



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN  
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

CONDUCTA A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DEL COMPÓSITO  
TiC/Ni-20Cr EN MEDIO SALINO

Tesis que para obtener el Grado de  
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

ING. ROCÍO JAZMÍN GONZÁLEZ ESQUIVEL

Director de tesis

DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO

Co-director

DR. RICARDO GALVÁN MARTÍNEZ

Morelia, Michoacán. Julio 2019

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS**

Le agradezco al Dr. Carlos Alberto León Patiño por la oportunidad de realizar este proyecto, así como su dedicación y motivación por la investigación. Siendo su apoyo indispensable para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A mi co-asesor el Dr. Ricardo Galván Martínez por haberme aceptado para realizar la estancia de investigación en la Universidad Veracruzana, por estar siempre disponible y dispuesto a compartir todos sus conocimientos y consejos, siendo un pilar importante para el desarrollo de este trabajo principalmente en el campo de la corrosión.

Al Dr. Ricardo Orozco Cruz por participar en mi formación sobre corrosión y estar siempre pendiente de mi desarrollo personal y profesional. A mis sinodales Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes. Dr. Egberto Bedolla Becerril, Dr. Feng Rao y a los profesores del IIMM por sus enseñanzas y consejos, en especial al Dr. Víctor Hugo López Morelos por todo su apoyo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de materiales compuestos, por su apoyo, en especial a Roy, Alex y Miguel por compartir sus conocimientos en el manejo de los equipos en el laboratorio, así como su amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico que me brindo a lo largo de la maestría incluyendo la estancia de investigación.

Dedico este proyecto a mis padres Rosa Arminda y Armando y mi hermano Javier por su apoyo incondicional a pesar de la distancia y de días sin poder visitarlos, también a Ernesto por estar para mí en todo momento.

## ÍNDICE GENERAL

|   |    |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....   | 1  |
| 1.1 Objetivos .....   | 4  |
| 1.1.1 Objetivo general .....  | 4  |
| 1.1.2 Objetivos específicos.....                                      | 4  |
| 1.2 Justificación .....   | 4  |
| 1.3 Hipótesis .....   | 5  |
| CAPÍTULO 2 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....              | 6  |
| 2.1 Compósitos de matriz metálica.....                                | 6  |
| 2.1.1 Técnicas de procesamiento de MMC .....                          | 7  |
| 2.2 Infiltración líquida .....  | 8  |
| 2.2.1 Mojabilidad y ángulo de contacto .....                          | 8  |
| 2.2.2 Infiltración sin presión externa.....                           | 10 |
| 2.3 Compósitos de matriz metálica base Ni.....                        | 15 |
| 2.4 Propiedades de los materiales base del compuesto TiC/Ni-20Cr..... | 17 |
| 2.4.1 Propiedades de Ni y Cr puros.....                               | 18 |
| 2.4.2 Aleaciones Ni-Cr.....   | 19 |
| 2.4.3 Refuerzo de carburo de titanio .....                            | 19 |
| 2.5 Compósitos del sistema TiC/Ni-Cr.....                             | 20 |
| 2.6 Corrosión .....   | 24 |
| 2.6.1 Tipos de corrosión.....   | 24 |
| 2.6.2 Técnicas electroquímicas .....                                  | 28 |
| 2.6.2.3 Rectas de Tafel .....   | 28 |
| 2.6.3 Resistencia a la Polarización Lineal.....                       | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 2.6.4 Ruido Electroquímico (RE).....   | 30 |
| 2.6.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....                         | 31 |
| 2.7 Conducta a la corrosión de aleaciones Ni-Cr.....                           | 36 |
| 2.8 Corrosión en compósitos metal-TiC .....                                    | 38 |
| CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....                                       | 46 |
| 3.1 Fabricación del compósito TiC/Ni-20Cr .....                                | 46 |
| 3.2 Caracterización física y micro estructural del compósito TiC/Ni-20Cr ..... | 49 |
| 3.3 Ensayos de corrosión química .....   | 51 |
| 3.3.1. Preparación de electrodos de trabajo.....                               | 51 |
| 3.3.2. Preparación del electrolito.....  | 52 |
| 3.3.3. Potencial de corrosión (E <sub>corr</sub> ).....                        | 53 |
| 3.3.4. Curvas de polarización .....  | 54 |
| 3.3.5. Resistencia a la Polarización Lineal.....                               | 54 |
| 3.3.6. Ruido Electroquímico (RE).....  | 54 |
| 3.3.7. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).....                  | 55 |
| CAPÍTULO 4 RESULTADOS .....  | 56 |
| 4.1 Caracterización de materiales precursores.....                             | 56 |
| 4.1.1 Aleación Ni-20Cr .....   | 56 |
| 4.1.2 Partículas de refuerzo TiC.....  | 58 |
| 4.1.3 Características de las preformas sinterizadas de TiC.....                | 61 |
| 4.2 Características micro estructurales del compósito TiC/Ni-20Cr .....        | 62 |
| 4.3 Dureza y módulo de elasticidad.....  | 69 |
| 4.4 Propiedades térmicas .....   | 70 |
| 4.4.1 Coeficiente de Expansión Térmico y estabilidad térmica dimensional ..... | 70 |
| 4.4.2 Conductividad térmica .....  | 74 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.5 Técnicas Electroquímicas .....  | 77  |
| 4.5.1 Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).....                                | 77  |
| 4.5.1.1 Curvas de polarización.....   | 80  |
| 4.5.2 Resistencia a la Polarización Lineal.....                                 | 95  |
| 4.5.3 Ruido electroquímico (RE) .....   | 98  |
| 4.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).....                    | 110 |
| 4.6 Caracterización microestructural después de la corrosión.....               | 120 |
| 4.6.1 Distribución elemental los productos de corrosión en los materiales ..... | 122 |
| CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....   | 129 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 Tipos de compósitos de matriz metálica en función de la geometría del refuerzo. ....   | 6  |
| Figura 2.2 Ángulo de contacto $\theta$ [13].....  | 9  |
| Figura 2.3 Proceso de infiltración sin presión externa [19].....  | 10 |
| Figura 2.4 Ángulo de mojado del Ni en cerámicos bajo distintas condiciones [20]. ....   | 11 |
| Figura 2.5 Efecto de la atmósfera del horno en la microestructura del producto: a) 100% N <sub>2</sub> , y b) 10 %N <sub>2</sub> / 90 %Ar [21].....   | 12 |
| Figura 2.6 Diagrama binario Ni-Cr [38].....   | 19 |
| Figura 2.7 Microestructura de compósitos TiC/Ni-Cr [40].....  | 21 |
| Figura 2.8 Microscopia electrónica de barrido del compósito TiC/Ni-Cr: (a) ATG1; (b) ATG2; (c) BTG1; (d) BTG2 [42]. ....  | 23 |
| Figura 2.9 Resumen esquemático de varias formas posibles de corrosión [44].....   | 26 |
| Figura 2.10 Representación esquemática de una reacción de corrosión. ....   | 27 |
| Figura 2.11 Curva de Tafel.....   | 29 |
| Figura 2.12. Circuito equivalente simple para metal corroído .....  | 33 |
| Figura 2.13. Circuito equivalente .....   | 34 |
| Figura 2.14. Circuito equivalente .....   | 34 |
| Figura 2.15. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión $R_{sol}=1$ ohm, $R_p= 10$ ohm, $C_{dl}=0.0001$ F cm <sup>-2</sup> .....   | 35 |
| Figura 2.16 Microscopia electrónica de barrido del compósito TiC/Ni después de la corrosión en agua de mar sintética [6].....   | 42 |
| Figura 2.17 Microscopia electrónica de barrido del a) Al-Cu, b) TiC/Al-Cu [11].....   | 43 |
| Figura 2.18 Muestras corroídas. Zona de unión disímil de Cu a TiC/Cu; b) TiC/Cu [12]... ..  | 44 |
| Figura 2.19 Microscopia electrónica de barrido a)TiC/Ni, b) Ni [4] .....  | 45 |
| Figura 3.1 Ciclo térmico de sinterizado de barras de TiC poroso. ....   | 48 |
| Figura 3.2 Ciclo térmico para infiltración de los compósitos.....   | 49 |
| Figura 3.3 Preparación de cupones para pruebas electroquímicas. a) Muestras seccionadas. b) Conexión eléctrica a cable de cobre y encapsulamiento en resina. c) Desmoldado de cupones. d) Muestra montada y preparada. .... | 52 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.4 Arreglo experimental para las técnicas de Potenciales, CP, Rp y EIS.....   | 54 |
| Figura 3.5 Arreglo experimental de celda para la técnica de Ruido Electroquímico. ....  | 55 |
| Figura 4.4.1 Difractograma de la aleación Ni-20Cr .....   | 56 |
| Figura 4.2 Análisis térmico por calorimetría de barrido de la aleación Ni-20Cr. ....  | 58 |
| Figura 4.3 Difracción de rayos X de polvos de TiC.....  | 59 |
| Figura 4.4 Distribución acumulativa de tamaño de partícula de los polvos de TiC.....  | 60 |
| Figura 4.5 Micrografías SEM en modo electrones secundarios de las partículas de TiC a<br>diferente magnificación. a) 1500 x, b) 5000 x.....                       | 60 |
| Figura 4.6 Fractura de barra sinterizada de TiC mostrando los canales porosos. a) 2500 x,<br>electrones retrodispersados. b) 5000 x, electrones secundarios. .... | 62 |
| Figura 4.7 Difractograma de rayos-X del compuesto infiltrado TiC/Ni-20Cr.....   | 63 |
| Figura 4.8 Micrografías SEM en modo electrones secundarios del compuesto infiltrado<br>TiC/Ni-20Cr. a) 500 x, b) 1000 x.....                                      | 64 |
| Figura 4.9 Compósito TiC/Ni-20Cr en imagen composicional en modo de electrones<br>retrodispersados. a) 500 x, b) 1500.....  | 65 |
| Figura 4.10 Mapeo composicional de la distribución de elementos en una región del<br>compósito TiC/Ni-20Cr. a) Imagen SEM, b) Ni, c) Cr, d) Ti, e) C. ....        | 66 |
| Figura 4.11 Análisis EDS en las regiones identificadas en la imagen SEM del compuesto<br>TiC/Ni-20Cr. ....  | 68 |
| Figura 4.12 Análisis lineal de composición en una región refuerzo-matriz del compuesto<br>TiC/Ni-20Cr. ....   | 69 |
| Figura 4.13 Cambio dimensional vs. temperatura de la aleación Ni-20Cr.....  | 73 |
| Figura 4.14 Cambio dimensional vs. temperatura del compuesto TiC/Ni-20Cr.....   | 74 |
| Figura 4.15 Comparación de la difusividad térmica del compuesto TiC/Ni-20Cr y la aleación<br>Ni-20Cr.....   | 75 |
| Figura 4.16 Conductividades térmicas y Cp de Compósito TiC/Ni-20Cr y aleación Ni-20Cr<br>.....  | 76 |
| Figura 4.17. Potenciales de corrosión a) Ni, b) Cr, c) Ni-20Cr, d) TiC/Ni-20Cr.....   | 78 |
| Figura 4.18. Variación del potencial de corrosión de los materiales en estudio. ....  | 79 |
| Figura 4.19. Curva de Polarización por duplicado de Ni a diferentes tiempos de exposición<br>a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24.....                                | 80 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.20. Curvas de polarización de Ni para los tiempos de 0, 6, 12 y 24 h. ....  | 82  |
| Figura 4.21. Curva de Polarización por duplicado de Cr a diferentes tiempos de exposición.<br>a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24.....          | 84  |
| Figura 4.22 Curvas de polarización de Cr para los tiempos 0, 6, 12 y 24 h. ....  | 85  |
| Figura 4.23. Curva de Polarización por duplicado de Ni-20Cr a diferentes tiempos de<br>exposición a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24 .....     | 87  |
| Figura 4.24. Curvas de polarización de Ni-20Cr para los tiempos 0, 6, 12 y 24h.....  | 88  |
| Figura 4.25. Curva de Polarización por duplicado de TiC/Ni-20Cr a diferentes tiempos de<br>exposición a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24 ..... | 90  |
| Figura 4.26. Curvas de polarización de TiC/Ni-Cr para los tiempos 0, 6, 12 y 24h .....   | 92  |
| Figura 4.27. Velocidades de Corrosión obtenidas con CP .....   | 94  |
| Figura 4.28. Velocidades de corrosión obtenidas a partir de $R_p$ .....  | 97  |
| Figura 4.29. Transientes de Corriente de Ni a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24.....   | 100 |
| Figura 4.30. Transientes de Corriente de Cr a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24.....   | 101 |
| Figura 4.31. Transientes de Corriente de Ni-20Cr a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24.....  | 103 |
| Figura 4.32. Transientes de Corriente de TiC/Ni-20Cr a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24 .....   | 105 |
| Figura 4.33. a) Índice de localización para TiC/Ni-20Cr, Ni-20Cr, Ni y Cr. b) Ampliación de<br>la Figura a).....                             | 107 |
| Figura 4.34 a) Velocidades de corrosión calculadas con $R_n$ b) ampliacion de la Figura 27 a)<br>.....                                       | 109 |
| Figura 4.35. Diagrama de Nyquist de Ni en t-0, t-6, t-12 y t-24 .....  | 110 |
| Figura 4.36. Diagrama de Bode $ Z $ vs f de Ni .....   | 111 |
| Figura 4.37. Diagrama de Bode $\Theta$ vs f de Ni .....  | 112 |
| Figura 4.38. Diagrama de Nyquist de Cr en t-0, t-6, t-12 y t-24 .....  | 113 |
| Figura 4.39. Diagrama de Bode $ Z $ vs f de Cr .....   | 114 |
| Figura 4.40. Diagrama de Bode $\Theta$ vs f de Cr .....  | 114 |
| Figura 4.41. Diagrama de Nyquist de Ni-20Cr en t-0, t-6, t-12 y t-24.....  | 115 |
| Figura 4.42. Diagrama de Bode $ Z $ vs f de Ni-20Cr.....   | 116 |
| Figura 4.43. Diagrama de Bode $\Theta$ vs f de Ni-20Cr.....  | 117 |
| Figura 4.44. Diagrama de Nyquist de TiC/Ni-20Cr en t-0, t-6, t-12 y t-24.....  | 118 |
| Figura 4.45. Diagrama de Bode $ Z $ vs f de TiC/Ni-20Cr .....  | 119 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.46. Diagrama de Bode $\Theta$ vs f de TiC/Ni-20Cr.....                                     | 120 |
| Figura 4.47 Micrografías SEM de materiales corroídos a) TiC/Ni-20Cr, b) Ni-20Cr, c) Ni, d) Cr ..... | 121 |
| Figura 4.48 Distribucion elemental de los productos de corrosion en el níquel .....                 | 123 |
| Figura 4.49 Distribución elemental de los productos de corrosión en el cromo .....                  | 125 |
| Figura 4.50 Distribución elemental de los productos de corrosión en la aleación Ni-20Cr .....       | 126 |
| Figura 4.51 Distribución elemental de los productos de corrosión en el compuesto TiC/Ni-20Cr .....  | 128 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 2.1 Técnicas de procesamiento de MMC. ....  | 7  |
| Tabla 2.2 Propiedades de los metales Ni y Cr, y aleación Ni-20Cr. ....                  | 18 |
| Tabla 2.3 Propiedades del carburo de titanio .....                                      | 20 |
| Tabla 2.4 Características de los tipos de corrosión .....                               | 24 |
| Tabla 2.5. Clasificación del tipo de corrosión con base en el IL.....                   | 31 |
| Tabla 2.6 Análisis cuantitativo de las CP para Ni y compuesto TiC/Ni [4]. ....          | 44 |
| Tabla 3.1 Composición de agua de mar sintética. ....                                    | 53 |
| Tabla 4.1 Composición química de la aleación Ni-20Cr por espectroscopia de chispa.....  | 57 |
| Tabla 4.2 Densidad y porosidad de preforma sinterizada de TiC. ....                     | 61 |
| Tabla 4.3 Densidad y porosidad de los compósitos infiltrados TiC/Ni-20Cr. ....          | 63 |
| Tabla 4.4 Módulo de flexión, torsión y relación de Poisson del compuesto TiC/Ni-20Cr... | 70 |
| Tabla 4.5 Potenciales de corrosión de los materiales estudiados. ....                   | 79 |
| Tabla 4.6. Análisis Cuantitativo de CP Ni.....  | 83 |
| Tabla 4.7. Análisis Cuantitativo de CP de Cr.....                                       | 86 |
| Tabla 4.8. Análisis Cuantitativo de CP Ni-20Cr .....                                    | 89 |
| Tabla 4.9. Análisis Cuantitativo de CP TiC/Ni-20Cr.....                                 | 93 |
| Tabla 4.10. Valores de $i_{corr}$ para TiC/Ni-20Cr, Ni-20Cr, Ni y Cr.....               | 96 |

## RESUMEN

Los materiales base níquel son utilizados a baja y elevada temperatura en aplicaciones que requieren resistencia a la fluencia, fatiga y resistencia a la degradación ambiental. Las aleaciones base níquel pueden ser mejoradas en sus propiedades mecánicas y de desgaste con la incorporación de fases reforzantes en la elaboración de compósitos de matriz de níquel. Sin embargo, éstos también son susceptibles a degradarse por fenómenos de corrosión. La presente investigación comprende la síntesis del compósito TiC/Ni-20Cr con 60 % vol. de refuerzo particulado, mediante la técnica de infiltración líquida sin presión externa. Se evaluó el comportamiento a la corrosión en agua de mar sintética, aplicando las técnicas electroquímicas de curvas de polarización, ruido electroquímico, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. La examinación microscópica mostró una distribución homogénea de las partículas en la matriz, con porosidad residual de 6.49%, lo que confiere una densidad de 5.99 g/cm<sup>3</sup>. Mecánicamente, el compósito presenta un módulo elástico de 318 GPa, mientras que la microdureza aumentó en 450% con respecto a la matriz. La adición de la fase cerámica condujo a una disminución de 62% de la expansión térmica respecto de la aleación. Ensayos por dilatometría consistentes en tres ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento, muestran un fenómeno de histéresis con retención de 0.0028% de deformación plástica residual. Los resultados de corrosión mostraron que el compósito presentó mayor  $V_{corr}$  que la matriz y los metales Ni y Cr puros, lo que se atribuye a los poros ubicados entre el cerámico y la matriz, dando lugar al mecanismo de celda de aireación diferencial. La técnica de ruido electroquímico reveló la presencia de corrosión localizada, siendo del tipo de corrosión por picadura y por hendidura. Los espectros de impedancia presentaron dos constantes de tiempo atribuidas a un proceso de corrosión puro y a un proceso de formación de película pasiva de productos de corrosión. Las diferentes técnicas electroquímicas aplicadas mostraron correlación en los resultados de  $V_{corr}$ .

Palabras clave: Compósito de matriz metálica, aleación Ni-20Cr, TiC, infiltración, corrosión.

## ABSTRACT

Nickel based materials are used at low and high temperatures in applications that require resistance to creep, fatigue and resistance to environmental degradation. Nickel base alloys can be improved in their mechanical and wear properties with the incorporation of reinforcing phases in the preparation of nickel matrix composites. However, they are also susceptible to degradation by corrosion phenomena. The present investigation comprises the synthesis of the TiC/Ni-20Cr composite with 60 vol.% of particulate reinforcement, by means of liquid infiltration without external pressure. The corrosion behavior in synthetic seawater was evaluated by the electrochemical techniques of polarization curves, electrochemical noise, resistance to linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The microscopic examination showed a homogeneous distribution of the particles in the matrix, with residual porosity of 6.49%, which confers a density of 5.99 g/cm<sup>3</sup>. Mechanically, the composite has an elastic modulus of 318 GPa, while the microhardness increased by 450% with respect to the matrix. The addition of the ceramic phase led to a 62% decrease in thermal expansion with respect to the alloy. Dilatometry tests consisting of three continuous cycles of heating and cooling, show a hysteresis phenomenon with retention of 0.0028% of residual plastic deformation. The corrosion results showed that the composite presented higher  $V_{corr}$  than the matrix and the pure Ni and Cr metals, which is attributed to the pores located between the ceramic and the matrix, giving rise to the differential aeration cell mechanism. The electrochemical noise technique revealed the presence of localized pitting and crevice corrosion. The impedance spectra presented two time constants, attributed to a pure corrosion process and to a passive film formation process of corrosion products. The different applied electrochemical techniques showed correlation in the obtained  $V_{corr}$  results.

Keywords: Metal matrix composite, Ni-20Cr alloy, TiC, liquid infiltration, corrosion.

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Los materiales compósitos de matriz metálica (MMCs) constituyen materiales de alta tecnología desarrollados para obtener un conjunto de propiedades que no es posible lograr con los materiales monolíticos. Estructuralmente, el diseño de un componente requiere de propiedades como alta rigidez o resistencia, combinadas con bajo peso. Funcionalmente, se requieren propiedades termofísicas que permitan la transferencia de calor y una mínima distorsión térmica. De ser posible, es deseable la combinación de todas las propiedades.

La composición y la integridad física de un material sólido se alteran en un ambiente corrosivo. En la corrosión química, un líquido corrosivo disuelve el material, mientras que en la corrosión electroquímica, átomos del sólido son retirados como resultado del circuito eléctrico producido [1]. Los materiales compósitos de matriz metálica son susceptibles al fenómeno de corrosión, pero el diseño y combinación adecuada matriz-refuerzo puede mitigar el daño. La velocidad a la cual la degradación ocurre depende de la temperatura, concentración de los reactivos y productos, y características microestructurales del compósito, entre otros factores. La mayoría de los metales de que consisten las matrices metálicas son corroídos hasta cierto grado por el agua y la atmósfera, mientras que la fase cerámica es más estable [2].

Las superaleaciones base níquel emergen como los materiales de elección para aplicaciones a elevada temperatura que requieren de resistencia a la fluencia, fatiga y degradación ambiental [3]. Una manera de ajustar el peso y expansión térmica del níquel y sus aleaciones, además de mejorar su conducta al desgaste abrasivo, manteniendo la refractariedad del material, es la adición de una fase cerámica. El TiC como refuerzo ofrece excelente estabilidad térmica, alto módulo elástico, dureza, elevada conductividad térmica y baja densidad. Estudios recientes muestran que, incorporado en aleaciones de níquel, el TiC hace posible compósitos de buena conductividad eléctrica, buenas propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación [4-7]. Esta combinación de propiedades hace del sistema TiC-Ni un material de interés para ser también estudiado en su conducta al desgaste electroquímico.

Las características microestructurales de un compuesto definen en parte la conducta y mecanismo de corrosión que pueda mostrar ante un ambiente reactivo, y es a la vez provista en parte por la ruta de síntesis. Entre los métodos de fabricación de MMCs, la infiltración sin presión representa una ruta simple y de bajo costo, y permite incorporar alto volumen de refuerzo [8]. Una condición fisicoquímica del método de procesamiento es que debe existir buena humectabilidad del par metal-cerámico. En condiciones de buen mojado, bajo temperatura y atmósfera adecuadas, el metal líquido penetra y se transporta dentro de una preforma cerámica porosa por simple acción capilar. Una vez solidificado, se tiene un compuesto de matriz metálica [9]. Considerando la buena mojabilidad de Ni líquido en TiC, el proceso de infiltración sin presión es posible para fabricar compósitos TiC/Ni-Cr.

En el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM, se han efectuado estudios que incorporan al TiC como refuerzo de matrices metálicas investigadas en su comportamiento al desgaste por deslizamiento en seco, corrosión electroquímica, estabilidad por oxidación a elevada temperatura y propiedades térmicas, pares metal-cerámico que incluyen los sistemas TiC/Al [10, 11], TiC/Mg [9], TiC/Ni [5] y TiC/Cu [12]. Los sistemas de Ni y sus aleaciones, en contacto con TiC, son pues de interés en las líneas de investigación practicadas. En el presente trabajo se estudia la elaboración de un compuesto de matriz metálica por infiltración sin presión de la aleación Ni-20Cr en TiC. Se pretende un compuesto TiC/Ni-20Cr con alto volumen de fase de refuerzo, que proporcione baja densidad, rigidez, dureza y buena resistencia a la corrosión, merced a la buena resistencia a la corrosión que ofrece el Cr adicionado a aleaciones de Ni expuestas a medio salino.

El Capítulo 1 de la Tesis presenta la justificación y alcance del proyecto. En el Capítulo 2 se describe la aplicación de la infiltración capilar en la obtención de compósitos metal-cerámico, fenómenos presentes y avances recientes en compósitos de Ni y TiC. Se expone además el fenómeno de corrosión y sus parámetros como resultado de una reacción química entre una aleación de metal y su entorno, y el estado del arte en la corrosión de sistemas metal-cerámico. El Capítulo 3 describe las técnicas experimentales de síntesis y caracterización micro estructural del compuesto, y las técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión por potencial de corrosión, polarización, resistencia a la polarización lineal, ruido

electroquímico e impedancia. Los Capítulos 4 y 5 de resultados y discusión y conclusiones, resumen los resultados y fenómenos en la obtención y caracterización micro estructural del compuesto TiC/Ni-20Cr, y su evaluación de la conducta y velocidad de corrosión y fenómenos involucrados, considerando para la discusión el comportamiento electroquímico de los metales base y aleación monolítica.

El presente trabajo de Tesis representa una oportunidad de investigación del uso de materiales híbridos resistentes a la corrosión, como es el caso del compuesto reforzado discontinuamente TiC/Ni-20Cr.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo general**

Sintetizar y evaluar el comportamiento a la corrosión en medio salino de un compuesto infiltrado de matriz Ni-20Cr reforzado discontinuamente con 60% volumen de refuerzo de TiC.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Obtener mediante un proceso convencional de fusión por inducción al vacío la aleación Ni-20Cr y efectuar su caracterización micro estructural.
- Sintetizar por la técnica de infiltración líquida sin presión externa el compuesto TiC/Ni-20Cr con 60% vol. de refuerzo cerámico y efectuar su caracterización física y micro estructural.
- Evaluar la conducta a la corrosión electroquímica del compuesto TiC/Ni-20Cr en medio salino, aplicando las técnicas de curvas de polarización, ruido electroquímico, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.

## **1.2 Justificación**

La importancia de los compósitos de matriz metálica, como una alternativa a los materiales monolíticos, radica en su capacidad de mejorar las propiedades funcionales y/o estructurales de los metales y sus aleaciones a través de la adición de una fase de refuerzo, habitualmente cerámicos. Sin embargo, los compósitos también son susceptibles a degradarse por fenómenos de corrosión, por tanto, es importante evaluar su conducta electroquímica y los fenómenos involucrados en las posibles reacciones de corrosión. Entre las aleaciones metálicas con aplicación de mediana a elevada temperatura se encuentran las aleaciones Ni-Cr, las cuales exhiben buena resistencia a la corrosión, incluso a elevada temperatura. Puesto que el TiC es un cerámico térmica y químicamente estable, la combinación de este sistema metal-cerámico puede conducir a un material compuesto de buenas propiedades físicas y mecánicas que debe ser evaluado en su conducta a la corrosión, siendo que materiales Ni-Cr son diseñados para aplicaciones en ambientes de medio salino.

### **1.3 Hipótesis**

La buena mojabilidad que presenta el Ni y sus aleaciones con el cerámico TiC, permitirá, mediante un fenómeno capilar, la infiltración espontánea de barras porosas del cerámico en la obtención de un compósito TiC/Ni-20Cr, de menor densidad que la aleación monolítica y con propiedades mecánicas mejoradas, derivado en parte de la distribución homogénea del refuerzo particulado que conducirá a un material de propiedades isotrópicas.

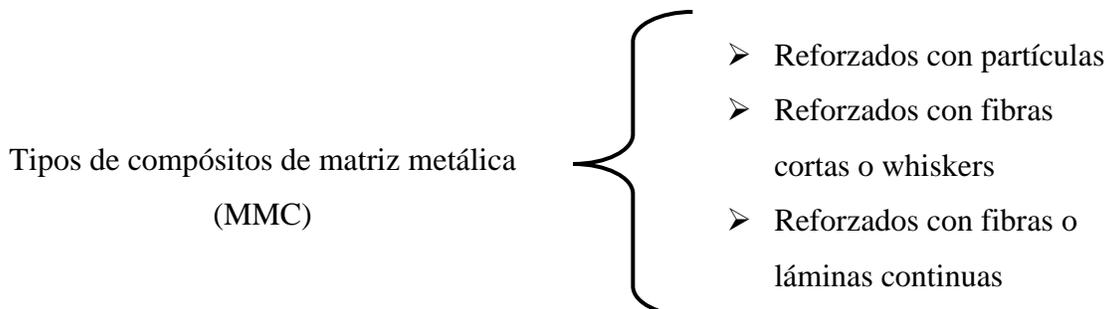
Puesto que la adición de Cr en aleaciones de Ni brinda resistencia a la corrosión localizada en medios que contienen cloruros, el compósito propuesto de matriz binaria Ni-20Cr deberá presentar un buen comportamiento electroquímico a la corrosión en medio salino.

## CAPÍTULO 2 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Compósitos de matriz metálica

Los materiales compósitos son materiales de alta tecnología que resultan cuando dos o más materiales o fases se juntan para lograr una combinación de propiedades que no es posible alcanzar con los componentes individuales. Pueden diseñarse para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad térmica y eléctrica, entre otras [1].

Cuando una de las dos fases, usualmente la matriz, es de naturaleza metálica, el material se define como compósito de matriz metálica (MMC). Como todos los compósitos, un compósito de matriz metálica contiene una fase dispersa que puede ser fibrosa o particulada, continua o discontinua, pero que se busca esté homogéneamente distribuida en la matriz [13]. El refuerzo puede ser metálico o cerámico. En algunos casos inusuales, el compósito consiste en una aleación metálica “reforzada” con fibras de polímero [13]. La Figura 2.1 muestra los tipos de compósitos posibles en función de la geometría de la fase de refuerzo.



**Figura 2.1** Tipos de compósitos de matriz metálica en función de la geometría del refuerzo.

### 2.1.1 Técnicas de procesamiento de MMC

Los materiales compósitos de matriz metálica se fabrican mediante procesos en estado líquido, sólido o gaseoso [13]. Las técnicas en estado líquido requieren de condiciones de mojado entre las fases sólida y matriz líquida; mayor detalle se aborda en una siguiente sección. Por su parte, los procesos de fase sólida más comunes se basan en técnicas de metalurgia de polvos [14]. Los polvos cerámicos y metálicos se mezclan, se someten a una etapa de formado en verde y se consolidan por sinterización hasta la densidad requerida. En cualquier caso los compósitos densos pueden someterse a operaciones secundarias como extrusión o forjado [15]. La Tabla 2.1 resume las principales técnicas de procesamiento.

**Tabla 2.1** Técnicas de procesamiento de MMC.

| Estado de procesamiento | Técnica   |
|-------------------------|---|
| Líquido                 | <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Fundición o infiltración (fundición convencional, fundición centrífuga, infiltración no asistida o espontánea)</li><li>➤ Infiltración con presión externa</li><li>➤ Co-deposición por atomizado</li><li>➤ In-situ</li></ul> |
| Sólido                  | <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Metalurgia de polvos</li><li>➤ Extrusión</li><li>➤ Forjado</li><li>➤ Consolidación por choque explosivo</li><li>➤ Laminado y co-extrusión</li></ul>   |
| Gas                     | <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Deposición física o química en fase vapor</li></ul>   |

## 2.2 Infiltración líquida

Las técnicas de procesamiento en estado líquido implican que, en algún momento, o durante todo el tiempo de procesamiento, la matriz metálica se encuentra en estado líquido. Cualquiera que sea la técnica de procesamiento empleada, requiere de la condición fisicoquímica de mojado o humectabilidad del metal líquido en la superficie sólida del refuerzo, es decir, el líquido debe ser capaz de extenderse sobre el refuerzo sólido, o el sólido permitir ser cubierto por la fase líquida. En el evento que no existan condiciones de mojado, no es posible la incorporación del refuerzo en la matriz.

### 2.2.1 Mojabilidad y ángulo de contacto

Una de las dificultades encontradas en el procesamiento de materiales compósitos de matriz metálica es la poca mojabilidad del refuerzo por el metal fundido, fenómeno relacionado a aspectos de superficie. La capacidad de diseñar la interfaz por lo tanto, representa un desafío en el procesamiento de estos materiales, así como una oportunidad adicional para la optimización de sus propiedades [16].

La energía de las interfaces metal-sólido-líquido puede describirse por dos cantidades: el ángulo de contacto  $\theta$  formado por el metal líquido (L) en el sustrato sólido (S) en presencia de una fase vapor (V), relacionado con las tensiones interfaciales  $\gamma_{ij}$  por la ecuación de Young:

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} \quad (2.1)$$

y el trabajo de adhesión  $w$ , que es el trabajo por unidad de área que debería ser proporcionado al sistema para separar reversiblemente una interfaz sólido-líquido para crear una interfaz de vapor-sólido y una interfaz líquido-vapor:

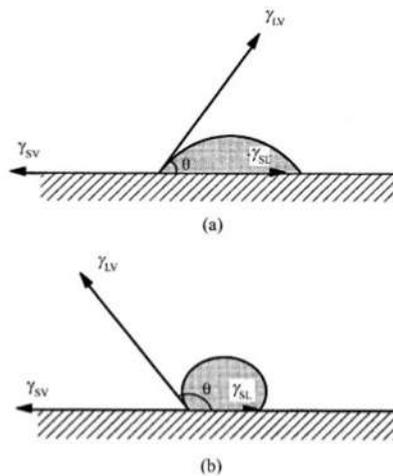
$$w = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.1), el trabajo de adhesión  $w$  puede escribirse como:

$$w = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

La magnitud del trabajo de adhesión es un indicador de la energía de interacción entre las fases sólida y líquida; cuanto más alto es el valor de  $w$ , más fuerte es la interacción interfacial. La determinación experimental de  $w$  es posible a partir del valor de la tensión superficial  $\gamma_{LV}$  y el ángulo de contacto  $\theta$  [17].

La Figura 2.2 ilustra el equilibrio de fuerzas en un sistema ideal con interacción de las tres energías de superficie: tensión superficial sólido-líquido  $\gamma_{SL}$ , tensión superficial sólido-vapor  $\gamma_{SV}$  y tensión superficial líquido-vapor  $\gamma_{LV}$ .



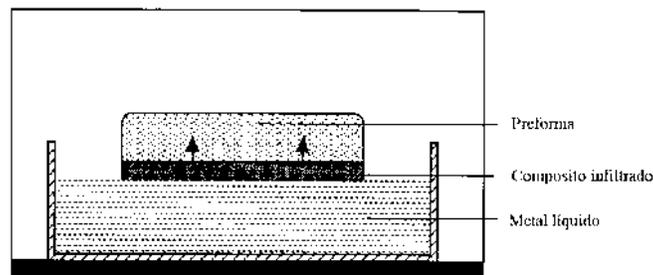
**Figura 2.2** Ángulo de contacto  $\theta$  [13].

Un valor  $\theta = 0^\circ$ , representa un mojado perfecto, mientras que  $\theta = 180^\circ$ , significa que no existe mojado. Para  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , habrá mojado parcial. Debe señalarse que el ángulo de contacto varía con la temperatura, la estequiometría de las fases, el tiempo de retención, las reacciones interfaciales, la presencia de cualquier gas adsorbido, la rugosidad y la geometría del sustrato. En el caso del sistema metal-cerámico Ni-TiC, las buenas condiciones de mojado entre las aleaciones de níquel y el cerámico TiC, permiten fabricar compósitos por infiltración del metal líquido. Humenik y col. [18] estudiaron el ángulo de mojado del TiC en contacto con

los metales líquidos Fe, Mo y Ni a una temperatura de 1450°C en atmósferas de hidrógeno, helio y en vacío. Específicamente en el sistema de interés TiC-Ni, se reportaron ángulos de mojado de 17°, 32° y 30°, respectivamente, para cada atmósfera en estudio. Los valores de ángulo de contacto demuestran excelente afinidad de superficies del TiC y níquel en cualquiera de las atmósferas utilizadas.

### 2.2.2 Infiltración sin presión externa

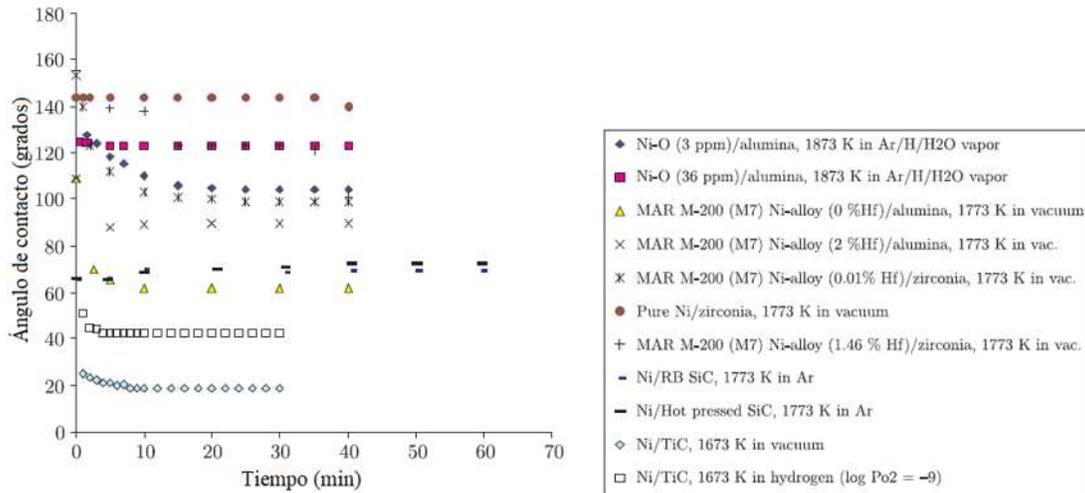
El proceso de infiltración implica mantener un cuerpo poroso de la fase de refuerzo cerámico dentro de un molde e infiltrarlo con metal fundido, el cual fluye a través de los intersticios hasta llenar los poros y producir un compuesto metal-cerámico [19]. La Figura 2.3 ilustra de manera simple un proceso de infiltración sin presión externa; la preforma se encuentra dentro de un molde, donde es adicionado el metal, el cual con el incremento de la temperatura funde, y por medio de acción capilar, los poros de la preforma son ocupados por el metal dando paso a la formación del compuesto. Dadas las características del proceso, la técnica se conoce también como infiltración capilar o infiltración espontánea.



**Figura 2.3** Proceso de infiltración sin presión externa [19].

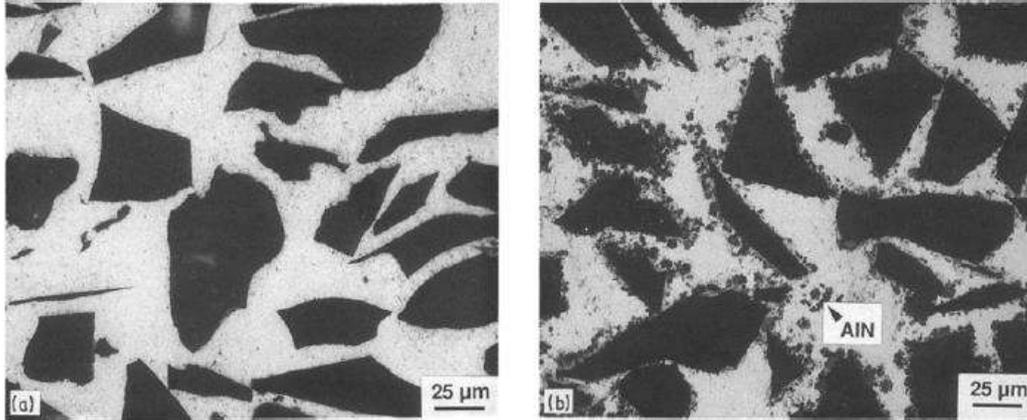
Óxidos cerámicos y carburos han sido utilizados como refuerzo de compósitos base acero y aleaciones base Ni infiltrados sin presión externa. Asthana y col. [20] hacen un recuento del uso de estas matrices refractarias en estudios de mojado sobre cerámicos como alúmina, zirconia y carburos de silicio (Figura 2.4). Se observa que, en condiciones de vacío, el sistema Ni/TiC presenta el menor ángulo de contacto, siendo aproximadamente 20°. Las condiciones

de mojado se logran desde tiempos cortos de exposición, lo cual es benéfico en la infiltración de compósitos por infiltración sin presión externa.



**Figura 2.4** Ángulo de mojado del Ni en cerámicos bajo distintas condiciones [20].

La técnica de infiltración capilar ofrece la ventaja de producir compósitos con forma semi terminada; es decir, independientemente de la estequiometría de la fase reforzante, la forma que tenga el compacto a infiltrar, es la geometría final del compósito infiltrado. Aghajanian y col. [21] fabricaron compósitos por infiltración sin presión externa de Al-10Mg con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tamaño -250, -149 y -44μm, siendo los volúmenes de refuerzo de 56%, 57% y 51%, respectivamente. El efecto de la atmósfera de trabajo fue determinado en mezclas de nitrógeno y argón. Reportan que, en una atmósfera 100% Ar, no ocurre infiltración. La infiltración en cambio fue parcial bajo una atmósfera 10 %N<sub>2</sub> / 90 %Ar. La infiltración fue total cuando el contenido de N<sub>2</sub> fue igual o mayor a 25%, reportando que la infiltración es afectada por la formación de fases de nitruro sobre la superficie del material. En conclusión, una alta proporción de N<sub>2</sub> conlleva a la rápida infiltración, con formación de una pequeña cantidad de AlN; bajas cantidades de N<sub>2</sub> en la mezcla provoca la lenta infiltración con una mayor cantidad de formación de AlN, como se muestra en la Figura 2.5. Los resultados muestran también que el tamaño de partícula no afectó las propiedades de módulo de Young, conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica, pero si son afectadas por la cantidad de refuerzo utilizada.



**Figura 2.5** Efecto de la atmósfera del horno en la microestructura del producto: a) 100%  $N_2$ , y b) 10 % $N_2$  / 90 %Ar [21].

Cui y col. [22] emplearon la infiltración sin presión para fabricar compósitos de aleación Al-5Mg-11Si, reforzada con 55%  $SiC_p$ , y posterior tratamiento de envejecido por 3 y 4 h con el propósito de investigar el endurecimiento del material. A excepción de  $SiC$ , no se observa ninguna fase adicional en el compósito, lo que indica que las fases solidificadas del compósito no cambiaron por la adición de partículas de  $SiC$ . En comparación, el tamaño del intermetálico  $Mg_2Si$  en solución de la aleación es más pequeño que el de la aleación por colada debido a la disolución parcial del elemento Mg en el proceso de tratamiento de solución sólida. Los mecanismos de endurecimiento por envejecido de la aleación Al-Mg-Si no reforzada y aquella con  $SiC$  resultaron diferentes. Para la aleación Al-Mg-Si, se observaron picos de doble dureza; el primero se atribuye a la formación de las zonas GP, mientras que el segundo se debe a la coexistencia de los precipitados  $\beta''$ ,  $\beta'$  y tipo C. Para el compósito con 55%  $SiC$ , únicamente se manifestó un pico visible, que se debe a la formación de las zonas GP,  $\beta''$ ,  $\beta'$  y precipitados de Tipo A. Por esta razón, se reporta mayor dureza del compósito que la aleación, encontrando un incremento de 22% después del tratamiento térmico de 3 h.

