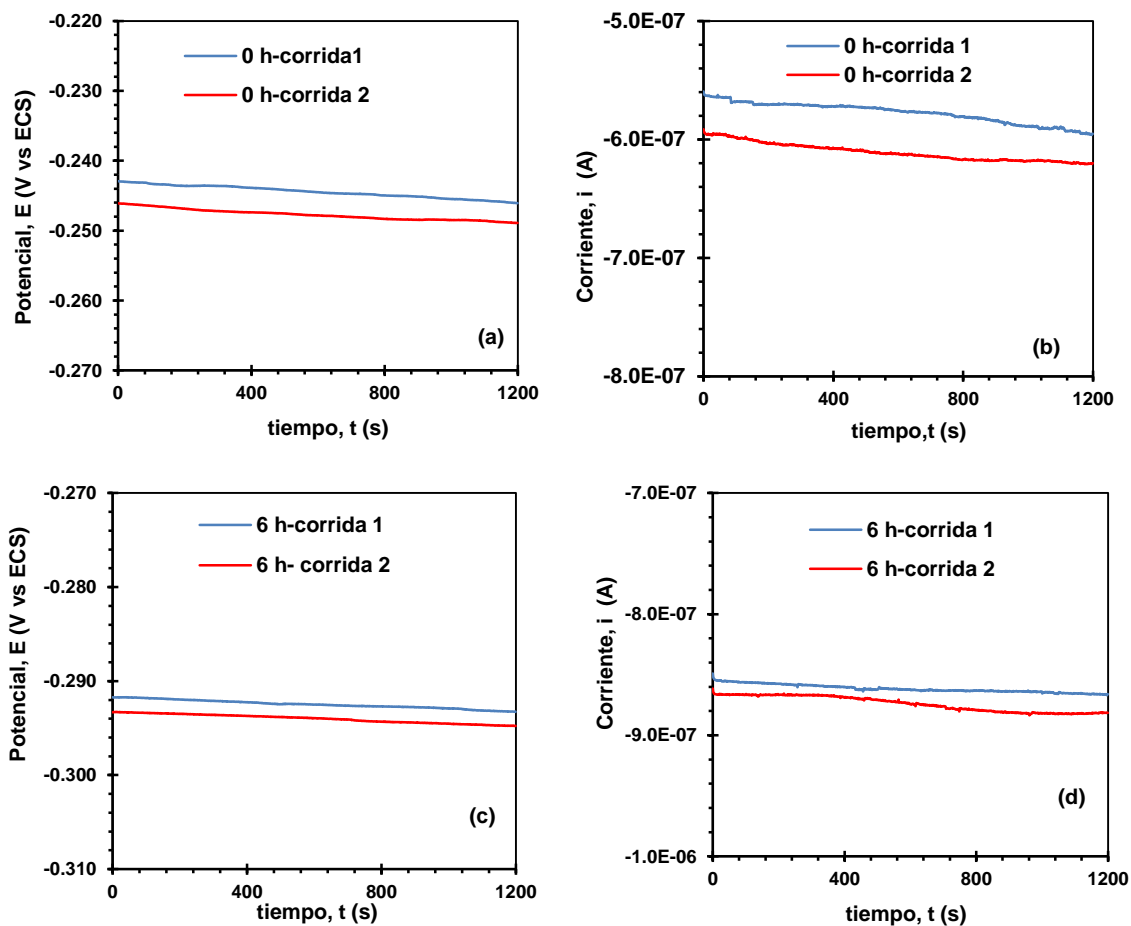
## Diagrama de Bode del Ni

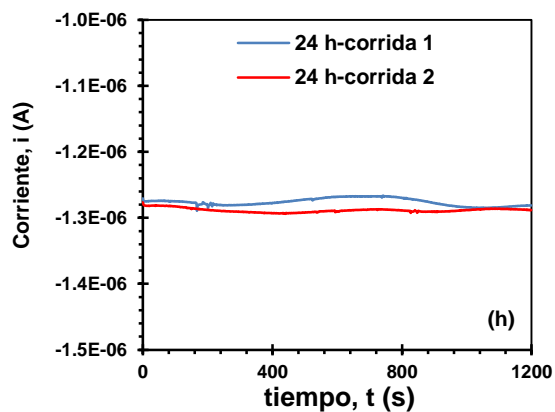
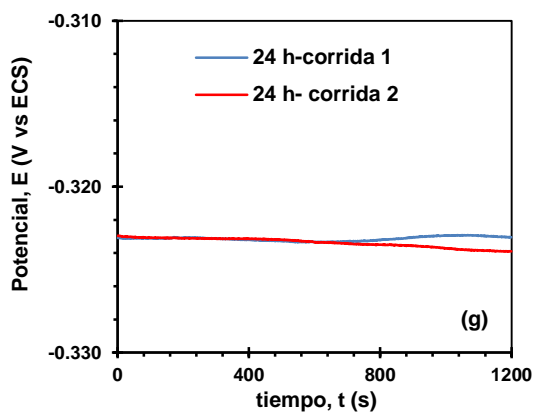
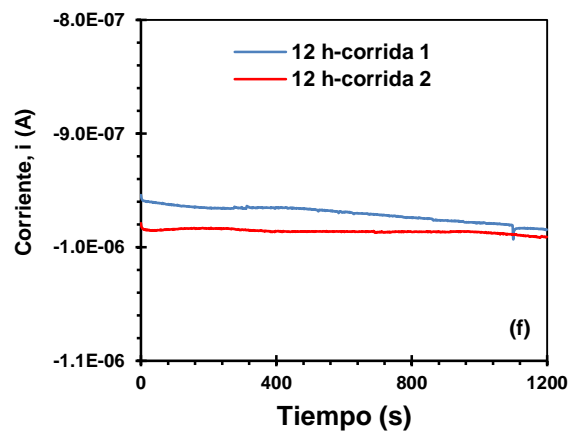
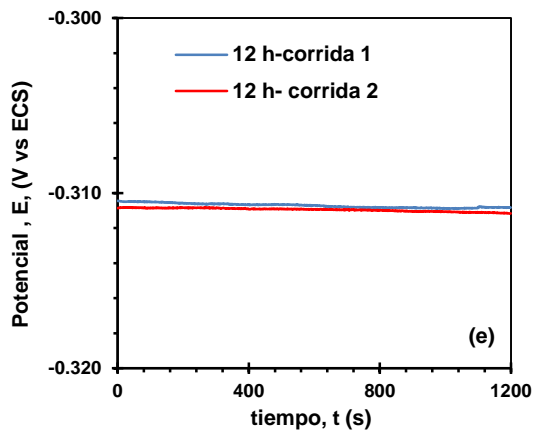


## Anexo II. Reproducibilidad de las transientes de RE con respecto al tiempo

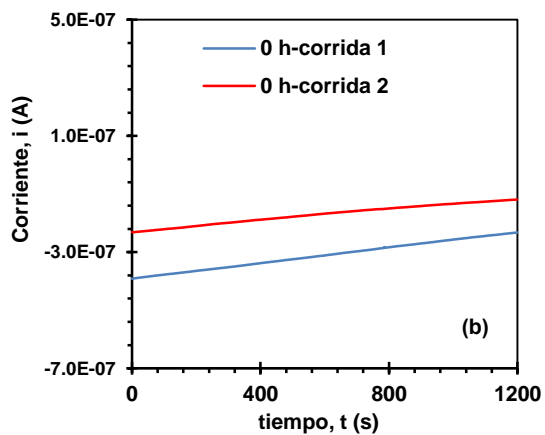
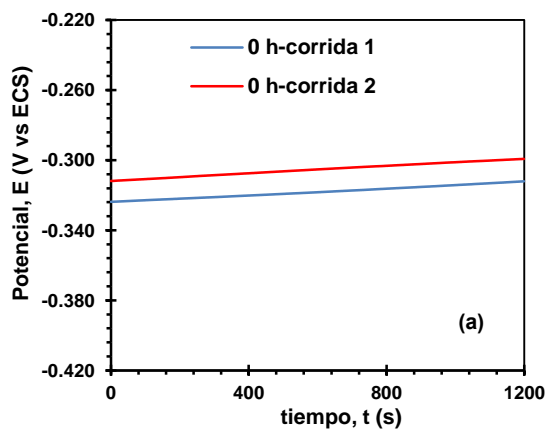
La reproducibilidad realizada de las transientes de potencial y corriente respectivamente, en función de los diferentes tiempos de exposición (0, 6, 12 y 24h) en agua de mar sintética, se muestran en las Figuras 40 y 41 para el TiC-Ni y Ni, respectivamente.