Zhang y col. [23] aplicaron metalurgia de polvos e infiltración sin presión en la preparación del compósito  $SiC_p/Cu$  con porcentaje de refuerzo de 61 %vol. Emplearon dos tamaños de partículas individuales de 21 y 75  $\mu m$ , además de la fabricación de un compósito empleando

ambos tamaños de partículas, en una proporción 1:3, respectivamente. El tamaño del refuerzo, distribución de tamaño del refuerzo, el espacio entre los refuerzos y la resistencia de unión interfacial refuerzo/matriz, contribuyeron a una excelente resistencia al desgaste de los compósitos. Se reporta que el refuerzo de menor tamaño, presenta mayor resistencia que el compuesto de 75  $\mu\text{m}$ , debido a la reducción de la trayectoria libre media entre refuerzos. Los materiales compósitos muestran un alto coeficiente de fricción y una intensa fluctuación a alta velocidad de deslizamiento, lo que se relaciona con la formación intermitente y la eliminación de la capa mezclada mecánicamente (MLM) y la deformación plástica grave de la superficie opuesta. El mecanismo de desgaste dominante es el desgaste por abrasión y el desgaste oxidativo. La presencia de una capa MML estable y dura contribuye a la baja tasa de desgaste de los compósitos  $\text{SiC}_p/\text{Cu}$ , mientras que la eliminación de la MML es responsable de la aparición de una alta tasa de desgaste.

El magnesio y sus aleaciones también han sido empleados como matriz en la infiltración de compósitos. Anasori y col. [24] fabricaron compósitos de magnesio y aleaciones de magnesio reforzados con  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  y  $\text{TiC}$ . Para el caso del refuerzo  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ( $52 \pm 2$  % vol.), las preformas fueron fabricadas de dos maneras: aleatorias y con orientación de partículas por compactación axial en frío y sinterización. Las preformas de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ( $52 \pm 2$  % vol.) se prepararon sin orientación de las partículas. En el caso de las preformas de  $\text{TiC}$  ( $54 \pm 2$  % vol.) también se prepararon por prensado en caliente. Se reportó el incremento de la dureza de los compósitos, respecto a la del Mg y aleación de Mg. El incremento se adjudica al contenido de Al que da la formación de interfaces más duras. El mismo efecto se encontró en la medición de la cedencia, donde el incremento de la propiedad se atribuye además a la presencia de las partículas del refuerzo dispersas que impiden el crecimiento de grano y, por lo tanto, provoca obstáculos de movimiento de las dislocaciones. Al comparar los compósitos, resultó tener mejor resistencia a la cedencia el compuesto reforzado con  $\text{TiC}$  que el reforzado con  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

Kon Bae Lee y col. [25] infiltraron compósitos de Al-3Mg reforzado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiC}$  (20 % vol.), con tamaños de 20, 13, y 50  $\mu\text{m}$  respectivamente. El método de infiltración espontánea fue influenciado por el contenido de Mg, la concentración de nitrógeno en la

atmósfera de trabajo, el tiempo y la temperatura de infiltración. Los compósitos presentaron una distribución homogénea de las partículas de refuerzo, sin observar presencia de aglomerados o segregación de partículas. Sin embargo, hubo formación de poros y la unión matriz-refuerzo se reporta como parcial, fenómeno aparentemente asociado a una mala humectación. Se encontró que las propiedades mecánicas de tensión y elongación disminuían con el incremento de la temperatura y tiempo de infiltración. Las mejores propiedades fueron para el compósito Al-3Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que el sistema Al-3Mg/SiC presenta reacción con la formación interfacial de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> que debilita la resistencia mecánica. No obstante, aun cuando la alúmina es estable en Al, la presencia de Mg hace posible la formación de pequeñas cantidades de MgO y/o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Albiter y col. [10] fabricaron compósitos Al/TiC mediante la técnica de infiltración por capilaridad. Durante la sinterización de las preformas se llevó al crecimiento del cuello de la estructura cerámica y cierre parcial de canales de poros a diferentes temperaturas, por lo que al realizar la infiltración en preformas sinterizadas a 1350°C, se obtuvieron compósitos con 52 % vol. de refuerzo; en cambio, las preformas sinterizadas a 1450°C, condujeron a 55 % vol. de refuerzo. Esta diferencia permitió el estudio del efecto del contenido cerámico en las propiedades mecánicas. Por medio de DRX revelaron la formación de las fases intermetálicas como CuAl<sub>2</sub>, AlTi<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>AlC y TiAl<sub>3</sub> cuya formación se atribuye al enfriamiento lento durante la infiltración del compósito. Sin embargo, el tratamiento térmico de solución y envejecido de los compósitos ayudó a redispersar la fase intermetálica de CuAl<sub>2</sub>. Estudios por microscopía electrónica revelan que los materiales exhiban fenómenos de esferoidización del refuerzo de TiC. Este hecho se atribuye a un mecanismo erosivo de los cuellos cerámicos interconectados debido al movimiento del metal fundido que facilita el proceso de transferencia de masa. Reportaron que la adición de TiC como refuerzo muestra una mejora de las propiedades mecánicas y la resistencia a alta temperatura dependiendo altamente de la cantidad de refuerzo. La cedencia, la resistencia a la tracción y el módulo elástico del material, aumentan con el porcentaje de volumen de carburo. Reportando además que la resistencia a la tracción aumentó de 379 a 480 MPa después del tratamiento térmico.

### 2.3 Compósitos de matriz metálica base Ni

Los metales base níquel, aleados con Cr, Mo y W, principalmente, son ampliamente usados para fabricar equipamiento en las industrias petroquímica, de procesos químicos y de energía, en virtud a su excelente resistencia a la corrosión, tanto en ambientes oxidantes como reductores [26], y rango de temperatura de trabajo. Estas son dos de las principales ventajas de las aleaciones de níquel para ser usadas como matriz en materiales compósitos.

Además de la fabricación de partes, está reportado el uso de compósitos base níquel como recubrimiento de otros materiales. Goral y col. [27] fabricaron un compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  mediante la técnica de electrodeposición sobre acero a diferentes intensidades de corriente, empleando nano partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como refuerzo. Los compósitos registraron un aumento en la resistencia a la corrosión respecto a la aleación base, además de mostrar una distribución más homogénea de las partículas en la matriz y mayor microdureza, conforme mayor fue la intensidad de corriente de electrodeposición.

León y col. [28] obtuvieron el compósito Al-Ni/SiC reforzado con 30 %vol. de partículas cerámicas, para lo cual metalizaron los polvos por niquelado electrolítico de dos pasos para obtener partículas Ni-SiC con 29.3 %Ni que cubrió toda la superficie de las partículas. El metalizado se aplicó para mejorar las condiciones de mojado y reducir la posibilidad de reacción del sistema metal-cerámico. La infiltración se efectuó mediante aplicación de vacío en probetas de cuarzo empacadas con los polvos metalizados. El Ni se disolvió en la masa fundida y fluyó a lo largo de la dirección de infiltración. Mediante difracción de rayos X determinaron en el compósito SiC-Ni/Al la presencia de Al y  $\text{Al}_3\text{Ni}$  en la matriz, donde la corriente de aluminio se enriqueció de níquel cerca de la parte superior y de dio la precipitación de fases ricas en níquel. En las regiones donde se disolvió completamente el níquel se formaron intermetálicos Al-Ni y donde hubo menor contenido de níquel se formaron precipitados finos de Al-Ni engullidos por la matriz o formaron un eutéctico. Además, mediante el análisis en secciones transversales reportaron que la concentración de Ni fue diferente, siendo esta más alta en los bordes que en el centro de las muestras. El compósito es un material con gradiente de densidades y dureza, conforme a las propiedades

reportadas. El comportamiento del desgaste de deslizamiento de los compuestos de gradiente está directamente relacionado con los gradientes de la microestructura y la dureza.

Jiang y col. [29] fabricaron compósitos grafeno-níquel mediante metalurgia de polvos, para lo cual mezclaron polvos de Ni y sacarosa en diferentes proporciones en agua desionizada. Posteriormente la mezcla fue agitada mecánicamente a temperatura para evaporar completamente el agua, procediendo a la compactación en frío a 380 MPa y sinterización a 1100°C por 40 minutos en atmósfera de H<sub>2</sub>/Ar. La matriz del níquel actúa como soporte y catalizador del crecimiento del grafeno, y este es cultivado in-situ y sirve como refuerzo para la matriz. De acuerdo a las micrografías que obtuvieron, demostraron que el grafeno se distribuye uniformemente en la matriz, y el crecimiento del grafeno en el níquel se explica mediante un mecanismo de crecimiento por disolución-precipitación. Mediante difracción de rayos X obtuvieron picos característicos del níquel (111), (200) y (220), pero no del grafeno debido a su bajo contenido. En lo que a las propiedades mecánicas se refiere, encontraron una mejora significativa, reportando una dureza de 107.1 HV y resistencia a la tracción de 370 MPa, lo que es 1.7 y 4.1 veces mayor que la del níquel, lo que se atribuye a refinamiento de grano por el grafeno, mejora en la transferencia de carga y fortalecimiento de la dislocación.

Bakkar y col. [30] utilizaron una aleación inconel como matriz metálica de un compósito reforzado con partículas de TiC. Fabricaron barras cilíndricas de 10 mm de diámetro por colada con presión, y el compósito se preparó en estado líquido a 1650°C, con porcentajes de 25, 50 y 70 % vol. de TiC. Análisis EDS indicaron pequeños precipitados de C, Mo, Ti, Cr, Fe y Ni. Mediante difracción de rayos-X encontraron que los precipitados ricos en Cr y Mo corresponden a MoCr y MoNi<sub>4</sub>, respectivamente; además, que la intensidad de las reflexiones de MoNi<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> y MoCr, disminuyen al aumentar el contenido de TiC por el posible agotamiento de Cr y Mo debido a la formación de carburos por descomposición del TiC. De acuerdo a las mediciones de dureza, encontraron que con la adición de 25 y 50 % vol. de TiC ésta aumenta en 36 y 45% respectivamente, respecto de la matriz monolítica. Por otro lado, cuando se tuvo 70 % vol. de TiC, no se observó un aumento proporcional de la dureza, en cambio se apreció una pequeña disminución en comparación con el compósito que contenía

50 %vol. de cerámico. Al evaluar el comportamiento a la corrosión de la matriz y los compósitos en una solución 3 %m/v de NaCl por la técnica de curvas de polarización, se encontró que el TiC desplaza los potenciales  $E_{corr}$  hacia zonas más nobles debido al acoplamiento galvánico entre el Ni y el TiC por la alta conductividad eléctrica del cerámico. De las curvas de polarización se observó que los compósitos reforzados con 25 y 50% de TiC mostraron pasivación o pseudo-pasivación y el compósito con 70% TiC no presenta pasivación y tiene un comportamiento muy activo. La pérdida de pasivación fue atribuida a la discontinuidad de la película pasiva formada sobre los compósitos y también el alto contenido de cerámico provocó un efecto galvánico, por lo que la incorporación de TiC disminuye la resistencia a la corrosión, sin embargo, el efecto fue insignificante al contenido bajo de 25% de TiC.

Fernandes y col. [31] Fabricaron compósitos mediante prensado mecánico convencional base níquel reforzados con partículas de carburos, utilizando diferentes concentraciones de polvos de TaC y NbC que fueron mezclados con Ni utilizando etanol y con apoyo de esferas de acero. Los polvos se granularon con 1.5 %peso de parafina y los gránulos se clasificaron con tamices de 500 a 90  $\mu\text{m}$ , para ser prensados a 600 MPa. Los pelets obtenidos fueron sinterizados a 1150°C durante 1 h en una mezcla de gas estándar (95 %Ar + 5 %H<sub>2</sub>) para prevenir la oxidación, y previamente desparafinados a 500°C. La microestructura de los compósitos reveló una dispersión adecuada de partículas de carburo, con densidades que oscilaron entre 8.2 y 8.8 g/cm<sup>3</sup>. La adición de TaC y NbC aumentó proporcionalmente la dureza de los compósitos, duplicando la dureza del Ni puro. La escasa variación entre mediciones a lo largo de la superficie, confirmó la dispersión homogénea de las partículas de carburo en la matriz de Ni.

#### **2.4 Propiedades de los materiales base del compósito TiC/Ni-20Cr**

Se ha encontrado que los compósitos TiC/Ni presentan un excelente rendimiento mecánico y físico, incluso a alta temperatura para aplicaciones refractarias, abrasivos y estructurales, además de posibilidades en desgaste y corrosión [30]. Motivo del presente trabajo de investigación, es importante citar las propiedades características de los componentes

metálicos y cerámico base empleados en la fabricación del compuesto TiC/Ni-20Cr. En virtud de ello, es la elección para el diseño del compuesto propuesto.

#### 2.4.1 Propiedades de Ni y Cr puros

Las aleaciones de níquel han sido utilizadas durante décadas en la industria aeroespacial, química, petroquímica y nuclear. Son utilizadas ampliamente en los motores aeroespaciales y de turbina debido a sus excelentes propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Sin embargo, la alta densidad y la pobre resistencia a la fluencia limitan sus aplicaciones posteriores [30, 32].

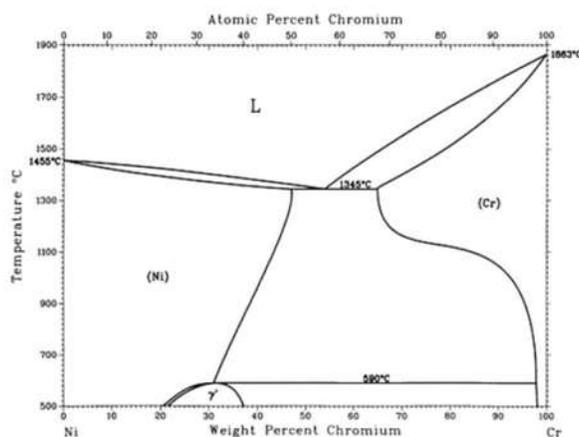
El cromo ha demostrado poseer buena compatibilidad termoelástica con el níquel, además que su adición en pequeñas cantidades, mejora la mojabilidad de las aleaciones binarias Ni-Cr en cerámicos carburos [20]. El cromo es muy utilizado para aplicaciones de partes expuestas a medios corrosivos, presentando entre los metales excelentes propiedades de resistencia a la corrosión. La presencia de una cantidad significativa de cromo en aleaciones de níquel permite el crecimiento de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , óxido que se comporta como barrera pasiva en la superficie [26]. La Tabla 2.2 presenta un resumen de las principales propiedades del níquel, cromo y la aleación Ni-20Cr .

**Tabla 2.2** Propiedades de los metales Ni y Cr, y aleación Ni-20Cr.

| Propiedades  | Ni [33, 34]           | Cr [35]              | 80Ni-20Cr<br>[36, 37] |
|--|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  | 8.91                  | 7.14                 | 8.4                   |
| Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )   | 1455                  | 1857                 | 1400                  |
| Conductividad térmica a $20^{\circ}\text{C}$<br>( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) | 90.7                  | 93.7                 | 13.4                  |
| Dureza Vickers   | 638                   | 130-220              | -                     |
| Coefficiente de Expansión<br>Térmica ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )                     | $13.3 \times 10^{-6}$ | $6.5 \times 10^{-6}$ | $14 \times 10^{-6}$   |

### 2.4.2 Aleaciones Ni-Cr

Las aleaciones binarias Ni-Cr con alto contenido de níquel tienen buena resistencia mecánica a la tenacidad y excelente rendimiento a la exposición en medio salino, con excelente resistencia a la corrosión en agua de mar y en condiciones de alta velocidad. La Figura 2.6 muestra el diagrama binario Ni-Cr, donde se observan las fases posibles a las diferentes temperaturas y composiciones. Para el presente trabajo, se presta principal atención en la composición 80Ni-20Cr. La temperatura de infiltración del compuesto es por encima de la temperatura del liquidus; en el enfriamiento se forma la fase metaestable  $\gamma$ -Ni<sub>2</sub>Cr, mientras que el campo de las fases  $\gamma$ -Ni +  $\alpha$ -Cr se extiende hasta la temperatura ambiente.



**Figura 2.6** Diagrama binario Ni-Cr [38].

### 2.4.3 Refuerzo de carburo de titanio

El TiC es un material de gran importancia para la industria debido a sus propiedades físicas y químicas, tales como alta dureza, alto punto de fusión, relativa alta conductividad eléctrica y térmica, resistencia al desgaste por abrasión, y resistencia a la oxidación y corrosión elevada temperatura. Las propiedades del TiC le permiten aplicaciones tecnológicas en los campos de la metalurgia, aeronáutica, medicina, óptica y en microelectrónica [39]. Además, tiene aplicaciones en herramientas de corte y piezas de maquinaria, especialmente en forma de recubrimientos. La Tabla 2.3 presenta las principales propiedades del carburo de titanio.

**Tabla 2.3** Propiedades del carburo de titanio

| Propiedades del TiC [40]          |   |
|-----------------------------------|---|
| Densidad                          | 4.93 g/cm <sup>3</sup>                  |
| Punto de fusión                   | 3065 °C                                 |
| Conductividad térmica a 20 °C     | 21 W/m·K                                |
| Modulo elástico                   | 410-450 GPa                             |
| Dureza                            | 3200 kg/mm <sup>2</sup>                 |
| Coefficiente de Expansión Térmica | 7.4 x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> |
| Conductividad Eléctrica           | 3.3 x 10 <sup>6</sup>                   |

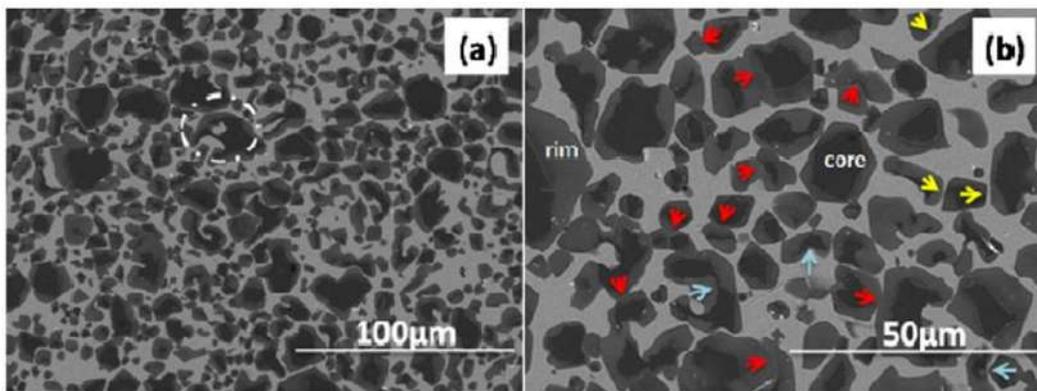
## 2.5 Compósitos del sistema TiC/Ni-Cr

Existen pocos reportes en la literatura en la fabricación de compósitos del sistema TiC/Ni-Cr. Qi y col. [40] reportan compósitos TiC/Ni-Cr por infiltración sin presión externa para aplicaciones de interconexión SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Compósitos con 60 %vol. de refuerzo de TiC fueron preparados a partir de mezclas del refuerzo con 5 %peso de resina fenólica, para después ser secado, triturado y tamizado. Se prepararon preformas de 45x8 mm a 24 MPa, e infiltradas a 1450°C por 30 min en atmosfera de Ar. La densidad teórica lograda fue de 98.7%. La microestructura típica de los compósitos se muestra en la matriz.

Realizaron análisis de DRX y EDS encontrando la formación de TiC, C<sub>2</sub>MoTi y Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, confirmando que el centro, borde y la matriz metálica, son TiC, C<sub>2</sub>MoTi y Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, respectivamente. A partir de los patrones de rayos X, el parámetro de red de C<sub>2</sub>MoTi (4.313 Å) es ligeramente más pequeño que el TiC (4.322 Å), y los picos de difracción para C<sub>2</sub>MoTi y las fases TiC están muy cerca. La composición de fase de los materiales compuestos demostró que el elemento Mo se transfiere de la matriz metálica (Ni – 15Cr – 15Mo) al borde durante el proceso de fabricación. El proceso de transformación de fase durante la fabricación se atribuyó a un proceso de "reprecipitación- disolución". En primer lugar, las partículas de TiC se difunden en el líquido metálico durante la infiltración, y cuando Ti, C y Mo se saturan en el líquido, precipitan en forma de borde en el núcleo de TiC no disuelto. La Figura 2.7 muestra el aplanamiento de contacto (flechas amarillas) y coalescencia de partículas (flechas

rojas). Señaladas con flechas azules, se observaron partículas con interfaces cóncavas. La diferencia de los parámetros de la red resultaría en una tensión de tracción en la capa delgada de difusión  $C_2MoTi$  por delante de ciertas superficies específicas de partículas de TiC.

El refinamiento de los granos se genera a partir del proceso de "disolución-reprecipitación", en el que el elemento Mo limita el crecimiento del grano al reducir la solubilidad del TiC en la matriz metálica y formar un borde de solución sólida para inhibir la interdifusión de TiC y la matriz metálica.

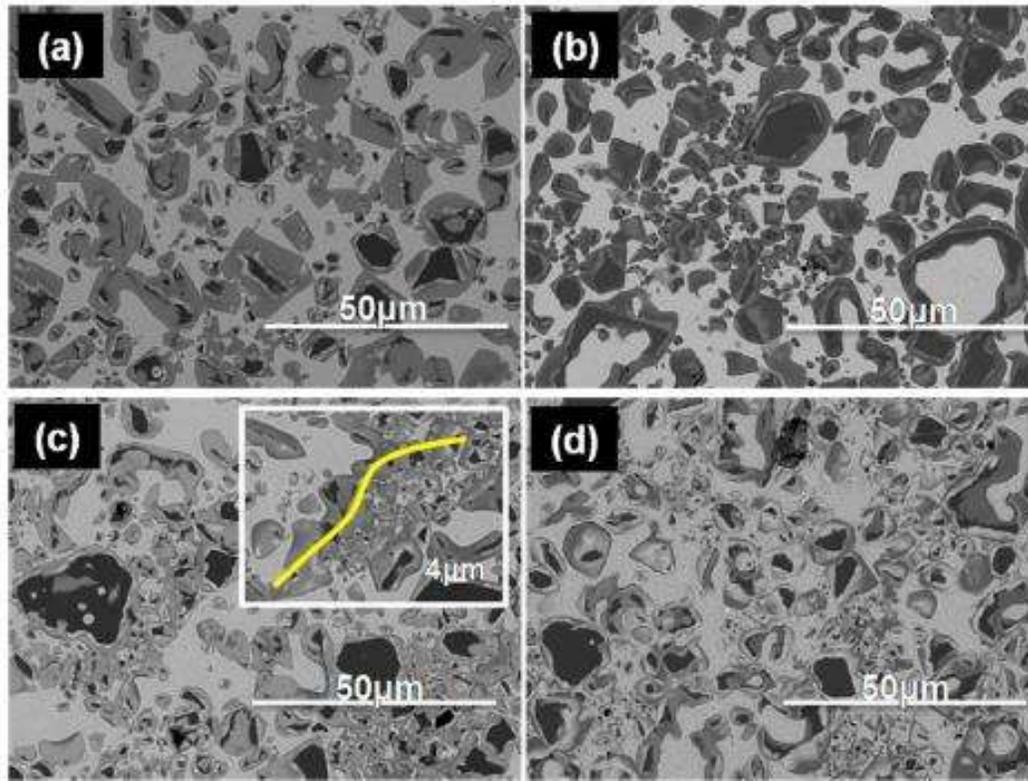


**Figura 2.7** Microestructura de compósitos TiC/Ni-Cr [40].

Dercz y col. [41] reportan un compuesto de Ni(Cr) con polvos de TiC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> por SHS (*Self-propagating High-temperature Synthesis*). Este proceso se caracteriza por bajas temperaturas durante el procesamiento, fácil compactación de polvos en los materiales de partida, flexibilidad en la composición y un tiempo de procesamiento relativamente corto. El proceso fue utilizado para disminuir el tamaño de la cristalita en los polvos del compuesto. Líneas de difracción ampliadas se obtuvieron principalmente para la fase de Ni (Cr) como resultado de una deformación plástica severa durante la molienda. El proceso de molienda dio como resultado una disminución del tamaño del cristalito de Ni (Cr) desde ~0,2  $\mu$ m para la muestra preparada hasta 45 nm después de 10 h de molienda, dejando el tamaño del cristalito de las fases TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> por encima de 100 nm. El tamaño de cristalita de la fase TiC obtenido a partir de imágenes de TEM fue del orden de 0.3  $\mu$ m y no cambió significativamente durante el proceso de molienda. A partir de la amplitud de las

correspondientes líneas de difracción de rayos X, los tamaños de cristalita de los carburos de cromo prácticamente no cambiaron y están por encima de  $0.1 \mu\text{m}$  en las muestras preparadas y molidas. Encontraron además que las partículas duras de carburos de  $\text{TiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  pueden desempeñar un papel adicional en la molienda de medios para una fase de Ni (Cr) más suave.

Qi y col. [42] investigaron compósitos infiltrados  $\text{TiC}/\text{Ni-Cr}$  con disminución del CTE y de la resistividad eléctrica. Dos métodos fueron adoptados para aumentar la contigüidad de las partículas de  $\text{TiC}$  en el metal matriz: un método parcial in-situ y un tratamiento térmico isotérmico. La composición de la matriz fue la de la aleación Hastelloy C-276 (Ni-15Cr-15Mo). El compósito se preparó al mezclar polvos de  $\text{TiC}$ , Ti y grafito con etanol durante 4 h por molienda planetaria, y entonces secados, triturados y tamizados, para elaborar preformas de  $45 \times 10 \text{ mm}^2$  a 10 MPa. Las preformas porosas con 42 y 44% de  $\text{TiC}$  se infiltraron a  $1450^\circ\text{C}$  por 30 min en atmosfera de argón y enfriamiento controlado para reducir la aparición de grietas. La Figura 2.8 muestra la microestructura característica a diferente tratamiento térmico, donde se observan partículas de  $\text{TiC}$  distribuidas homogéneamente en la matriz, presentando una morfología compleja resultado de la “disolución-precipitación” del  $\text{TiC}$ . El resultado mostró que los dos métodos contribuyen a mejorar la contigüidad aumentando la cantidad de pequeñas partículas, y resultan en la disminución del CTE y de la resistividad eléctrica.



**Figura 2.8** Microscopía electrónica de barrido del compuesto TiC/Ni-Cr: (a) ATG1; (b) ATG2; (c) BTG1; (d) BTG2 [42].

Qi y col. [34] implementaron compósitos TiC/Ni-Cr para pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (*IT-SOFC*). Las interconexiones, fueron fabricados por el proceso de infiltración sin presión y el ajuste de su microestructura y propiedades por adición de molibdeno. La adición de Mo modificó significativamente la microestructura al refinar el tamaño de las partículas y aumentar la contigüidad. El tamaño de partícula grande y la alta contigüidad fue beneficioso para disminuir la expansión térmica y resistividad eléctrica. Encontraron un aumento de dureza a medida que disminuyó el tamaño de partícula, mientras que el pequeño tamaño de partícula y la alta contigüidad fueron perjudiciales para la resistencia a la flexión.

## 2.6 Corrosión

La corrosión es el resultado destructivo por una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación y su medio ambiente, en donde los átomos metálicos pasan a compuestos químicos o minerales termodinámicamente más estables, frecuentemente en combinaciones como se encuentran en la naturaleza. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo donde existe una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica (la cual está protegida) y un electrolito. Es imprescindible la existencia de los tres componentes, además de una buena unión eléctrica entre ánodo y cátodo, para que este tipo de corrosión pueda tener efecto [43].

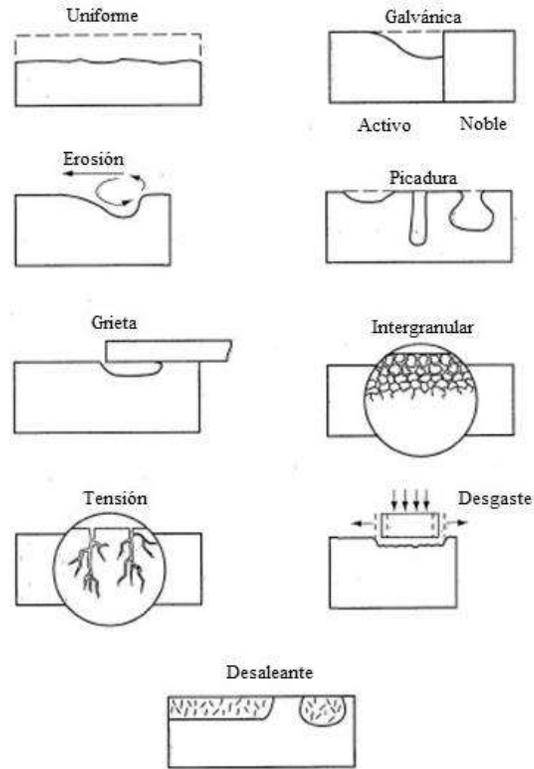
### 2.6.1 Tipos de corrosión

Los tipos de corrosión pueden clasificarse convenientemente de acuerdo con la apariencia del metal corroído. La identificación puede realizarse de muchas formas, pero todas ellas se encuentran interrelacionadas en alguna manera. La Tabla 2.4 presenta las características más importantes para cada uno de los tipos de corrosión posibles, mientras que la Figura 2.9 esquematiza algunos de ellos [2].

**Tabla 2.4** Características de los tipos de corrosión

| Tipo de corrosión                | Características   |
|----------------------------------|---|
| Por deterioro uniforme o general | Se caracteriza por una reacción química o electroquímica uniforme sobre toda la superficie del metal expuesto a la corrosión.                                   |
| Galvánica o entre dos metales    | La diferencia de potenciales electroquímicos en la unión de metales distintos puede conducir a su corrosión.  |
| Erosiva                          | Se define como la aceleración en la velocidad de ataque corrosivo del metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y una superficie del metal. La |

|  |  |
|--|--|
|  | superficie del metal presenta formación de surcos, valles, hoyos, agujeros redondeados.  |
| Por picadura                                     | Es una forma de ataque corrosivo localizado que produce hoyos pequeños en un metal. Este tipo de corrosión es muy destructivo y difícil de detectar debido a que los pequeños agujeros pueden ser tapados por los productos de la corrosión. |
| Por grieta                                       | Es una forma de corrosión electroquímicamente localizada que puede presentarse en hendiduras y bajo superficies protegidas, donde pueden existir soluciones estancadas.  |
| Intergranular                                    | Es un deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación.   |
| Bajo tensión                                     | Se refiere a la rotura originada por la combinación de efectos de tensiones intensas y corrosión específica que actúa en el entorno del metal.   |
| Por desgaste (frotamiento)                       | Este tipo de corrosión tiene lugar en las interfases entre materiales bajo carga, es decir, en servicio bajo vibración y deslizamiento. La corrosión por desgaste aparece como surcos u hoyos rodeados de productos de corrosión.            |
| Disolución selectiva o desaleante                | Es la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos. El ejemplo más común es el descincificado que tiene lugar en los latones, consistente en la eliminación selectiva del cinc aleado al cobre.    |
| Corrosión seca.<br>Corrosión a alta temperatura. | Normalmente se habla de oxidación de metales en medio acuoso, sin embargo, éstos también reaccionan con el aire para formar óxidos externos.   |

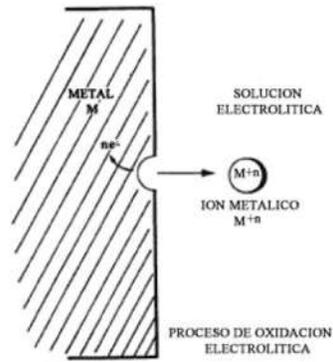


**Figura 2.9** Resumen esquemático de varias formas posibles de corrosión [44].

Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ion positivo o catión:



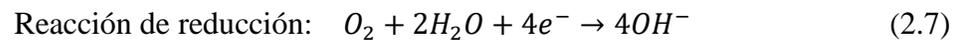
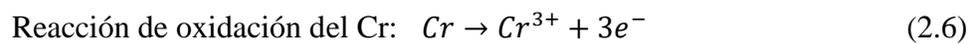
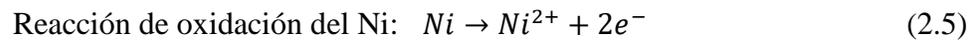
Siendo M un metal de valencia n,  $M^{+n}$  su forma iónica y  $e$  el número de electrones cedidos. Los metales se oxidan para formar iones, y los iones hidrógeno se reducen para formar gas hidrógeno. La Figura 2.10 es una representación de la reacción (2.4 a)



**Figura 2.10** Representación esquemática de una reacción de corrosión.

Para que la corrosión se lleve a cabo es necesario que sucedan dos reacciones generales: una reacción de oxidación, la cual ocurre en el ánodo, y una de reducción, la cual ocurre en el cátodo, de lo contrario la corrosión electroquímica se detiene.

Debido a que la matriz del compósito propuesto es Ni-Cr, con un mayor porcentaje de contenido de Ni, y que el Ni presenta el potencial más electronegativo en el par galvánico Ni-Cr, las reacciones de corrosión en el compósito serían:



## 2.6.2 Técnicas electroquímicas

### 2.6.2.1 Curvas de polarización

Si a partir del valor del potencial de corrosión, y mediante la fuente externa de potencial se aumenta éste en la dirección positiva (anódica), es posible obtener el diagrama o curva de polarización potencioestática, la cual es de utilidad para prever y predecir el comportamiento de materiales metálicos para una combinación de condiciones dadas [45].

### 2.6.2.2 Polarización

Desde el punto de vista de la ingeniería lo que tiene mayor interés es la cinética o la velocidad de corrosión. Un material metálico o aleación puede tener una gran tendencia a la corrosión, pero la velocidad con que este proceso ocurre puede ser tan lenta como su uso sea adecuado o recomendable si se establecen los sobredimensionamientos requeridos de la pieza metálica. Cuando a través de un electrodo se hace circular una corriente eléctrica del exterior, se cambia su potencial desde el valor que poseía en el estado de reposo (ya sea equilibrio o mixto) a un nuevo valor. Esta variación de potencial que sufre un electrodo cuando se hace circular a través de él una corriente eléctrica se denomina polarización del electrodo [46].

### 2.6.2.3 Rectas de Tafel

En 1905, Tafel 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. Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

Para una reacción anódica ( $i > 0$ ):

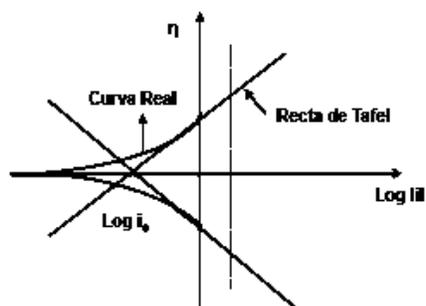
$$\eta_a = a + b \log i \quad (b > 0) \quad (2.8)$$

Para una reducción catódica ( $i < 0$ ):

$$\eta_c = a' - b' \log |i| \quad (b' > 0) \quad (2.9)$$

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos de  $i_0$ ,  $b_a$  y  $b_c$ , es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente esté en una escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre el  $\log i$  y el sobre potencial,  $\eta$ , especialmente cuando este último, en valor absoluto, tiene un valor grande (

Figura 2.11) [47]. El valor de los coeficientes de Tafel,  $b_a$  y  $b_c$ , depende del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en los electrodos, los cuales comprenden muy a menudo varias etapas.



**Figura 2.11** Curva de Tafel.

### 2.6.3 Resistencia a la Polarización Lineal

Esta técnica es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer, y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga. Es una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones. Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la polarización lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, debido a que la  $R_p$  es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas [48].

#### **2.6.4 Ruido Electroquímico (RE)**

Ruido es un término común que significa sonido no deseado; en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información [49]. El RE describe las fluctuaciones de potencial y corriente que ocurren durante un proceso electroquímico. Durante un proceso de corrosión, el cual es de naturaleza predominante electroquímica, las reacciones anódicas y catódicas pueden causar transientes en las cargas eléctricas del electrodo. Estos transientes se manifiestan en forma de potencial y corriente. El ruido potencial electroquímico es la fluctuación en el potencial electroquímico de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido de corriente electroquímico es la fluctuación en una corriente electroquímica [50, 51]. La medición del ruido electroquímico es razonablemente simple, y el problema real es simular el papel del mecanismo en la extracción de información útil a partir de los datos [52].

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. Estos dos análisis ayudan a identificar algunas características correspondientes a un tipo de corrosión específica; por ejemplo, la ruptura de los productos de corrosión puede asociarse a la formación de celdas de aireación diferencial que producen corrosión por picadura o grietas [53]. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente “idéntico”. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idénticos o de un solo electrodo bajo control potencioestático.

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga cinética electroquímica, o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas [49].

#### 2.6.4.1 Índice de localización

Es un método estadístico que permite calcular la forma de corrosión que domina el proceso de corrosión global. La clasificación para el índice de localización se encuentra en la norma ASTM G199 [54], cuyos parámetros se presentan en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Clasificación del tipo de corrosión con base en el IL

| Valor del rango de IL | Tipo de corrosión    |
|-----------------------|----------------------|
| $0.001 < PI < 0.01$   | Corrosión general    |
| $0.01 < PI < 0.1$     | Corrosión mixta      |
| $0.1 < PI < 1.0$      | Corrosión localizada |

#### 2.6.4.2 Resistencia al ruido ( $R_n$ )

Se considera que la resistencia al ruido es una medida directa del cambio de velocidad de corrosión, especialmente la  $V_{corr}$  general, porque el potencial y el ruido actual están relacionados por la impedancia de la interfaz metal/solución. Una de las características más atractivas del método de medición de ruido electroquímico es la capacidad de identificar el tipo de corrosión.

#### 2.6.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) ha sido utilizada ampliamente en sistemas del estudio de la corrosión [55]. Se ha convertido en una muy poderosa herramienta para el análisis de procesos de corrosión [56]. EIS es un método electroquímico en el que se utiliza una señal de CA (de ahí el nombre alternativo de impedancia de CA). Esta señal se aplica a un electrodo, luego a un metal corroído, y se mide la respuesta. Por lo general, se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide la corriente resultante [52].

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. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, 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”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica ( $R$ ), utilizado en circuitos de corriente alterna ( $CA$ ). En un circuito de corriente continua ( $CC$ ) la relación entre la corriente ( $I$ ) y el potencial ( $E$ ) está dada por la ley de Ohm.

$$E = IR \quad (2.10)$$

En donde  $E$  está en volts,  $I$  en amperes y  $R$  en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ \quad (2.11)$$

En la ecuación (2.8)  $Z$  representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de  $CA$  depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia ( $f$ ) de un sistema de  $CA$  se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

De esta manera, es posible definir la admitancia ( $Y$ ) de un circuito de  $CA$ . La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica, por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

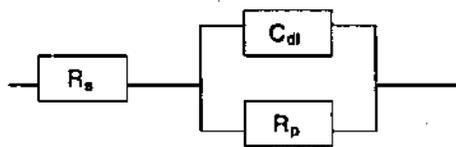
La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno, y el ángulo de

fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1) [57].

### 2.6.5.1 Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas de corrosión

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, que incluyen componentes tales como *resistencias (R)*, *capacitancias (C)*, *inductancias (L)*, etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. La Figura 2.12 muestra el circuito equivalente de un metal corroído. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

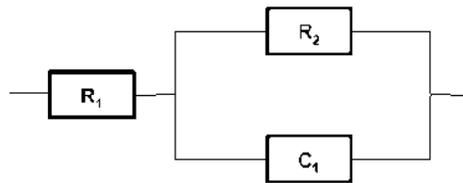


**Figura 2.12.** Circuito equivalente simple para metal corroído

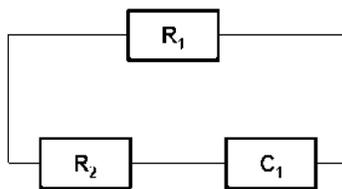
Los espectros de impedancia se pueden usar para identificar y cuantificar capacitancias en el sistema y separar diferentes resistencias, por ejemplo, la resistencia de la solución y la resistencia a la polarización (a altas frecuencias, se puede cuantificar la resistencia a la solución) [52].  $Z'$  y  $Z''$  son las componentes real e imaginario de la impedancia,

respectivamente, el ángulo de fase ( $\theta$ ), la frecuencia ( $\omega$ ) y  $R_p$  es la resistencia a la polarización [58].

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales. Como ejemplo de esto, los circuitos equivalentes de las Figura 2.13 y 2.14, generan el mismo espectro de impedancia, no obstante, los componentes eléctricos del circuito de la Figura 2.13 pueden ser asociados a las diferentes partes de un sistema electroquímico. En contraste, para el circuito de la Figura 2.14 es muy difícil, si no imposible, dar una explicación física a cada uno de sus componentes [59].



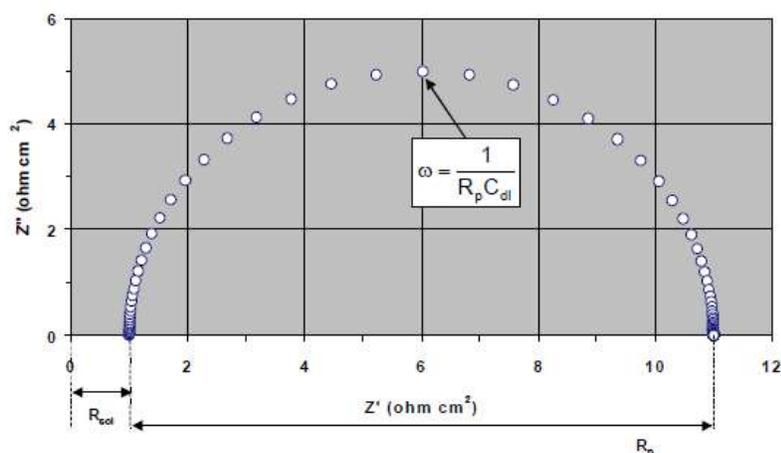
**Figura 2.13.** Circuito equivalente



**Figura 2.14.** Circuito equivalente

### 2.6.5.2 Análisis gráfico

El gráfico de Nyquist, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar  $Z''$  contra  $Z'$ . La exposición que describe los componentes, real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia, hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado. A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ . La suma de la “resistencia a la polarización” ( $R_p$ ) y  $R_{sol}$ , es igual al límite de  $Z'$  a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa)  $C_{dl}$ , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ . Este tipo de análisis se muestra en la Figura 2.15. Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de  $R_p$  del valor de  $R_{sol}$ .



**Figura 2.15.** Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión

$$R_{sol}=1 \text{ ohm}, R_p= 10\text{ohm}, C_{dl}=0.0001 \text{ F cm}^{-2}$$

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes, entre las cuales los más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

b) Ángulo de fase ( $\theta$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente [58].

## 2.7 Conducta a la corrosión de aleaciones Ni-Cr

Takatani y col. estudiaron el comportamiento a la corrosión en solución de cloruro de sodio de la aleación de una soldadura Ni-Cr con adición de partículas dispersas de carburos del tipo NbC, TaC, TiC, WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC. Las partículas NbC, TaC, TiC y WC se disolvieron parcialmente en la aleación fundida, causando la cristalización de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Mezclas con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC produjeron la cristalización de M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, V<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>C<sub>z</sub> y M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. La solución parcial de partículas de NbC, TaC, TiC y WC disueltas en aleación fundida causó la cristalización de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Las partículas de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC produjeron la cristalización de M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, V<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>C<sub>z</sub> y M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. La aleación en VC/Ni-Cr causó corrosión selectiva, mientras que la aleación Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni-Cr presentó Cr-CI como producto de corrosión, y la aleación WC/Ni-Cr causó la oxidación de las partículas de WC. Otros carburos no se oxidaron y la superficie de la matriz de las aleaciones con los carburos dispersos se cubrió por productos de corrosión ricos en cromo. El material NbC/Ni-Cr exhibió la mejor resistencia a la corrosión, reportando que la resistencia a la picadura incrementó considerablemente para un contenido de cromo mayor al 30%. Cuando el níquel y el cromo se presentaron juntos, el potencial de corrosión cambió rápidamente hacia regiones más nobles, incrementando 13% con el contenido de níquel. La película de los productos de corrosión formados sobre la superficie está enriquecida en cromo, conteniendo solo pequeñas cantidades de níquel [60].

Sheibani y col. obtuvieron recubrimientos de Cr (III) y Ni (II) por electrodeposición en muestras de acero al bajo carbón. Los ensayos de corrosión se practicaron en una solución 3.5% de NaCl, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las curvas de polarización se realizaron con un barrido de -400 a 400 mV a velocidad de barrido de 1mV/s y temperatura ambiente, mientras que para espectroscopia de impedancia electroquímica el rango de barrido fue para frecuencias de 0.01 Hz a 100 kHz. Los resultados de corrosión en los recubrimientos

con composición Ni-50Cr, Ni-39.8Cr y Ni-20.7Cr, mostraron potenciales de corrosión más positivos que el sustrato de acero, lo que indica un comportamiento noble de los recubrimientos. La resistencia a la corrosión fue baja para los recubrimientos que contenían 20.7 y 50 % peso Cr, comparados con el de 39.8 % peso Cr, derivado del equilibrio entre el contenido de cromo y la densidad de micro fisuras presentes en estos recubrimientos. Los diagramas de Nyquist indicaron sólo una constante de tiempo. El análisis de los circuitos eléctricos equivalentes mostró un aumento de  $R_p$  por mejora de la resistencia a la corrosión. Los valores de  $R_p$  para Ni-20.7Cr, Ni-39.8Cr, Ni-50Cr y el sustrato, fueron 6315, 13312, 5050 y 1351  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente, lo que significa que el recubrimiento de Ni-39.8Cr tiene el valor máximo de  $R_p$  y la mayor resistencia a la corrosión entre las muestras, resultados consistentes con los resultados de polarización. La microdureza de los recubrimientos mostró que, a mayor contenido de cromo, la dureza aumenta hasta 714 Hv para Ni-50Cr.

Wu y col. [61] estudiaron el comportamiento a la corrosión de la aleación Fe-Ni-Cr de grano ultra-fino (UFG), comparándola con la contraparte de grano grueso (CG). Aplicaron curvas de polarización a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en una solución de 0.25 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.05$  mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El análisis micro estructural del grano ultra-fino indicó la fase austenita, con tamaño de grano de  $215 \pm 25$  nm. De las curvas de polarización, el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) de la aleación con refinamiento de grano fue de -351 mV vs ESC, y el potencial de picadura ( $E_p$ ) de -172 mV vs ESC. En la aleación de grano grueso se obtuvo un  $E_{\text{corr}}$  de -330 mV y  $E_p$  -205 mV respecto a ESC. La aleación UFG presentó disolución activa acelerada y una capacidad de pasivación reducida en la solución 0.25 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,05$  mol/L en comparación con la contraparte de CG.

Ter y col. [62] estudiaron el efecto de la película pasivadora que se forma sobre el Ni, Cr y aleaciones Ni-Cr de composiciones 16, 20, 24 y 28 % peso Cr, aplicando espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización. La resistencia a la polarización fue mayor para películas pasivas formadas en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y envejecidas en NaCl, que para películas pasivas formadas solo en NaCl. Analizaron los circuitos eléctricos equivalentes en ambas condiciones de formación de la película, donde para el caso de la solución de NaCl 0.1 M,

las resistencias a la transferencia de carga después de 24 h de inmersión fueron de: 1 064 000  $\Omega \text{ cm}^2$  para el Ni puro, 388 338  $\Omega \text{ cm}^2$  para Ni-16Cr, 538 302  $\Omega \text{ cm}^2$  para Ni-20Cr, 806 400  $\Omega \text{ cm}^2$  para Ni-24Cr, 1 260 000  $\Omega \text{ cm}^2$  para Ni-28Cr y 2 006 480  $\Omega \text{ cm}^2$  para Cr puro. Encontraron que los iones  $\text{Cl}^-$  contribuyen al crecimiento de la película pasiva y se presentan en la película formada después de 24 h de inmersión en el NaCl. Cuando la película es formada en la solución de sulfatos el  $\text{Cl}^-$  no penetra completamente en la película pasiva. En la utilización de las curvas de polarización reportaron que las composiciones de las películas pasivas dependían en gran medida del contenido de Cr. Con el incremento de Cr en la aleación, aumentó el contenido de Cr en la película pasiva, es decir, menos Ni se incorporó a la red del óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## **2.8 Corrosión en compósitos metal-TiC**

Los carburos en general, presentan alta dureza, por lo que un compósito con matriz de aleación resistente a la corrosión y carburos como refuerzo, debiera en conjunto mostrar buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Ese argumento constituye parte de la hipótesis del presente trabajo de investigación. Existen resultados de aleaciones con cromo, niobio y titanio que mejoran la resistencia a la corrosión. Pero hay también reportes que indican que la adición de partículas de carburo causa corrosión por hendidura en la interface matriz-refuerzo, o corrosión galvánica entre el carburo y la matriz.

En una matriz reforzada son varios los factores que influyen en la conducta a la corrosión, lo que incluye el grado de porosidad, precipitación de fases intermetálicas, alta densidad de dislocaciones en las interfaces de la matriz, la presencia de productos interfaciales de reacción y la conductividad eléctrica de los refuerzos. Algunas investigaciones muestran que la presencia de refuerzo puede aumentar la susceptibilidad a la corrosión, lo que depende de la combinación refuerzo-metal y los parámetros del proceso de fabricación [63].

Saravanan y col. [64] investigaron la síntesis, caracterización y el comportamiento a la corrosión del compósito AA6063 con la inclusión de 0, 3, 6, 9 y 12% de partículas de TiC de tamaño micrométrico por una técnica líquida de dispersión a 750°C. Se encontró presencia

de partículas aglomeradas del intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ti}$  por reacción isotérmica de la matriz y  $\text{TiC}$ , identificándose también la presencia de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Para evaluar la corrosión utilizaron un electrodo saturado de calomel a temperatura ambiente, expuesto en una solución de 3.5%  $\text{NaCl}$ . La velocidad de barrido para las curvas de polarización fue de 0.1 mV/s de -1 mV a +1 mV. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevaron a cabo en un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.01 Hz. Las curvas de polarización indicaron que la velocidad de corrosión disminuyó con el aumento del contenido  $\text{TiC}$ . La presencia de intermetálicos actuó como cátodos en la matriz metálica y fue la razón del aumento de la corrosión por picadura. Del análisis de los espectros de impedancia determinaron que la alta frecuencia del circuito capacitivo se atribuye a la presencia de la película protectora de óxidos sobre la superficie de los compósitos. Los diámetros de los arcos de las capacitancias incrementaron con el contenido de  $\text{TiC}$ , lo que significa que la resistencia de la superficie de la película de óxido incrementa con el incremento del refuerzo. Los hidróxidos formados por los óxidos de Si, Mg y Al, desempeñaron un papel inhibitor en torno a las fases de  $\text{TiC}$  e intermetálicas conductoras. La resistencia a la corrosión aumentó con el aumento del contenido de refuerzo de  $\text{TiC}$ .

Lekatou y col. [65] fabricaron compósitos  $\text{TiC}/\text{AlMgSi}$  utilizando 5 y 15 % vol. de  $\text{TiC}$  realizando mezclas con  $\text{KBF}_4$  que actuó como agente fundente de la aleación llevada a  $830^\circ\text{C}$ . Los compósitos por colada se trataron a  $540^\circ\text{C}$  durante 36 h y se trataron nuevamente a  $170^\circ\text{C}$  por 35 h. Las micrografías tomadas revelaron un refinamiento del grano del Al, además, de una distribución homogénea de las partículas de  $\text{TiC}$ . Evaluaron el comportamiento a la corrosión en una solución al 3.5 % de  $\text{NaCl}$ , observando que el potencial de corrosión y el de picadura son casi el mismo, debido a que aluminio en  $\text{NaCl}$  acuoso aireado se polariza fácilmente a su potencial de picadura. Las curvas de polarización mostraron un comportamiento y potencial de corrosión similar por lo que los autores reportaron que la corrosión de los compósitos es controlada por la matriz, presentándose principalmente corrosión intergranular en donde la matriz de Al precipita alrededor de partículas de Si y Al-Fe-Si mediante un mecanismo que involucra el ataque galvánico de Al en la interfaz con la fase más noble y picaduras de aluminio. Se presentó corrosión causada por la disolución de las partículas de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  debido a la incapacidad del  $\text{Mg}_2\text{Si}$  para pasivarse en ambientes

neutros, con una tercera forma de corrosión presente micro-galvánica del  $Mg_2Si$  en la interface TiC/ $Mg_2Si$ .

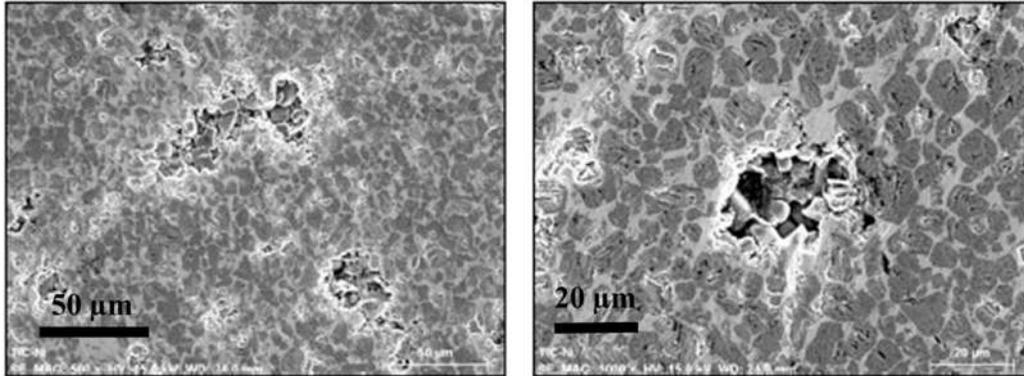
Afroukhteh y col [66] realizaron pruebas de corrosión a un espécimen de acero al bajo carbón recubierto con el compósito Ni-P/nano-TiC con diferentes tipos de surfactantes. La obtención de los recubrimientos se llevó a cabo en un baño comercial de Ni con un contenido de fósforo 9-11 % peso, al cual añadieron los polvos nanométricos de TiC de 40 nm en concentración de 0.1 g/l y 2 ml/l de tres tipos de surfactantes diferentes, Alquibenceno sulfonatos lineales (LABS), Polietilenglicol (PEG), bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) utilizados como surfctantes aniónicos, poliméricos y catiónicos respectivamente a 100 rpm y una temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante un tiempo de 2h.

Evaluaron la corrosión mediante las técnicas de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica en una solución al 3.5% de NaCl a temperatura ambiente y velocidad de barrido de 2 mV/s, de -1.2 V a 0.6 V. Los espectros de impedancia mostraron semicírculos de diferentes tamaños de acuerdo a la concentración de TiC y de los surfactantes. La presencia de solo un semicírculo involucra una sola constante de tiempo debido al proceso de transferencia de carga. Mediante las curvas de polarización encontraron que el uso del surfactante polietilenglicol en la preparación de los depósitos, ofrece la mayor protección con la más amplia región de pasivación. La resistencia a la corrosión del acero recubierto aumentó con el aumento superior a 3 ml/l del tensoactivo aniónico. En general encontraron que la resistencia a la corrosión mejora en gran medida por la capa aplicada de níquel-fósforo y TiC.

Deuis y col [67] estudiaron el efecto de la corrosión en recubrimientos compósitos de matriz de aluminio Al5083 (Al, 4.15% Mg, 0.47% Mn, 0.35% Si, 0.23% Fe, 0.19% Zn, 0.16% Cr, 0.09% Cu), adicionando 2% de Ni a la aleación para mejorar la resistencia al desgaste mediante la formación de fases intermetálicas Al-Ni. Los recubrimientos de 3-5 mm de espesor se reforzaron con tres diferentes cerámicos de  $Al_2O_3$ , SiC y TiC, fabricados mediante la técnica superficie de arco transferido por plasma. Los refuerzos se identificaron como fino y grueso, por su tamaño de 70 y  $140\mu\text{m}$ , respectivamente. El análisis micro estructural mostró

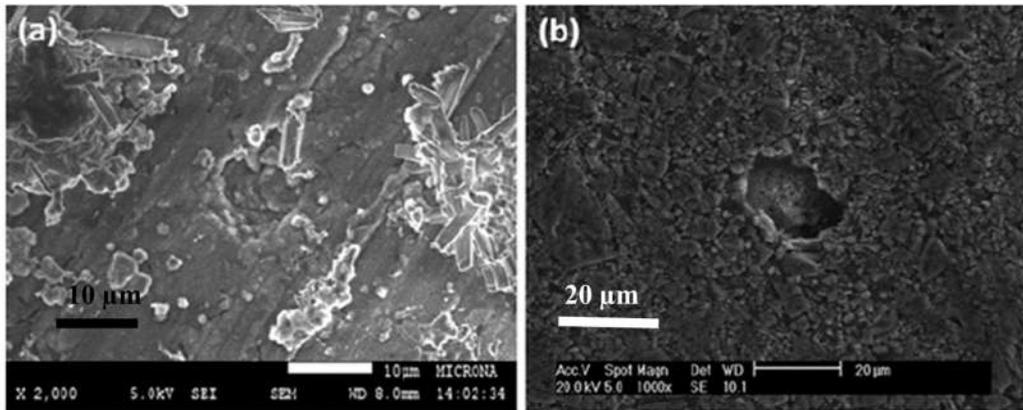
una matriz consistente de dendritas primarias de aluminio, con una fase intermetálica de aluminuro de níquel ( $\text{NiAl}_3$ ). La corrosión se evaluó en una solución 3.5% de NaCl mediante curvas de polarización a una velocidad de barrido de 18mV/min y una polarización de -1400 mV a -500mV. El compuesto reforzado con partículas finas mostró una dispersión más amplia de los valores de  $E_{\text{corr}}$  en comparación con el compuesto correspondiente de partículas gruesas. Se encontró que la velocidad de corrosión fue mayor para los compósitos con TiC, posteriormente los de SiC, y con menor velocidad de corrosión los reforzados por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La corrosión fue de tipo localizada, donde la fase  $\text{NiAl}_3$ , formada restringió la propagación de la picadura. Las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parecieron no jugar ningún papel en el proceso de corrosión, mientras que las partículas de SiC y TiC se involucraron activamente en el mecanismo de corrosión. El área de la superficie de refuerzo parece ser un parámetro significativo que influye en la corrosión

León y col. [6] emplearon TiC para fabricar compósitos en una matriz metálica de Ni puro, realizando pruebas de corrosión en agua de mar sintética. Se reportó un potencial de corrosión de -225 mV en el compuesto TiC/Ni, alcanzando la estabilidad en un tiempo de 20 minutos. La evaluación a la corrosión se llevó a cabo con la técnica de ruido electroquímico. Los compósitos con porosidad residual 1.4%, mostraron que la velocidad de corrosión en agua de mar sintética disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición en el electrolito, presentando corrosión de tipo localizada, que se atribuye a la presencia de aniones agresivos del tipo cloruros. Eventualmente se presentó corrosión uniforme debido a la formación de óxido sobre la superficie metálica. La Figura 2.6 muestra imágenes por microscopia electrónica de barrido del compuesto después del proceso de corrosión, donde se observan productos de corrosión en sitios muy localizados, formando nódulos de corrosión aislados.



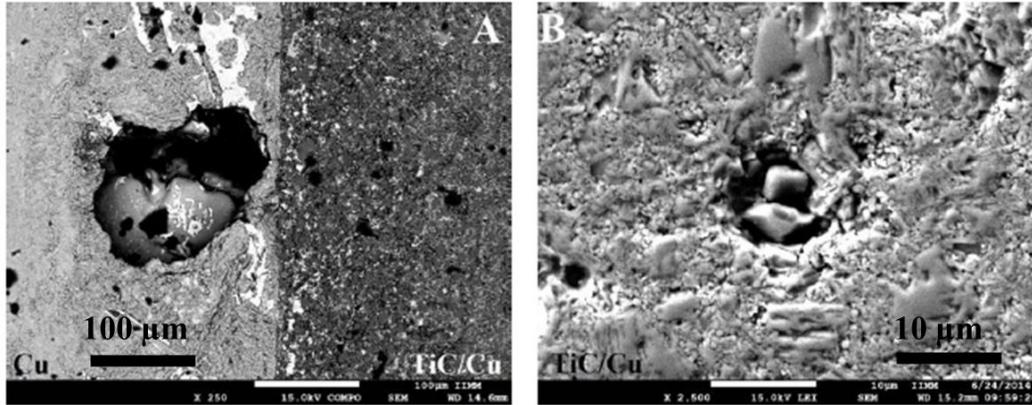
**Figura 2.16** Microscopia electrónica de barrido del compuesto TiC/Ni después de la corrosión en agua de mar sintética [6].

Álvarez y col. [11] realizaron pruebas electroquímicas a un compuesto TiC/Al-Cu con 60 % vol. de refuerzo bajo condiciones de flujo estático y temperatura y presión atmosféricas en agua de mar sintética. El potencial de corrosión fue de -0.69 V para la matriz sin refuerzo, mostrándose ligeramente más electronegativo que para el compuesto con potencial -0.675 V. Del estudio de curvas de polarización con un barrido de 0.001 V/s en un rango de potencial de +0.5 V a -0.5 V, bajo tiempo de exposición de 0, 12 y 24 h, se reporta un proceso de corrosión mixta. Señalan que, en la aleación pura y en la matriz del compuesto, los productos de corrosión (óxido de aluminio) son una película pasiva. De acuerdo con el tipo de mecanismo de picadura, es necesario romper la película pasiva y luego obtener una celda de aireación diferencial. Observaron también que en todas las curvas de polarización se presentó un proceso mixto. La mayor velocidad de corrosión se registró en el compuesto, lo que se adjudica a que el TiC induce la corrosión por hendidura. El análisis morfológico por microscopia electrónica después de 72 h de exposición, a la aleación y al compuesto, se muestra en la Figura 2.17, notando corrosión tipo localizada, especialmente del tipo picadura.



**Figura 2.17** Microscopia electrónica de barrido del a) Al-Cu, b) TiC/Al-Cu [11].

Cabrera y col. [12] realizaron estudios de corrosión por ruido electroquímico y curvas de polarización en medio de agua de mar sintética a la unión disímil por soldadura fuerte del compuesto TiC/Cu a cobre metálico, empleando como material de aporte una aleación base cobre y plata. Se reportó una buena distribución del Cu y TiC en el compuesto, con difusión de Ag en las contrapartes de Cu y compuesto unidos, lo que originó un excelente grado de adhesión. La evaluación a la corrosión se llevó a cabo a 0, 12 y 24 h de exposición en agua de mar sintética. La técnica de ruido electroquímico reportó un comportamiento similar de corrosión en el Cu puro y en la matriz de cobre. El refuerzo de TiC y la presencia de Ag no afectaron considerablemente las propiedades de resistencia a la corrosión del Cu. De acuerdo a las curvas de polarización de la unión TiC/Cu • Ag-Cu • Cu, destacaron 3 zonas: 1) la región de disolución activa), 2) la región de transición activo-pasiva y 3) la región de corriente límite. Se encontró que conforme aumentó el potencial, en la región anódica se forma una película de pasivación aproximadamente a los -225 mv y posteriormente se presenta un proceso de transferencia de carga. En la rama catódica se observó un comportamiento de transferencia de masa, lo cual se debió a la difusión del oxígeno sobre la superficie del metal. La Figura 2.18 muestra dos tipos de corrosión; el primero es corrosión por picadura generada por la formación y ruptura de la película de productos de corrosión ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) en la superficie, y el segundo corrosión por hendidura generada en la interfaz metal-cerámico.



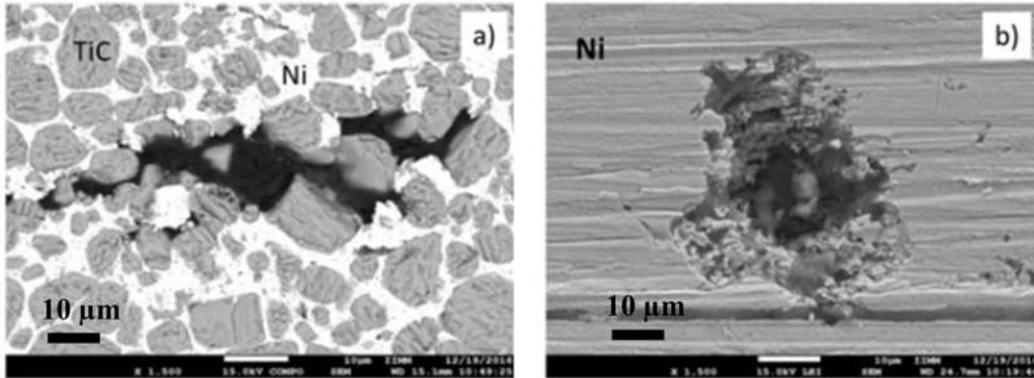
**Figura 2.18** Muestras corroídas. Zona de unión disímil de Cu a TiC/Cu; b) TiC/Cu [12].

Durán y col. [4] evaluaron la velocidad de corrosión en medio salino de un compuesto TiC/Ni y la compararon con la mostrada por la matriz de níquel puro. Se registró una menor velocidad de corrosión para la aleación, lo que se atribuye a la adición de las partículas cerámicas que ocasionan un proceso de corrosión localizada del tipo hendidura, donde el mecanismo de corrosión fue por celda de aireación diferencial. La Tabla 2.6 resume las densidades de corriente del Ni reportadas a partir de las pendientes anódicas y catódicas. La menor velocidad de corrosión se observó para el mayor tiempo de exposición. En el caso del compuesto TiC/Ni, la conducta no es tan clara, siendo la mayor intensidad de corriente para tiempos de 12 y 24 h de exposición. Sin embargo, los valores de intensidad son aproximados a los de la matriz pura de níquel, al menos entre 0 y 12 horas de exposición.

**Tabla 2.6** Análisis cuantitativo de las CP para Ni y compuesto TiC/Ni [4].

|        | Ni                              | TiC/Ni                          |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| Tiempo | $i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) |
| 0      | 6.1E-06                         | 6E-06                           |
| 6      | 5.0E-06                         | 5E-06                           |
| 12     | 8.0E-06                         | 7E-06                           |
| 24     | 2.5E-06                         | 7E-06                           |

En la Figura 2.19 se muestra el análisis por microscopía electrónica de barrido que los autores reportan en la examinación del daño a los materiales, mostrando corrosión localizada de tipo hendidura, efecto que se ve potenciado por presencia de poros en el compósito en ubicaciones donde la matriz líquida de níquel no infiltró, causando sitios intersticiales entre el Ni y el TiC que se convierten en sitios preferenciales para el inicio del proceso de corrosión.



**Figura 2.19** Microscopía electrónica de barrido a)TiC/Ni, b) Ni [4]

## CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La presente sección describe las condiciones y parámetros experimentales empleados en la síntesis y caracterización física, micro estructural y electroquímica del compósito TiC/Ni-20Cr, obtenido por una técnica de infiltración líquida sin presión externa, y expuesto a corrosión química en medio salino.

### 3.1 Fabricación del compósito TiC/Ni-20Cr

En la fabricación del compósito se distinguen tres etapas principales: preparación de la aleación metálica por fusión a vacío; obtención del preformado poroso de cerámica por compactación y presinterizado; e infiltración líquida del compósito a elevada temperatura.

#### 3.1.1 Preparación de la aleación Ni-20Cr

Material en granalla de níquel y cromo de alta pureza fueron pesados con precisión en la preparación de la aleación binaria Ni-20Cr (80% peso Ni, 20% peso Cr). La mezcla metálica se colocó en un crisol de zirconia dentro de un horno de fusión por inducción al vacío de 10 kg de capacidad de acero marca *Consarc Inductotherm VIP-I*. La fundición se llevó a cabo en un tiempo de 20 minutos, permaneciendo la muestra a la temperatura máxima de 1700°C por espacio de 3 minutos bajo atmósfera inerte de argón. La infraestructura citada corresponde a equipo experimental del Laboratorio de Fundición del IIMM.

La composición química exacta de la aleación se determinó por la técnica de análisis de chispa mediante un espectrómetro de emisión óptica *Q4 TASMAN Bruker*. La caracterización micro estructural se efectuó a través de ensayos de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido, técnicas de análisis descritas posteriormente. Para determinar con precisión la temperatura de fusión de la aleación preparada, una porción de muestra fue ensayada por análisis térmico diferencial en un equipo *SDT Q600 TA Instruments* bajo atmósfera controlada de argón, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1450°C en crisol de alúmina.

### ***3.1.2 Compactación axial de preformas en verde***

En la preparación de las preformas porosas se emplearon polvos de TiC (*Aldrich Chemistry*, pureza 98%) de tamaño de partícula  $D_{50}=4.24\mu\text{m}$ . Se obtuvieron preformas de dimensiones 6.5 cm de largo por 1 cm<sup>2</sup> de área transversal, mediante compactación axial en frío usando dados de acero grado herramienta en una prensa hidráulica *CARVER* de capacidad 0-20 Ton. De acuerdo al estudio de compresibilidad realizado, para obtener las barras porosas con 60% volumen de sólidos fue necesario aplicar una carga de 3 Ton. Para asegurar barras reproducibles con distribución homogénea de sólidos, los polvos de TiC fueron esparcidos uniformemente en la cavidad del dado, formando una cama plana de polvos sueltos previo a la aplicación de la carga con el punzón rectangular.

Los polvos de TiC fueron caracterizados micro estructuralmente mediante difracción de rayos-X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes, empleando un difractor *D8 ADVANCE Bruker* en un rango de barrido  $2\theta$  de 20 a 100°. La medición se efectuó bajo radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$ ) a una aceleración de voltaje de 40 KeV e intensidad de corriente de 20 mA.

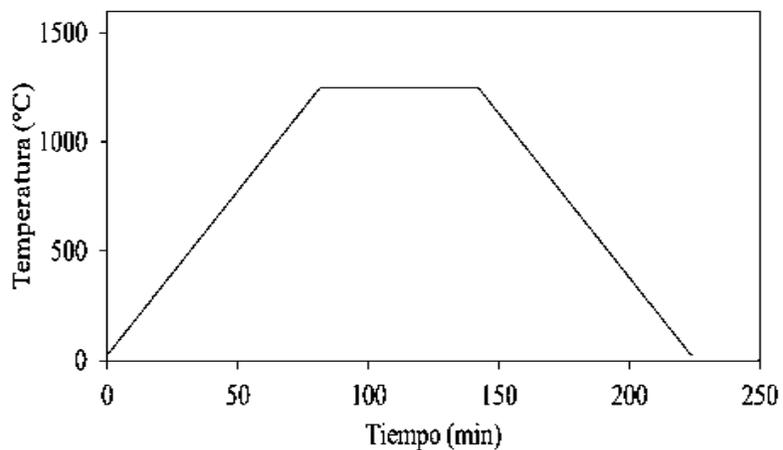
La morfología de los polvos de TiC fue examinada por microscopía electrónica en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *Jeol FE-SEM JSM-7600F* en modo de electrones secundarios. La densidad de los polvos se determinó por la técnica de desplazamiento de gas en un picnómetro de helio *Micromeritics Accupyc 1330*, mientras que el tamaño medio y distribución de tamaño de partícula se midió con un analizador de partícula *Horiba capa 300*.

### ***3.1.3 Presinterización de preformados de TiC***

Con objeto de incrementar la resistencia de las preformas en verde y permitir su infiltración sin ruptura por el paso del líquido ascendente, se procedió a una etapa de presinterizado en un horno horizontal *Linderberg/Blue* a 1450°C durante 1 hora. Se empleó como soporte una placa de grafito y atmósfera dinámica de argón (99.9%) bajo el ciclo térmico descrito en la

Figura 3.1. La atmósfera inerte reduce la posibilidad de oxidación del TiC. La presinterización de la preforma porosa ayuda a mejorar la unión entre partículas y asegura una red interconectada de poros. La resistencia adquirida por el preformado cocido fue suficiente para evitar su fractura por el flujo de metal líquido durante la etapa de infiltración.

A través de la técnica de volumen de gas desplazado, fundamento del picnómetro de helio (*Micromeritics Accupyc 1330*), se determinó la densidad aparente de las preformas porosas a efecto de calcular el volumen de poros en las barras, lo que es posible por la relación de la densidad aparente calculada respecto a la densidad teórica del TiC denso. La caracterización micro estructural de fases presentes se efectuó por difracción de rayos-X en el rango de barrido de 20 a 100°. La medición se efectuó bajo radiación monocromática CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) a 40 KeV de aceleración de voltaje y 20 mA de intensidad de corriente. La caracterización morfológica de la red interconectada de poros y unión de partículas cerámicas en la preforma sinterizada se efectuó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo en modo de electrones secundarios.

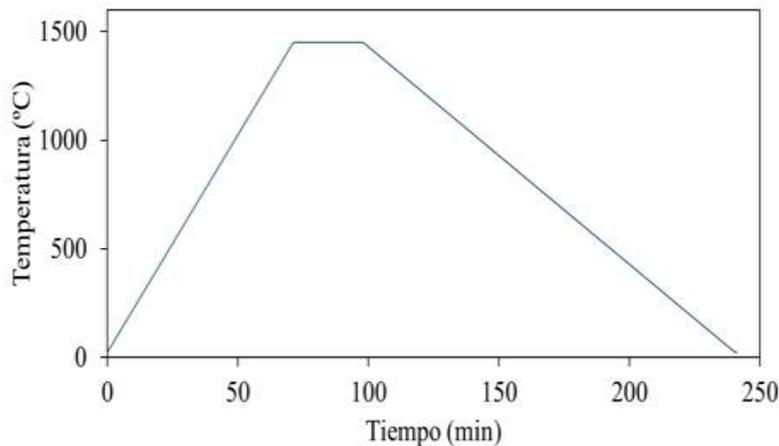


**Figura 3.1** Ciclo térmico de sinterizado de barras de TiC poroso.

#### **3.1.4 Infiltración del compuesto TiC/Ni-20Cr**

Los compósitos TiC/Ni-20Cr se obtuvieron por infiltración capilar de la aleación líquida Ni-20Cr en las preformas porosas de TiC, bajo atmósfera dinámica de argón (99.9%), en un

horno vertical *Linderberg/Blue* con cámara tubular de alúmina a 1450°C. Las barras de TiC se colocaron de forma vertical dentro de un crisol de grafito junto con la cantidad suficiente de aleación en trozos para formar un volumen de líquido que asegure la completa infiltración de los compósitos bajo el ciclo térmico mostrado en la Figura 3.2. El tiempo de permanencia a la máxima temperatura fue de 25 minutos. Es de destacar que el buen mojado de la aleación líquida sobre el TiC permite la infiltración espontánea por acción capilar sin aplicación de presión externa.



**Figura 3.2** Ciclo térmico para infiltración de los compósitos.

### 3.2 Caracterización física y micro estructural del compuesto TiC/Ni-20Cr

Los compósitos TiC/Ni-20Cr fueron caracterizados por difracción de rayos-X para determinar las fases presentes. El rango de barrido fue de 20 a 130° en un difractómetro *D8 ADVANCE Bruker* bajo radiación monocromática CuK $\alpha$  ( $\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$ ), aceleración de voltaje 40 KeV e intensidad de corriente 20 mA. La caracterización de la distribución espacial de las partículas de TiC en la matriz, la interconectividad de la matriz Ni-20Cr y el modo de adhesión entre las fases, se efectuó por microscopía electrónica de barrido en los modos de electrones secundarios y electrones retrodispersados en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JEOL FE-SEM JSM-7600F*. Las muestras consistieron en cortes transversales de las barras infiltradas, efectuados con una cortadora de disco de diamante *Buehler-Isomet*, y preparados superficialmente con papel abrasivo de carburo de silicio de

granulometría 180 a 1200, para finalmente pulirse a espejo en paño con suspensión de diamante de granulometrías 9 y 1  $\mu\text{m}$ . Se realizaron micro análisis químicos puntuales, análisis de composición química en línea (*line scan*) y mapeos de distribución de elementos con un determinador de energía dispersiva *EDS Bruker X FLASH 6130* acoplado al microscopio.

La densidad aparente de los compósitos se determinó a través de las dimensiones y peso de las muestras infiltradas. La porosidad total se determinó en relación a la densidad teórica del compósito, denso y libre de poros, calculada por la regla de las mezclas considerando la fracción exacta de matriz y refuerzo. En la medición de la dureza, las muestras fueron preparadas metalográficamente para obtener superficies planas y uniformes con acabado espejo. La medición se efectuó con un microdurómetro *MITUTOYO HM*, utilizando una carga de 100 g para la aleación y 1 kg para el compósito con un tiempo de carga de 10 s de acuerdo a norma ASTM E384-17 [68]. El ensayo se efectuó en doce diferentes posiciones por muestra. Los valores de densidad y dureza reportados corresponden al promedio de cuatro muestras analizadas. El módulo elástico de los compósitos se midió a tres barras infiltradas por una técnica no-destructiva basada en la excitación por impulsos, en un equipo *Grindosonic MK5 (J.W. LEMMENS N.V)* conforme a la norma ASTM E1876-01 [69]

El compósito TiC/Ni-20Cr se caracterizó en sus propiedades termofísicas de expansión y conductividad térmica. Para medir el coeficiente de expansión térmico se emplearon probetas rectangulares de 25 mm de longitud con sección transversal de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ , empleando un dilatómetro *NETZCH DIL-PCL 402*. El coeficiente de expansión se midió en el rango de  $25^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  a velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de argón. A través de estudios de dilatometría, se evaluó también la estabilidad térmica del compósito efectuando un ensayo de tres ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento de  $25^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  a velocidad controlada de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de argón.

La conductividad térmica de las muestras se determinó mediante el método *laser flash* de pulsos láser con un equipo *Netzsch LFA 467 HT HyperFlash*. La técnica consiste en calentar la superficie inferior de la muestra con un pulso de energía y registrar el cambio de

temperatura que experimenta la superficie superior con un detector infrarrojo. Las muestras analizadas se prepararon en formas de láminas con un área superficial de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  y 2 mm de espesor, y las superficies de medición terminadas a espejo y recubiertas con espray de grafito para evitar la reflexión de la luz durante la medición. Las pruebas se realizaron por duplicado desde  $30^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ , registrando valores de difusividad térmica en intervalos de  $100^\circ\text{C}$ . Se utilizó una muestra de referencia de grafito y atmósfera dinámica de argón. La conductividad térmica se calculó por el producto de los valores experimentales de difusividad térmica y capacidad calorífica, multiplicados por la densidad real del compuesto examinado.

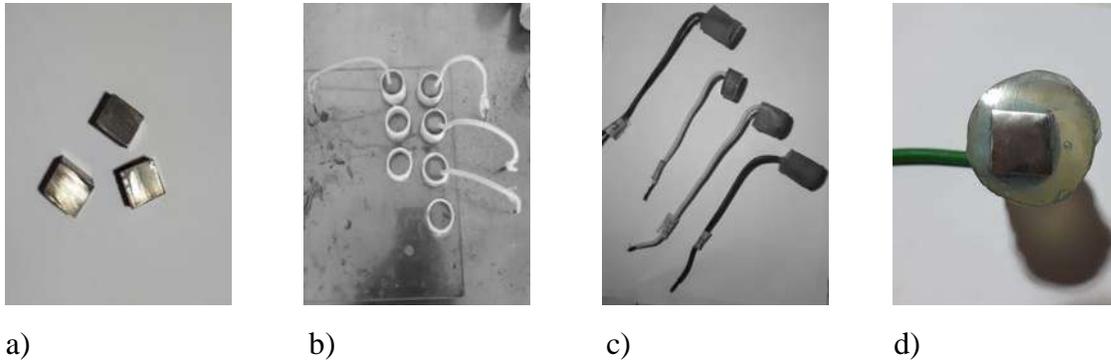
### **3.3 Ensayos de corrosión química**

La corrosión electroquímica del compuesto TiC/Ni-20Cr fue evaluada en medio salino a condiciones normales de presión y temperatura aplicando diferentes técnicas de análisis. Los materiales evaluados fueron muestras de metales puros Ni y Cr, la matriz binaria Ni-20Cr y el compuesto TiC/Ni-20Cr.

#### ***3.3.1. Preparación de electrodos de trabajo***

Barras del compuesto infiltrado fueron seccionadas transversalmente para su estudio. Debido a las diferentes geometrías de los materiales disponibles, el área total expuesta de los electrodos de trabajo fue de  $1 \text{ cm}^2$  para el compuesto,  $1.27 \text{ cm}^2$  para la aleación Ni-20Cr,  $1.76 \text{ cm}^2$  para el níquel y  $0.7 \text{ cm}^2$  para el cromo. La preparación de los cupones consistió en unir las muestras a un alambre de cobre conductor; posteriormente, la unión eléctrica fue sellada con resina epóxica para aislar el par galvánico del ambiente.

Previo a practicar las pruebas electroquímicas, las superficies de los cupones fueron terminadas con papel de carburo de silicio a través de granulometrías 180, 240, 400 y 600, y entonces limpiadas para obtener superficies lisas y libres de partículas. La Figura 3.3 muestra gráficamente el procedimiento seguido.



**Figura 3.3** Preparación de cupones para pruebas electroquímicas. a) Muestras seccionadas. b) Conexión eléctrica a cable de cobre y encapsulamiento en resina. c) Desmoldado de cupones. d) Muestra montada y preparada.

### ***3.3.2. Preparación del electrolito***

El electrolito de prueba consistió en una solución de agua de mar sintética. De acuerdo a la norma ASTM D-1141 [70], la Tabla 1 muestra la composición estandarizada para el electrolito. Para el presente trabajo, la solución electrolítica se preparó añadiendo de forma precisa únicamente las primeras seis sales enlistadas.

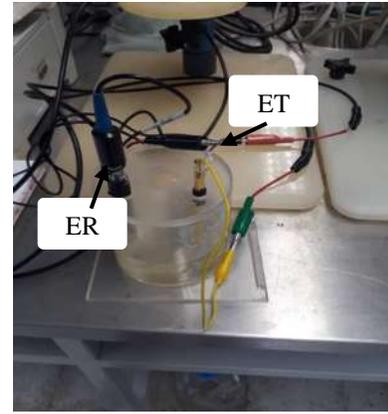
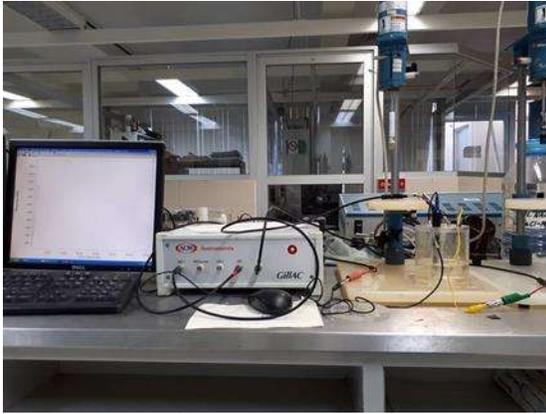
**Tabla 3.1** Composición de agua de mar sintética.

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

### **3.3.3. Potencial de corrosión (*E<sub>corr</sub>*)**

La evaluación electroquímica se llevó a cabo en un potencióstato/galvanostato *ACM Instruments Gill AC*. En el análisis de los datos se utilizó el software *Gill AC 1410-Analysis*. Se utilizó un sistema de tres electrodos: un electrodo de referencia (ER) de calomel saturado; un electrodo auxiliar de platino (EA); y el electrodo de trabajo, identificado en la Figura 3.4 como (ET), que es la muestra a ensayar.

En la evaluación de los potenciales de corrosión, se montó la celda electroquímica para un tiempo de exposición de 2 horas, o bien, hasta lograr la estabilización del material de trabajo.



**Figura 3.4** Arreglo experimental para las técnicas de Potenciales, CP, Rp y EIS.

### **3.3.4. Curvas de polarización**

La obtención de las curvas de polarización se realizó a condiciones de polarización de -500 mV a 500mV respecto al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

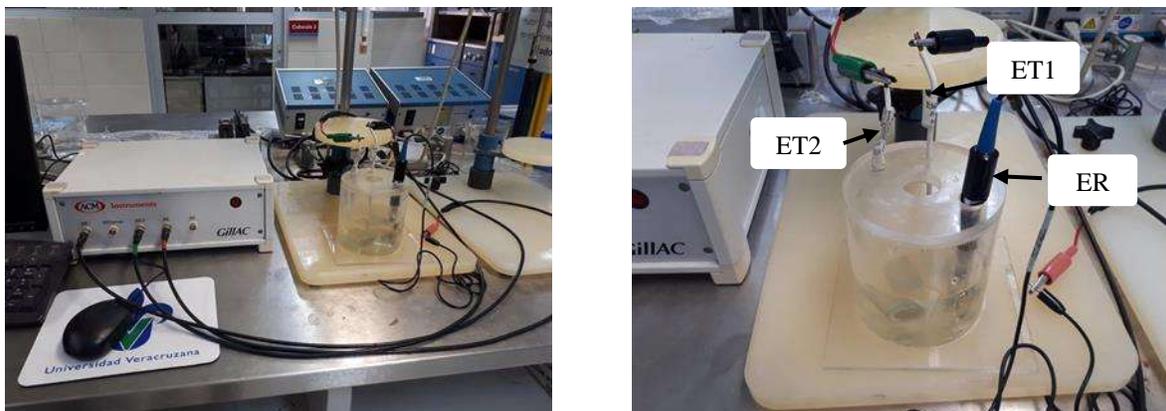
### **3.3.5. Resistencia a la Polarización Lineal**

La resistencia a la polarización lineal se llevó a cabo a polarización de -15mV a 15 mV respecto al potencial de corrosión, con velocidad de barrido de 60 mV/min.

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

En la técnica de RE el arreglo experimental cambia el electrodo auxiliar (EA) por un segundo electrodo de trabajo (ET2), como se muestra en la Figura 3.5 [71]. Se tomaron lecturas cada hora, en un periodo de 24 horas; de manera representativa se tomó registro únicamente de los primeros 1200 segundos al inicio de cada hora de exposición, registrando un punto por segundo. Los datos obtenidos brindan información sobre los transientes de Potencial ( $E$ ) vs. tiempo ( $t$ ), y de densidad de corriente ( $i$ ) vs. tiempo ( $t$ ). El análisis de datos se realizó en el

dominio del tiempo utilizando el método de análisis de transientes y métodos estadísticos de Resistencia al ruido ( $R_n$ ) e índice de localización (IL).



**Figura 3.5** Arreglo experimental de celda para la técnica de Ruido Electroquímico.

### ***3.3.7. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)***

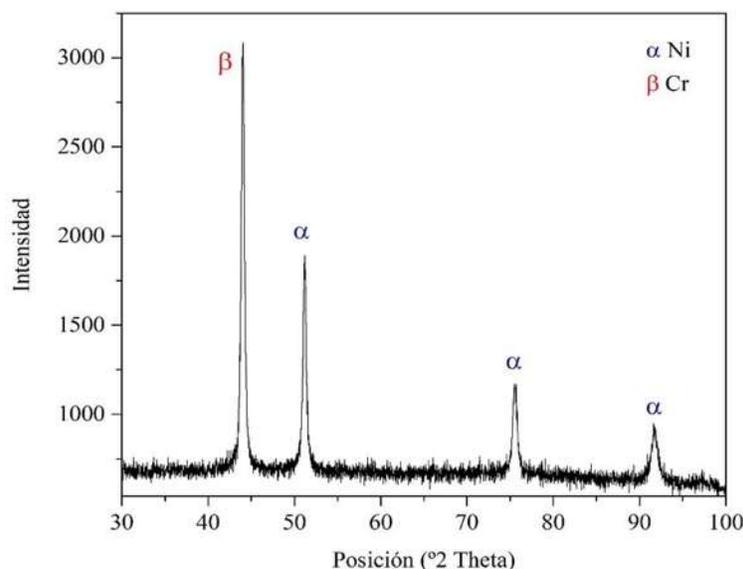
El arreglo experimental utilizado para la técnica EIE es el mismo que el de la técnica de curvas de polarización, bajo las condiciones de frecuencia inicial de 10000 Hz y frecuencia final de 0.01 Hz. La amplitud de perturbación fue de 10 mV, registrando siete puntos para cada una de las décadas de frecuencia.

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS

### 4.1 Caracterización de materiales precursores

#### 4.1.1 Aleación Ni-20Cr

Se preparó la aleación binaria Ni-20Cr como matriz para la fabricación del compósito. La Figura 4.4.1 muestra el perfil de rayos-x de la aleación obtenida del proceso de fundición. Las reflexiones de Ni en la aleación coinciden con la tarjeta PDF 00-001-1258, y las de Cr con la tarjeta PDF 00-001-1250. La aleación tiene características policristalinas, y no presenta formación de segundas fases, al menos dentro del límite de detección de la técnica aplicada.



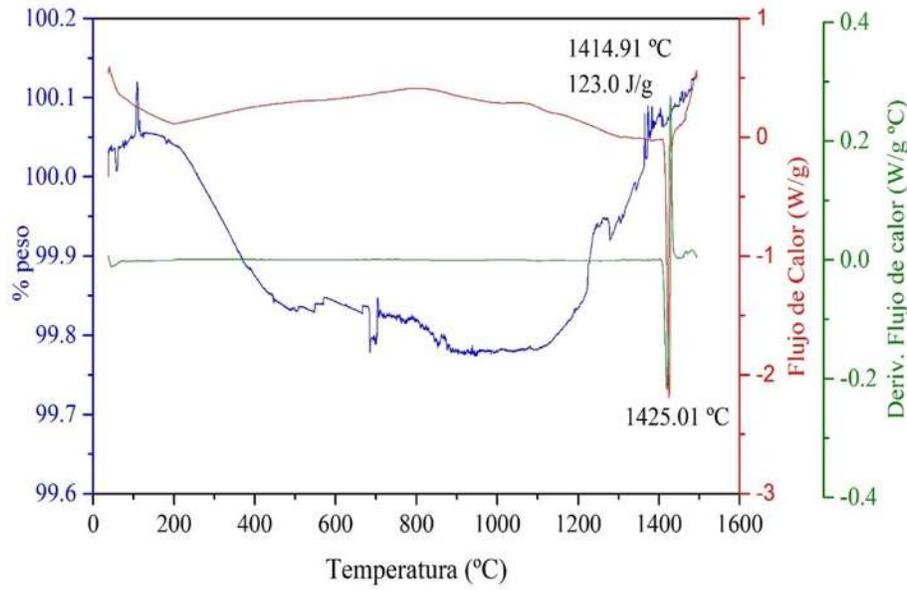
**Figura 4.4.1** Difractograma de la aleación Ni-20Cr

La Tabla 4.1 presenta la composición química de la aleación obtenida por la técnica de espectroscopia de chispa. Los resultados revelan una composición de 80.91% de Ni y 19.09% de Cr. Para tal composición, la densidad de la aleación matriz calculada por la regla de las mezclas es de 8.51 g/cm<sup>3</sup>. La composición analizada es una buena aproximación a la composición diseñada a partir del balance de carga para la fundición, y con fines prácticos al presente trabajo, se denomina aleación Ni-20Cr.

**Tabla 4.1** Composición química de la aleación Ni-20Cr por espectroscopia de chispa.

|          | Ni    | Cr    |
|----------|-------|-------|
| %        | 80.91 | 19.09 |
| $\Sigma$ | 0.152 | 0.177 |
| V        | 0.194 | 0.957 |

En orden de determinar la temperatura de fusión de la aleación matriz, se efectuaron ensayos simultáneos de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. La Figura 4.2, muestra el gráfico experimental obtenido; la curva azul, que corresponde al registro en el eje de las ordenadas del lado izquierdo, representa la curva TGA que muestra la variación en porcentaje en peso de la muestra. El ensayo se efectuó en atmósfera protectora de argón, por lo que no se manifestaron cambios significativos en peso por oxidación; la variación que muestra el gráfico está asociada a ruido propio de la señal adquirida, donde el inicio y fin tienen un valor aproximado al origen. La curva experimental en color rojo representa el flujo de calor específico (W/g), y la curva verde es la primera derivada del flujo de calor respecto de la temperatura. De la técnica se obtiene una temperatura pico de 1425.01°C, con una energía de fusión asociada de 123.0 J/g. La manifestación inicial del pico característico (temperatura onset) se registra a 1414.91°C. En el caso de sustancias puras libres de impurezas, esta temperatura corresponde al punto de fusión del material, por lo que la aleación experimental producto del proceso de fundición Ni-20Cr, tiene una temperatura de fusión de 1414.91°C. En función de esta temperatura es posible establecer la temperatura de procesamiento para la infiltración de los compósitos. La temperatura de fusión se encuentra muy cercana a la temperatura reportada en la literatura [36-38] para esta composición, la cual se reporta como 1400°C de acuerdo al diagrama de fases para Ni-20Cr, que presenta solubilidad total.



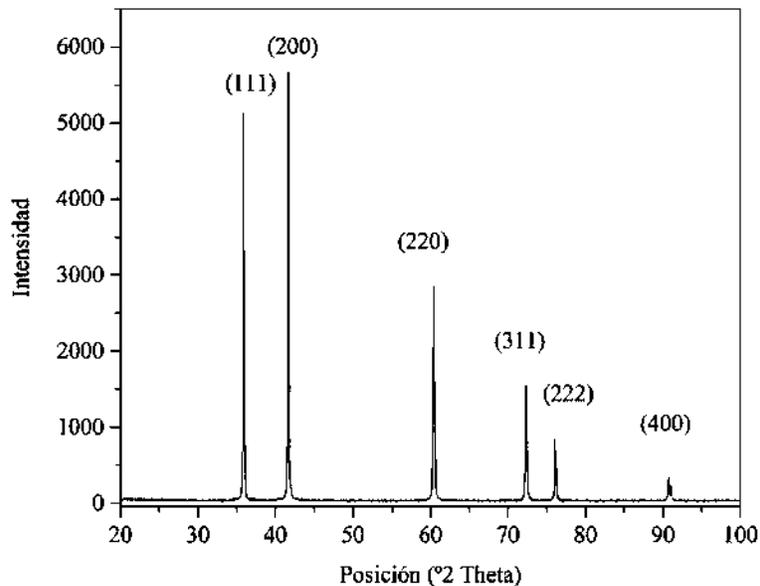
**Figura 4.2** Análisis térmico por calorimetría de barrido de la aleación Ni-20Cr.

#### 4.1.2 Partículas de refuerzo TiC

La Figura 4.3 presenta el difractograma de rayos-X de las partículas de TiC empleadas como refuerzo. La estructura cristalina es cúbica centrada en las caras, con parámetro de red  $a=4.327\text{Å}$ . Los principales planos difractados del cerámico policristalino son (111), (200), (220), (311), (222) y (400), de acuerdo a la tarjeta PDF 00-032-1383. No se observó la presencia de otra fase diferente al carburo. La identificación química de la marca proveedora de los polvos de TiC, indica una pureza  $>98\%$ . De acuerdo a las rutas de producción de los cerámicos carburos, es posible la presencia de trazas de Ti y/o C derivado de un proceso de reducción carbotérmica. Sin embargo, por la técnica de análisis no se detectó mayor impureza.

La densidad de los polvos se determinó por la técnica de picnometría de helio; después de cinco diferentes corridas, se obtuvo una densidad promedio de  $4.93 \pm 0.0056 \text{ g/cm}^3$ , coincidiendo con el valor teórico de densidad reportado en la literatura. El área superficial específica de los polvos, determinada por una técnica de adsorción por el método BET, fue de  $1.104 \text{ m}^2/\text{g}$ . Para el tamaño de los polvos se considera un área relevante que genere un alto

volumen de contacto matriz-refuerzo, en beneficio de la adherencia de las partículas en la matriz.

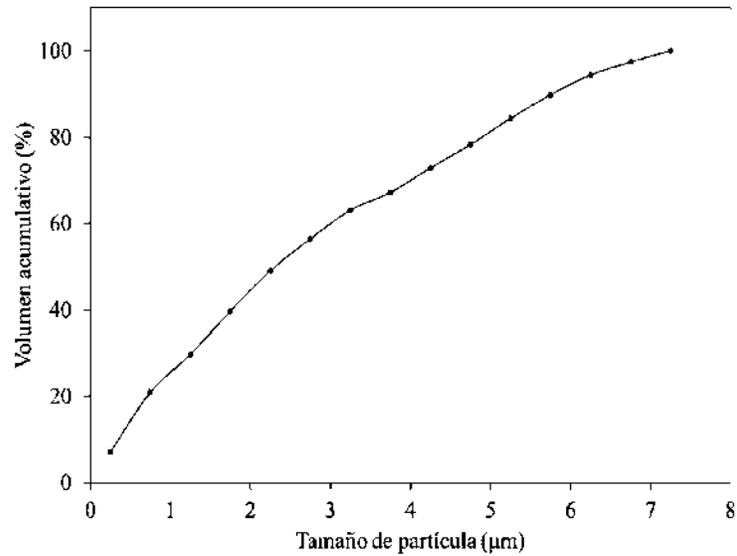


**Figura 4.3** Difracción de rayos X de polvos de TiC.

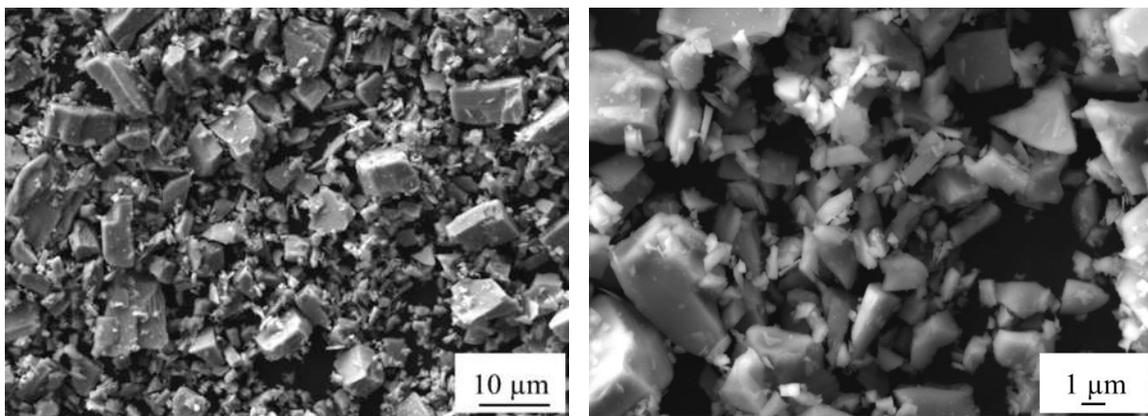
Se determinó el tamaño y distribución de tamaños de las partículas de TiC por una técnica de sedimentación y haz de luz mediante un analizador *Horiba Capa 300*. Como se observa en la Figura 4.4, el histograma de distribución acumulativo muestra un rango de tamaños de 0.25 a 7.25  $\mu\text{m}$ , donde de acuerdo a los datos estadísticos, el tamaño medio de partícula es  $D_{50}=2.26 \mu\text{m}$ . La distribución de tamaños es conveniente para el proceso de compactación en frío en la elaboración de los preformados cerámicos porosos.

Del estudio por microscopía electrónica de barrido, se confirma el rango de tamaño de las partículas medido experimentalmente (Figura 4.5). La morfología del cerámico es de partículas irregulares con modo de fractura característico de un material frágil que es sometido a molienda para disminución y clasificación por tamaños. Las partículas son densas, libres de poros, y su superficie es de escasa rugosidad, por lo que la contribución al área superficial específica es principalmente por el tamaño de las partículas y no por fenómenos de huecos o superficies con textura. De las imágenes se aprecia como las

partículas más pequeñas se adhieren a la superficie de las partículas gruesas por cargas electrostáticas, sin embargo, no existe aglomeración de partículas.



**Figura 4.4** Distribución acumulativa de tamaño de partícula de los polvos de TiC.



a)

b)

**Figura 4.5** Micrografías SEM en modo electrones secundarios de las partículas de TiC a diferente magnificación. a) 1500 x, b) 5000 x.

### 4.1.3 Características de las preformas sinterizadas de TiC

Conforme al estudio de compresibilidad ejecutado en los polvos de TiC, en el intento de formar barras rectangulares de  $6.5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$  de dimensión, con cara expuesta a la compactación axial de  $6.5 \times 1 \text{ cm}^2$ , se requirió la aplicación de 45 MPa de presión en orden de lograr barras con aproximadamente 60 % volumen de sólidos, valor esperado de acuerdo al diseño experimental. La amplia distribución de tamaños de partícula ayudó a la compactación axial en frío de las barras; la aplicación de carga permitió el reacomodo de partículas, originando barras en verde con distribución uniforme de sólidos.

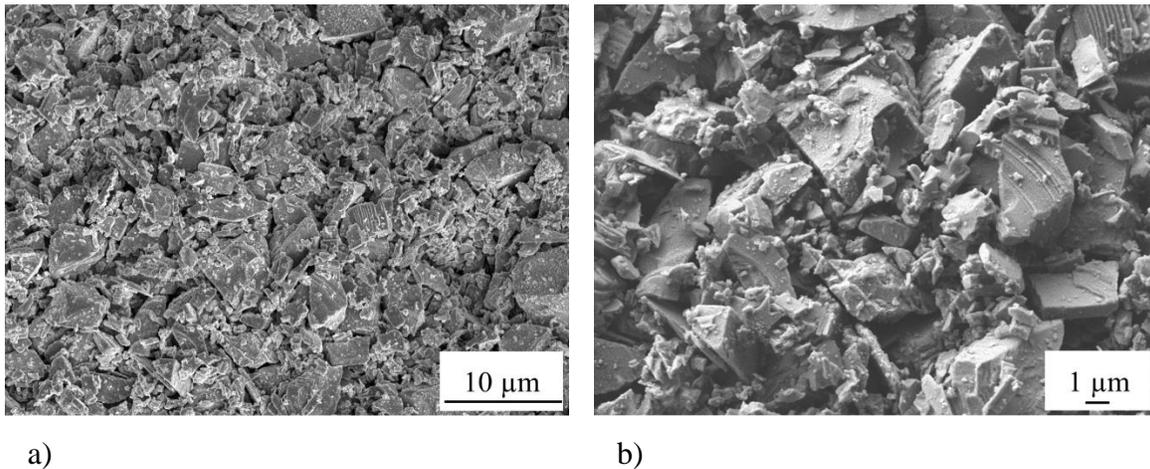
Con el propósito de incrementar la resistencia de las preformas porosas para permitir la infiltración de la aleación líquida sin que sucediera ruptura, las barras en verde fueron sometidas a un proceso de presinterización, lo que ayuda a fortalecer la estructura sólida manteniendo los poros abiertos. Se realizó la medición de densidad aparente hasta en cuatro diferentes preformas sinterizadas a partir de sus dimensiones y masa, como se muestra en la Tabla 4.2, resultando una densidad teórica de  $2.88 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Considerado la relación que guardan la densidad aparente de una muestra y su densidad teórica libre de poros, se calculó que las preformas presinterizadas contienen exactamente  $41.1 \pm 0.10 \%$  de porosidad.

**Tabla 4.2** Densidad y porosidad de preforma sinterizada de TiC.

| Preforma | Densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) | Porosidad (%)   |
|----------|------------------------------|-----------------|
| 1        | 2.86                         | 40.96           |
| 2        | 2.90                         | 41.18           |
| 3        | 2.90                         | 41.15           |
| 4        | 2.87                         | 41.18           |
| Promedio | $2.88 \pm 0.02$              | $41.1 \pm 0.10$ |

La Figura 4.6 muestra imágenes por microscopía electrónica de barrido de una preforma de TiC fracturada, con el propósito de observar la estructura porosa. De la morfología se observa la interconexión de los poros; la porosidad es de tipo abierta. La presinterización fortalece el

preformado por un mínimo crecimiento de cuello entre contactos, más las partículas pueden considerarse como partículas individuales, además que de manera aleatoria se acomodan indistintamente de su tamaño, característica micro estructural que una vez infiltradas conducen a un compuesto de propiedades isotrópicas.



**Figura 4.6** Fractura de barra sinterizada de TiC mostrando los canales porosos. a) 2500 x, electrones retrodispersados. b) 5000 x, electrones secundarios.

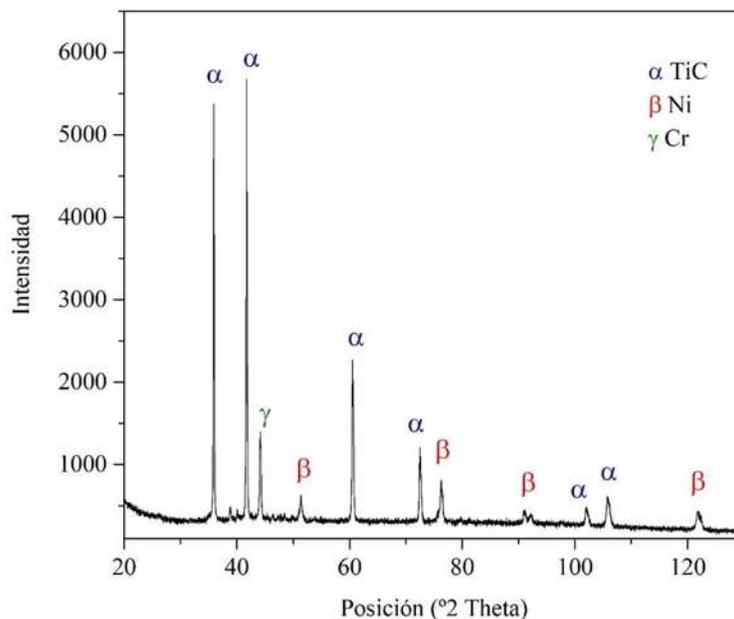
#### 4.2 Características micro estructurales del compuesto TiC/Ni-20Cr

La densidad aparente y porosidad residual de los compósitos infiltrados TiC/Ni-20Cr se reporta en la Tabla 4.3. Los resultados se obtuvieron al medir las dimensiones del tamaño y masa de hasta cuatro compósitos infiltrados. La densidad del compuesto es de  $5.99 \pm 0.10$  g/cm<sup>3</sup>, lo que representa una reducción de 29.6% del peso de la aleación ( $\rho=8.51$  g/cm<sup>3</sup>). La porosidad residual se calcula por la relación de la densidad aparente a la densidad del compuesto si estuviese libre de poros, valor que calculado por la regla de las mezclas sería 6.4 g/cm<sup>3</sup>. De esta manera, la porosidad residual del compuesto es de 6.49%  $\pm 1.59$ . Este volumen de porosidad corresponde a la presencia de poros cerrados y aislados que subsisten después del proceso de infiltración.

**Tabla 4.3** Densidad y porosidad de los compósitos infiltrados TiC/Ni-20Cr.

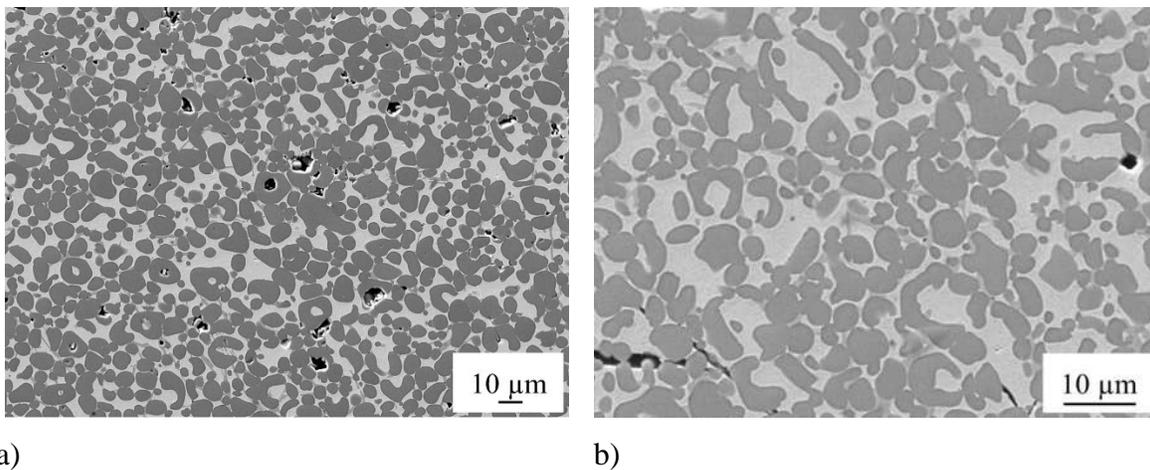
| Compósito | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidad (%) |
|-----------|-------------------------------|---------------|
| 1         | 5.93                          | 7.34          |
| 2         | 6.02                          | 5.94          |
| 3         | 5.88                          | 8.13          |
| 4         | 6.11                          | 4.53          |
| Promedio  | 5.99 ±0.10                    | 6.49 ±1.59    |

La Figura 4.7 muestra el difractograma de rayos-x del compósito, donde se aprecian principalmente las reflexiones características del TiC y del Ni, y baja intensidad del pico característico del Cr, derivado de su menor proporción en el compósito. Las tarjetas correspondientes fueron PDF 00-001-1222 para el refuerzo TiC, y PDF 00-001-1258 y PDF 00-001-1250, para el Ni y Cr presentes en la aleación matriz Ni-20Cr, respectivamente. Dentro del límite de detección, la técnica no reveló formación de segundas fases.



**Figura 4.7** Difractograma de rayos-X del compósito infiltrado TiC/Ni-20Cr.

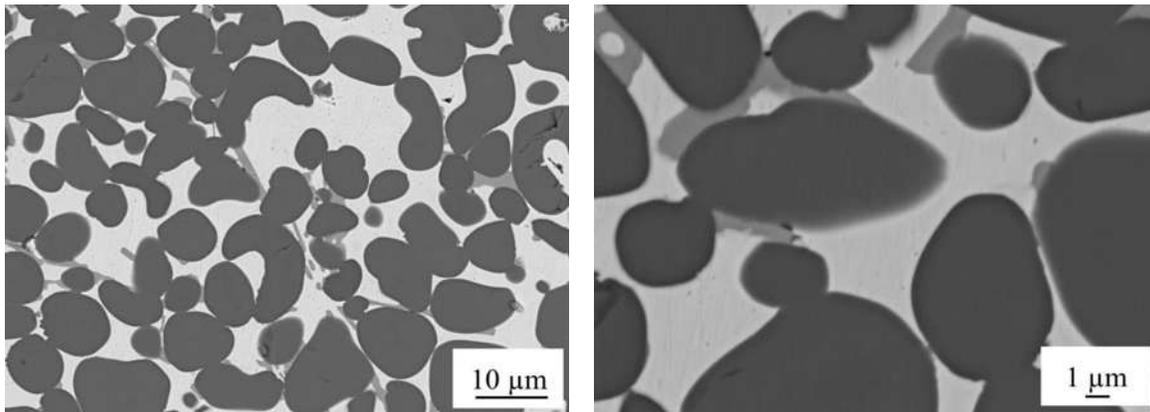
La Figura 4.8 muestra micrografías SEM del compuesto TiC/Ni-20Cr a diferente magnificación. Se aprecia una distribución homogénea de las partículas cerámicas en una matriz continua del metal. Una vez embebidas las partículas en la matriz, se observa que su tamaño corresponde al medido en su condición de partículas sueltas. Es evidente también la presencia de poros, tal como se determinó experimentalmente a través de mediciones de densidad. Los poros normalmente se ubican en el contacto entre partículas duras, sitios donde el metal líquido tiene dificultades de ingresar, cavidades que normalmente tienen la forma esferoidal o cilíndrica alargada.



**Figura 4.8** Micrografías SEM en modo electrones secundarios del compuesto infiltrado TiC/Ni-20Cr. a) 500 x, b) 1000 x.

La Figura 4.9 muestran imágenes complementarias del compuesto en el modo de electrones retrodispersados. Dos fenómenos principales pueden ser observados. El primer caso es el de la presencia de una segunda fase en la matriz, la cual tiene preferencia a ubicarse en zonas próximas al refuerzo, y tienen forma de crecimiento aproximadamente acicular. Así mismo, comparando la forma de las partículas de TiC embebidas en la matriz, con la forma original que muestran como partículas individuales (Figura 4.5), es evidente que las partículas cerámicas presentan una morfología suavizada. Autores como Akhtar y col. [72], que reportan compósitos particulados en el sistema TiC/Cu, y León y col. [73] en el sistema TiC/Ni, ambos materiales procesados en técnicas en estado líquido, coinciden en describir el suavizamiento de las partículas de refuerzo debido a un fenómeno de solución-precipitación

de la fase de carburo de titanio. Este fenómeno que acompaña la buena mojabilidad del par metal-cerámico consiste en que los vértices agudos y aristas anguladas de las partículas de TiC son parcialmente disueltos por el metal líquido a elevada temperatura, manifestándose como Ti y C libres en solución en la matriz. Esta situación no ocurre con el bulto de las partículas, únicamente con un pequeño volumen superficial, y se manifiesta como inestable pues se reporta que, durante el enfriamiento a elevada temperatura, el Ti y C son eyectados de la matriz [73], formando nuevamente la fase cerámica de TiC, pero no como nuevas partículas, sino como TiC secundario que precipita en la superficie no disuelta de las partículas primarias, lo que resulta morfológicamente en el fenómeno de suavizamiento de las superficies del TiC.

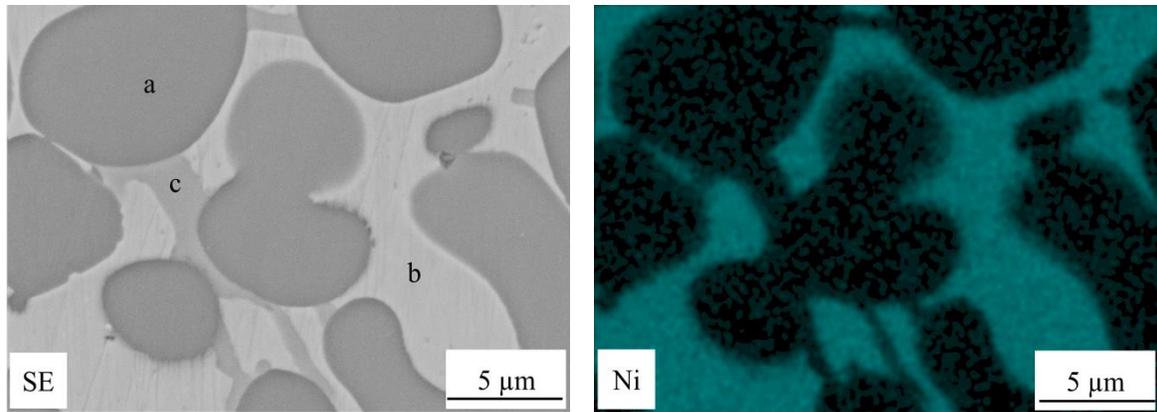


a)

b)

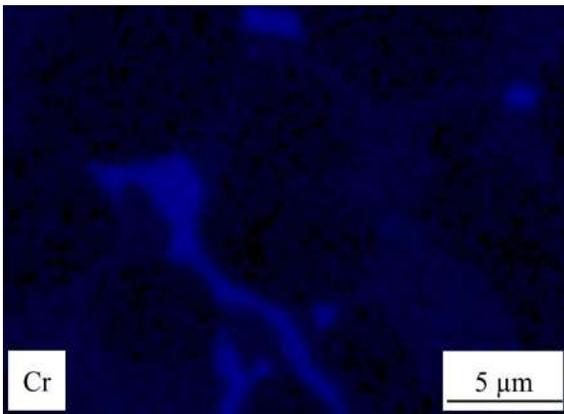
**Figura 4.9** Compósito TiC/Ni-20Cr en imagen composicional en modo de electrones retrodispersados. a) 500 x, b) 1500.

La Figura 4.10 muestra un mapeo composicional de la distribución espacial de los elementos Ni, Cr, Ti y C, en una región del compósito infiltrado. Se aprecia claramente la correspondencia del Ni a la zona de la matriz, lo mismo que el Cr, habiendo aparentemente algo de Ni en coincidencia con la ubicación de Cr. Se observa también coincidencia en la ubicación de Ti y C, puesto que son los constituyentes de las partículas de refuerzo TiC.

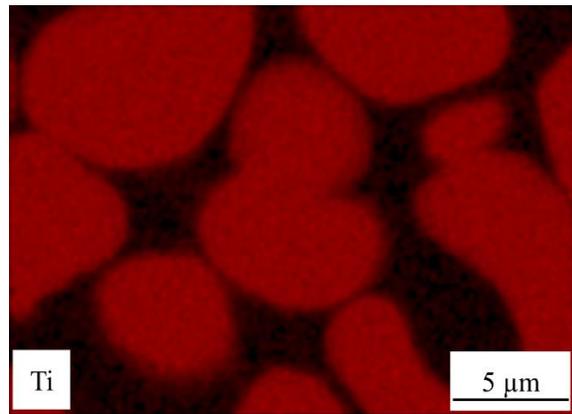


a)

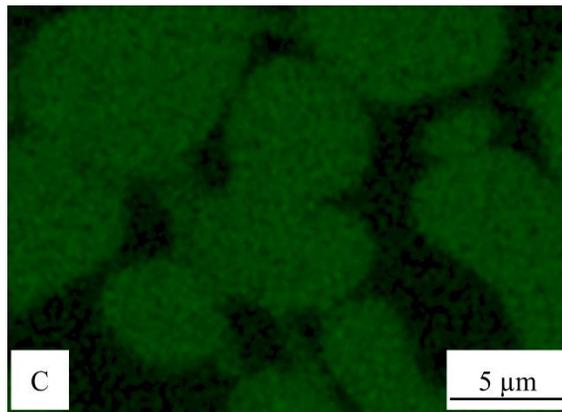
b)



c)



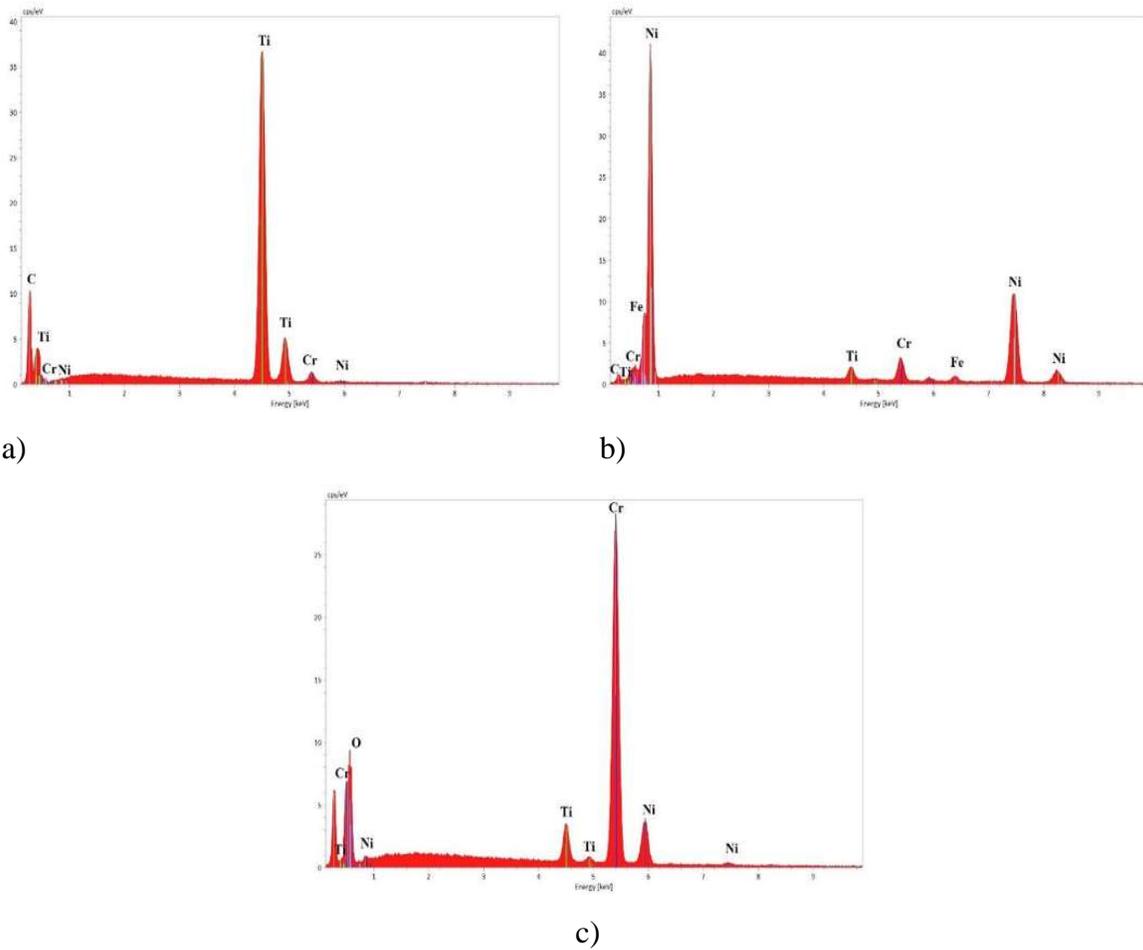
d)



e)

**Figura 4.10** Mapeo composicional de la distribución de elementos en una región del compósito TiC/Ni-20Cr. a) Imagen SEM, b) Ni, c) Cr, d) Ti, e) C.

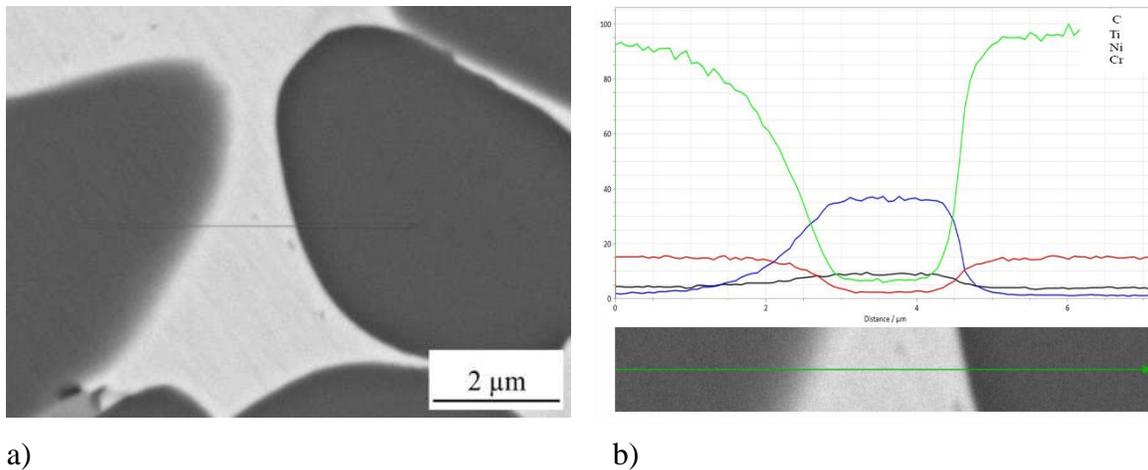
Como se señala en la imagen SEM de la Figura 4.10, se destacan tres fases principales, las cuales se analizaron por microanálisis puntuales de composición química EDS, resultados que se presentan en los espectros EDS de la Figura 4.11. La zona (a) corresponde al refuerzo TiC. Destacan principalmente los picos de TiC y C, constituyentes del cerámico, aun cuando se observa señal de Cr y Ni, que para este caso se considera un ruido dado el cerámico estable y la cercanía en periferia de la fase matriz al refuerzo. La zona (b) corresponde a la principal fase constituyente de la matriz en el compósito, donde destaca la presencia de Ni con alguna fracción de Cr, y el análisis señala posiblemente Ti. La composición corresponde a la solución sólida fase  $\alpha$  base Ni, conforme al diagrama binario Ni-Cr. El Fe constituye un ruido de la señal de análisis, puesto que no se encuentra presente en los componentes iniciales del compósito ni existe contacto con el mismo en posterior tratamiento. La zona (c) corresponde a las regiones de la matriz metálica enriquecida en Cr, donde se observa también Ni y la posibilidad de Ti. Fuera del alcance de este proyecto fue el estudio a mayor detalle de las fases formadas, por lo que se recomienda en un futuro efectuar estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en la identificación de fases.



**Figura 4.11** Análisis EDS en las regiones identificadas en la imagen SEM del compuesto TiC/Ni-20Cr.

La imagen de la Figura 4.12 corresponde a una micrografía en modo de electrones retrodispersados a 5000x, de una zona de proximidad entre partículas de refuerzo y matriz en el compuesto TiC/Ni-20Cr. La imagen se observa limpia en sus zonas interfaciales, sin aparente producto de reacción en la interface. A lo largo de la línea trazada, se efectuó un análisis composicional *line-scan*. Como se observa, en las regiones de las partículas vecinas, únicamente existen los componentes Ti y C, constituyentes del cerámico de refuerzo TiC. A lo largo de la línea, la separación entre partículas de TiC es de aproximadamente una micra. En esa región de la matriz se aprecia la presencia elemental de Ni y manifestación de Cr. Las zonas de transición de refuerzo a matriz son graduales, lo que se atribuye más que a una reacción en la interface, a la geometría y arreglo espacial en tres dimensiones del refuerzo

embebido en la zona matriz, que puede dar paso a la aparición de los diferentes elementos de análisis.



**Figura 4.12** Análisis lineal de composición en una región refuerzo-matriz del compuesto TiC/Ni-20Cr.

### 4.3 Dureza y módulo de elasticidad

Se llevó a cabo la medición del módulo de elasticidad por una técnica de ensayos no destructivos en un equipo *GrindoSonic*. La prueba consiste en analizar las ondas de sonido emitidas por una muestra que vibra en el modo de flexión. Para el ensayo, se requirieron los datos de masa y volumen para cada muestra evaluada, obteniendo los resultados de flexión, torsión y relación de Poisson mostrados en la Tabla 4.4. Se determinó un módulo elástico de 318.2 GPa, que es aproximadamente 45% mayor que el valor de 220 GPa para aleaciones *Nicrome* de composición aproximada 80% Ni, 20% Cr. El incremento del módulo elástico se debe a la incorporación de las partículas duras de refuerzo TiC, y está en el rango del valor reportado para el compuesto TiC/Ni de 389 GPa [73].

**Tabla 4.4** Módulo de flexión, torsión y relación de Poisson del compuesto TiC/Ni-20Cr.

|           | Gs (flex) (KHz) | Gs(Tors) (KHz) | ME (GPa)   | Poisson |
|-----------|-----------------|----------------|------------|---------|
| Probeta 1 | 37.0            | 37.6           | 320.01     | 0.3     |
| Probeta 2 | 38.8            | 39.2           | 315.07     | 0.3     |
| Probeta 3 | 38.0            | 38.0           | 319.40     | 0.3     |
| Promedio  | 37.9 ±0.9       | 38.3 ±0.8      | 318.2 ±2.7 | 0.3     |

Se realizaron pruebas de dureza a la aleación Ni-20Cr y al compuesto TiC/Ni-20Cr. En el caso de la aleación, se obtuvo una dureza de 202 HV, mientras que el compuesto tiene una dureza de 908 HV, que representa un incremento del 450% respecto de la aleación. El incremento se debe a la precipitación de segundas fases duras, pero principalmente a la contribución del alto volumen de partículas duras de TiC, las cuales se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz metálica. La dureza del compuesto TiC/Ni-20Cr resulta mayor que el valor de 716 HV reportado por León y col. [5] para el compuesto TiC/Ni, lo que significa una importante contribución de las fases base Cr en la matriz. Qi y col [40] también estudiaron la dureza de compósitos en el sistema TiC-Ni, reportando un incremento desde 304 HV de la aleación C-276 (Ni-15Cr-15Mo) a 577 HV en un compuesto TiC/Ni-Cr reforzado con 60% vol. de partículas de TiC. La elevada dureza se atribuye, principalmente a la excelente dureza del TiC y la restricción de deformación local de la matriz durante la indentación por la fuerte unión interfacial.

#### **4.4 Propiedades térmicas**

##### ***4.4.1 Coeficiente de Expansión Térmico y estabilidad térmica dimensional***

La expansión térmica se define como el desplazamiento de los átomos de sus posiciones originales aumentando así las distancias interatómicas. El TiC presenta una expansión térmica de  $7.4 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  y las aleaciones de níquel han sido reportadas de  $14-19 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ . El comportamiento en el compuesto es afectado por factores como fracción volumen de refuerzo, tamaño de las partículas y la contigüidad del refuerzo. La Figura 4.13 y la Figura

4.14 muestran los resultados obtenidos por dilatometría de la aleación Ni-20Cr y el compuesto TiC/Ni-20Cr, respectivamente. Se presenta el cambio longitudinal que experimentan las muestras ensayadas en el rango de temperatura de 35°C a 800°C. Se efectuaron tres ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento en ambos materiales, bajo atmósfera de argón, pues también se estudió la estabilidad dimensional bajo el efecto térmico a que fueron sometidos los materiales.

En el caso de la aleación matriz, la expansión dimensional en todo el rango de temperatura fue de 1.31%, mientras que en el compuesto, la expansión fue menor, mostrando 0.82% de dilatación lineal, de donde se observa claramente el efecto del 60 % volumen de partículas duras en la disminución del grado de expansión, motivo no únicamente de una mayor estabilidad dimensional del cerámico con la temperatura, sino también resultado de una distribución homogénea en la matriz y buena adhesión matriz-refuerzo.

Para fines prácticos, se puede considerar un comportamiento lineal de la expansión térmica en el rango de temperatura evaluado. No obstante, se ubicó de forma precisa dos rangos ampliamente lineales. En el rango de temperatura 35-500°C, la matriz presentó un coeficiente de  $16.09 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , y en el rango de 500-800°C fue de  $18.97 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ . En el caso del material compuesto TiC/Ni-20Cr, el coeficiente de expansión térmica en el rango 35-500°C fue de  $10.40 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , mientras que en el rango de 500-800°C fue de  $10.82 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ . Es claro nuevamente la contribución a la estabilidad dimensional que otorga el cerámico TiC.

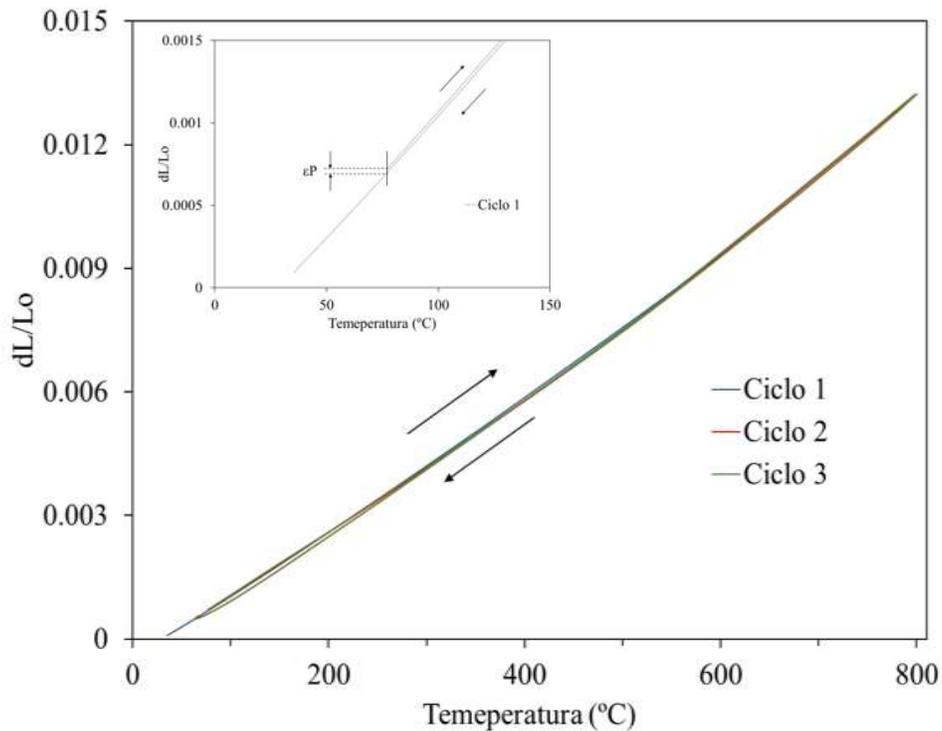
Resultados de la literatura por Jin y col. [74] reportan un coeficiente de expansión térmica de  $13-20 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  para la aleación Ni-20Cr en el rango de temperatura de 25-1025°C, valor que coincide en su punto medio con el coeficiente determinado en el presente trabajo. Por su parte, Qi y col. [34, 40] reportan un coeficiente de expansión térmico de la aleación C-276 (Ni-15Cr-15Mo) de  $13.06 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  para el rango 20-450°C, mientras que la aleación reforzada con 60 % vol. de refuerzo presentó un coeficiente de  $8.914 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  a  $9.204 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , en los cuales se utilizó una variación de contenido de Mo entre 9-12%. El valor reportado por tales autores, es ligeramente menor pero muy similar al encontrado para el actual compuesto TiC/Ni-20Cr. En otro trabajo, Qi y col. [42] reporta también resultados

similares de coeficiente para compósitos base Ni discontinuamente reforzados con TiC, no obstante que emplea partículas de tamaño 10  $\mu\text{m}$ , que son hasta tres veces más grandes que el tamaño medio del presente trabajo. El hecho de ajustar hasta para dos rangos de temperatura el coeficiente de expansión térmico, es común y en ocasiones más representativo de las conductas térmicas de los compósitos. León y col. [5] estudiaron la dilatación del material TiC/Ni con aproximadamente 60% volumen de refuerzo, encontrando un comportamiento lineal en el rango de 50-500°C, con un coeficiente de  $9.52 \times 10^{-6} \pm 0.4 \text{ C}^{-1}$ , y con un incremento a  $10.53 \times 10^{-6} \pm 0.5 \text{ C}^{-1}$  en el rango de 50-1000°C. Los valores no sólo son similares al presente compósito TiC/Ni-20Cr, sino que también se muestra como hay mayor dilatación en el rango superior de temperatura.

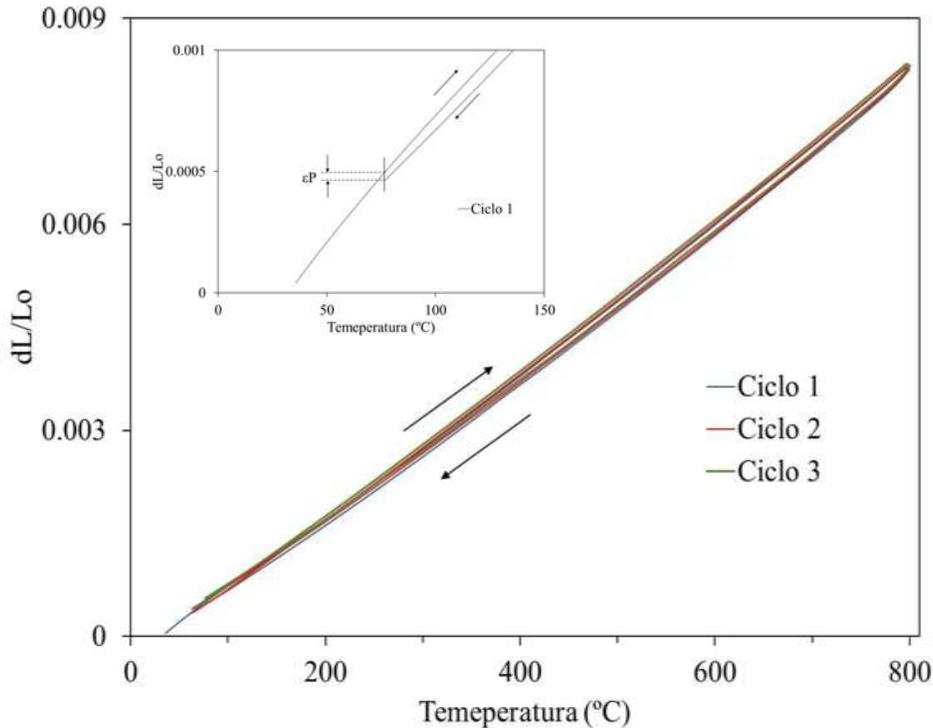
Los experimentos de hasta tres ciclos térmicos continuos se practicaron con el propósito de determinar el grado de histéresis en el estrés térmico residual que resulta de un proceso competitivo de relajación plástica limitada y endurecimiento por deformación [75]. Esta característica tiene su origen en las tensiones térmicas inducidas en la matriz debido a la diferencia entre los CTE de la matriz y las partículas cerámicas de refuerzo [76]. Debido al rendimiento de la matriz, el ciclo térmico puede conducir a la aparición de histéresis de deformación entre los segmentos de calentamiento y enfriamiento y también a la deformación residual permanente [77]. El gran estrés térmico interno puede ser introducido durante la fabricación o en procesamientos posteriores.

Se encontró que el compósito y la aleación retienen aproximadamente 0.0028% de esfuerzo residual plástico ( $\epsilon_P$ ). Wall [75] explica en su trabajo que la tensión residual en los compósitos se genera con el enfriamiento a partir de la temperatura de procesamiento, principalmente debido a la falta de coincidencia en los coeficientes de expansión térmica (CTEs) de las fases constituyentes. En una investigación previa, León y col. [5] encontraron que el compósito TiC/Ni con el mismo contenido de fase cerámica retiene 0.003% de deformación plástica, calificándolo como estable térmicamente, comparativo que establece al presente compósito TiC/Ni-20Cr como material dimensionalmente estable. De los estudios, se observó histéresis marginal entre los tres ciclos, con una diferencial máxima de deformación ( $\Delta\epsilon$ ) a la temperatura de 500°C. Los valores de histéresis para la aleación, fueron

de  $8.837$ ,  $2.841$  y  $3.615 \times 10^{-5}$  para el primer, segundo y tercer ciclo, respectivamente. En el caso del compósito, la histéresis fue de  $1.432$ ,  $1.344$  y  $1.507 \times 10^{-4}$ , para cada ciclo, considerándose prácticamente iguales, lo que nuevamente establece la mejor estabilidad que provee al material la incorporación de la fase cerámica de TiC. Autores como León y col [5] indican que durante el primer calentamiento se presenta una relajación de la tensión interna alcanzando un estrés interno de casi cero, y el segundo ciclo de calentamiento corresponde a la diferencia de estrés producido después del primer ciclo. Las bajas deformaciones del compósito son atribuidas a sus características micro estructurales, particularmente la distribución homogénea de las partículas cerámicas en la matriz.



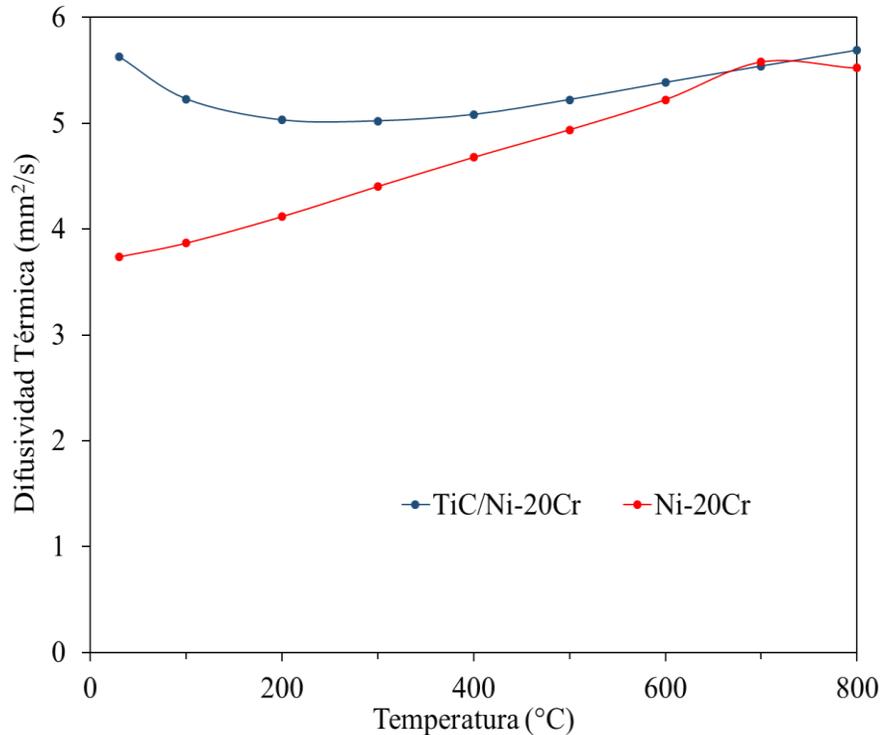
**Figura 4.13** Cambio dimensional vs. temperatura de la aleación Ni-20Cr.



**Figura 4.14** Cambio dimensional vs. temperatura del compuesto TiC/Ni-20Cr.

#### 4.4.2 Conductividad térmica

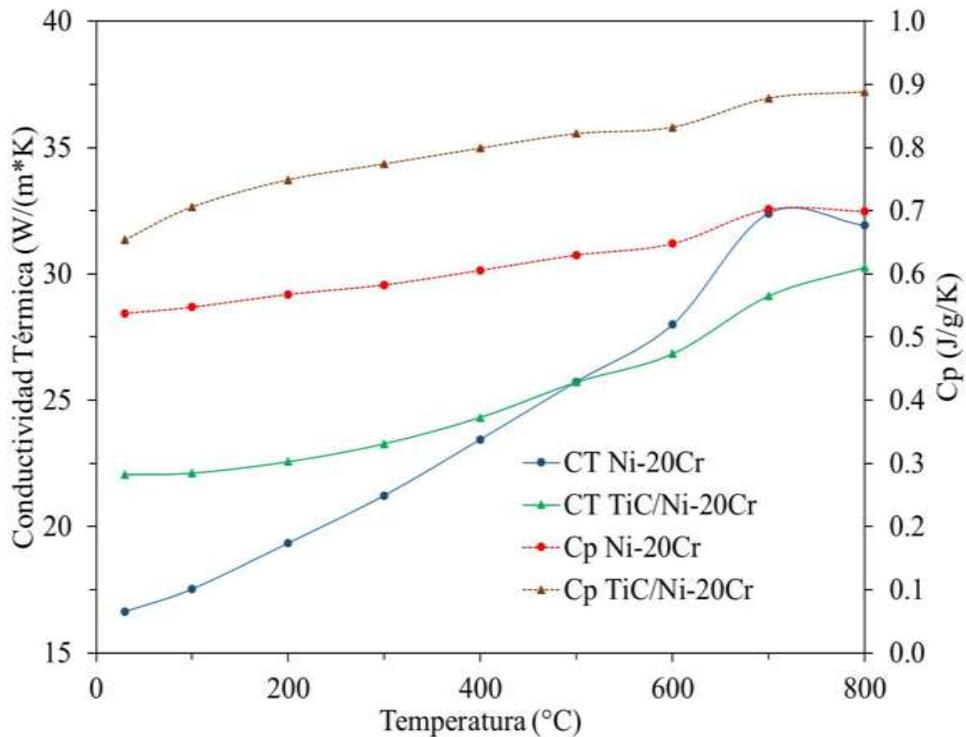
Se realizaron mediciones de conductividad térmica a la aleación Ni-20Cr y el compuesto TiC/Ni-20Cr por la técnica laser flash (*Netzsch LFA 467 HT HyperFlash*). El equipo hace un registro de la difusividad térmica y capacidad calorífica ( $C_p$ ) de cada muestra, y mediante cálculos que consideran la densidad del material, se obtiene la conductividad térmica a cada una de las temperaturas medidas. La Figura 4.15 compara la difusividad térmica de la aleación y el compuesto. Se observa que la difusividad de la matriz Ni-20Cr fue menor que el compuesto TiC/Ni-20Cr. En el rango de medición, además de una ligera disminución a baja temperatura, el compuesto muestra un comportamiento casi estable de difusividad durante todo el rango de temperatura bajo estudio, con un valor medio de  $5.31 \pm 0.26 \text{ mm}^2/\text{s}$ . En el caso de la matriz, la difusividad térmica incrementó de forma constante con la temperatura, alcanzando la mayor difusividad de  $5.58 \text{ mm}^2/\text{s}$  a  $700^\circ\text{C}$ , valor similar al logrado por el compuesto de  $5.54 \text{ mm}^2/\text{s}$ .



**Figura 4.15** Comparación de la difusividad térmica del compuesto TiC/Ni-20Cr y la aleación Ni-20Cr.

La Figura 4.16 compara la conductividad térmica y Cp del compuesto y la aleación. En el caso del Cp, es similar una conducta creciente con la temperatura para ambos materiales, pero se mantiene siempre mayor el compuesto. El Cp del compuesto fue aproximadamente 0.9 J/g/K a 800°C, y la aleación presentó 0.7 J/g/K. Una vez calculada la conductividad, del gráfico se aprecia que la conductividad térmica de la aleación incrementó linealmente desde temperatura ambiente hasta 600°C, con una mayor pendiente a 700°C, donde se logra el máximo de 33 W/m K, y disminuye a 32 W/m K a la máxima temperatura de medición de 800°C. En el caso del compuesto, la conductividad térmica siempre fue mayor a temperaturas bajas, hasta igualarse en 500°C, para después seguir creciendo de forma aproximadamente lineal con la temperatura, pero siendo menor que la aleación, alcanzando un máximo de 29 W/m K a 800°C.

Jin y col. [74] realizaron mediciones de conductividad térmica al Ni puro y aleaciones base níquel, incluyendo la aleación Ni-20Cr, desde 400°C a 1000°C. Reportan valores de 65-90 W/m K para Ni puro, para el que la conductividad decrece a mayor temperatura. Para el caso de la aleación Ni-20Cr, reportaron valores de 15-30 W/m K. Por otro lado, León y col. [5] estudiaron la conductividad térmica del compuesto TiC/Ni reforzado con 60 %vol. de partículas cerámicas, reportando el valor de  $46.32 \pm 0.1$  W/m K en el rango de temperatura de 25-700°C. Comparado con este valor, se obtiene que la conductividad térmica del compuesto TiC/Ni-20Cr es menor que la de un compuesto similar de matriz de níquel puro TiC/Ni, lo que se atribuye a que la conductividad térmica del Ni puro es hasta siete veces mayor que la de la aleación Ni-20Cr Tabla 2.2.

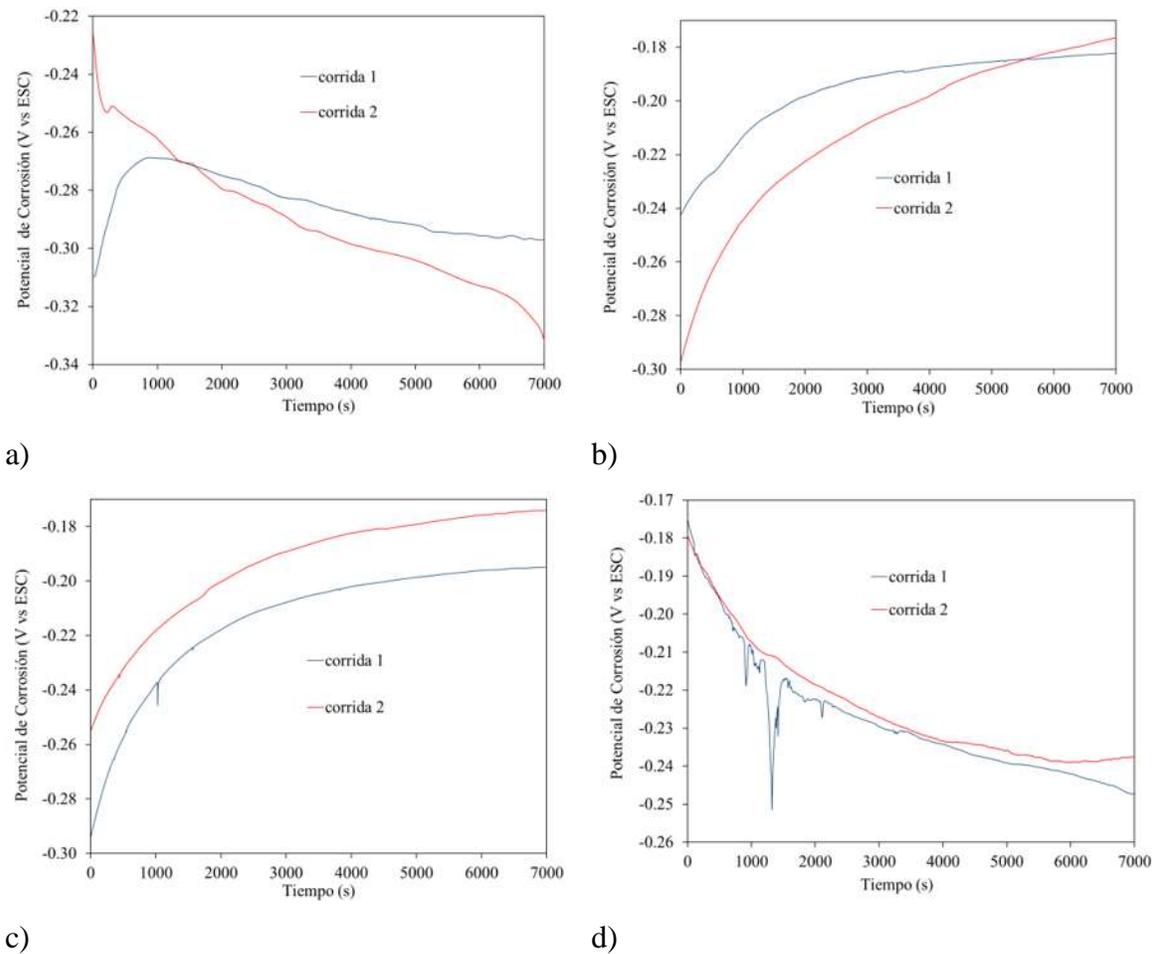


**Figura 4.16** Conductividades térmicas y Cp de Compósito TiC/Ni-20Cr y aleación Ni-20Cr

## 4.5 Técnicas Electroquímicas

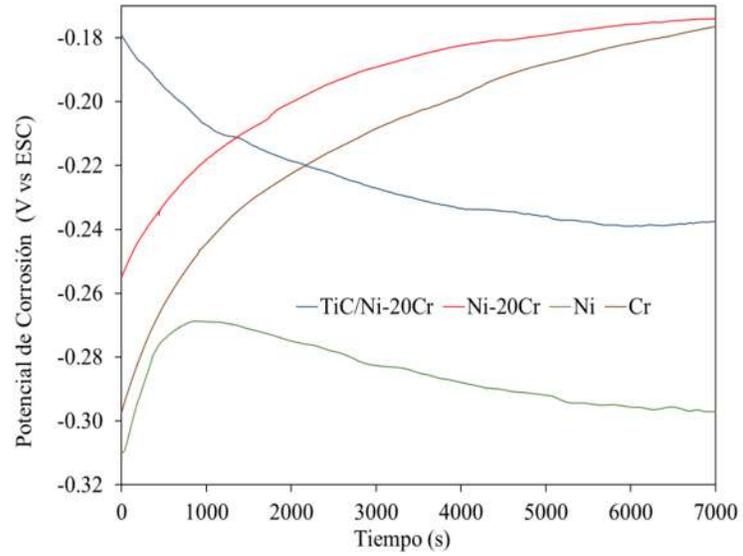
### 4.5.1 *Potencial de corrosión (E<sub>corr</sub>)*

Para llevar a cabo la aplicación de las técnicas electroquímicas es importante primero conocer los potenciales de corrosión de los metales puros Ni y Cr, de la aleación (Ni-20Cr) y del compuesto (TiC/Ni-20Cr). Se llevó a cabo la medición de los potenciales de corrosión, por el tiempo necesario hasta alcanzar la estabilidad, efectuando pruebas por duplicado. La Figura 4.17 muestra los gráficos de los potenciales obtenidos. Las condiciones de medición fueron en agua de mar sintética con flujo estático, a la temperatura ambiente y presión atmosférica del puerto de Veracruz. De acuerdo a los potenciales se determinó un tiempo de estabilidad de 7000 s para todos los materiales examinados. Es importante registrar el tiempo de estabilización antes de aplicar las diferentes técnicas electroquímicas de análisis.



**Figura 4.17.** Potenciales de corrosión a) Ni, b) Cr, c) Ni-20Cr, d) TiC/Ni-20Cr

La Figura 4.18 presenta los potenciales de los cuatro diferentes materiales en un mismo gráfico; de acuerdo a la reproducibilidad de los datos, se tomó únicamente sólo una de las corridas para comparación. La Tabla 4.5 resume los potenciales de corrosión. La disminución del potencial en el compuesto, respecto de la aleación, se atribuye a la adición del refuerzo cerámico de TiC. El potencial reportado por Durán y col. [4] para Ni puro es de -0.2956 V vs ESC, valor similar al encontrado en este trabajo. También reportan el potencial en un compuesto de matriz de níquel puro, TiC/Ni, el cual fue de -0.320 V vs ESC. La diferencia de potenciales entre el compuesto de Durán y el compuesto TiC/Ni-20Cr está dada por la presencia del cromo en la matriz del compuesto [78].



**Figura 4.18.** Variación del potencial de corrosión de los materiales en estudio.

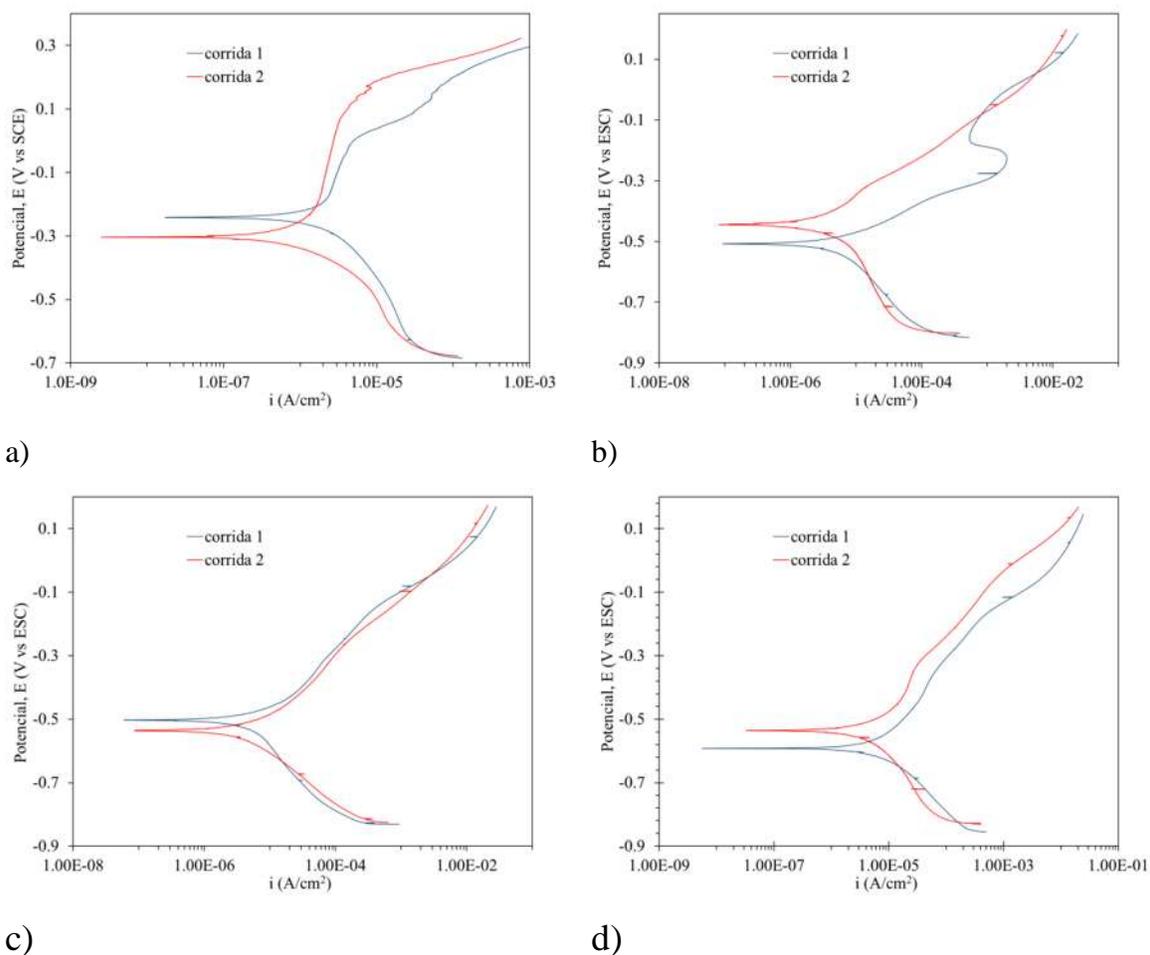
**Tabla 4.5** Potenciales de corrosión de los materiales estudiados.

| Muestra     | E <sub>corr</sub> (V vs ESC) |
|-------------|------------------------------|
| Ni          | -0.297                       |
| Cr          | -0.176                       |
| Ni-20Cr     | -0.174                       |
| TiC/Ni-20Cr | -0.237                       |

## 4.5.1 Curvas de polarización

### 4.5.1.1 Curvas de Polarización para Ni

En la Figura 4.19 se muestran las curvas de polarización del níquel para los tiempos de 0, 6, 12 y 24 h. Todos los experimentos se efectuaron por duplicado para comprobar reproducibilidad, tomando sólo una de las corridas para el estudio detallado.



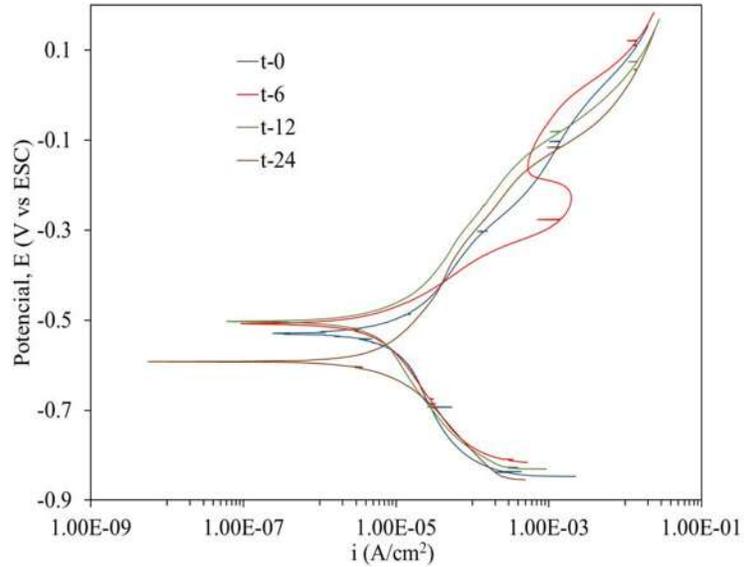
**Figura 4.19.** Curva de Polarización por duplicado de Ni a diferentes tiempos de exposición  
a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24

La Figura 4.20 muestra las curvas de polarización del Ni para los cuatro tiempos estudiados en inmersión en agua de mar sintética. El potencial de corrosión disminuyó en t-24,

desplazándose a zonas mas electronegativas, debido a que el medio con contenido de  $\text{Cl}^-$  interviene en el mecanismo de generación y disolución de la capa de productos de corrosión, y por tanto, incrementa el rango de potenciales donde se produce la disolución activa del níquel [79, 80].

La rama anódica de las curvas de polarizacion se comportan de manera similar para todos los tiempos, sin embargo no se logra totalmente la pasivación del Ni, por lo cual se da un proceso de transferencia de carga con influencia de transferencia de masa. Solamente para t-6 es clara la zona de pasivación, donde ocurre un proceso por transferencia de masa; posteriormente sucede el rompimiento de la capa pasiva y se presenta un proceso por transferencia de carga, por lo que se trata de un proceso mixto. En la rama catódica se observa que en los tiempos 0, 6 y 12 ocurre un proceso de corrosión mixto que se caracteriza por la transferencia de carga, influenciado por un proceso de transferencia de masa del seno de la solución a la superficie. En t-24 se presenta un proceso de transferencia de carga.

Duran y col. [4] reportan para la rama catódica de curvas de polarización de Ni un comportamiento similar en todos los tiempos de inmersión, alcanzando pequeñas zonas de pasivación. Sin embargo, el Ni tampoco logra pasivarse totalmente, indicando que se presentan procesos de transferencia de carga con influencia de transferencia de masa. Mientras que en las pendientes de Tafel anódicas correspondientes a 24 h fueron típicas de un proceso puro de corrosión (transferencia de carga), en la rama catódica observaron que a 6 y 24 h se presentó un proceso de transferencia de carga, mientras que a 0 y 12 h de inmersión, ocurrió un proceso mixto.



**Figura 4.20.** Curvas de polarización de Ni para los tiempos de 0, 6, 12 y 24 h.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados del análisis cuantitativo de las curvas de polarización del Ni puro. Con las pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización de la Figura 4.20 se obtuvo la constante de Stern y Geary. Para el caso de la velocidad de corrosión, se utilizó la  $i_{corr}$  obtenida de dichas curvas. Los resultados muestran que la velocidad de corrosión aumentó a medida que transcurrió el tiempo hasta las 12 horas de exposición, alcanzando en este punto la mayor  $V_{corr}$  al ocurrir el rompimiento de la película formada de los productos de corrosión que cubre la superficie metálica. A t-24 disminuye nuevamente por la renovación de dicha película.

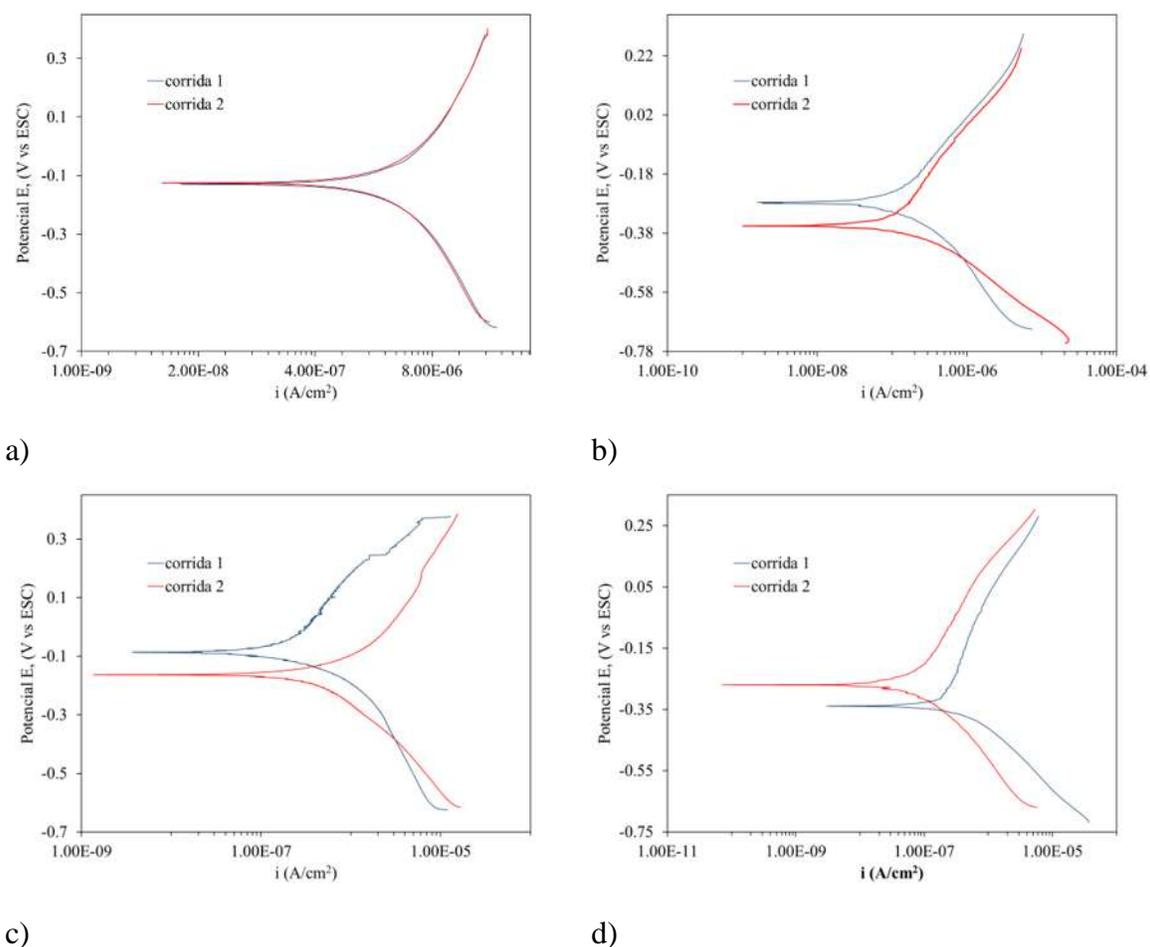
Las densidades de corriente reportadas por Durán y col. [4] para Ni puro, se presentan en la misma década que las encontradas en este trabajo, y se mantuvieron en valores similares durante las 24 h de inmersión, lo que indica que la velocidad de corrosión del Ni se mantiene constante durante las primeras 24 h.

**Tabla 4.6.** Análisis Cuantitativo de CP Ni

| Ni        |                 |                 |        |                                 |                     |
|-----------|-----------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------------------|
| Tiempo(h) | $b_a$ (V/dec i) | $b_c$ (V/dec i) | B      | $i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $V_{corr}$ (mm/año) |
| 0         | 0.70303         | 0.24224         | 0.0782 | 1.9125E-06                      | 0.0206              |
| 6         | 0.11651         | 0.13556         | 0.0272 | 6.5778E-06                      | 0.0708              |
| 12        | 0.23039         | 0.25114         | 0.0522 | 1.0782E-05                      | 0.1160              |
| 24        | 0.21985         | 0.11417         | 0.0326 | 7.1299E-06                      | 0.0767              |

#### 4.5.1.2 Curvas de polarización para Cromo

En la Figura 4.21 se muestran las curvas de polarización del Cr en agua de mar sintética para los 4 tiempos estudiados, bajo las mismas condiciones ambientales. Nuevamente se aprecia buena reproducibilidad entre experimentos, tomando una de las curvas para el posterior análisis.

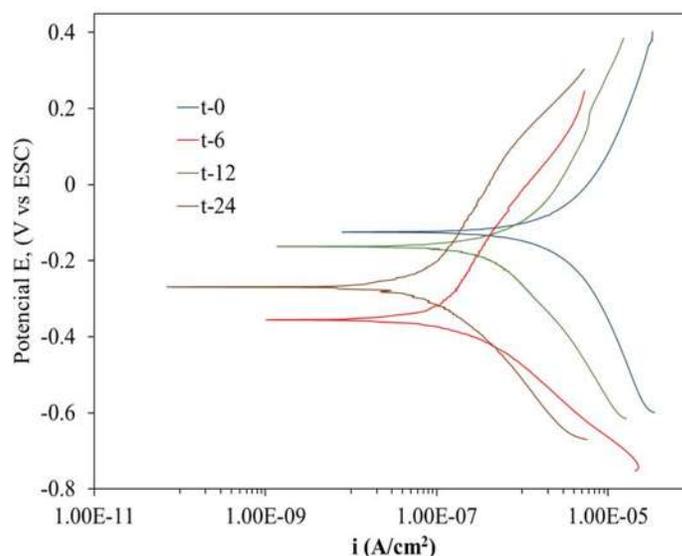


**Figura 4.21.** Curva de Polarización por duplicado de Cr a diferentes tiempos de exposición.

a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24.

De acuerdo a las curvas de polarización de la Figura 4.22, los potenciales a los tiempos t-6 y t-24 se desplazaron a zonas más electronegativas. Al inicio del ensayo, en t-0 se tiene el potencial más electropositivo, para cambiar en t-6 al máximo valor electronegativo. Al

tiempo t-12 se aproxima nuevamente al potencial de t-0, y finalmente en t-24 hay un nuevo desplazamiento a potencial más electronegativo. Esta conducta con el tiempo de inmersión se debe a la formación y rompimiento de la película pasiva, formada de los productos de corrosión sobre la superficie del cromo [81]. De las curvas anódicas no es clara una pasivación severa, por lo que se trata de un proceso mixto. Es decir, existe transferencia de carga influenciada por una transferencia de masa del seno.



**Figura 4.22** Curvas de polarización de Cr para los tiempos 0, 6, 12 y 24 h.

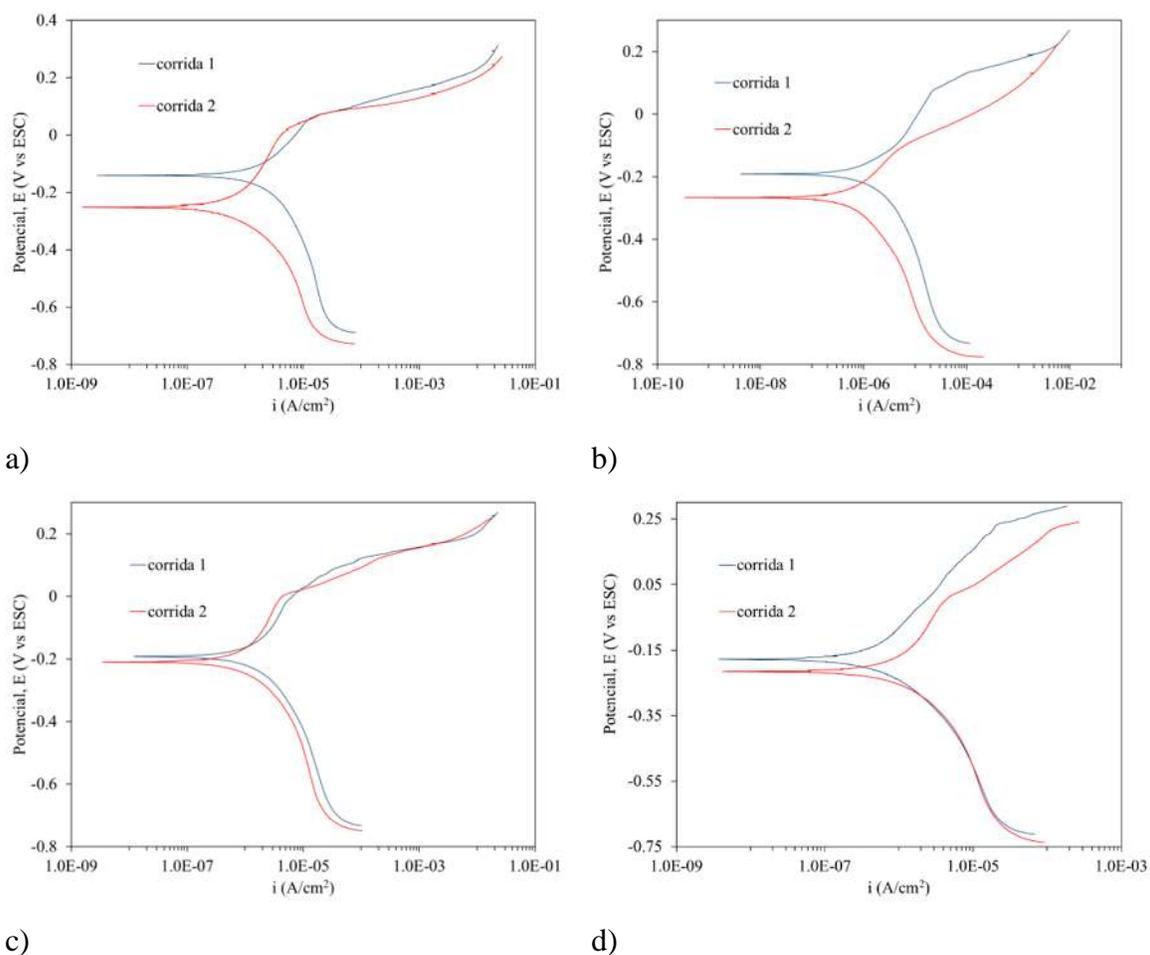
La Tabla 4.7 muestra los parámetros electroquímicos para Cr en los diferentes tiempos de estudio. Del análisis de las pendientes de Tafel de las curvas de polarización se obtuvo la constante de Stern y Geary. Para el caso de la velocidad de corrosión, se utilizó la  $i_{corr}$  obtenida de dichas curvas. Las velocidades de corrosión obtenidas muestran fluctuaciones durante las 24 horas de inmersión, aumentando y disminuyendo con el transcurso del tiempo. Esto es atribuido a la película formada por los productos de corrosión sobre la superficie del metal. El rompimiento de la película protectora provoca el aumento en la  $V_{corr}$  del cromo.

**Tabla 4.7.** Análisis Cuantitativo de CP de Cr.

| Cr        |                 |                 |        |                                 |                     |
|-----------|-----------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------------------|
| Tiempo(h) | $b_a$ (V/dec i) | $b_c$ (V/dec i) | B      | $i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $V_{corr}$ (mm/año) |
| 0         | 0.27601         | 0.21072         | 0.0519 | 2.0497E-06                      | 0.0163              |
| 6         | 0.34958         | 0.11632         | 0.0379 | 1.17E-07                        | 0.0009              |
| 12        | 0.25218         | 0.2464          | 0.0541 | 3.9386E-07                      | 0.0031              |
| 24        | 0.60812         | 0.095652        | 0.0359 | 1.9286E-07                      | 0.0015              |

### 4.5.1.3 Curvas de polarización para Ni-20Cr

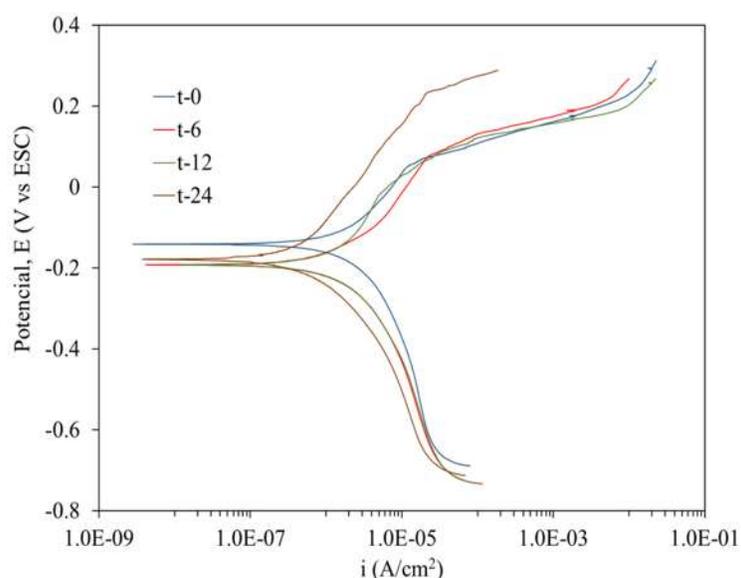
La Figura 4.23 muestra las curvas de polarización de la aleación Ni-20Cr para los cuatro tiempos estudiados. Dado la reproducibilidad de experimentos, para el análisis cuantitativo se selecciona sólo una de las curvas experimentales.



**Figura 4.23.** Curva de Polarización por duplicado de Ni-20Cr a diferentes tiempos de exposición a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24

La Figura 4.24 presenta las curvas de polarización de la aleación Ni-20Cr en agua de mar sintética. Se observa que los potenciales se mantuvieron cercanos a un mismo valor, de aproximadamente -0.2 V. El t-0 se encuentra ligeramente desplazado hacia zonas más positivas, lo que se asocia a que en esta etapa la superficie se encuentra aún muy activa y no

se ha formado la película de protección. En la rama anódica se observa inicialmente una densidad de corriente límite, para después mostrar un cambio asociado a un proceso por transferencia de masa influenciado por un proceso de transferencia de carga. Se observa que las curvas de polarización alcanzan zonas de pasivación en los tiempos 0, 6, 12 y 24, con un posterior rompimiento de la película y posterior repasivación sólo en tiempos de 0, 6 y 12 horas. En la reacción de reducción, se observa un proceso de transferencia de carga influenciado por un proceso de transferencia de masa (proceso difusional) o del oxígeno del seno de la solución a la superficie, por lo cual se trata de un proceso mixto.



**Figura 4.24.** Curvas de polarización de Ni-20Cr para los tiempos 0, 6, 12 y 24h.

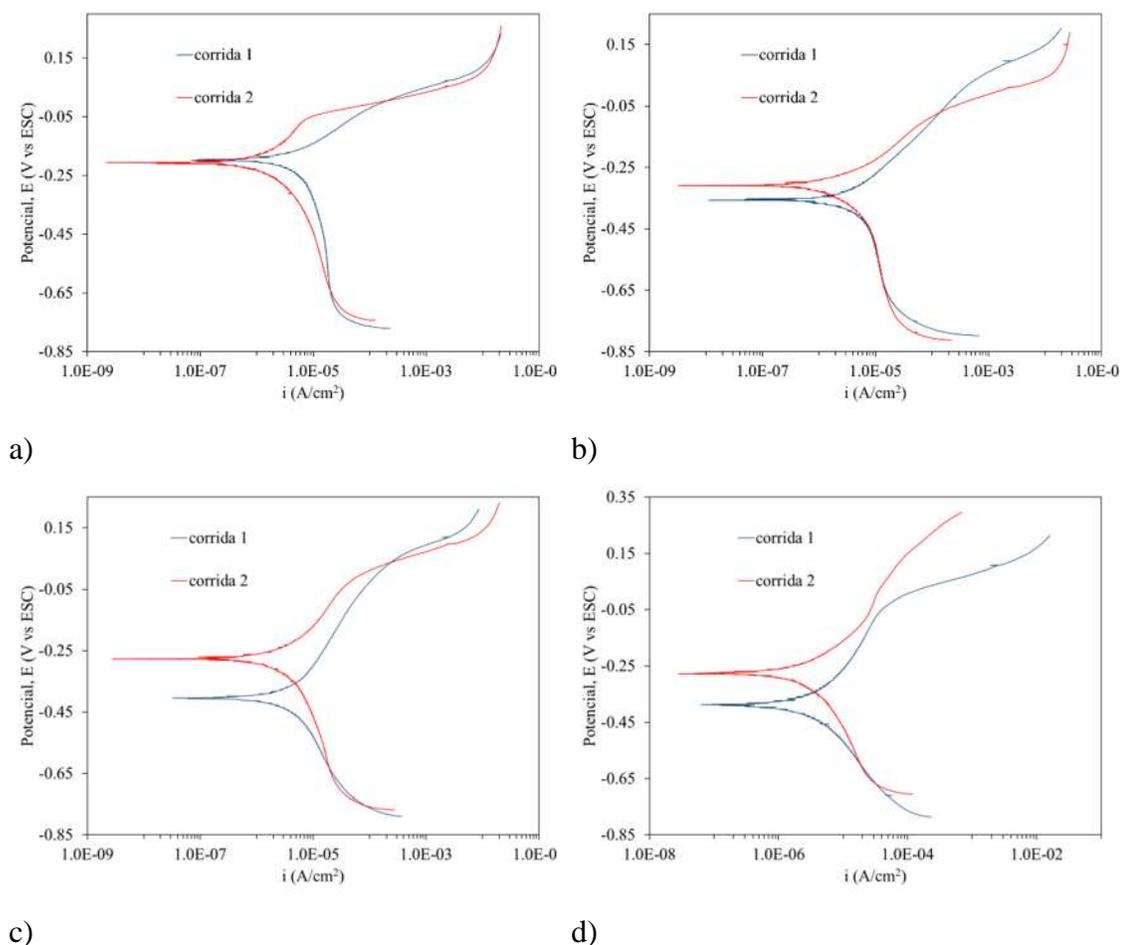
La Tabla 4.8 muestra los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización de la aleación Ni-20Cr. De acuerdo a las pendientes de Tafel obtenidas, se obtuvo la constante de Stern y Geary. El análisis cuantitativo muestra que las velocidades de corrosión se mantuvieron cercanas en los tiempos de 0, 6 y 12 h, posteriormente se presentó una ligera disminución de  $V_{corr}$  en t-24, lo que se atribuye a la película de los productos de corrosión formada. Como se mencionó anteriormente, se tiene un proceso mixto, comprobándose en las pendientes, las cuales son mayores a 0.120 V en los tiempos de 0, 6, 12 y 24 horas.

**Tabla 4.8.** Análisis Cuantitativo de CP Ni-20Cr

| Ni-20Cr    |                 |                 |        |                                 |                     |
|------------|-----------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------------------|
| Tiempo (h) | $b_a$ (V/dec i) | $b_c$ (V/dec i) | B      | $i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $V_{corr}$ (mm/año) |
| 0          | 0.1673          | 0.21268         | 0.0407 | 1.2023E-06                      | 0.0123              |
| 6          | 0.14234         | 0.21927         | 0.0375 | 9.4654E-07                      | 0.0107              |
| 12         | 0.23172         | 0.28249         | 0.0553 | 1.0891E-06                      | 0.0123              |
| 24         | 0.22014         | 0.19276         | 0.0446 | 3.6535E-07                      | 0.0041              |

#### 4.5.1.4 Curvas de polarización del compuesto TiC/Ni-20Cr

Los gráficos de la Figura 4.25 muestran la reproducibilidad de las curvas de polarización a los diferentes tiempos de inmersión en agua de mar sintética para el compuesto TiC/Ni-20Cr, bajo condiciones de temperatura y presión atmosférica del puerto de Veracruz, y condiciones estáticas. Para el análisis de las curvas de polarización se considera una de las corridas efectuadas para cada tiempo.

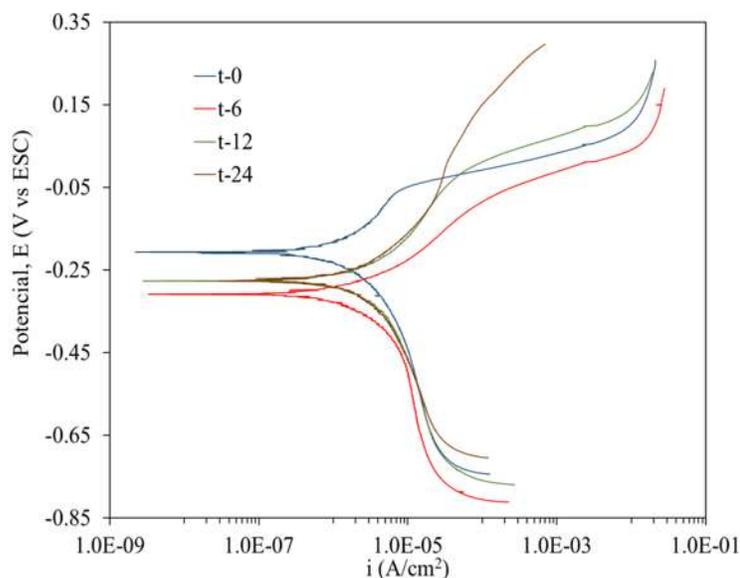


**Figura 4.25.** Curva de Polarización por duplicado de TiC/Ni-20Cr a diferentes tiempos de exposición a) t-0, b) t-6, c) t-12, d) t-24

En la Figura 4.25 se muestran las curvas de polarización del TiC/Ni-20Cr a los diferentes tiempos de inmersión. Las curvas de polarización se mantienen similares en su potencial de

corrosión, a excepción del tiempo inicial  $t=0$  donde se observa un desplazamiento hacia potenciales más positivos. En el contacto inicial la superficie es aún muy reactiva y no hay formación de capa protectora [82, 83]. Se observa que en la rama anódica se alcanzan zonas de pasivación para los tiempos 0, 6 y 12, no siendo clara la formación a  $t=24$ . La reacción de oxidación del metal presenta un proceso de transferencia de carga (proceso activacional) influenciado con transferencia de masa (proceso difusional) o del oxígeno a través de la película de los productos de corrosión absorbida sobre la superficie metálica. En la reacción de reducción se observa un comportamiento similar al de oxidación. Se trata de un proceso mixto donde se presenta un proceso de transferencia de carga influenciado por un proceso de transferencia de masa (oxígeno) del seno de la solución a la superficie.

Duran y col. [4] reportan de la corrosión de un compuesto binario TiC/Ni, que en la rama anódica hay tendencia a la pasivación a los tiempos de 0 y 6 h, llegando a alcanzar pequeñas zonas de pasivación a las 12 h y 24 h. Sin embargo, la formación de productos de corrosión benéficos para que el material se pasive no fue muy marcada. Este comportamiento lo atribuyen a la característica estructural del compuesto con cierto grado de porosidad, lo que constituye sitios intersticiales capaces de generar celdas de aireación diferencial que ocasionan sitios activos de corrosión impidiendo la completa pasivación de la matriz de Ni. En cambio, en la rama catódica de las curvas de polarización del compuesto reportan un comportamiento similar para todos los tiempos de exposición, tratándose de un proceso de corrosión tipo mixto. La conducta electroquímica es similar a la que sigue el actual compuesto TiC/Ni-20Cr.



**Figura 4.26.** Curvas de polarización de TiC/Ni-Cr para los tiempos 0, 6, 12 y 24h

La Tabla 4.9 resume los parámetros electroquímicos del análisis cuantitativo a partir de las curvas de la Figura 4.26. Nuevamente, de las pendientes de Tafel se obtuvo la constante de Stern y Geary. Para el cálculo de la velocidad de corrosión, se utilizó la  $i_{corr}$  obtenida de las curvas. Los resultados muestran que la velocidad de corrosión aumentó exponencialmente a medida que transcurre el tiempo de inmersión hasta las 12 horas de exposición. Posteriormente, a t-24 la velocidad de corrosión disminuye al valor cercano de t-0. Este comportamiento es atribuido a que durante las primeras 12 horas de exposición sucede rompimiento de la película pasiva, de tal manera que siempre hay superficie activa expuesta. El rompimiento de la película debe ser menos complicado que en el caso de la aleación metálica, puesto que en el compósito la presencia de las partículas de TiC rompen la continuidad de la película protectora, permitiendo un mecanismo de rompimiento y formación en diferentes puntos de la superficie corroída, lo que provoca el incremento de la velocidad de corrosión. Finalmente, en el tiempo de 24 horas, hay de nuevo formación de la película, provocando disminución de la  $V_{corr}$ .

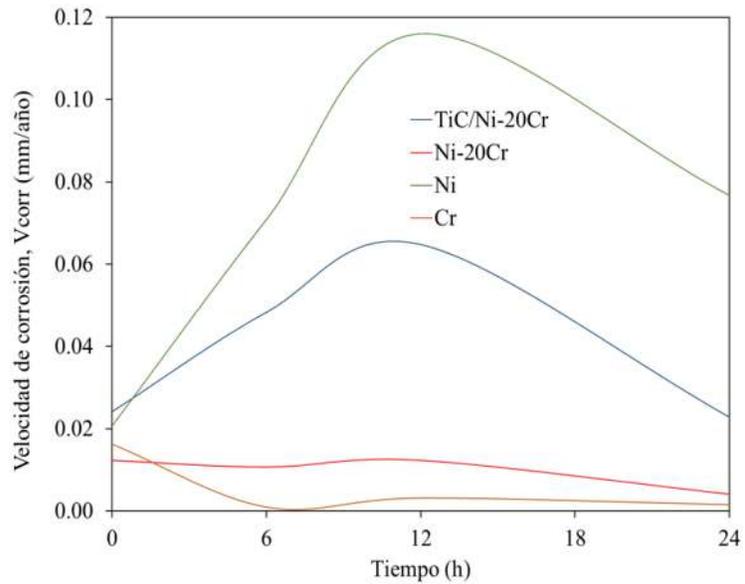
**Tabla 4.9.** Análisis Cuantitativo de CP TiC/Ni-20Cr

| TiC/Ni-20Cr |                 |                 |        |                                 |                     |
|-------------|-----------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------------------|
| Tiempo (h)  | $b_a$ (V/dec i) | $b_c$ (V/dec i) | B      | $i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $V_{corr}$ (mm/año) |
| 0           | 0.22111         | 0.26187         | 0.0521 | 1.5121E-06                      | 0.0241              |
| 6           | 0.15239         | 0.27951         | 0.0428 | 3.0261E-06                      | 0.0483              |
| 12          | 0.23779         | 0.36524         | 0.0625 | 4.0601E-06                      | 0.0648              |
| 24          | 0.21051         | 0.16813         | 0.0406 | 1.4312E-06                      | 0.0228              |

#### 4.6.2.5. Velocidades de corrosión obtenidas con curvas de polarización

En la Figura 4.27 se presentan y comparan las velocidades de corrosión de los materiales en estudio: Ni, Cr, aleación Ni-20Cr y compuesto TiC/Ni-20Cr. Se observa que la mayor velocidad de corrosión se presenta en el Ni puro en todos los tiempos de estudio, mientras que el Cr metálico es el material que presenta la menor velocidad de corrosión, a excepción del tiempo inicial. Al alear el níquel con 20% de cromo, la aleación Ni-20Cr reduce su velocidad de corrosión respecto del Ni puro. El compuesto a pesar de que presenta una mayor velocidad de corrosión que la aleación, tiene menor velocidad de corrosión que el Ni metálico. La máxima  $V_{corr}$  del compuesto, al igual que la de los otros metales una vez inmersos en la solución salina, sucede a tiempo 12 horas. De manera similar a la aleación matriz Ni-20Cr, hacia la etapa final de inmersión desarrolla nuevamente pasivación por la película protectora de productos de corrosión, disminuyendo notablemente la  $V_{corr}$  a tiempo de 24 horas, alcanzando un valor como el del contacto inicial a t=0. Aun cuando la conducta de las curvas de  $V_{corr}$  del compuesto y aleación es similar una vez inmersos en el electrolito, es claro que la  $V_{corr}$  del compuesto se incrementa por la presencia de las partículas de refuerzo de TiC. Ello encuentra explicación en dos factores principales. Primero, mientras que la aleación Ni-20Cr es un metal denso, libre de poros, el compuesto TiC/Ni-20Cr tiene 6.49% de porosidad. Los huecos expuestos en la superficie, que corresponden a exposición del electrolito con superficies internas de la matriz metálica, o bien a contacto del electrolito con zonas de contactos entre partículas duras, proveen por un lado una mayor superficie activa, además de que constituyen cavidades por donde la solución salina puede fluir parcialmente

al interior. Adicionalmente, la presencia de casi 60 % volumen de partículas de TiC, rompe la continuidad de la película protectora formada por óxidos superficiales en la fase matriz, haciendo más fácil su rompimiento en toda la superficie, lo que ocasiona menor protección pasiva a la corrosión del medio.



**Figura 4.27.** Velocidades de Corrosión obtenidas con CP

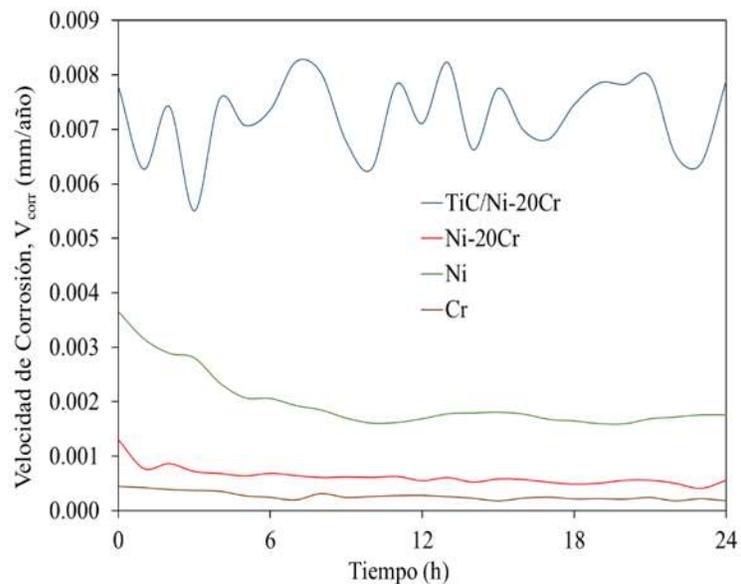
#### ***4.5.2 Resistencia a la Polarización Lineal***

Se realizó la prueba de resistencia a la polarización para el compuesto TiC/Ni-20Cr, aleación Ni-20Cr y los materiales puros Ni y Cr, a temperatura y presión del puerto de Veracruz, en un medio de agua de mar sintética. En la Tabla 4.10 se muestran los datos obtenidos de  $i_{corr}$  de los materiales en estudio durante las 24 horas de exposición. Los valores de  $i_{corr}$  se obtuvieron utilizando la constante (obtenidas por las pendientes de Tafel  $b_a$  y  $b_c$ ) y ecuación de Stear y Geary. Los valores oscilaron entre la década de  $10^{-8}$  con ligeros aumentos en el rango de  $10^{-7}$ . Posteriormente, con los valores de  $i_{corr}$  se calcularon las velocidades de corrosión en unidades de penetración (mm/año).

**Tabla 4.10.** Valores de  $i_{corr}$  para TiC/Ni-20Cr, Ni-20Cr, Ni y Cr.

|               | TiC/Ni-20Cr                      | Ni-20Cr                          | Ni                               | Cr                               |
|---------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| tiempo<br>hrs | $i_{corr}$<br>A cm <sup>-2</sup> | $i_{corr}$<br>A cm <sup>-2</sup> | $i_{corr}$<br>A cm <sup>-2</sup> | $i_{corr}$<br>A cm <sup>-2</sup> |
| 0             | 4.88E-07                         | 1.15E-07                         | 3.40E-07                         | 5.64E-08                         |
| 1             | 3.93E-07                         | 6.85E-08                         | 2.94E-07                         | 5.38E-08                         |
| 2             | 4.65E-07                         | 7.63E-08                         | 2.69E-07                         | 4.92E-08                         |
| 3             | 3.45E-07                         | 6.36E-08                         | 2.61E-07                         | 4.71E-08                         |
| 4             | 4.74E-07                         | 6.04E-08                         | 2.18E-07                         | 4.53E-08                         |
| 5             | 4.43E-07                         | 5.66E-08                         | 1.93E-07                         | 3.44E-08                         |
| 6             | 4.61E-07                         | 6.05E-08                         | 1.92E-07                         | 3.07E-08                         |
| 7             | 5.16E-07                         | 5.72E-08                         | 1.79E-07                         | 2.45E-08                         |
| 8             | 5.04E-07                         | 5.39E-08                         | 1.72E-07                         | 3.95E-08                         |
| 9             | 4.24E-07                         | 5.47E-08                         | 1.58E-07                         | 3.05E-08                         |
| 10            | 3.93E-07                         | 5.41E-08                         | 1.49E-07                         | 3.26E-08                         |
| 11            | 4.91E-07                         | 5.57E-08                         | 1.50E-07                         | 3.48E-08                         |
| 12            | 4.45E-07                         | 4.89E-08                         | 1.57E-07                         | 3.53E-08                         |
| 13            | 5.16E-07                         | 5.39E-08                         | 1.65E-07                         | 3.22E-08                         |
| 14            | 4.15E-07                         | 4.65E-08                         | 1.66E-07                         | 2.85E-08                         |
| 15            | 4.86E-07                         | 5.16E-08                         | 1.68E-07                         | 2.21E-08                         |
| 16            | 4.38E-07                         | 5.07E-08                         | 1.65E-07                         | 2.89E-08                         |
| 17            | 4.28E-07                         | 4.63E-08                         | 1.56E-07                         | 3.10E-08                         |
| 18            | 4.67E-07                         | 4.32E-08                         | 1.53E-07                         | 2.70E-08                         |
| 19            | 4.92E-07                         | 4.47E-08                         | 1.48E-07                         | 2.76E-08                         |
| 20            | 4.90E-07                         | 4.96E-08                         | 1.48E-07                         | 2.64E-08                         |
| 21            | 4.99E-07                         | 4.96E-08                         | 1.57E-07                         | 3.03E-08                         |
| 22            | 4.10E-07                         | 4.47E-08                         | 1.60E-07                         | 2.22E-08                         |
| 23            | 3.99E-07                         | 3.64E-08                         | 1.63E-07                         | 2.76E-08                         |
| 24            | 4.94E-07                         | 4.95E-08                         | 1.63E-07                         | 2.21E-08                         |

En la Figura 4.28 se muestra gráficamente la  $V_{corr}$  de los materiales (ET) obtenida por  $R_p$  durante las 24 horas de exposición en agua de mar sintética. La mayor velocidad de corrosión se presentó en el compuesto, siendo de 0.00824 mm/año. Es importante mencionar que la velocidad de corrosión aumentó y disminuyó a medida que aumentó el tiempo de exposición, lo cual se debe a la ruptura (aumentó de  $V_{corr}$ ) y regeneración (disminución de  $V_{corr}$ ) de la película de productos de corrosión que aislaba parcialmente al material del electrolito. No obstante, una característica importante de la  $V_{corr}$  presentada, es que esta se mantiene aproximadamente en un rango constante, sin mostrar mayor detrimento con el tiempo de inmersión. El segundo material con la mayor  $V_{corr}$  es el níquel, observándose que al inicio de la exposición se presentó la mayor velocidad de corrosión de 0.0036 mm/año, la cual disminuyó gradualmente con el tiempo de exposición, fenómeno atribuido principalmente a la estabilización por la película de productos de corrosión absorbida sobre la superficie del metal. Al ser el Cr el material con la menor velocidad de corrosión siendo de 0.01763 mm/año), manteniéndose casi constante durante las 24 horas de exposición en el electrolito, confiere su propiedad de resistencia a la corrosión a la aleación Ni-20Cr, la cual presentó un valor promedio de aproximadamente 0.0013 mm/año, manteniéndose prácticamente estable durante las 24 horas de exposición.



**Figura 4.28.** Velocidades de corrosión obtenidas a partir de  $R_p$

### ***4.5.3 Ruido electroquímico (RE)***

Las condiciones en las que se llevó a cabo el análisis del ruido electroquímico fueron a temperatura y presión atmosféricas, inmerso en agua de mar sintética, bajo condiciones estáticas. Los análisis de los datos obtenidos por la técnica se analizaron en el dominio del tiempo, donde los métodos utilizados fueron: análisis de los transientes de potencial y corriente, índice de localización (IL) y resistencia al ruido (Rn).

#### ***4.5.3.1 Análisis de transientes del RE con respecto al tiempo***

El análisis de los transientes de potencial y corriente se llevó a cabo en los tiempos de exposición de 0, 6, 12 y 24 h. Las pruebas se realizaron por duplicado para determinar la reproducibilidad de los datos de RE. Con la finalidad de resumir el análisis de los datos solo se presentan los resultados de la primera corrida de RE, el análisis de resultados de la segunda corrida se puede observar en el Anexo II.

##### ***4.5.3.1.1 Análisis de transientes de Ni***

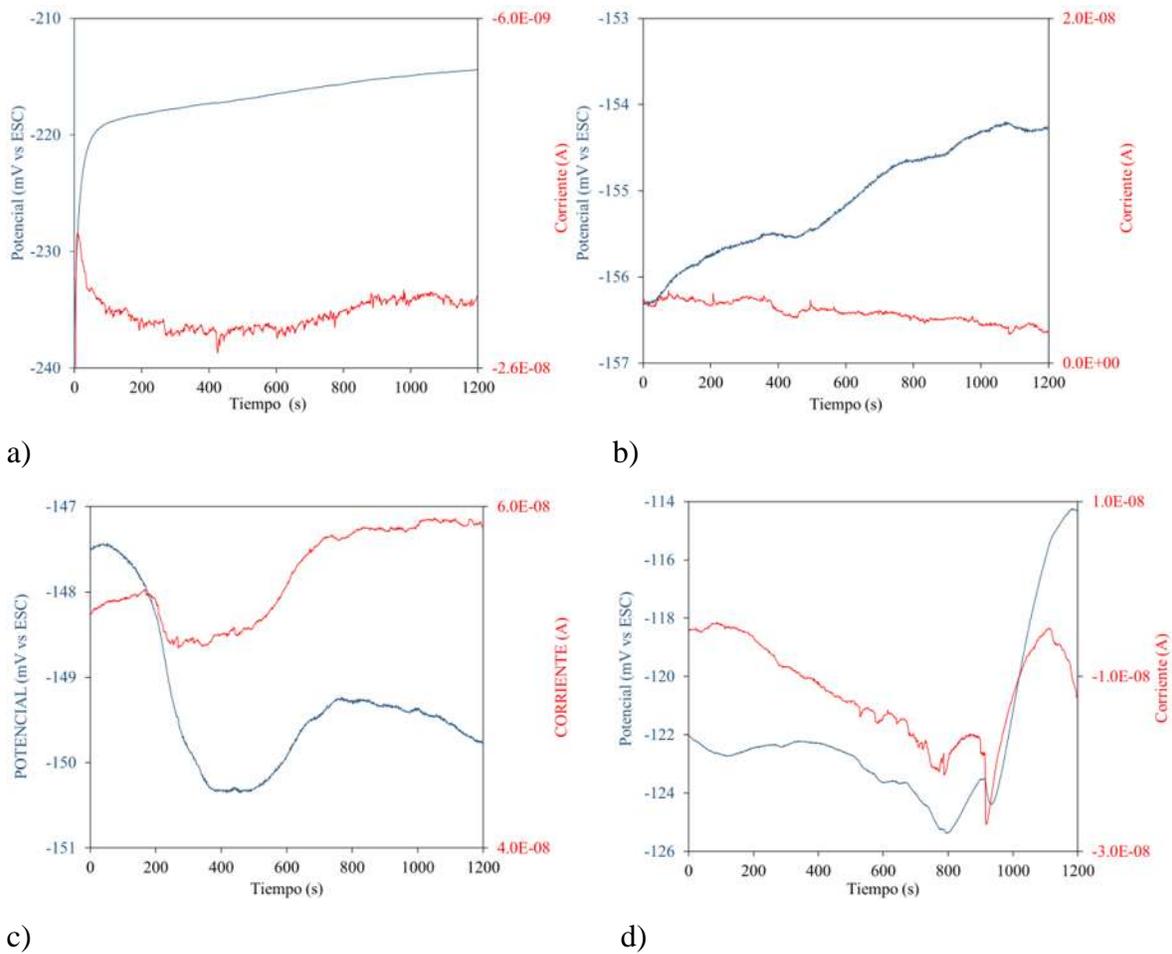
Se realizó el análisis de transientes de potencial y corriente en el dominio del tiempo, en este caso para los elementos puros que constituyen a la matriz del compósito, como primer caso se muestra el análisis del Ni. En la Figura 4.29 se muestran los transientes de potencial-corriente del Ni en los tiempos 0, 6, 12 y 24 horas, a temperatura ambiente y presión atmosférica del Puerto de Veracruz.

En la Figura 4.29 a) y b) los transientes de corriente presentan inicialmente un rápido desplazamiento de corriente hacia valores menores y posteriormente presenta transientes grandes y de manera frecuente, indicando con esto que el mecanismo de corrosión fue del tipo de celdas de aireación diferencial y la forma fue del tipo de corrosión por picadura. Se puede apreciar que la curva de potencial presenta un desplazamiento hacia potenciales más electropositivos, pero de manera general es posible decir que se mantuvo de manera constante y sin la presencia de transientes.

En cambio, en la Figura 4.29 c) se presenta un comportamiento similar, pero en ciertos momentos se observa un mayor cambio en la amplitud de los transientes indicando de esta manera que hubo presencia de corrosión localizada. En la Figura 4.29 d) se presentan transientes frecuentes y de amplitud mayor debido a un rompimiento de la película protectora de productos de corrosión, ocurriendo corrosión localizada del tipo picadura.

Es importante mencionar que los potenciales de RE en el níquel se fueron desplazando hacia zonas más electropositivas a medida que transcurrió el tiempo de exposición, debido a la película pasiva que protege al níquel [84].

Durán [79] reporta que en el tiempo 0 h, no se presentaron transientes de corriente, pero que estos aumentaron 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. Mientras que, desde el tiempo de 6 h hasta llegar a las 12 h, reporta transientes frecuentes de amplitud baja, finalizando con transientes de amplitud alta, típico de un proceso de corrosión localizada. Al término de las 24 h, los transientes de corriente disminuyen su amplitud, pero aumentan su frecuencia, comportamiento correspondiente a un mecanismo de corrosión localizado aún más agresivo.



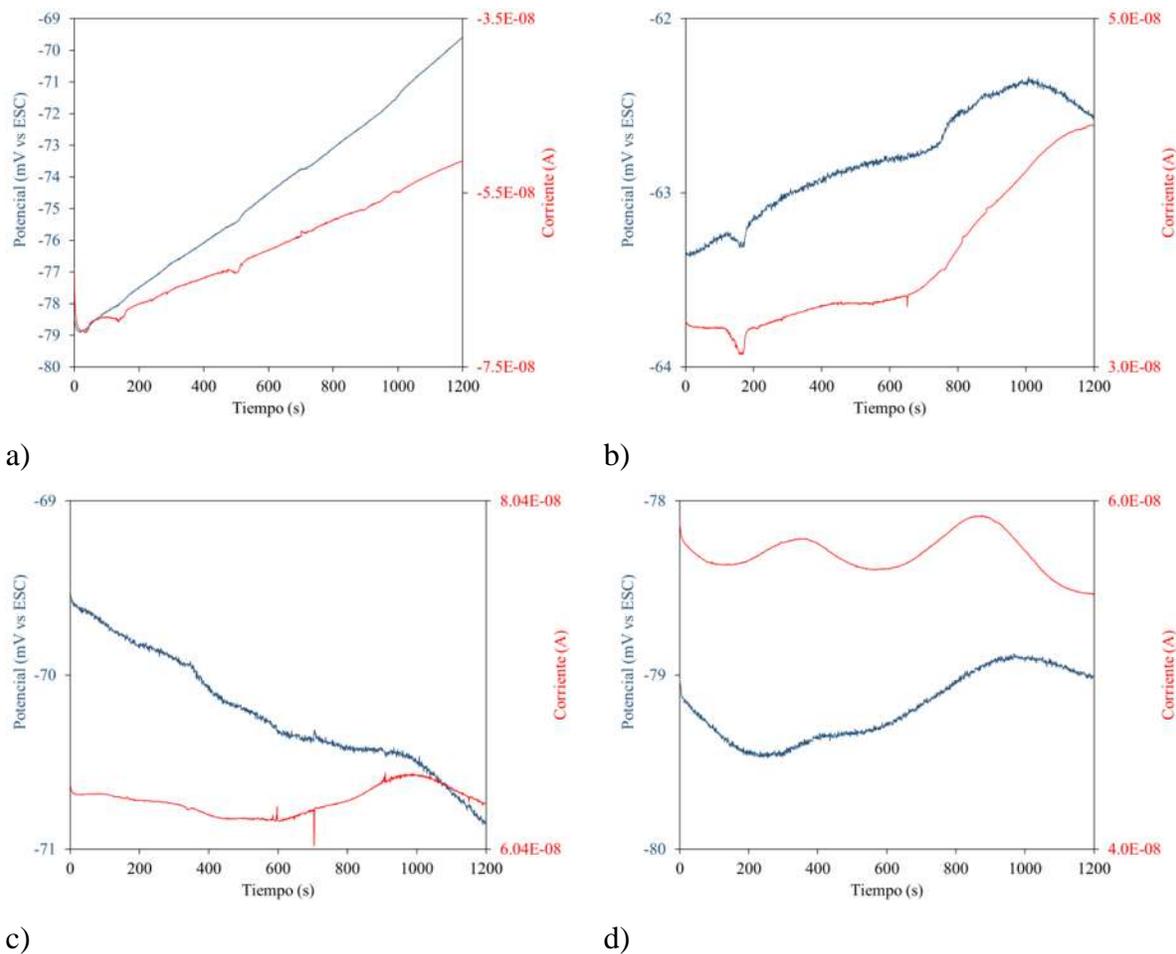
**Figura 4.29.** Transientes de Corriente de Ni a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24

#### 4.5.3.2 Análisis de transientes de Cr

Se analizaron los transientes de potencial y corriente para el otro elemento puro presente en la matriz del compuesto, que es el Cromo. Analizando los tiempos de 0, 6, 12 y 24 h En la Figura 4.30 se muestran los transientes de los potenciales de corriente y potencial del cromo, inmerso en agua de mar sintética.

Se puede observar que al inicio de la experimentación (t-0) y en la curva correspondiente a la corriente se presentaron transientes de pequeña amplitud y a medida que aumentó el tiempo de exposición (t-24) se puede observar que los transientes aumentaron de tamaño y fueron más frecuentes. Este comportamiento es atribuido al carácter localizado del proceso de

corrosión del Cr, el cual fue provocado por los iones cloruro sobre la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie del cromo, generando con esto la ruptura de la película y la generación de la celda de aireación diferencial características del tipo de corrosión por picadura y hendidura. En el caso de la curva del potencial de RE, se puede observar un comportamiento similar al de la corriente; aunque es importante mencionar que al t-12 se pueden observar las mayores transientes de corriente y potencial.



**Figura 4.30.** Transientes de Corriente de Cr a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24

#### ***4.5.3.3 Análisis de transientes de Ni-20Cr***

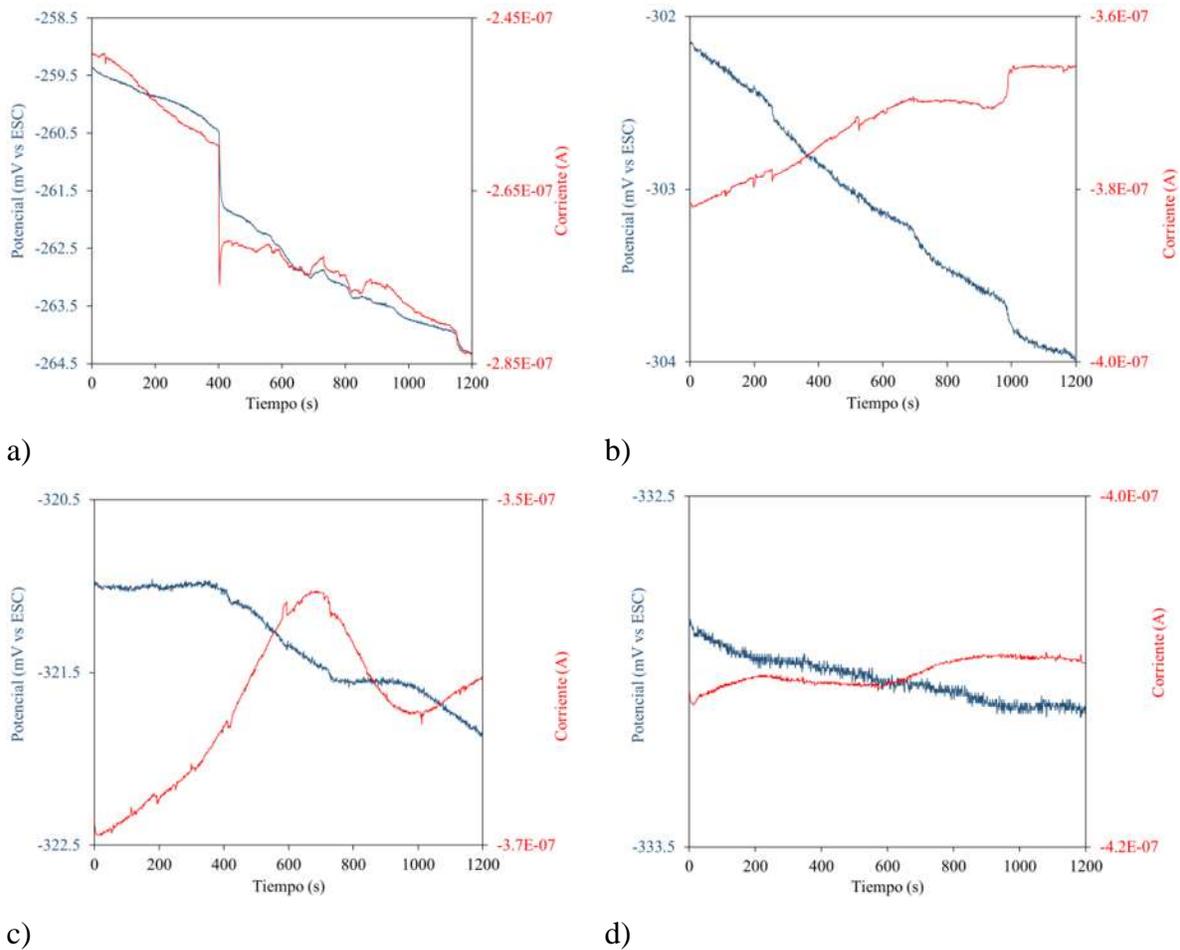
Se realizó el análisis de transientes de potencial-corriente vs tiempo para la aleación de la misma composición que la matriz del compuesto, inmerso en agua de mar sintética, en el cual se analizaron los tiempos de exposición de 0, 6, 12 y 24 h. Las pruebas llevadas a cabo se realizaron por duplicado, debido a la buena reproducibilidad se muestra a continuación solo una de las corridas llevadas a cabo.

En la Figura 4.31 se muestran los transientes de potencial-corriente de Ni-20Cr inmersos en agua de mar a temperatura ambiente y presión atmosférica del puerto de Veracruz.

Se muestran los transientes de potencial y corriente para los tiempos que se tienen bajo estudio, en la Figura 4.31 a) se puede apreciar la presencia de pocos transientes de corriente, y que los valores de dicha corriente disminuyeron y aumentaron, este comportamiento se atribuye a la presencia de una película de productos de corrosión que aislaba parcialmente al metal y que al romperse generaba dichos transientes.

En el caso del potencial de RE se puede observar que los transientes fueron frecuentes y aumentaron a medida que transcurrió el tiempo de exposición. Los transientes de potencial a igual que los transientes de corriente son indicativos de procesos localizados, por lo cual el aumento de transientes de potencial de RE es atribuido principalmente al ataque localizado que sufrió la superficie metálica.

En la Figura 4.31 a, b y c se observa el aumento de la frecuencia de los transientes de corriente, lo que indica la presencia de corrosión localizada en la superficie metálica, siendo para este caso el tipo de corrosión por picadura debido al mecanismo de corrosión de celdas de aireación diferencial generadas al momento de la ruptura de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica. Los transientes aumentaron y disminuyeron con respecto al tiempo debido a la acción de los iones cloruro contenidos en el agua de mar sintética, provocando así la ruptura de dicha película.



**Figura 4.31.** Transientes de Corriente de Ni-20Cr a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24

#### 4.5.3.4 Análisis de transientes de TiC/Ni-20Cr

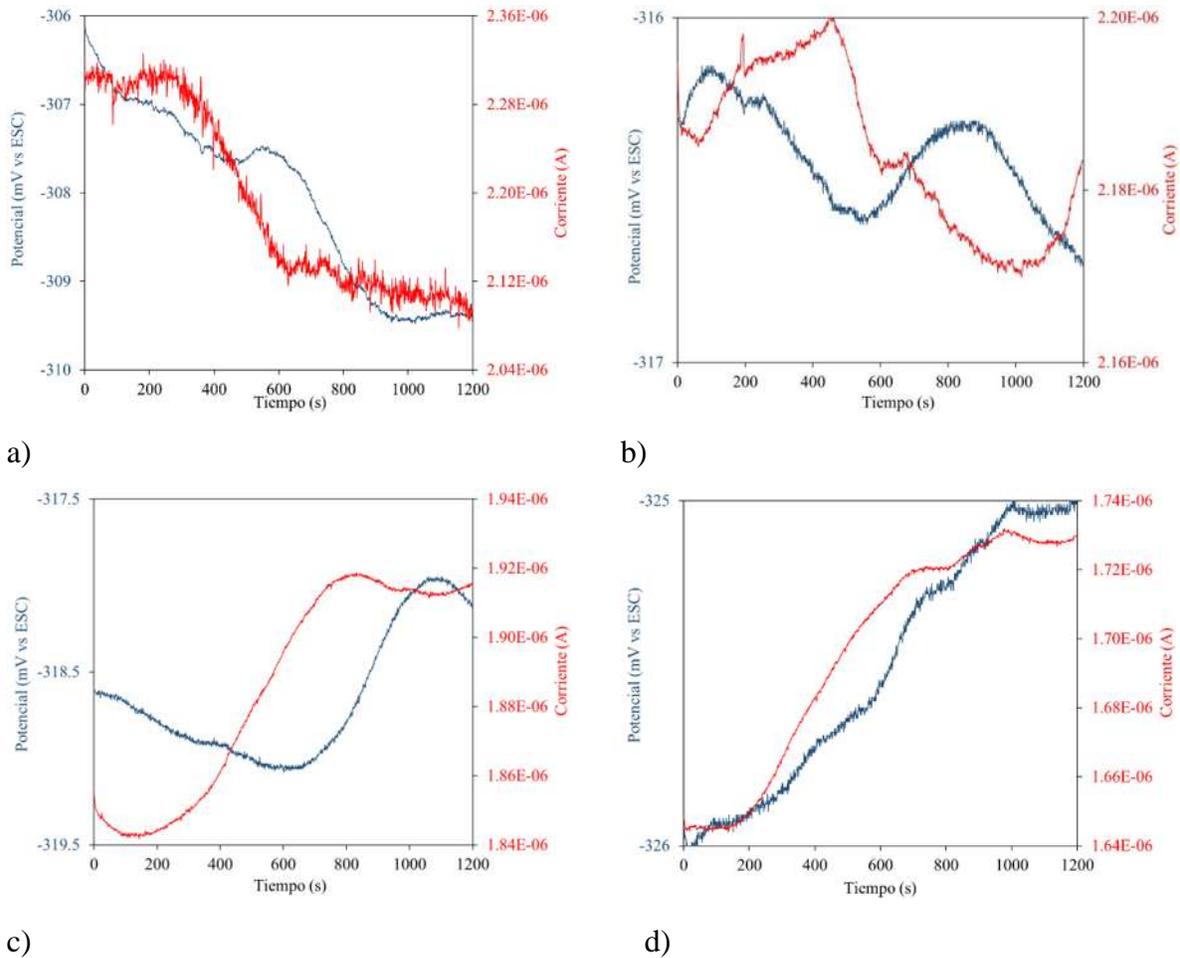
En la Figura 4.32 se presenta las curvas de potencial y corriente respecto al tiempo (RE) del TiC/Ni-20Cr inmersos en agua de mar sintética, a temperatura y presión atmosférica del puerto de Veracruz, en los tiempos de 0, 6, 12 y 24 h para su análisis. En la Figura 4.32 a) se puede apreciar que la curva de corriente presenta transientes grandes y frecuentes, lo que representa un proceso de corrosión netamente localizado y acelerado en la matriz metálica del TiC/Ni-20Cr, debido a que la superficie del metal en este tiempo se encuentra muy activa porque está libre de productos de corrosión y los productos que se adsorben en la superficie generan el proceso de corrosión hendidura. Este mismo comportamiento lo genera el cerámico (TiC) debido a la alta porosidad que se presenta debido al proceso de infiltración

llevado a cabo para la fabricación del compuesto. Respecto a los transientes de E-t se observa pocos transientes y de poca amplitud. Esta variación casi nula de potencial se atribuye principalmente al ataque uniforme de la superficie, por lo cual es posible decir que en este tiempo de exposición el proceso de corrosión es de carácter mixto.

Se observa en la Figura 4.32 b) las fluctuaciones de corriente y potencial fueron bajas, notando que en el intervalo de la corriente hubo muy poca variación y mantuvo casi constante. Este comportamiento es atribuido principalmente a la interface o película de productos de corrosión adsorbidos sobre la superficie metálica, la cual aisló parcialmente al metal provocando con esto un proceso de transferencia de masa.

La Figura 4.32 c) y d) con los tiempos t-12 y t-24 presentan fluctuaciones en los transientes de corrientes bajas esto debido a que la superficie del material lleva un mayor tiempo de interacción con la solución y se tiene una película protectora mediante los productos de corrosión de la muestra.

En el trabajo de tesis realizado por Durán [79] los tiempos de inmersión en el compuesto TiC/Ni 6, 12 y 24 h, reportaron una disminución de la frecuencia de los transientes de corriente comparadas con el tiempo de 0 h, pero presentaron intervalos pequeños de transientes de mayor amplitud, por lo cual reportaron presencia de sitios de corrosión localizada.



**Figura 4.32.** Transientes de Corriente de TiC/Ni-20Cr a) t-0, b) t-6, c) t-12 y d) t-24

#### 4.5.3.5 Índice de localización IL

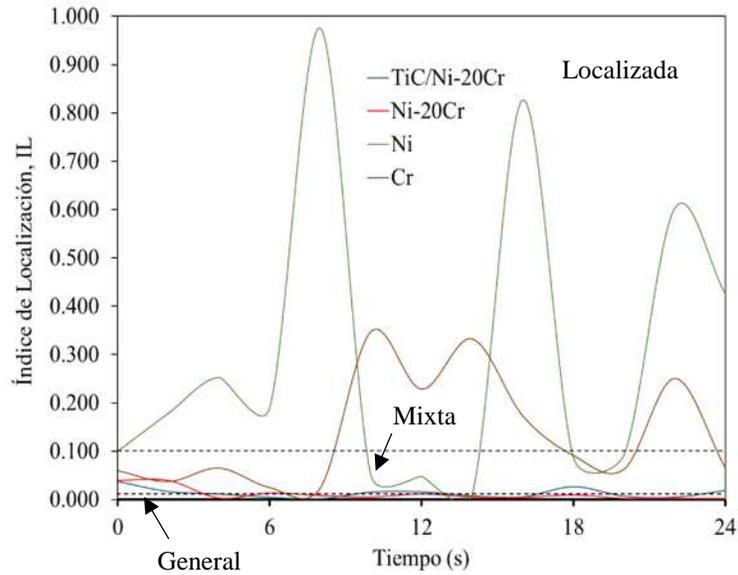
Se realizó la determinación del índice de localización de los materiales bajo estudio inmersos por 24 h en agua de mar sintética. Para realizar el cálculo de IL se tomó como base la relación que existe entre la desviación estándar ( $\sigma$ ) y el valor de la raíz cuadrada media de la corriente (Irms) con el objetivo de determinar el tipo de corrosión que se presenta en cada caso, ver Tabla 2.5.

En la Figura 4.33 se muestra la gráfica del índice de localización para los materiales TiC/Ni-20Cr, Ni-20Cr, Ni y Cr analizados durante 24 horas de exposición de las muestras.

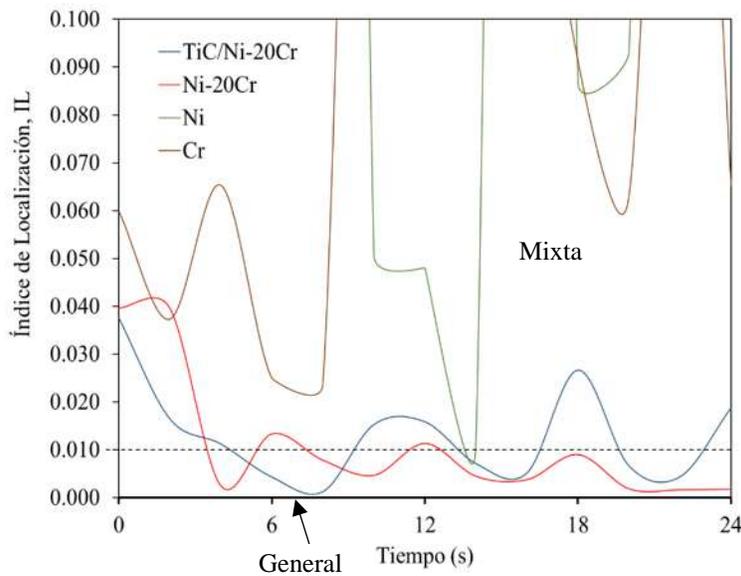
En la Figura 4.33 b) se muestra una ampliación, para una mejor visualización del gráfico, donde se observa que el compósito se encuentra dentro del rango de 0.01 y 0.1 al igual que la aleación de Ni-20Cr por lo que presenta corrosión mixta, esto es existe la presencia de un proceso de corrosión localizada influenciado o con presencia de un proceso de corrosión general. La corrosión localizada es atribuida a las celdas de aireación diferencial generadas al llevarse a cabo la ruptura de la capa de productos de corrosión por la acción de los iones cloruro, mientras que los valores de IL correspondientes al tipo de corrosión general en este caso particular son atribuidos al proceso de pasivación que protegió a la superficie metálica y que provocó que la variación de la corriente fuera mínima, similar a un proceso de corrosión general.

El caso del níquel presenta corrosión mixta en ciertos intervalos de tiempo, pero mayormente presenta corrosión localizada debido a que la mayoría de sus datos se encuentran en el rango de 0.1 y 1. Coincidiendo en los mismos valores con lo reportado por Durán en su trabajo.

Se puede observar que el cromo presenta valores en el rango de 0.01 y 0.4 aproximadamente, lo cual indica corrosión mixta con predominancia de corrosión localizada.



a)



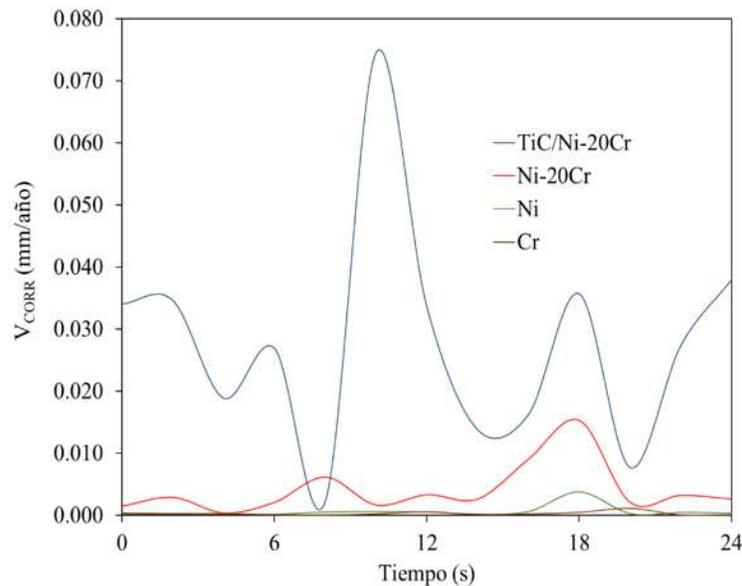
b)

**Figura 4.33.** a) Índice de localización para TiC/Ni-20Cr, Ni-20Cr, Ni y Cr. b) Ampliación de la Figura a)

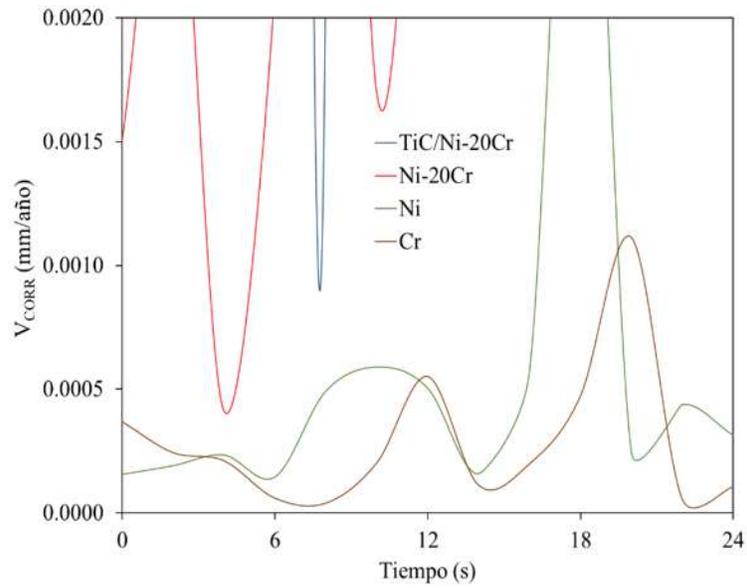
***Resistencia del RE (Rn)***

En la Figura 4.34 se muestran las velocidades de corrosión (obtenidas por Rn) de cada uno de los materiales en estudio inmersos en agua de mar. La mayor velocidad de corrosión obtenida con el cálculo de Rn se presentó en el la muestra de TiC/Ni-20Cr con valores cercanos a 0.030 mm/año, registrándose una mayor velocidad de casi 0.060 mm/año en el

intervalo de tiempo de 8 a 12 horas de exposición de la muestra en agua de mar sintética, la muestra de Ni-20Cr alcanzó su mayor velocidad de corrosión de 0.020 aproximadamente a las 18 horas de exposición, esto se corrobora al analizar la velocidad de corrosión del níquel que también alcanzó su mayor velocidad de corrosión a las 18 horas, debido a que es el metal de mayor composición en la aleación. La menor velocidad de corrosión la presenta el Cr manteniendo valores bastantes bajos, sin sobrepasar valores de 0.0020 mm/año, esto dadas las propiedades del cromo a tender hacia la pasivación lo que en consecuencia provoca una baja velocidad de corrosión como se muestra en la Figura 4.34 b) que muestra una ampliación para las velocidades de corrosión menores.



a)



b)

**Figura 4.34 a)** Velocidades de corrosión calculadas con Rn **b)** ampliacion de la Figura 27

a)

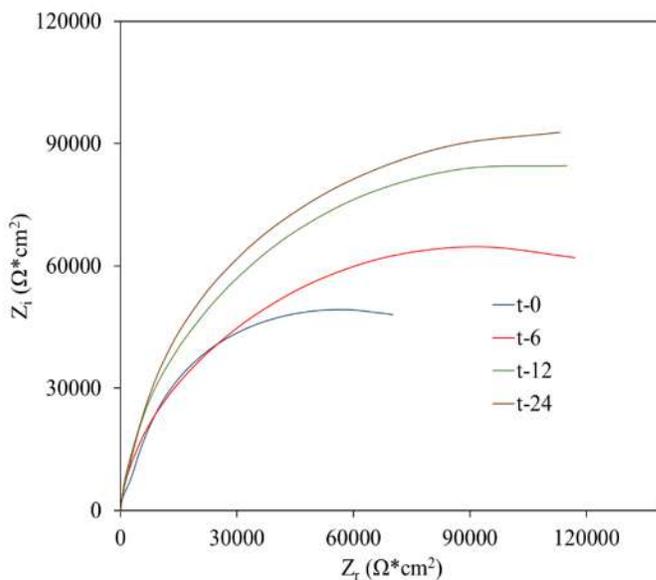
Las velocidades de corrosión de los compósitos fueron mayores que la de la matriz cuando es inmerso el material en el agua de mar sintética. Esto es atribuido al ataque localizado del material compuesto en la interfaz del metal, resultando corrosión por picadura o por hendidura [63].

#### 4.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

##### 4.5.4.1 Análisis de los espectros de EIE de Ni

En Figura 4.35 se presentan el diagrama Nyquist los espectros de impedancia del níquel. Se muestra los espectros de impedancia del Ni presentan una constante de tiempo. En esta figura se puede observar que la impedancia (resistencia en CA) aumenta a medida que transcurre el tiempo de exposición, indicando con esto que la velocidad de corrosión fue disminuyendo con el tiempo. Este comportamiento es atribuido a la película de los productos de corrosión adsorbida sobre la superficie del níquel protegiéndolo de la acción corrosiva del agua de mar.

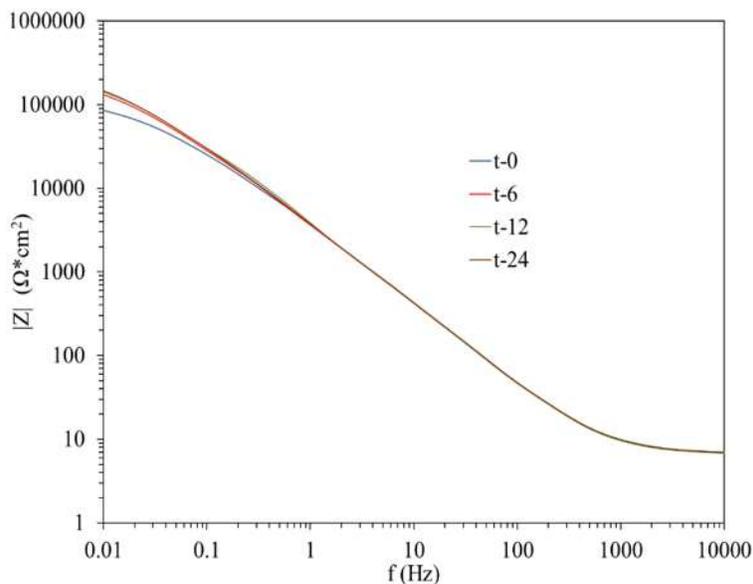
Para completar la información sobre el comportamiento que presento el níquel, es importante analizar el diagrama de Bode de ángulo de fase vs frecuencia para determinar si existe otra constante de tiempo que este influenciando en el proceso de corrosión.



**Figura 4.35.** Diagrama de Nyquist de Ni en t-0, t-6, t-12 y t-24

En la Figura 4.36 se presenta el grafico de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) con los espectros de impedancia del níquel. Se puede observar que la impedancia del sistema aumentó a medida que

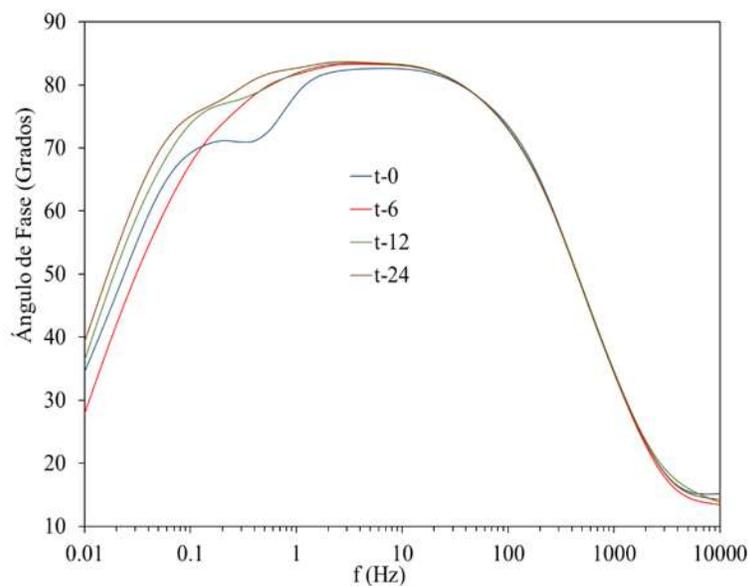
transcurrió el tiempo de exposición con lo cual es posible decir que la velocidad de corrosión disminuyó con el tiempo.



**Figura 4.36.** Diagrama de Bode  $|Z|$  vs  $f$  de Ni

La Figura 4.37 muestra los espectros de impedancia del níquel en el diagrama de Bode de ángulo de fase vs frecuencia. Se muestra la formación de dos constantes en los tiempos de 0, 12 y 24 horas, estos fueron a bajas y altas frecuencias atribuidas a un proceso de transferencia de carga y un proceso de formación de película respectivamente.

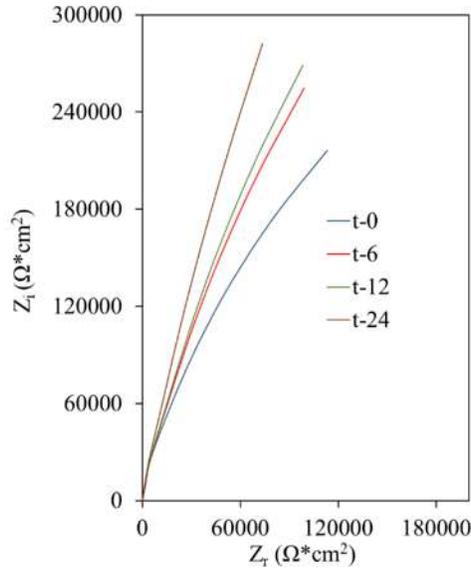
En  $t=6$  se observa una constante de tiempo la cual representa un proceso por transferencia de carga (proceso neto de corrosión). Lo que corrobora las curvas de polarización mostradas anteriormente. Duran [79] reporta al níquel en su trabajo la presencia de dos constantes de tiempo para todos los tiempos de exposición (0, 6, 12 y 24 h), además de observar que los diámetros de los semicírculos inicialmente presentan una tendencia a disminuir, en los tiempos de las 0, 6 y 12 h para posteriormente aumentar con el avance del tiempo de inmersión hasta las 24 h, siendo este último efecto atribuido a un proceso de pasivación del níquel



**Figura 4.37.** Diagrama de Bode  $\Theta$  vs  $f$  de Ni

#### 4.5.4.2 Análisis de los espectros de EIE de Cr

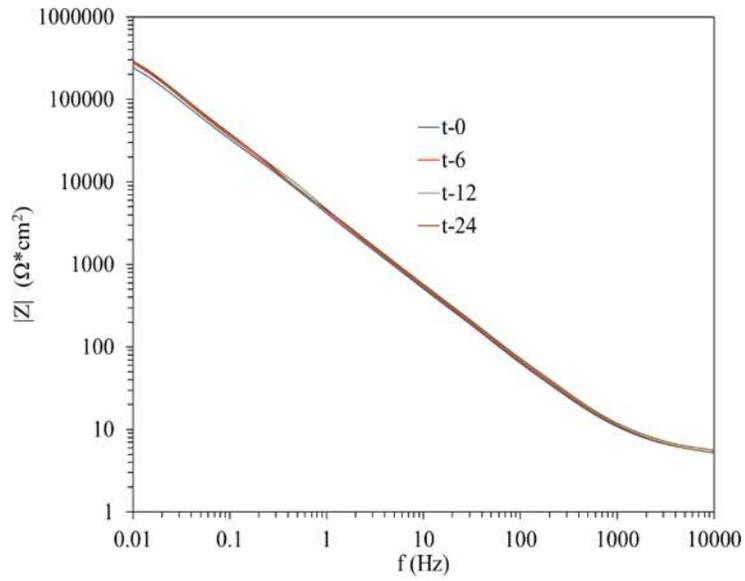
La Figura 4.38 muestra los espectros de impedancia del cromo en agua de mar sintética. Con el diagrama de Nyquist de la Figura 4.38 se observa que los espectros de impedancia presentan un comportamiento similar al del cromo, esto es, presentan una constante de tiempo. Además, a medida que transcurrió el tiempo de exposición aumentó la impedancia indicando con esto que la velocidad de corrosión disminuyó. La disminución de la  $V_{corr}$  es atribuida a la acción protectora de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica (pasivación del cromo) [85].



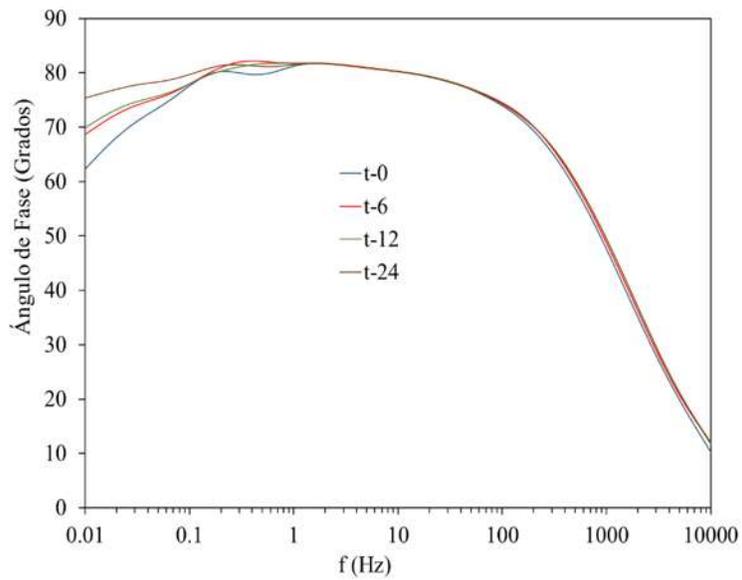
**Figura 4.38.** Diagrama de Nyquist de Cr en t-0, t-6, t-12 y t-24

En la Figura 4.39 se presenta el diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) con los espectros de impedancia del cromo. En el diagrama de Bode se muestra que la impedancia del sistema fue aumentando, con el incremento del tiempo de exposición. Por lo cual es posible decir que la velocidad de corrosión disminuyó con el tiempo.

En la Figura 4.40 se muestran los espectros de impedancia del cromo en el diagrama de Bode ( $\Theta$  vs  $f$ ). Con el diagrama de bode se corrobora la formación de dos constantes de tiempo en los cuatro espectros de impedancia. La constante presentada a bajas frecuencias se atribuye a un proceso de corrosión pura o de transferencia de carga, mientras que, a altas, la constante se atribuye a un proceso de película.



**Figura 4.39.** Diagrama de Bode  $|Z|$  vs  $f$  de Cr

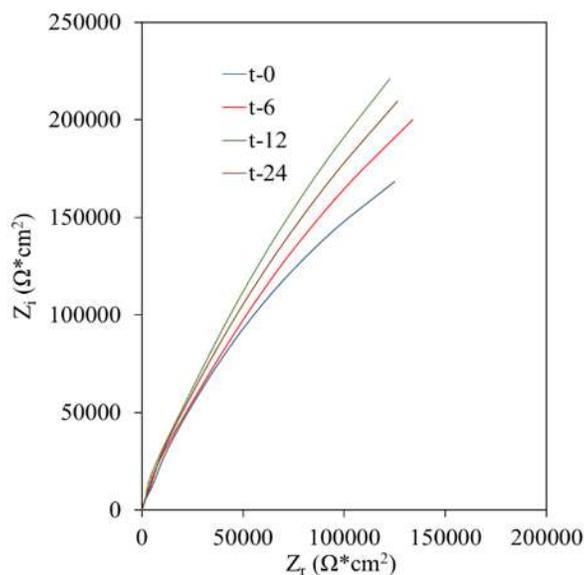


**Figura 4.40.** Diagrama de Bode  $\Theta$  vs  $f$  de Cr

#### 4.5.4.3 Análisis de los espectros de EIE de Ni-20Cr

La Figura 4.41 es la representación de los espectros de impedancia del Ni-20Cr inmerso en agua de mar, representados en el diagrama de Nyquist. Es posible observar que la velocidad de corrosión disminuyó conforme transcurrió el tiempo hasta t-12, esto atribuido a la capa protectora que se formó por los productos de corrosión sobre la superficie del metal como se vio con las curvas de polarización, posteriormente en t-24 se dio un aumento de la velocidad de corrosión debido a la ruptura de la capa de productos de corrosión por la acción de los iones cloruro que protegía al metal de la corrosión.

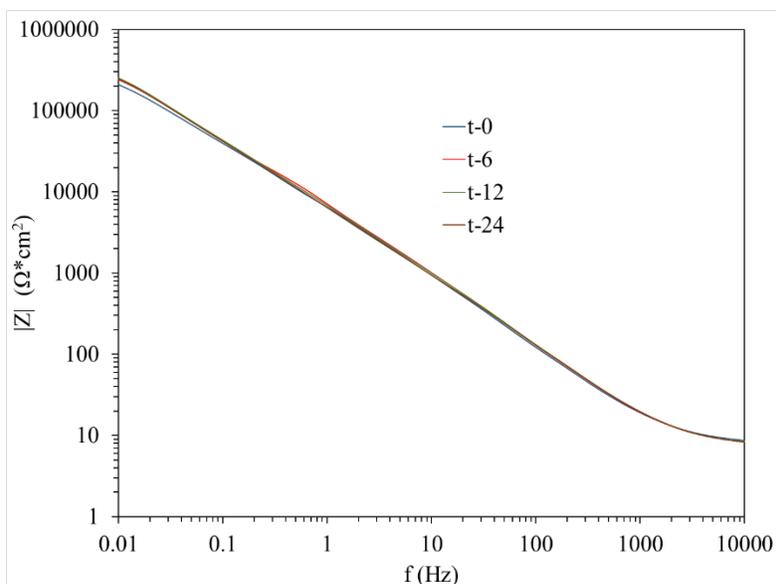
Los espectros de impedancia en los cuatro tiempos de exposición presentan una sola constante de tiempo, por lo cual es importante analizar el diagrama de Bode de ángulo de fase vs frecuencia para determinar si existe otra constante de tiempo que este influenciando en el proceso de corrosión de la aleación.



**Figura 4.41.** Diagrama de Nyquist de Ni-20Cr en t-0, t-6, t-12 y t-24

En la Figura 4.42 se presenta el gráfico de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) con los espectros de impedancia de la aleación. Se puede observar que la impedancia del sistema aumentó a medida que transcurrió el tiempo de exposición con lo cual es posible decir que la velocidad de corrosión

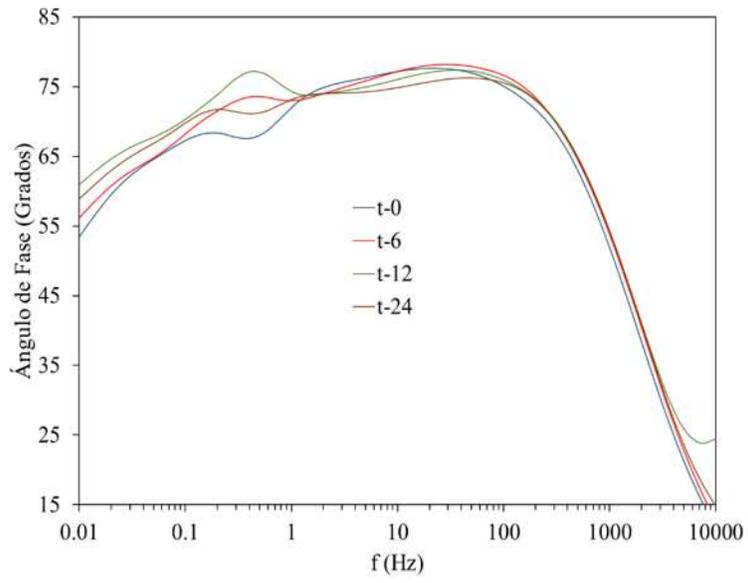
disminuyó con el tiempo. Este comportamiento es atribuido a que se formó una interface entre el metal y el electrolito.



**Figura 4.42.** Diagrama de Bode  $|Z|$  vs  $f$  de Ni-20Cr

En la Figura 4.43 se presenta los espectros de impedancia de la aleación en el diagrama de Bode de ángulo de fase vs frecuencia. Se observa la presencia de tres constantes de tiempo en todos los tiempos de exposición, uno a bajas frecuencias, a intermedias frecuencias y otro a altas frecuencias, esto representa tres mecanismos, un proceso de película a altas frecuencias, un proceso por transferencia de carga a frecuencias intermedias y un proceso de difusión a bajas frecuencias.

El comportamiento observado en los espectros de impedancia en el diagrama de Bode (ángulo de fase vs  $f$ ) indica que desde el tiempo 0 a 24 horas se obtuvo la formación de la película de productos de corrosión del metal la cual cubría el área total expuesta por lo cual es posible observar el proceso de difusión a través de la película.

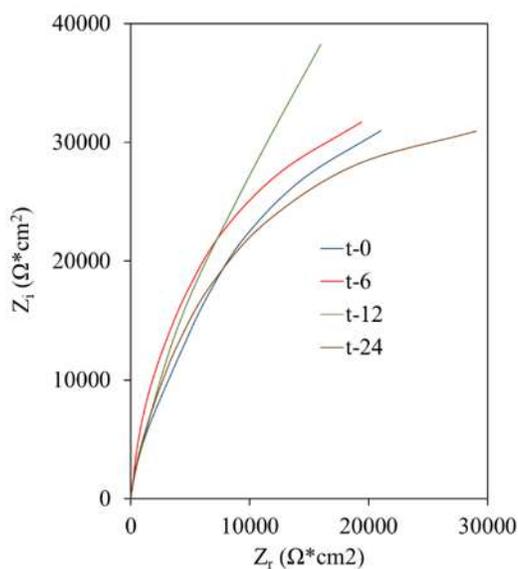


**Figura 4.43.** Diagrama de Bode  $\Theta$  vs  $f$  de Ni-20Cr

#### 4.5.4.4 Análisis de los espectros de EIE de TiC/Ni-20Cr

Se realizaron las pruebas de EIE para el compuesto TiC/Ni-20Cr bajo condiciones de temperatura y presión del puerto de Veracruz, en una solución de agua de mar sintética, la prueba realizada se llevó a cabo por un tiempo de 24 horas, para su posterior análisis se tomaron en cuenta los tiempos 0, 6, 12 y 24 h.

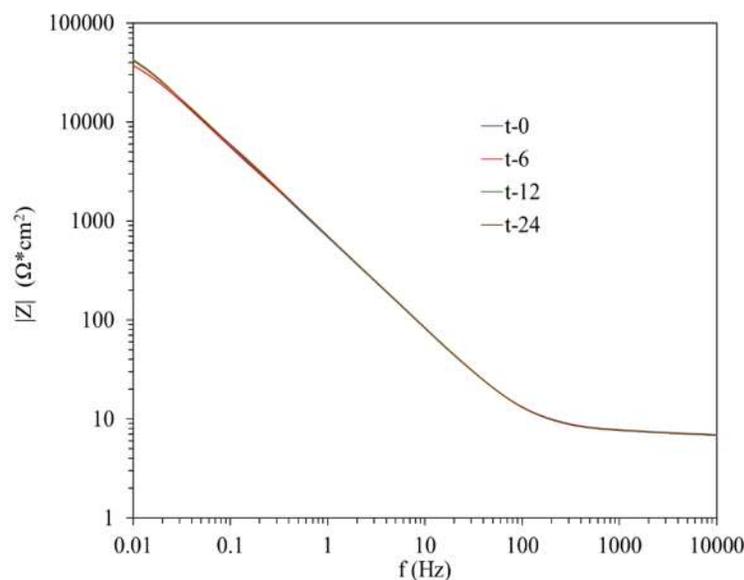
La Figura 4.44 es la representación de los espectros de impedancia del TiC/Ni-20Cr inmerso en agua de mar, representados en el diagrama de Nyquist. En este diagrama se presentan los 4 tiempos de exposición bajo estudio. En los cuales en todos los casos presentan una sola constante de tiempo, por lo cual es importante analizar el diagrama de Bode de ángulo de fase vs frecuencia para determinar si existe otra constante de tiempo que este influenciando en el proceso de corrosión del compuesto.



**Figura 4.44.** Diagrama de Nyquist de TiC/Ni-20Cr en t-0, t-6, t-12 y t-24

En la Figura 4.45 se presenta el gráfico de Bode ( $|Z|$  vs  $f$ ) con los espectros de impedancia del compuesto. Es posible decir que la impedancia del sistema aumentó a medida que transcurrió el tiempo de exposición con lo cual es posible decir que la velocidad de corrosión

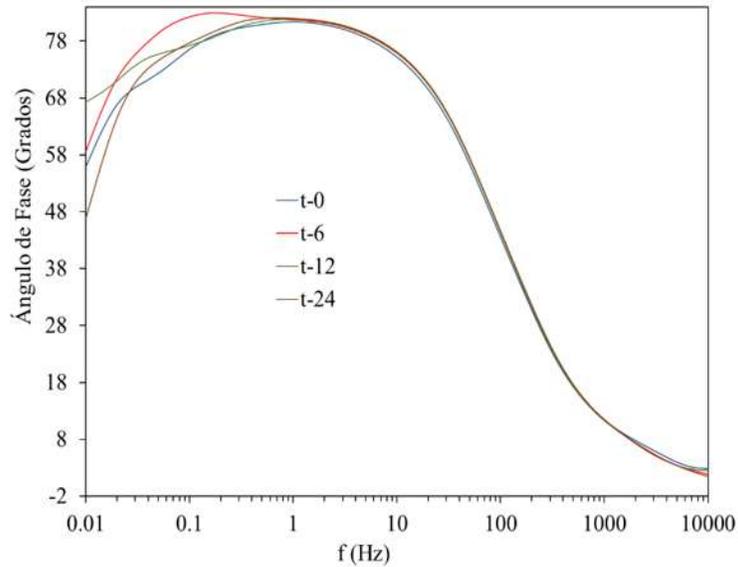
disminuyó con el tiempo. Este comportamiento es atribuido a que se formó una interface entre el metal y el electrolito.



**Figura 4.45.** Diagrama de Bode  $|Z|$  vs  $f$  de TiC/Ni-20Cr

En la Figura 4.46 se presenta los espectros de impedancia del compuesto en el diagrama de Bode de ángulo de fase vs frecuencia. Se observa la presencia de dos constantes de tiempo en todos los tiempos de exposición, uno a bajas frecuencias y otro a altas frecuencias, esto representa dos mecanismos, un proceso de película a altas frecuencias y un proceso por transferencia de carga a bajas frecuencias. A diferencia que el trabajo realizado por Durán [79] donde solo encontraron dos constantes de tiempo a 12 y 24 h de exposición en el compuesto TiC/Ni.

El comportamiento observado en los espectros de impedancia en el diagrama de Bode (ángulo de fase vs  $f$ ) indica que desde el tiempo 0 a 24 horas se obtuvo la formación de la película de productos de corrosión del metal la cual cubría el área total expuesta por lo cual es posible observar el proceso de difusión a través de la película.



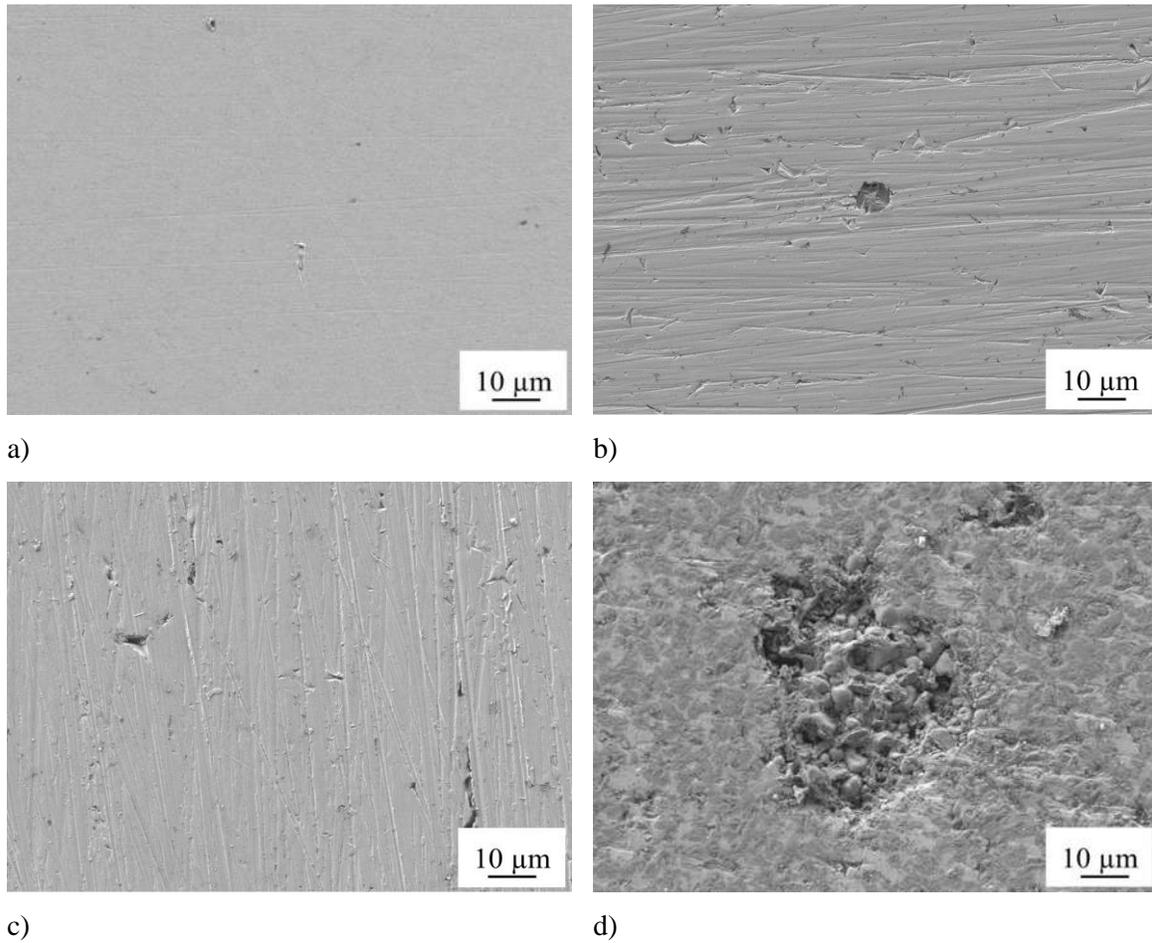
**Figura 4.46.** Diagrama de Bode  $\Theta$  vs  $f$  de TiC/Ni-20Cr

#### 4.6 Caracterización microestructural después de la corrosión

En la Figura 4.47 se muestran el efecto del proceso de corrosión de los materiales bajo estudio, las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales después del proceso de corrosión a 1 000 magnificaciones. La preparación de las muestras se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM G1 [86]

De acuerdo al análisis de la morfología del proceso de corrosión en la Figura 4.47 a) se muestra la micrografía del TiC/Ni-20Cr donde se aprecia el daño sobre la superficie de manera localizada siendo este un mecanismo de celda de aireación diferencial, se presenta la formación de una picadura en la matriz metálica, dejando al descubierto el TiC por lo cual se están presentando un segundo tipo de corrosión, siendo esta corrosión por hendidura, debido a los espacios libres entre el cerámico y la degradación del Ni-20Cr. En la Figura 4.47 b) se muestra el Ni-20Cr en donde se observa el recién daño que se está dando sobre la superficie del metal, presentando corrosión localizada del tipo picadura, esto por las propiedades del Ni y Cr de formar una capa pasiva [87] y al darse el rompimiento de dicha película comienza el daño de la corrosión. Por otro lado, en Figura 4.47 c) no se observa daño en la superficie del

Ni, esto debido a la formación de la película protectora de los productos de corrosión. La Figura 4.47 d) se aprecia la formación de pequeños daños sobre la superficie del Cr del tipo corrosión por picadura debido al mecanismo de celda de aireación diferencial ocurrido en el metal.

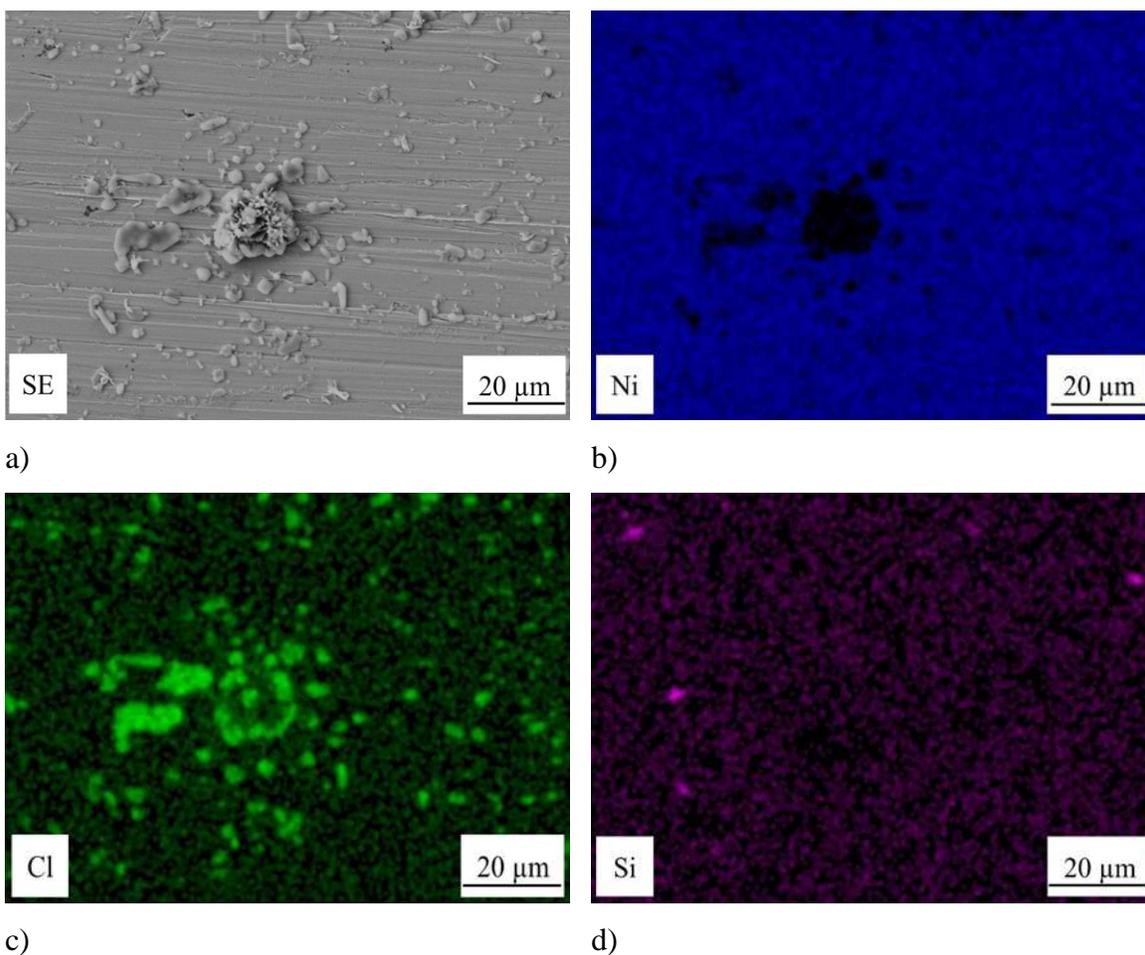


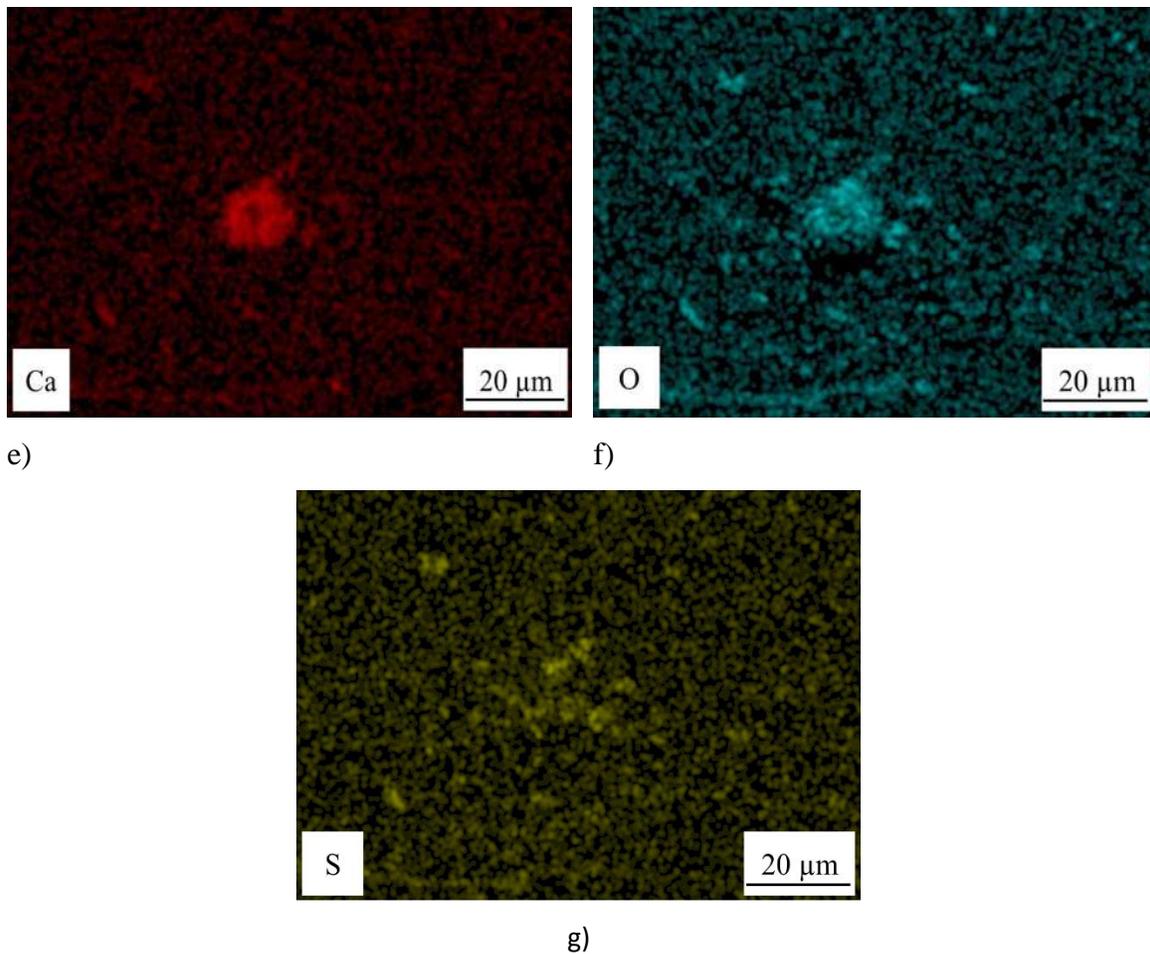
**Figura 4.47** Micrografías SEM de materiales corroídos **a)** TiC/Ni-20Cr, **b)** Ni-20Cr, **c)** Ni, **d)** Cr

#### 4.6.1 Distribución elemental los productos de corrosión en los materiales

##### 4.6.1.1 Níquel

En la Figura 4.48 se muestran el mapeo de distribución de los productos de corrosión formados sobre la superficie del níquel después de la realización de las pruebas electroquímicas, tomadas a 1 000 aumentos. Como se puede observar, existe la presencia de cloro, silicio, calcio y azufre los cuales son provenientes del medio salino que se utilizó como electrolito, por lo cual los productos de corrosión formados son NiO, lo cual corrobora las reacciones ocurridas obtenidas mediante estequiometria anteriormente mencionadas.

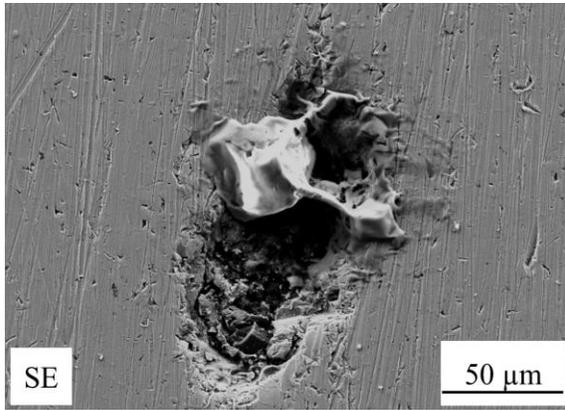




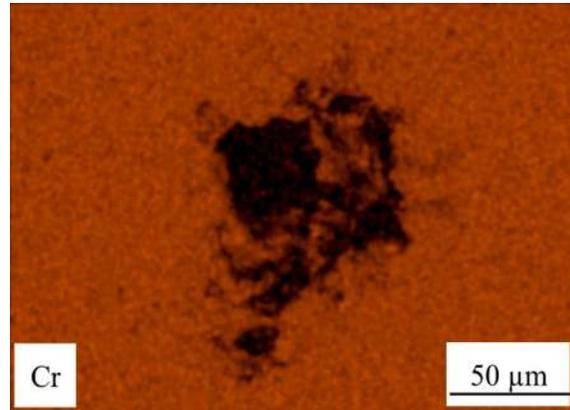
**Figura 4.48** Distribucion elemental de los productos de corrosion en el níquel

#### **4.6.1.2 Cromo**

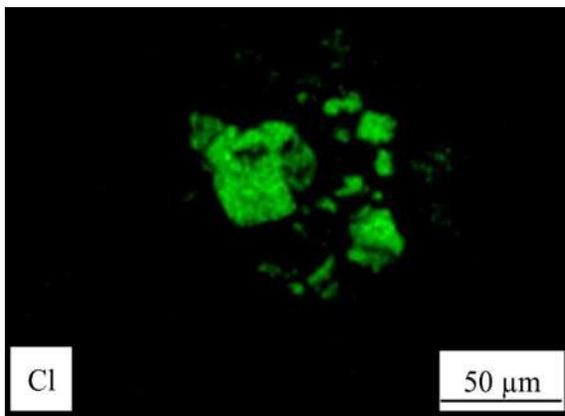
En la Figura 4.49. Se observan los mapeos de distribución de Cr, se presenta corrosión localizada, donde los productos de corrosión son depositados, y las picaduras formadas son obstruidas, de aquí el efecto de la pasivación. Sin embargo, es posible que durante el proceso de corrosión sean removidos los productos que se encontraban en ella o que incluso se dé la formación de una nueva picadura. Se observa la presencia de cloro, sílice, calcio, azufre y sodio, derivados de la composición del agua de mar sintética. Los productos de corrosión formados sobre la superficie del cromo son  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , corroborando las reacciones estequiométricas que suceden sobre el proceso de corrosión de este material.



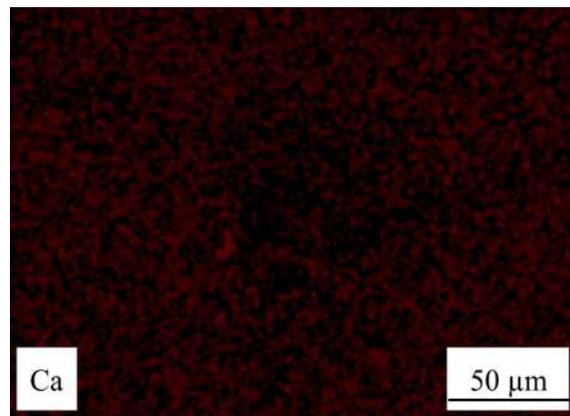
a)



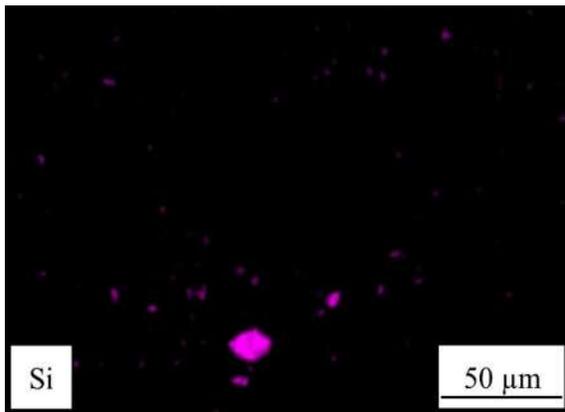
b)



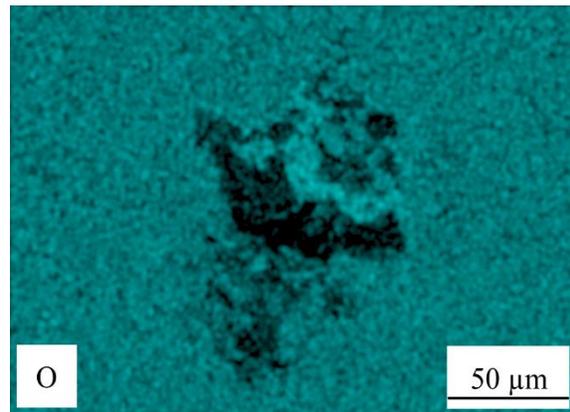
c)



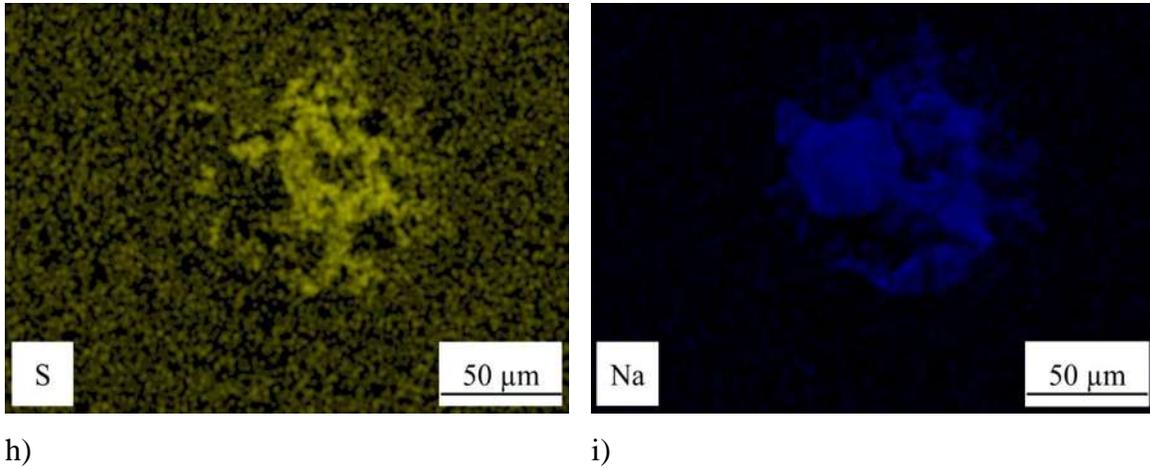
d)



e)



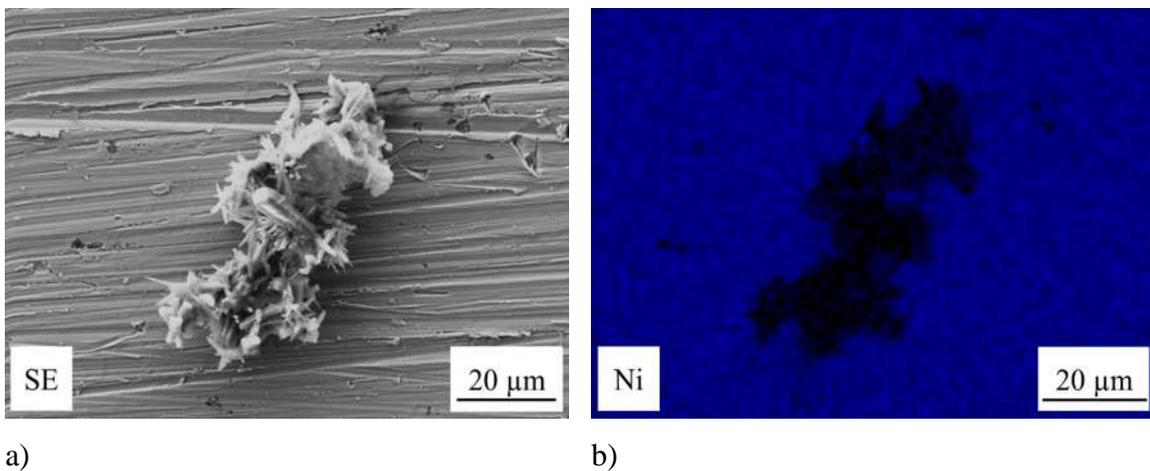
f)

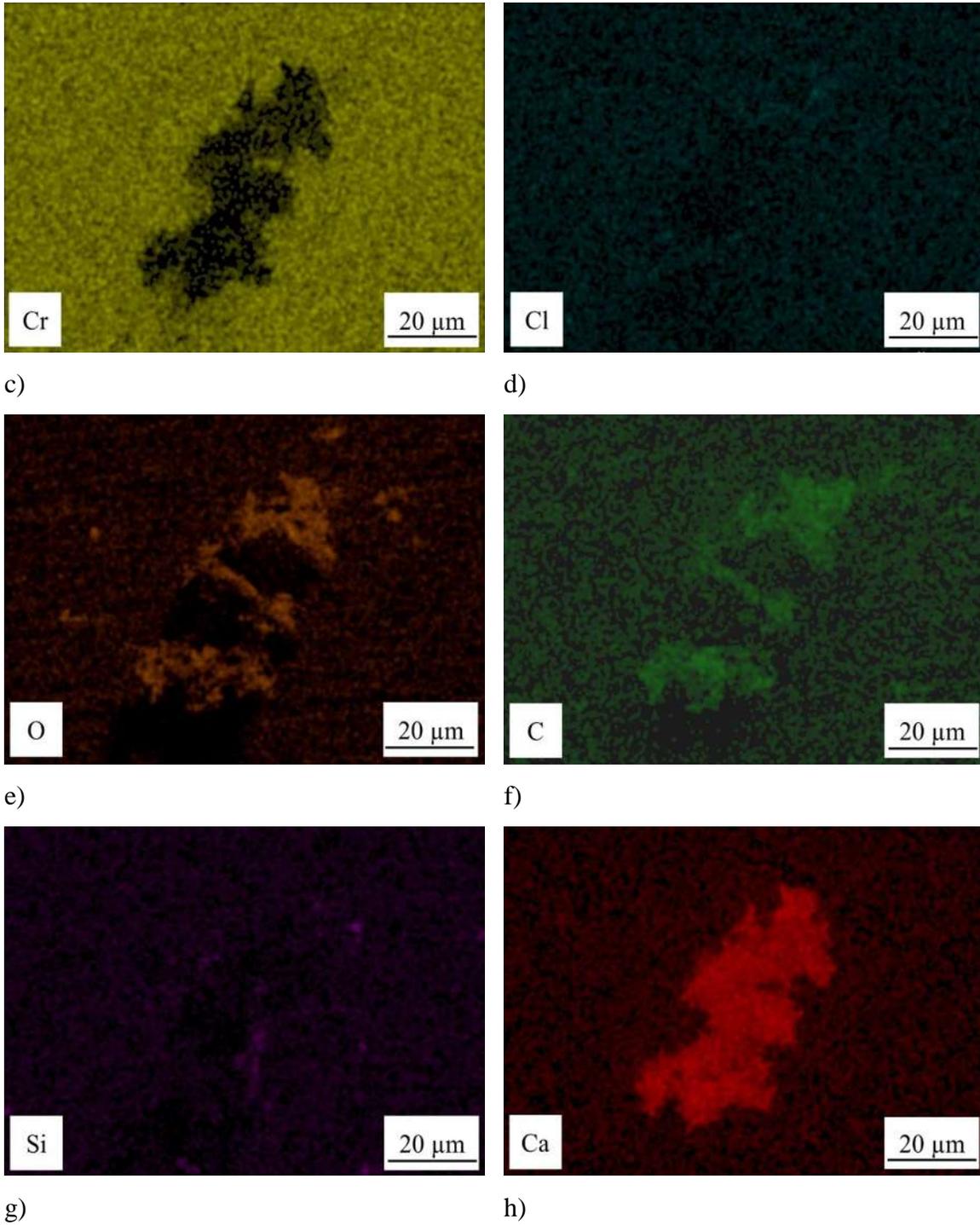


**Figura 4.49** Distribución elemental de los productos de corrosión en el cromo

#### 4.6.1.3 Aleación Ni-20Cr

El mapeo de distribución de la aleación de la Figura 4.50 revela la presencia de calcio, cloro, silicio y calcio, derivados de la composición del electrolito, los productos de corrosión formados son NiO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde tanto como el níquel y cromo toman el oxígeno de la solución.

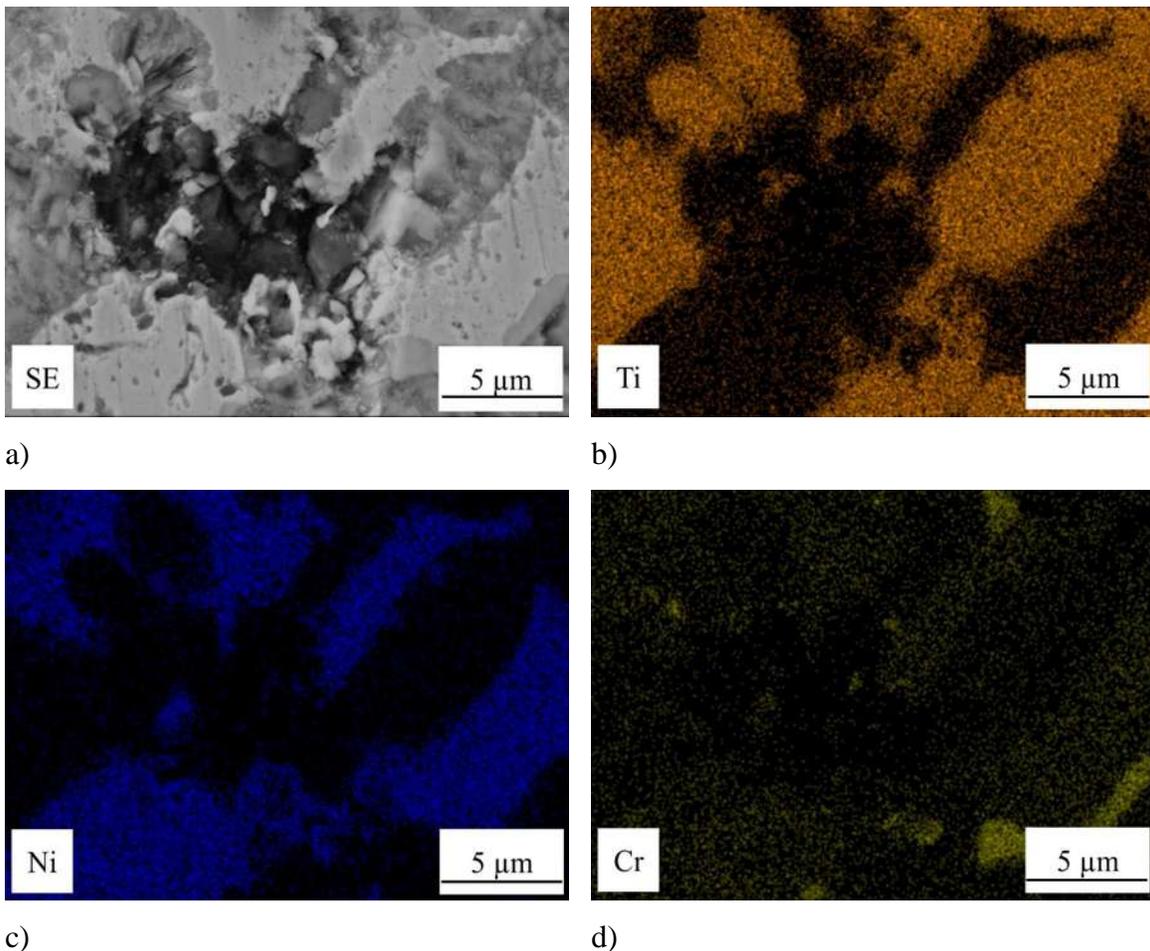


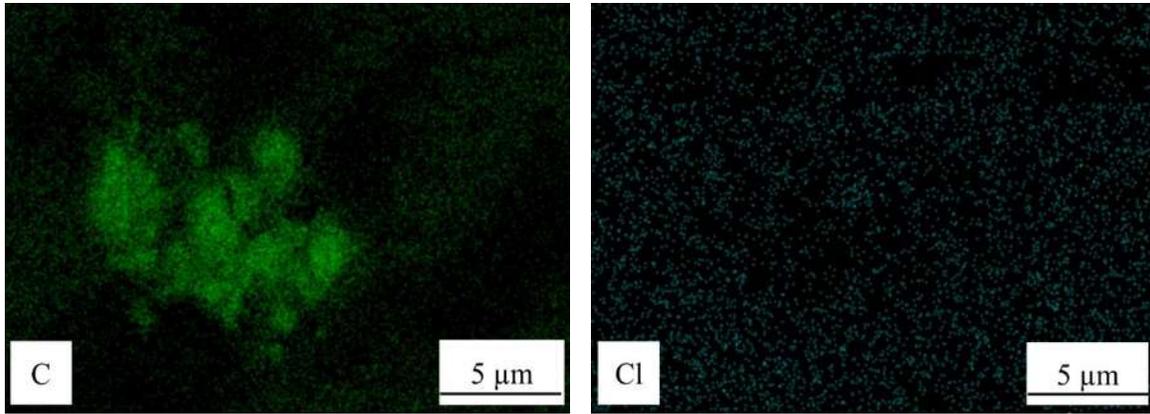


**Figura 4.50** Distribución elemental de los productos de corrosión en la aleación Ni-20Cr

#### 4.6.1.4 Compósito TiC/Ni-20Cr

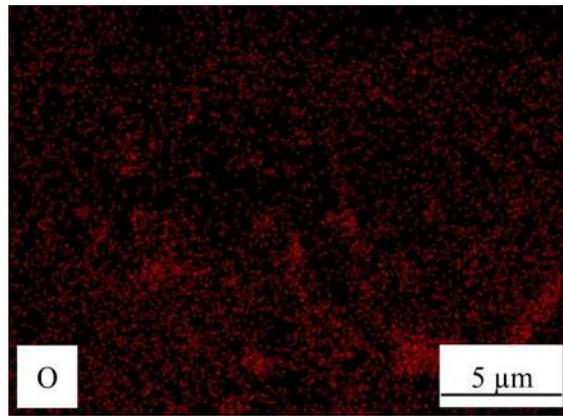
En la Figura 4.51 se muestra el mapeo de distribución del compósito en el cual se presentan los elementos que lo conforman, y adicionalmente se encuentra la presencia de cloro, derivado del electrolito, por lo cual los productos de corrosión formados son NiO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, en el caso del compósito, se observa el daño causado por el desprendimiento de las partículas cerámicas, por lo que productos de corrosión se encuentran depositados en los poros que surgieron a causa del desprendimiento del TiC. Siendo posible que adicionalmente productos de corrosión se encuentren en las hendiduras formadas entre el cerámico y la matriz.





e)

f)



g)

**Figura 4.51** Distribución elemental de los productos de corrosión en el compuesto TiC/Ni-20Cr

## CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

- La buena mojabilidad entre las fases, permitió la infiltración de un novedoso compuesto TiC/Ni-20Cr. La ruta de compactación y presinterizado de las preformas porosas, permitió a la temperatura y tiempo de infiltración aplicados, obtener un material compuesto con densidad final  $5.99 \text{ g/cm}^3 \pm 0.10$ , porosidad residual de  $6.21\% \pm 1.53$ , y distribución homogénea del refuerzo particulado, lo que confiere características isotrópicas al material discontinuamente reforzado.
- Examinación microscópica reveló una buena unión de las partículas cerámicas con la matriz metálica y porosidad ubicada en los contactos entre partículas duras, lugar donde se dificultó el acceso de la aleación líquida. Los poros son cerrados y mayormente esferoidales o cilíndricos. La técnica de difracción de rayos-x no detectó fases secundarias de reacción entre la matriz y refuerzo, sin embargo, es evidente un fenómeno de disolución-precipitación del TiC, habiendo precipitación de TiC secundario sobre la superficie original del cerámico, fenómeno que causa un relativo suavizamiento de las superficies de las partículas de refuerzo.
- El módulo de elasticidad del compuesto fue de  $318.16 \pm 2.69 \text{ GPa}$ , con un coeficiente de Poisson de 0.3. La dureza de la aleación matriz Ni-20Cr fue de 201.6 HV y la del compuesto TiC/Ni-20Cr fue 908.7 HV, habiendo un incremento del 450% respecto de la aleación matriz por el efecto de la incorporación de las partículas duras de TiC homogéneamente disperso, que limitan la deformación bajo carga de la matriz.
- La dilatación térmica del compuesto es menor que la aleación matriz. El coeficiente de expansión térmica del compuesto fue de  $10.40 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  de 35 a  $500^\circ\text{C}$  y de  $10.82 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  de 500 a  $800^\circ\text{C}$ . El compuesto y la aleación retienen aproximadamente 0.0028 % de esfuerzo residual plástico ( $\epsilon_P$ ). En el compuesto y la aleación la histéresis fue observada en los 3 ciclos con una diferencial máxima de deformación ( $\Delta\epsilon$ ) a  $500^\circ\text{C}$ , mostrando marginal diferencial en la histéresis entre mediciones al calentamiento y enfriamiento. Estas características asumen un material compuesto

con estabilidad dimensional a elevada temperatura. En relación a la conductividad térmica, la propiedad de la aleación y compuesto incrementa con la temperatura, logrando una conductividad de 29 W/m K a 800°C para el TiC/Ni-20Cr.

- La corrosión que presenta el compuesto TiC/Ni-20Cr es un proceso mixto, es decir un proceso de transferencia de carga o de corrosión pura del compuesto influenciada por un proceso de transferencia de masa debido a la difusión del oxígeno a través de la película de productos de corrosión que se formó sobre la superficie de la muestra metálica. La mayor  $V_{corr}$  del compuesto TiC/Ni-20Cr sobre la matriz Ni-20Cr, se atribuye a la presencia del TiC, el cual ocasiona porosidad en el material que fomenta la degradación de la matriz, dando lugar al mecanismo de celda de aireación diferencial. Además, la película pasiva de óxidos de reacción en la matriz es discontinua debido a la presencia de 60% volumen de cerámico disperso, morfología que interrumpe continuidad de la película protectora y ciclos más continuos de regeneración y rompimiento que ocasiona una superficie activa susceptible de corroer.
- Los espectros de impedancia presentaron de manera general dos constantes de tiempo atribuidas a un proceso de corrosión puro y a un proceso de película de productos de corrosión o pasivación. En la técnica de RE los resultados de los diferentes materiales indicaron la presencia del carácter localizado del proceso de corrosión. El principal mecanismo de corrosión presentado en los materiales es la formación de celda de aireación diferencial, la cual genera la corrosión por picadura y hendidura.
- Las técnicas electroquímicas aplicadas en esta investigación presentaron buena correlación al comparar los resultados de  $V_{corr}$ .

## RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

- Existen algunas variables que se pueden modificar en el proceso de fabricación de los compósitos para la disminución del porcentaje de porosidad residual, siendo estas la temperatura y el tiempo de infiltración. Para lo cual, al aumentar la temperatura se pueda llevar una infiltración uniforme en la barra sinterizada de TiC. Además de una disminución en el tiempo de infiltración para evitar una sobre exposición en las barras y así lograr barras infiltradas más erguidas y sin distorsión de sus dimensiones iniciales. Así mismo, es necesario efectuar caracterización del material por técnicas de microscopía electrónica de transmisión, que ayuden a determinar en mejor medida las posibles fases presentes en la matriz del compósito infiltrado.
- El alto porcentaje en volumen de partículas cerámicas causa el aumento de la velocidad de corrosión del compósito comparada con la aleación, por lo que se pretende la disminución del refuerzo de TiC para posteriormente ser evaluado a la corrosión, manteniendo al máximo las propiedades mecánicas y térmicas del compósito.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Askeland D R, Phulé P P. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cuarta edición. México. International Thomson Editores. 2004.
- [2] Smith W F, Hashemi J. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 4ta edición. México. Mc Graw Hill. 2004.
- [3] Reed R C. *The physical metallurgy of nickel and its alloys. The superalloys fundamentals and applications*. New York, USA. Cambridge. 34. 2006.
- [4] Durán Olvera J M, Orozco Cruz R, Galván Martínez R, León C A, Contreras A. *Characterization of TiC/Ni composite immersed in synthetic seawater. Materials Research Society*. 2865-2873, 2017.
- [5] Leon Patiño C A, Braulio Sánchez M, Aguilar Reyes E A, Bedolla Becerril E. *Microstructure, mechanical and thermal properties of Ni matrix composites reinforced with high-volume TiC. Journal of Alloys and Compounds*. 792, 1102-1111, 2019.
- [6] León Patiño C A, Braulio Sánchez M. *Comportamiento a la corrosión del compuesto TiC/Ni (60 % vol. TiC) fabricado mediante infiltración líquida. XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de la Sociedad Mexicana de Electroquímica XXX*, 2015.
- [7] León Patiño C A, Braulio Sánchez M, Aguilar Reyes E A, Bedolla Becerril E, Bedolla Jacuinde A. *Dry sliding wear behavior of infiltrated particulate reinforced Ni/TiC composites. Wear*. 426-427, 989-995, 2019.
- [8] Qi Q, Li Y, Huang Z. *Promising metal matrix composites (TiC/Ni-Cr) for intermedietemperature solid oxide fuel cell (SOFC) interconnect applications. Scripta Materialia*. 109, 56-60, 2015.
- [9] Contreras A, López V H, Bedolla E. *Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration. Scripta Materialia*. 51(3), 249-253, 2004.
- [10] Albiter A, León C A, Drew R A, Bedolla E. *Microstructure and heat-treatment response of Al-2024:TiC composites. Materials Science and Engineering*. 289, 109-115, 2000.
- [11] Alvarez Lemus N, Leon C A, Contreras A, Orozco Cruz R, Galvan Martinez R. *Electrochemical characterization of the aluminum-copper composite material reinforced with titanium carbide immersed in seawater. Materials Characterization*. Suiza. Springer. 147-156. 2015.

- [12] Cabrera De La Cruz D, León Patiño C A, Galván Martínez R. *Análisis de la corrosión de uniones por soldadura fuerte de compósitos matriz cobre*. **Revista Materia**. 22(3), 2018.
- [13] Chawla N, Chawla K K. *Metal matrix composites*. USA. Editorial Springer. 2006.
- [14] Ghosh A K. *Fundamentals of metal matrix composites*. Stoneham, MA. Butterworth-Hinemann. 3-22. 1993.
- [15] Lloyd D J. **Composites Engineering Handbook**. USA. Marcel Dekker, Inc. 631-639. 1997.
- [16] Suresh S, Mortensen A, Needleman A. *Capillary phenomena, interfacial bonding, and reactivity*. **Fundamentals of metal-matrix composites**. USA. Butterworth-Heinemann 42, 43. 1993.
- [17] Li J G. *Wetting and interfacial bonding in liquid metal/solid ceramic systems* **Composite Interfaces**. 1(1), 37-53, 1993.
- [18] Humenik M, Parikh N M. *Cermets: I fundamental concepts related to microstructure and physical properties of cermet systems*. **Journal of the American Ceramic Society**. 39(2), 60-63, 1956.
- [19] Michaud V J. *Liquid-State Processing*. **Fundamentals of metal-matrix composites**. USA. Butterworth-Heinemann,. 3-22. 1993.
- [20] Asthana R, Mileiko S T, Sobczak N. *Wettability and interface considerations in advanced heat-resistant Ni-base composites*. **Technical Sciences**. 54(2), 147-166, 2006.
- [21] Aghajanian M K, Rocazella M A, Burke J T, Keck S D. *The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique*. **Journal of Materials Science**. 26, 447-454, 1991.
- [22] Cui Y, Jin T, Cao L, Liu F. *Aging behavior of high volume fraction SiCp/Al composites fabricated by pressureless infiltration*. **Journal of Alloys and Compounds**. 681, 233-239, 2016.
- [23] Zhang L, He X B, Qu X H, Duan B H, Lu X, Qin M L. *Dry sliding wear properties of high volume fraction SiCp/Cu composites produced by pressureless infiltration*. **Wear**. 265, 1848–1856, 2008.
- [24] Anasori B, Caspi E a N, Barsoum M W. *Fabrication and mechanical properties of pressureless melt infiltrated magnesium alloy composites reinforced with TiC and Ti<sub>2</sub>AlC particles*. **Materials Science & Engineering A**. 618, 511–522, 2014.

[25] Lee K B, Kim Y S, Kwon H. *Fabrication of Al-3 Wt Pct Mg matrix composites reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC particulates by the pressureless infiltration technique.* **Metallurgical and Materials Transactions.** 29A, 784-790, 1998.

[26] Mishra A K, Shoesmith D W. *Effect of alloying elements on crevice corrosion inhibition of nickel-chromium-molybdenum-tungsten alloys under aggressive conditions: an electrochemical study.* **Corrosion Science.** 70(7), 721-730, 2014.

[27] Góral A, Nowak M, Benent K, Kania B. *Influence of current density on microstructure and properties of electrodeposited nickel-alumina composite coatings.* **Journal of Alloys and Compounds.** 614, S406-S410, 2014.

[28] León Patiño C A, Aguilar Reyes E A, Bedolla Becerril E, Bedolla Jacuinde A, Méndez Díaz S. *Dry sliding wear of gradient Al-Ni/SiC composites.* **Wear.** 301, 688-694, 2013.

[29] Jiang J, He X, Dub J, Pang X, Yang H, Wei Z. *In-situ fabrication of graphene-nickel matrix composites.* **Materials Letters.** 220(178-181), 2018.

[30] Bakkar A, Ahmed M M Z, Alsalehd N A, Selemena M M E-S, Ataya S. *Microstructure, wear, and corrosion characterization of high TiC content Inconel 625 matrix composites.* **jmr&t Journal of Materials Research and Technology.** 8(1), 1102-1110, 2019.

[31] Fernandes M R P, Martinelli A E, Klein A N, Hammes G, Binder C, Nascimento R M. *Production of nickel matrix composites reinforced with carbide particles by granulation of fine powders and mechanical pressing.* **Powder Technology.** 305, 673-678, 2017.

[32] Zhang L, Shi N, Gong J, Sun C. *Preparation of SiC fiber reinforced nickel matrix composite.* **JMST.** 28(3), 234-240, 2011.

[33] Anónimo. *Níquel* [en línea].

Disponible en:

<URL: <http://www.goodfellow.com/S/Niquel.html>> [Consultado 07 de enero de 2019].

[34] Qi Q, Liu Y, Zhang H, Zhao J, Huang Z. *The adjustment of microstructure and properties of TiC/NiCr composites by Mo addition applied for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnects.* **Journal of Alloys and Compounds.** 678, 375-382, 2016.

[35] Anónimo. *Cromo (Cr)* [en línea].

Disponible en:

<URL: <http://www.goodfellow.com/S/Cromo.html>> [Consultado 03 de octubre de 2017].

[36] Anónimo. *Níquel/Cromo(Ni80/Cr20)* [en línea].

Disponible en:

<URL: <http://www.goodfellow.com/S/Niquel-Cromo.html>> [Consultado 03 de octubre de 2017].

[37] Uhlig H H. *Nickel-chromium alloys*. **Corrosion handbook**. USA. John Wiley & Sons, Inc. 281-282. 1966.

[38] Edward H. Kottcamp J, Langer E L. *Alloy phase diagrams*. **ASM Handbook**. USA. ASM International. 692. 1992.

[39] Rahim Garzón G A, Rodríguez M J A. *Propiedades estructurales del carburo de titanio TiC*. **Revista Colombiana de Física**. 45(2), 181-183, 2013.

[40] Qi Q, Liu Y, Huang Z. *Promising metal matrix composites (TiC/Ni–Cr) for intermediate temperature solid oxide fuel cell (SOFC) interconnect applications*. **Scripta Materialia**. 109, 56-60, 2015.

[41] Dercz G, Formanek B, Prusik K, L.Pajak. *Microstructure of Ni(Cr)–TiC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> composite powder*. **Journal of Materials Processing Technology**. 162-163, 15-19, 2005.

[42] Qi Q, Liu Y, Zhang H, Zhao J, Gai L, Huang Z. *The TiC/Ni–Cr composites with low thermal expansion and electrical resistivity applied for IT-SOFC interconnects*. **Advance Engineering Materials**. 18(8), 1504-1510, 2016.

[43] Marulanda J L, Zapata Meneses A, Isazaga Velazquez E. *Proteccion contra la corrosión por medio del rociado termico*. **Scientia Et Technica**. 13(34), 237-242, 2007.

[44] Jones D A. *Forms of corrosion*. **Principles and prevention of corrosion**. USA. Prentice Hall, Upper Saddle River. 10. 1992.

[45] Ávila J, Genescá Llongueras J. *Más allá de la herrumbre I*. Segunda ed. México. Fondo de Cultura Económica. 1995.

[46] Gil De Fuentes L. *Fundamentos de corrosión y protección de los metales*. **Documento de trabajo No.1**. UNEP. 2002.

[47] Genescá Llongueras J. *Técnica de extrapolación Tafel o de intersección*. **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**. México. UNAM. 40-45. 2002.

[48] Rodríguez Gómez F J. *Resistencia a la polarización*. **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**. México. UNAM. 28-32. 2002.

- [49] Malo Tamayo J M, Uruchurtu Chavarín J. *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión.* México. UNAM. 93-100. 2002.
- [50] Giriya S, Kamachi Mudali U, Raju V R, Dayal R K, Khatak H S, Raj B. *Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method. Materials Science and Engineering A.* 407, 188-195, 2005.
- [51] Estupiñan L F, Tristancho R J L, Facundo A C. *Análisis de los transitorios en ruido electroquímico para aceros inoxidable que presentan corrosión por picaduras. Scientia et Technica.* 46, 34-38, 2010.
- [52] Cottis R, Turgoose S. *Electrochemical impedance and noise.* First ed. USA. NACE, International. 1999.
- [53] Fabre Pulido J, Morteo Flores O, Contreras Cuevas A, Orozco Cruz R, Galván Martínez R. *Electrochemical study of a “Green” rust converter applied on a carbon steel by electrochemical noise. The Electrochemical Society.* 84(1), 107-116, 2018.
- [54] American Society for Testing and Materials, ASTM G199-09. *Standard guide for electrochemical noise measurement.* 2014.
- [55] Roberge P R. *Analyzing simulated electrochemical impedance spectroscopy results by the systematic permutation of data points. Electrochemical impedance: analysis and interpretation.* American Society for Testing and Materials. 54-72. 1993.
- [56] Masfeld F, Shih H, Greene H, Tsai C H. *Analysis of EIS data for common corrosion processes. Electrochemical impedance: analysis and interpretation* Philadelphia. American Society for Testing and Materials. 37-53. 1993.
- [57] Flores J M, Romero R D, Llongueras J G. *Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Notas.No. 1.* UNAM.
- [58] Dougherty B J, Smedley S I. *Validation of experimental data from high impedance systems using the Kramers-Kronig transforms. Electrochemical impedance: analysis and interpretation.* Philadelphia. 154-170. 1993.
- [59] Mendoza Flores J, Durán Romero R, Genescá Llongueras J. *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión.* UNAM. 55-90. 2002.

- [60] Takatani Y, Tomita T, Nagai K, Harada Y. *Corrosion behavior of Ni-Cr weld overlay alloys with dispersed carbide particles in sodium chloride solution*. **Journal of Thermal Spray Technology**. 5(3), 289-297, 1996.
- [61] Wu Z-W, Chen J, Piao N, Sun C, Hassan W, Zhang X-H, Xie Y-J. *Electrochemical corrosion behavior of bulk ultra-fine grained Fe–Ni–Cr alloy*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 24, 1989-1994, 2014.
- [62] Ter Ovanessian B, Alemany Dumont C, Normand B. *Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility*. **Electrochimica Acta**. 133, 373-381, 2014.
- [63] Albiter A., Contreras A. , Salazar M., González Rodríguez J G. *Corrosion behaviour of aluminium metal matrix composites reinforced with TiC processed by pressureless melt infiltration*. **Journal of Applied Electrochemistry**. 36, 303-308, 2005.
- [64] Saravanan S, Senthilkumar P, Ravichandran M, Anandakrishnan V. *Mechanical, electrical, and corrosion behavior of AA6063/TiC composites synthesized via stir casting route*. **Journal of Materials Research and Technology**. 32(3), 606-614, 2017.
- [65] Lekatou A G, Poulia A, Mavros H, Karantzalis A E. *Thermal treatment, sliding wear and saline corrosion of Al in situ reinforced with Mg<sub>2</sub>Si and ex situ reinforced with TiC particles*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 27(10), 5030-5039, 2018.
- [66] Afroukhteh S, Dehghaniann C, Emamy M. *Corrosion behavior of Ni–P/nano-TiC composite coating prepared in electroless baths containing different types of surfactant*. **Progress in Natural Science: Materials International**. 22(5), 480-487, 2012.
- [67] Deuis R L, Green L, Subramanian C, Yellup J M. *Corrosion behavior of aluminum composite coatings*. **Corrosion** 53, 880-890, 1997.
- [68] American Society for Testing and Materials, ASTM E384-17. *Standard test method for microindentation hardness of materials*. 2017.
- [69] American Society for Testing and Materials, ASTM E1876-01. *Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration*. 2001.
- [70] American Society for Testing and Materials, ASTM D-1141 98(2013). *Standard practice for the preparation of substitute ocean water*. 2013.
- [71] Cottis R A. *Interpretation of electrochemical noise data*. **Corrosion**. 57, 265-285, 2001.

- [72] Akhtar F, Askari S J, Shah K A, Du X, Guo S. *Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites*. **Materials Characterization**. 60, 327-336, 2009.
- [73] León Patiño C A, Braulio Sánchez M, Bedolla E. *Determinación de las propiedades mecánicas del compósito TiC/Ni (60 %Vol. TiC) mediante el uso de ensayos de corte con punzón*. **Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales**. 11, 2014.
- [74] Jin K, Mu S, An K, Porter W D, Samolyuk G D, Stocks G M, Bei H. *Thermophysical properties of Ni-containing single-phase concentrated solid solution alloys*. **Materials and Design**. 117, 185-192, 2017.
- [75] Wall J, Choo H, Tieggs T N, Liaw P K. *Thermal residual stress evolution in a TiC–50 vol.% Ni<sub>3</sub>Al cermet*. **Materials Science and Engineering**. A 421, 40-45, 2006.
- [76] Elomari S, Skibo M D, Sundarraj A, Richards H. *Thermal expansion behavior of particulate metal-matrix composites* **Composites Science and Technology**. 58, 369-376, 1998.
- [77] Huang Y, Hort N, Dieringa H, Maier P, Kainer K U. *Investigations on thermal fatigue of aluminium-and magnesium-alloy based composites*. **International Journal of Fatigue**. 28(10), 1399-1405, 2006.
- [78] Benea L, Bonora P L, Borello A, Martelli S. *Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating*. **Wear**. 249, 995-1003, 2002.
- [79] Durán Olvera J M. *Análisis electroquímico del proceso de corrosión del compósito TiC/Ni en agua de mar sintética*. **Tesis de Maestría**. Instituto de Ingeniería de Corrosión. Veracruz, México. 2017.
- [80] Miao W, Gao Z, Hu W. *Passivity and pitting corrosion of 316L in simulated concrete pore solutions under marine environment*. **International Journal of Electrochemical Science**. 13, 771-784, 2018.
- [81] Jauregui Coto K, Veleza L, Bolio López G I, López Sauri D A. *Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar artificial: II acero inoxidable AISI 304*. **Ciencia y Tecnología**. 9(4), 9-17, 2013.
- [82] Reis F M, De Melo H G, Costa I. *EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer*. **Electrochemical Acta**. 51, 1780-1788, 2006.

- [83] Cissé S, Lanffont L, Tanguy B, Lafont M-C, Andrieu E. *Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water*. **Corrosion Science**. 56, 209-216, 2012.
- [84] Abd El Meguid E A, Awad N K. *Electrochemical pitting corrosion behaviour of  $\alpha$ -brass in LiBr containing solutions*. **Corrosion Science**. 51, 1134-1139, 2009.
- [85] Boissy C, Ter-Ovanessian B, Mary N, Normand B. *Correlation between predictive and descriptive models to characterize the passive film—study of pure chromium by electrochemical impedance spectroscopy*. **Electrochimica acta**. 174, 430-437, 2015.
- [86] American Society for Testing and Materials, ASTM G1-90(99). *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. 1999.
- [87] Hayes J R, Gray J J, Szmodis A W, Orme C A. *Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel-based alloys*. **Corrosion**. 62(6), 491-500, 2006.