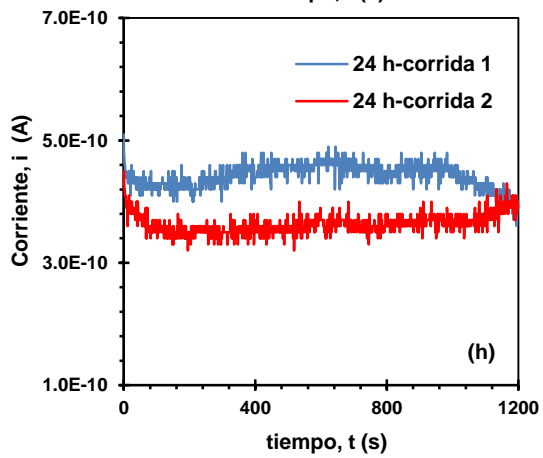
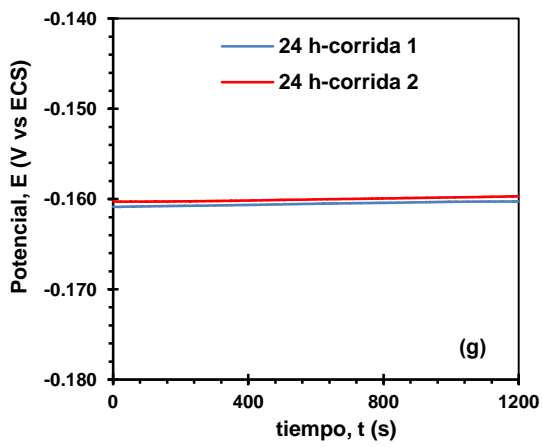
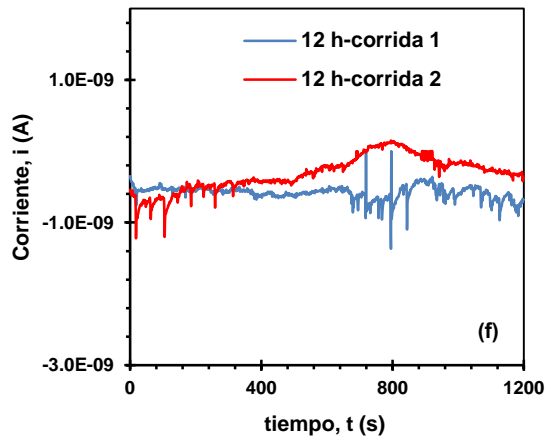
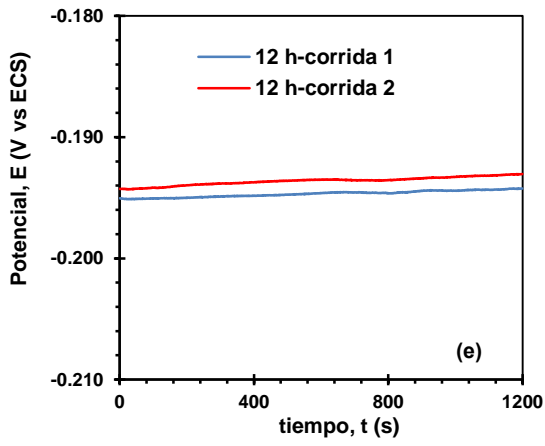
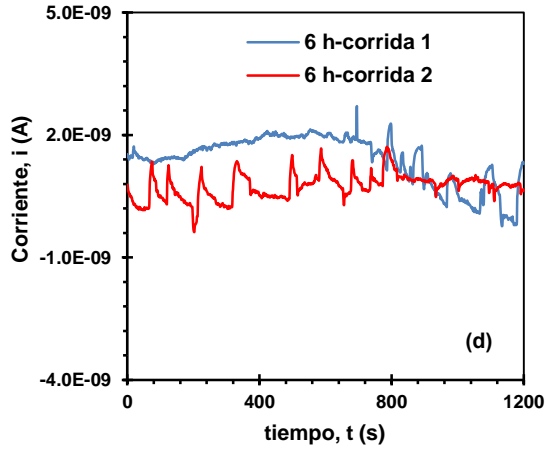
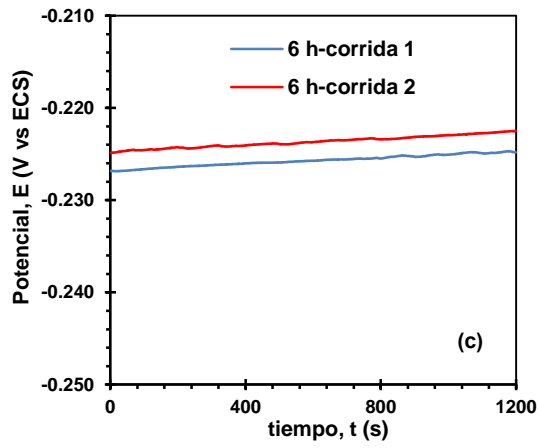
### Reproducibilidad de Transientes de RE con respecto al tiempo del TiC-Ni





### Reproducibilidad de Transientes de RE con respecto al tiempo del Ni





### Anexo III. IL del TiC-Ni y Ni inmersos en agua de mar sintética.

**Tabla XVI.** Valores de IL obtenidos de las muestras de composito y níquel durante las primeras 24h de inmersión en agua de mar sintética.

Muestra	Tiempo de inmersión (h)												
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>TiC-Ni</b>	.015	.011	.435	.004	.001	.002	.007	.007	.001	.006	.003	.001	.004
<b>Ni</b>	.148	.114	.110	.395	.041	.074	.160	.526	.320	.227	.308	.038	.044

**Tabla XVII.** Valores de IL correspondientes al seguimiento de 30 días del proceso corrosivo del composito y níquel del seguimiento inmerso en agua de mar sintética.

Muestra	Tiempo de inmersión (días)											
	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
<b>TiC-Ni</b>	.015	.004	.038	.013	.101	.038	.059	.040	.034	.058	.026	.036
<b>Ni</b>	.148	.044	.033	.036	.034	.112	.960	.059	.053	.035	.055	.085

## Anexo IV. Listado de abreviaturas y símbolos

Símbolo	Descripción	Unidades
$\alpha$	Coeficiente de simetría	
$\Delta G$	Energía libre	
$\Delta G^\circ$	Cambio de energía libre en condiciones normales	
ba	Pendiente anódica	V/década
bc	Pendiente catódica	V/década
$\beta$	Constante de Stern y Geary	V
Br <sup>-</sup>	Iones Bromuro	
CA	Corriente alterna	
Cl <sup>-</sup>	Iones Cloruro	
C <sub>pel</sub>	Capacitancia de la película	$\mu F$
CPE	Elemento de fase constante	CPE
CPs	Curvas de Polarización	
C <sub>rt</sub>	Capacitancia de la transferencia de carga	$\mu F$
DC	Corriente directa	
E	Potencial del electroquímico	V
E <sup>o</sup>	Potencial normal o estándar	V
E <sub>a</sub>	Potencial anódico	V
E <sub>c</sub>	Potencial catódico	V
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión	V
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	
Eq	Equivalente químico	
$\Sigma \mu^\circ$ productos	Sumatoria de productos	
$\Sigma \mu^\circ$ reactivos	Sumatoria de reactivos	
F	Constante de Faraday	23060 cal/V <sup>o</sup> K
f	frecuencia	Hz
FEM	Fuerza Electro Motriz	
I <sup>-</sup>	Iones Bromuro	
i	intensidad de la corriente en amperes	A

$i_a$	Densidad de corriente anódica	A
$i_c$	Densidad de corriente catódica	A
$i_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión	A/cm <sup>2</sup>
IL	Índice de Localización	
$i_{rms}$	Raíz cuadrada media de la corriente	A
K	Constante de la ley de acción de masas a presión constante	
MCM	Materiales compuestos de matriz metálica	
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido	
MME	Método de Máxima Entropía	
Ni	Níquel	
n	Número de electrones intercambiados	
$\eta$	sobrepotencial	V
$\eta_a$	Polarización anódica o por activación	V
$\eta_c$	Polarización catódica o mixta	V
$\Theta$	Ángulo de fase	°
$\sigma_E$	Desviación estándar del Potencial	V
$\sigma_i$	Desviación estándar de la corriente	V
p	gramos de metal disuelto	g
$\rho$	densidad	g/cm <sup>3</sup>
P.A	peso atómico del metal en gramos	g
PCA	Potencial de circuito abierto	V
Q	Cantidad de energía intercambiada	pg
R	constante de los gases	1.987 cal/ °K · mol
RE	Ruido Electroquímico	
RPL	Resistencia a la Polarización Lineal	
$R_s$	Resistencia de la solución	$\Omega$
$R_{pel}$	Resistencia de la película	$\Omega$
$R_n$	Resistencia del ruido	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{tc}$	Resistencia a la transferencia de carga	
T	temperatura absoluta	298 °K
t	tiempo en segundos	s
TiC-Ni	Carburo de Titanio-Níquel	
TRF	Transformada rápida de Fourier	

---

$V_{\text{corr}}$	Velocidad de corrosión	mm/año ó mpy
$W$	Impedancia de warbug	$\Omega$
$Z$	Impedancia del circuito	$\Omega$
$ Z $	Módulo de impedancia	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$Z_i$	Impedancia imaginaria	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$Z_n$	Impedancia del ruido	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$Z_r$	Impedancia real	$\Omega \cdot \text{cm}^2$



Anexo V. Logros Obtenidos

**La Sociedad Mexicana de Electroquímica**

Otorga el presente  
**Reconocimiento**  
a

**J. M. Durán Olvera, R. Orozco Cruz, C. León, E. Mejía, R. Galván Martínez**

Por su participación en el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

**Análisis del Proceso de Corrosión del Compósito TiC/Ni en Agua de Mar**

*Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez*  
**Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**  
Presidente  
Sociedad Mexicana de Electroquímica  
2015 - 2017

*Dr. Citlalli Gaona Tiburcio*  
**Dra. Citlalli Gaona Tiburcio**  
Presidente  
Comité Organizador  
UANL

Monterrey, Nuevo León  
Mayo 30 a Junio 03 de 2016

**FIME**  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**EGS**

**CIMA**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA

**UANL**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN