



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN
DE ALEACIONES BASE FeAl EN MEDIO ACUOSO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA - CORROSIÓN

P R E S E N T A :

MARICRUZ HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

TUTOR:

DR. MARCO ANTONIO ESPINOSA MEDINA

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Secretario: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA
Vocal: DR. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ
1^{er.} Suplente: DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN
2^{do.} Suplente: DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

TUTOR DE TESIS:

DR. MARCO ANTONIO ESPINOSA MEDINA

FIRMA

Dedicatorias

Aún la distancia y el tiempo no son los enemigos para que los recuerdos se alejen de la memoria del corazón.

Dedico este trabajo a todas aquellas personas que tuvieron la paciencia de escucharme y alentarme para la conclusión y desarrollo del mismo, a mis hermanos, Abigail y Víctor Manuel, y a mi madre Francisca.

Con admiración y respeto a la fuente de toda inspiración, y algunas veces también de dolor; siempre estarás en mi corazón.

Agradecimientos

Quiero expresar mis más profundos agradecimientos a las siguientes personas por su asistencia para el desarrollo de este trabajo:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para realizar este trabajo y los estudios de maestría.

Al proyecto SEP 2003-601-43360, "Estudios de los Fenómenos de Corrosión y Transporte en Estado Sólido de Materiales Intermetálicos Basados en Fe-Al para Aplicación Estructural a Alta Temperatura" de CONACYT.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, IMP, y a todo el personal por el tiempo, instalaciones y atenciones prestadas durante todo el tiempo de duración de este trabajo.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Marco Antonio Espinosa Medina por su paciencia y atenciones para ayudarme a entender cualquier duda surgida, así como todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Eliceo Sosa Hernández por todas las tardes y días de ayuda y orientación en temas de su dominio.

A todos mis profesores y compañeros de Metalurgia.

Índice General

Índice General.....	i
Índice de Tablas y Figuras.....	iv
Objetivos.....	viii
Justificación.....	viii
Resumen.....	x
Abstract.....	xii
Lista de abreviaturas.....	xiv

Capítulo I Introducción

Introducción.....	1
Estructura cristalina de las aleaciones base FeAl.....	3
Corrosión electroquímica de las aleaciones base FeAl.....	5
Impedancia de aleaciones base FeAl.....	10
Efecto de los elementos aleantes sobre el comportamiento de corrosión de los Aluminuros de Hierro.....	12
Química y mecanismos de formación de la película pasiva sobre los aluminuros de hierro.....	14
Estudio comparativo entre el comportamiento a la corrosión del aluminuro de hierro y el acero inoxidable.....	17
Ampollamiento por hidrógeno en los aluminuros de hierro.....	18
Corrosión por picadura.....	20
Uso de Intermetálicos como biomateriales.....	20

Capítulo II Desarrollo Experimental

Materiales.....	21
Electrolitos de trabajo.....	21
Celda electroquímica.....	22
Equipo.....	23
Pruebas y parámetros experimentales.....	23
Caracterización inicial de los materiales intermetálicos.....	25

Capítulo III Resultados experimentales I

Materiales inmersos en solución 0.25 M de H₂SO₄ Técnicas Electroquímicas de corriente directa

Curvas potenciodinámicas.....	Pág. 29-34
Fe40Al.....	30
Fe40Al+Li.....	31
Fe40Al+Ag.....	31
Fe40Al+Cu.....	33
Resistencia a la Polarización Lineal.....	Pág. 34-36

***Técnicas Electroquímicas de corriente alterna
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)
Estudio evolutivo de la interfase Fe40Al en 0.25 M de H₂SO₄ mediante EIS***

Fe40Al.....	39
Fe40Al+Li.....	40
Fe40Al+Ag.....	41
Fe40Al+Cu.....	43
Efecto del aleante en las Impedancias Iniciales.....	44

Análisis de los espectros de EIS mediante el ajuste con modelos de circuitos eléctricos equivalentes y caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido en solución 0.25 M de H₂SO₄.....Pág. 46-56

**Capitulo IV
Resultados experimentales II**

***Estudio del comportamiento a la corrosión de
Intermetálicos Fe40Al microaleados en solución de Hank***

Técnicas Electroquímicas de corriente directa

Curvas potenciodinámicas.....	Pág. 57-63
Fe40Al.....	58
Fe40Al+Li.....	59
Fe40Al+Ag.....	60
Fe40Al+Cu.....	61

Resistencia a la Polarización Lineal.....Pág. 63-65

***Técnicas Electroquímicas de corriente alterna
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)***

Impedancias iniciales.....	65
Estudio evolutivo de la interfase Fe40Al en solución de Hank mediante EIS.....	Pág. 67-75
Materiales hierro, aluminio y base Fe40Al.....	67
Material base Fe40Al microaleado con Li, Ag y Cu.....	69
Análisis de los espectros de EIS mediante el ajuste con modelos de circuitos eléctricos equivalentes y caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido en solución de Hank...	Pág. 76-92
Fe40Al.....	76
Fe40Al+3Cu.....	79
Fe40Al+5Cu.....	81
Fe40Al+1Li.....	85
Fe40Al+3Li.....	87
Fe40Al+1Ag.....	90
Fe40Al+3Ag.....	92

Conclusiones

Conclusiones Generales.....93

Bibliografía

Bibliografía.....96

Apéndice

Impedancia de Espectroscopía Electroquímica.....101

Índice de Tablas y Figuras

Capítulo I

- Figura 1.1. Estructura cristalina de las fases de interés en el sistema Fe-Al. En a) FeAl, B2, y en b) Fe₃Al, DO₃.
- Figura 1.2. Diagrama de fases del sistema Fe-Al.
- Figura 1.3. Curvas de polarización potenciodinámica del aluminuro de hierro, Al puro y Fe, obtenidas en 0.25 M de H₂SO₄ [2].
- Figura 1.4. Cinética de repasivación del Fe, Al y aluminuro de hierro obtenida en H₂SO₄ 0.25 M [10].
- Figura 1.5. Curvas de polarización potenciodinámica de aleaciones fundidas de Fe-2Al y Fe-25Al obtenidas en 0.5 M de H₂SO₄ [12].
- Figura 1.6. Resultados de las pruebas de impedancia electroquímica sobre láminas de aluminuros de hierro: (a) después de oxidación por 100 horas a 1100 °C y (b) sin tratamiento de oxidación [19].
- Figura 1.7. Espectro de XPS de a) Al 2p_{3/2} y b) Fe 2p_{3/2} para aleaciones base FeAl térmicamente oxidadas a 800 °C (líneas punteadas) y pasivadas en 0.25 M de H₂SO₄ a 1 V_{SCE}.
- Figura 1.8. Modelo esquemático para el comportamiento de pasivación del aluminuro de hierro en un electrolito ácido.

Capítulo II

- Tabla 2.1. Composición en por ciento atómico de los materiales utilizados.
- Figura 2.1. Celda electroquímica utilizada.
- Figura 2.2. Equipo PARSTAT 2263 conectado a la celda de trabajo.
- Figura 2.3. Diferentes velocidades de barrido para Fe40Al inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄.
- Figura 2.4. Aleación base Fe-(40% at.)Al, a) imagen por MEB y b) análisis químico por EDS.
- Figura 2.5. Aleación base Fe-(40% at.)Al, a) imagen por MEB, b) análisis químico de la matriz, y c) análisis químico de la fase minoritaria.
- Figura 2.6. Espectrogramas de difracción de rayos-X obtenidos sobre la aleación intermetálica base y con adición de un tercer elemento químico microaleante (3 % atómico de: Li, Ag, ó Cu).
- Figura 2.7. Análisis metalográfico de la aleación Base con adiciones de Ag (3% at); a) EDS de la matriz, b) EDS de tercera fase, c) morfología de la aleación, y d) análisis químico general.
- Figura 2.8. Aleación con adición de litio (3% at.); a) imagen metalográfica, b) análisis químico general
- Figura 2.9. Aleación con adición de 3% at. de Cu, a) imagen metalográfica, b) análisis químico general.

Capítulo III

- Figura 3.1. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al, Al y Fe inmersas en una solución aireada de H₂SO₄ 0.25 M a 25° C.
- Figura 3.2. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de Litio (1 y 3% at.)
- Figura 3.3. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de Plata (1 y 3% at.) inmersas en una solución de H₂SO₄ 0.25 M a 25°C. Inmersas en una solución de H₂SO₄ 0.25 M a 25° C.
- Figura 3.4. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de Cobre (3 y 5 % at.) inmersas en una solución de H₂SO₄ 0.25 M a 25° C.

- Tabla 3.1. Parámetros electroquímicos de los materiales inmersos en 0.25 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente. Los valores de potencial se encuentran en V vs. ECs^4 y los de corriente en A/cm^2 .
- Tabla 3.2. Valores utilizados para obtener la velocidad a la corrosión de los materiales inmersos en solución 0.25 M de H_2SO_4 .
- Figura 3.5. Valores de las velocidades de corrosión obtenidos para materiales inmersos en solución 0.25 M de H_2SO_4 . Por efectos de escala se presentan otros valores de velocidades de corrosión en el eje derecho representados por las figuras opacas (● y ◆).
- Figura 3.6. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe 99.9% de pureza inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.7. Diagramas de Nyquist y Bode para Al 99.9% de pureza inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.8. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.9. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de litio inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.10. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de litio inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.11. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de plata inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.12. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de plata inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.13. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de cobre inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.14. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 5% at. de cobre inmerso en una solución de 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.
- Figura 3.15. Diagramas de Nyquist y Bode (figura c) para el material base Fe40Al aleado con plata, litio (figura a) y cobre (figura b) inmersos en H_2SO_4 0.25 M después de 10 minutos de estabilización del potencial de corrosión.
- Figura 3.16. Circuito eléctrico equivalente usado para la interpretación de los datos de impedancia del material base Fe40Al inmerso en H_2SO_4 0.25 M.
- Tabla 3.3. Parámetros correspondientes al ajuste de los diagramas de impedancia para el material base Fe40Al inmerso en H_2SO_4 0.25 M.
- Figura 3.17. Imágenes obtenidas del MEB para Fe40Al después de una inmersión de 24 horas de inmersión en 0.25 M de H_2SO_4 y análisis cuantitativo de elementos encontrados.
- Figura 3.18. Circuito eléctrico equivalente usado para la interpretación de los datos de impedancia del material base Fe40Al+3Cu inmerso en H_2SO_4 0.25 M.
- Tabla 3.4. Parámetros correspondientes al ajuste de los diagramas de impedancia para el material base Fe40Al-3Cu inmerso en H_2SO_4 0.25 M.
- Figura 3.19. Imágenes obtenidas del SEM para Fe40Al+3Cu después de una inmersión de 24 horas en 0.25 M de H_2SO_4 y análisis cuantitativo de elementos encontrados.
- Figura 3.20. Circuito eléctrico equivalente usado para la interpretación de los datos de impedancia del material base Fe40Al-5Cu inmerso en H_2SO_4 0.25 M.

- Tabla 3.5. Por cientos en peso y atómico de los distintos elementos encontrados en el material base Fe40Al+5Cu después de 24 horas de inmersión en .25 M de H_2SO_4 .
- Figura 3.21. Imágenes obtenidas del SEM para Fe40Al-5Cu después de una inmersión de 24 horas en 0.25 M de H_2SO_4 y análisis cuantitativo de elementos encontrados
- Figura 3.22. Imágenes obtenidas del SEM para Fe40Al-1Li (izquierda) y Fe40Al-3Li (derecha) después de una inmersión de 24 horas en 0.25 M de H_2SO_4 .

Capítulo IV

- Figura 4.1. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al, Al y Fe 99.9% de pureza inmersas en solución de Hank a $37 \pm 1^\circ C$.
- Figura 4.2. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de litio (1 y 3% at.) inmersas en solución Hank a $37^\circ C$.
- Figura 4.3. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de plata (1 y 3% at.) inmersas en solución de Hank a $37^\circ C$.
- Figura 4.4. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de cobre (3 y 5% at.) inmersas en solución de Hank a $37^\circ C$.
- Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de los materiales inmersos en solución de Hank a $37^\circ C$.
- Tabla 4.2. Valores utilizados para obtener la velocidad a la corrosión de los materiales inmersos en solución Hank.
- Figura 4.5. Valores de las velocidades de corrosión obtenidos para materiales inmersos en solución de Hank.
- Figura 4.6. Espectros obtenidos de Impedancia para los materiales inmersos en solución de Hank a $37^\circ C$ después de 10 minutos de OCP. Las figuras a) y b) representan los diagramas de Nyquist correspondientes y la figura c) el diagrama de Bode de ángulo de fase.
- Figura 4.7. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe 99.9% puro inmerso en solución Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.8. Diagramas de Nyquist y Bode para Al 99.9% puro inmerso en solución Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.9. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al inmerso en solución Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.10. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de Litio inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.11. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de Litio inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.12. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de Plata inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.13. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de Plata inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.14. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de Cobre inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.15. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 5% at. de Cobre inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.
- Figura 4.16. Circuito equivalente eléctrico utilizado para ajustar los resultados de impedancia del material base Fe40Al y microaleado con 3% at. de cobre.
- Figura 4.17. Resultados de los ajustes de los diagramas de Nyquist para el material base a diferentes tiempos (0 y 24 horas), la línea verde representa el ajuste y la línea roja con puntos azules las mediciones originales.
- Tabla 4.3. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para el material base Fe40Al inmerso en solución de Hank durante 24 horas.
- Figura 4.18. Imágenes del SEM para el material base Fe40Al inmerso en solución de Hank después de 24 horas.

-
-
- Tabla 4.4. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 3% at. de Cobre inmerso en solución de Hank durante 24 horas.
- Figura 4.19. Imágenes del SEM para el material base Fe40Al con 3% at. de Cobre inmerso en solución de Hank después de 24 horas.
- Figura 4.20. Circuito equivalente eléctrico utilizado para ajustar los resultados experimentales medidos en EIS de los materiales microaleados con 5% at. de cobre y litio.
- Tabla 4.5. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 5% at. de Cobre inmerso en solución de Hank durante 24 horas.
- Figura 4.21. Imágenes del SEM para el material base Fe40Al con 5% at. de cobre inmerso en solución de Hank después de 24 horas.
- Figura 4.22. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al-5Cu donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank.
- Tabla 4.6. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 1% at. de litio inmerso en solución de Hank durante 24 horas.
- Figura 4.23. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+1Li donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en la solución de Hank.
- Figura 4.24. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+1Li donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank y el respectivo análisis químico por dispersión de energía de rayos X a 5 meV de los productos depositados.
- Tabla 4.7. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 3% at. de litio inmerso en solución de Hank durante 24 horas.
- Figura 4.25. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+3Li donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank y el respectivo análisis químico de los productos depositados a 5 meV.
- Figura 4.26. Análisis de los precipitados obtenido a 5 meV por EDS depositados sobre Fe40Al+3Li después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank.
- Figura 4.27. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+1Ag en una zona general después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank. La tabla adjunto indica la composición de las partículas depositadas sobre la superficie.
- Figura 4.28. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+3Ag donde se muestra depósitos de los productos de corrosión y el análisis cualitativo de la superficie general después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank.

Apéndice

- Tabla A.1. Ecuación de impedancia para cada elemento eléctrico.

Objetivos:

- ♣ Caracterizar el comportamiento electroquímico a temperatura ambiente de materiales intermetálicos base Fe-40% atómico Aluminio (Fe40Al) con un tercer aleante (litio, cobre y plata) en condiciones estáticas inmersos en solución 0.25 M de H_2SO_4 .
- ♣ Evaluar el comportamiento electroquímico de los materiales base Fe40Al en un medio fisiológico (solución de Hank) a temperatura corporal.
- ♣ Caracterizar los productos de corrosión formados sobre los materiales base Fe40Al, a fin de proponer el mecanismo de corrosión existente en los medios estudiados.

Justificación:

Aunque inicialmente, y debido a las referencias existentes, los materiales aquí ensayados se proponen para altas temperaturas, es de interés conocer su comportamiento electroquímico a temperatura ambiente. Lo anterior es útil para entender mecanismos y comportamientos en diferentes medios y para poder finalmente comparar estos resultados con los pertenecientes a temperatura ambiente de materiales que también son utilizados a altas temperaturas.

A pesar de que estos materiales son particularmente ventajosos para servicios a altas temperaturas, también podrían ser adecuados para aplicaciones a temperatura ambiente gracias a su gran resistencia a la corrosión. Estos materiales intermetálicos forman una capa de alúmina sobre la superficie cuando son expuestos a elevadas temperaturas, considerando usos a temperatura ambiente, esto es de interés para aplicaciones donde la formación previa de una superficie inerte fuera necesaria.

Estudios realizados en soluciones compuestas de sulfuros están dirigidos para considerar estas aleaciones para potenciales aplicaciones en el área de transformación energética. Debido a que estos materiales no han sido desarrollados específicamente para usos a temperatura ambiente, sólo existen pocos trabajos relacionados con la resistencia a la corrosión de estos intermetálicos en medios acuosos [1-3].

De cualquier forma, el estudio del comportamiento a la corrosión es de interés para completar la caracterización de estos materiales en orden para desarrollar aplicaciones a temperatura ambiente.

Para incrementar las aplicaciones tecnológicas de los materiales base FeAl es importante no solo evaluar su comportamiento a corrosión ambiente, también es trascendental determinar si la capa de alúmina formada sobre la superficie puede o no mejorar la

resistencia a la corrosión de las aleaciones tratadas. El punto anterior involucra la caracterización de esta capa protectora y de los óxidos depositados sobre la misma. Estos materiales son también considerados para aplicaciones a temperatura ambiente para reemplazar a los aceros inoxidable en líneas para hidrocarburos, plantas de destilación y plantas desalinadoras. En adición a esto, y debido a que se evita el uso de elementos estratégicos, tales como níquel y cromo, estos materiales son también considerados para aplicaciones de biomateriales, tales como articulaciones óseas e instrumentos quirúrgicos [4].

Por lo tanto, para proponer nuevos usos de los materiales base FeAl es necesario la evaluación de sus propiedades electroquímicas a temperatura ambiente, en medios agresivos y con aplicaciones industriales.

Los constituyentes básicos del intermetálico son el hierro y el aluminio; el aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre seguido muy de cerca por el hierro; superados por el oxígeno y silicio. Los elementos dopantes de la aleación: litio, cobre y plata tienen una estructura cristalina cúbica similar a la del hierro y el aluminio; mientras que el litio, y el hierro tienen una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, la plata, el aluminio y el cobre presentan una cúbica centrada en las caras.

El litio en proporción aproximada al 1%, se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas de aleaciones con aluminio, obteniéndose propiedades elásticas y una resistencia a la tracción similares a las de un acero medio. En este contexto, la plata y el cobre tienen poca actividad química, es decir, tienen buena resistencia a la corrosión como elementos puros, y han sido utilizados históricamente por esta propiedad, además de su alta ductilidad. Otra característica de estos elementos es la alta conductividad eléctrica.

Bajo estos antecedentes, la adición de litio al intermetálico base Fe₄₀Al se realizó para buscar mejorar sus propiedades mecánicas; así como la adición de plata y cobre tuvo como objetivo mejorar tanto la ductilidad como la resistencia a la corrosión. Uno de los aspectos importantes de la adición de dopantes es la potencial aplicación en celdas de combustible en donde la eficiencia de la generación de electricidad es importante, y por lo cual se buscó un mejoramiento de la aleación Fe₄₀Al promovida por los aleantes.

Resumen

En tiempos actuales se habla de materiales basados en compuestos intermetálicos que, se dice, tienen excelentes propiedades contra la degradación a alta temperatura y en ambientes agresivos. Los materiales intermetálicos son materiales que están formados por dos o más elementos en una relación estequiométrica única, y muchos de estos exhiben una atractiva combinación de propiedades físicas y mecánicas, incluyendo un alto punto de fusión, baja densidad y buena resistencia a la corrosión y oxidación. Esto último es debido a que forman una película de óxido protector por alguno de sus constituyentes. Uno de estos materiales, es la aleación intermetálica de base Fe-Al, principalmente los que tienen una relación estequiométrica FeAl y Fe₃Al.

En este contexto, los aluminuros de hierro se han estudiado ampliamente bajo condiciones de altas temperaturas en ambientes gaseosos o sales fundidas, sin embargo hay pocos estudios reportados en ambientes acuosos, por lo cual es importante estudiar su comportamiento anti-corrosivo bajo estas condiciones, y determinar su aplicación potencial en estos ambientes. En este trabajo se realizó una investigación para evaluar las propiedades electroquímicas de materiales intermetálicos base Fe₄₀Al microaleados con diferentes cantidades de plata, litio y cobre inmersos en dos diferentes medios acuosos aireados, solución de Hank y ácido sulfúrico 0.25 molar, a temperatura corporal ($37\pm 1^\circ\text{C}$) y temperatura ambiente, respectivamente. Una caracterización de la superficie de las probetas metálicas después de la inmersión en los medios descritos se realizó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido, así como un análisis cuantitativo de la superficie fue obtenido por dispersión de energía de rayos X. Previamente, los materiales intermetálicos utilizados fueron producidos mediante fundición con horno de inducción y atmósfera controlada.

El material base Fe₄₀Al se ajusta de manera general a algunos comportamientos ya reportados. Sin embargo, la condición aireada en la cual se llevaron a cabo los experimentos difiere de los estudios previos e incrementa los valores de velocidad de corrosión de todos los materiales, aunque a criterio propio se determinó que este factor es un hecho inevitable en condiciones reales, tanto en el medio ácido como en el medio fisiológico tratados. La adición de un tercer aleante impactó directamente en resistencia a la corrosión de los materiales intermetálicos, sin embargo y de manera general se concluye que el litio y la plata no modifican de manera ciertamente influyente, tanto como el efecto producido por la adición de cobre, esto en el medio ácido. En particular, éste último aleante modificó la resistencia a la corrosión hasta por 3 órdenes de magnitud, presentando un comportamiento de tipo inductivo característico. Así mismo, en las evaluaciones en el medio fisiológico, las aleaciones tuvieron un muy buen

comportamiento, en donde los materiales con adición de litio y de cobre contrastan al presentar los mayores valores de impedancia del estudio.

El estudio de aleaciones intermetálicas como las aquí evaluadas, y en donde se promueva la formación de un recubrimiento de alúmina con un tratamiento previo de oxidación, es una alternativa viable para futuros trabajos desarrollados en el campo de la electroquímica. Y en particular, el estudio de estos materiales en la solución con ácido sulfúrico representa un gran reto para futuros estudios debido tanto a la compleja composición del mismo, así como a las complicadas reacciones metal-electrolito llevadas a cabo sobre la superficie del material.

Abstract

Nowadays Intermetallic compounds have become an important topic in materials research due to their excellent properties against the degradation at high temperature and corrosive atmospheres. The intermetallic materials are consisted of two or more elements in a unique stoichiometric ration, and most of them exhibit an attractive combination of physical and mechanical properties such as a high melting point, low density and large resistance to the corrosion and oxidation. It is because they form a protective film of some oxides of its components. One of these materials is Iron Aluminides based intermetallic compounds, mainly FeAl and Fe₃Al.

In this thesis, the Iron Aluminides have been studied widely under conditions of high temperatures, gaseous atmospheres and molten salts, nevertheless there are few studies reported in aqueous environments, thus it is important to study its anticorrosive behavior under these conditions, and to determine its potential application in these atmospheres also. An investigation was made to evaluate the electrochemical properties of Fe₄₀Al base intermetallic compounds with different additions of silver, lithium and copper. Materials were evaluated in two different electrolytes: Hank and sulfuric acid 0.25 molar solutions, at body temperature ($37\pm 1^\circ\text{C}$) and room temperature (25°C) respectively. A characterization of the metal surface after the immersion in each environment was made by scanning electronic microscopy (SEM) analysis, as well as by energy dispersion of x-rays spectroscopy (EDS) for a qualitative elemental analysis. As done in our previous work, these intermetallic materials were performed by conventional induction melting in a controlled atmosphere. Alloying elements were added into the base alloys; they were stirred, and then cast into metallic molds to produce monolithic specimens.

Generally speaking, the Fe-40Al based materials show similar behaviors to those reported before. Nevertheless, the atmosphere condition here differs from the previous studies, causing an increase in corrosion rate for all the materials under study. With an own criteria, it was suggested that this factor is an inevitable that fact happens in real conditions both in acid and physiological environments here used. The addition of a third element to de base alloy perform the corrosion resistance of these materials, however the effect of lithium and silver did not improve significant corrosion resistance in comparison with the effect improved by the alloy with cupper additions evaluated in the acid solution. Last material showed higher corrosion resistance up to 3 orders of magnitude with a characteristic inductive behavior. Also, the tests did in the physiological solution shown a good behavior where the alloy with Li and Cu additions shown highest impedance values.

For a future studies on this topic, it suggested to evaluate the electrochemical behavior of intermetallic materials, like the materials here studied, with a surface modification with a growing of protective oxide layer. Also, the study of intermetallic alloy in the acid media by EIS is a great goal to reach, because of its complex corrosion mechanism and its electrochemical reactions occurred at the metal-electrolyte interface.

Lista de abreviaturas

- Cdl. Capacitancia de la doble capa electroquímica en $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- Cp.- Capacitancia de la película en $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- CR.- Velocidad de corrosión, por sus siglas en inglés.
- ECS.- Electrodo de calomel saturado.
- EDS.- Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos-X, por sus siglas en inglés.
- EIS.- Espectroscopía de impedancia electroquímica.
- E_{corr} .- Potencial de corrosión en Volts vs. ECS.
- E_{crit} .- Potencial critico en Volts vs. ECS.
- E_{pas} .- Potencial de pasivación en Volts vs. ECS
- E_{pic} .- Potencial de picadura en Volts vs. ECS
- E_{trans} .- Potencial de transpasivación en Volts vs. ECS.
- Fe40Al.- Aleación intermetálica con un contenido atómico de 60% hierro y 40% aluminio.
- H_2SO_4 .- Ácido sulfúrico.
- i_{corr} .- Densidad de corriente de corrosión en mA/cm^2 .
- i_{crit} .- Densidad de corriente de corrosión crítica en mA/cm^2 .
- I_{pas} .- Densidad de corriente de pasivación.
- L.- Inductancia en $\text{H} \cdot \text{cm}^2$.
- MEB.- Microscopio electrónico de barrido.
- RL.- Resistencia asociada a la inductancia en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.
- Velocidad de corrosión.- Término técnico relacionado con la tasa de corrosión de un material, normalmente proporcionado en milímetros o milipulgadas por año (mm/año, mpy, respectivamente).
- Rp.- Resistencia eléctrica asociada a la película en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.
- RPL.- Resistencia a la polarización lineal.
- Rs.- Resistencia eléctrica asociada al electrolito en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.
- Rtc.- Resistencia eléctrica asociada a la transferencia de carga en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Capítulo I

Introducción

En tiempos actuales se habla de materiales basados en compuestos intermetálicos, que se dice, tienen excelentes propiedades contra la degradación a alta temperatura y en ambientes agresivos. Los materiales intermetálicos son materiales que están formados por dos o más elementos en una relación estequiométrica única. Los compuestos tienen estructuras ordenadas con la cual exhiben propiedades atractivas a temperaturas elevadas debido a la reducción del movimiento de dislocaciones. Los diagramas de fase muestran la existencia de cientos de compuestos, sin embargo, en la práctica los compuestos con más posibilidad de éxito están reducidos a muy pocas combinaciones [5].

Los metales forman soluciones sólidas intermedias, las cuales pueden tener estructuras muy diferentes a las de los constituyentes. Estas fases intermedias, se pueden extender en intervalos amplios de composición. Cuando están restringidas a un intervalo estrecho de composición, cercano a una relación estequiométrica simple como AB , A_3B , AB_2 , etc., se les denomina compuestos intermetálicos. En cualquier caso, la mayoría de las fases intermedias poseen estructuras cristalinas que son diferentes a las de cualquiera de los elementos componentes. En muchos sistemas metálicos las fases intermedias se forman también con composiciones que requieren fórmulas extrañas, por ejemplo Cu_5Si , Fe_5Zn_{21} o KHg_{10} .

El papel de las fases intermedias en la tecnología es muy importante; su empleo como principales constituyentes de las aleaciones puede impartir propiedades únicas a materiales especializados para crisoles, turbinas, herramientas, diodos, conductores, superconductores, imanes, etc., y si se usan como constituyentes menores, juegan un papel importante en muchas aleaciones comerciales como aceros, duraluminios, materiales resistentes al desgaste, imanes, hojas de rotores, etc. por mencionar sólo unos pocos. Los compuestos intermetálicos de fases de intervalo de composición estrecho son los que más pueden actuar como constituyentes finos y dispersos que aumentan la resistencia de la aleación.

Muchos compuestos intermetálicos exhiben una atractiva combinación de propiedades físicas y mecánicas, incluyendo un alto punto de fusión, baja densidad y buena resistencia a la corrosión y oxidación. Esto ha llevado a su utilización en muchas aplicaciones no estructurales, sin embargo, sus aplicaciones estructurales, hasta la fecha han sido limitadas. Los intermetálicos que han desarrollado resistencia a la corrosión deben esta propiedad a su alto contenido de elementos aleantes, los cuales forman óxidos protectores [6].

Los materiales base FeAl han sido de interés desde 1930, cuando su excelente resistencia a la corrosión con contenidos de más del 18% de Aluminio fue notada. Los aluminuros de hierro, con composición estequiométrica FeAl y Fe_3Al , son aleaciones intermetálicas que ofrecen buena resistencia a la oxidación, excelente resistencia a la sulfidación, conservación de los elementos estratégicos y potencialmente bajo costo comparados con materiales estructurales usados en altas temperaturas. Tienen bajas densidades en el rango de $5.4\text{-}6.7\text{ g}\cdot\text{cm}^3$, lo cual es cerca del 30% menos que los materiales comerciales estructurales para altas temperaturas, tales como el acero inoxidable y las superaleaciones. Además, con el uso de estos materiales se reduce el uso de elementos estratégicos como el cromo. Su esfuerzo tensil también se compara favorablemente con muchos aceros ferríticos y austeníticos. Su limitada ductilidad a temperatura ambiente y una caída del esfuerzo de resistencia al corte por debajo de los 600° C (873 K) han sido los factores limitantes para disuadir la aceptación para aplicaciones estructurales. Estudios más recientes han demostrado que el mejoramiento de la ductilidad (del 10 al 15% en Fe_3Al) ayuda a entender las causas de la fragilización a temperatura ambiente [7]. Estos dos avances anteriores en las aleaciones de aluminuros de hierro (especialmente de aquellas con menos del 50% de aluminio) han hecho que se vuelva a considerar a estas aleaciones para usos estructurales, especialmente para aplicaciones donde su excelente resistencia a la corrosión pueda ser explotada.

En el pasado, muchos esfuerzos se han llevado a cabo para entender y mejorar las propiedades metalúrgicas de las aleaciones base FeAl, con el objetivo de producirlos más fuertes, dúctiles y resistentes a la corrosión para aplicaciones estructurales.

Las aleaciones base FeAl se caracterizan por su buena resistencia a la reacción del coque catalítico, sulfidación y desgaste. Como resultado de lo anterior, se han aplicado estos materiales en los rodillos para laminación en caliente y deflectores de aire para coquización con alto sulfuro [8]. Las aplicaciones estructurales para estos componentes han sido limitadas por su baja ductilidad y su fácil fragilización debido a la humedad en el aire. Algunos métodos de control para combatir la fragilización ambiental se han desarrollado, estos incluyen el control del tamaño y forma de grano, el uso de elementos aleantes tales como el cromo para el Fe_3Al y el boro para el FeAl y la aplicación de películas de óxido o cobre. Estos desarrollos, combinados con el mejoramiento a la ruptura y la resistencia al impacto por medio de los aleantes, han mejorado la probabilidad de que los aluminuros de hierro monolíticos puedan ser utilizados para aplicaciones estructurales. Alternativamente, la excelente resistencia a la corrosión y oxidación sugiere su posible utilidad como películas o recubrimientos protectores [8].

Estructura cristalina de las aleaciones base FeAl

En las aleaciones base FeAl pueden existir diferentes modificaciones estructurales (cambios de estructuras cristalinas) dependiendo de la temperatura. A altas temperaturas, existe una estructura desordenada cúbica centrada en el cuerpo, la cual con el enfriamiento primero se ordena a B2 y al aumentar el enfriamiento, queda en estructura DO_3 . Ambas estructuras cristalinas continúan siendo estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (b.c.c.).

La estructura cristalina B2 está conformada por dos subceldas simples cúbicas centradas en el cuerpo, interpenetradas, con el hierro ocupando una subcelda y el aluminio la otra, proporcionando una estequiometría 1:1. La estructura cristalina DO_3 está compuesta de ocho B2 apiladas juntas, pero alternando como átomos centrados en el cuerpo al hierro y al aluminio, posicionados de tal forma para maximizar el espacio (y por lo tanto minimizar la energía) entre los átomos de aluminio (figura 1.1).

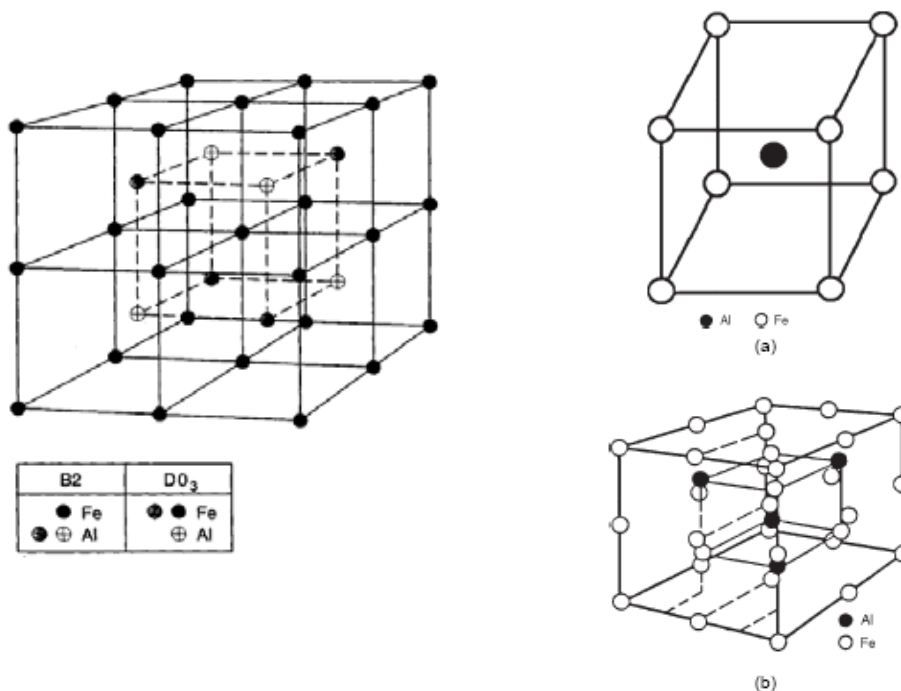


Figura 1.1. Estructura cristalina de las fases de interés en el sistema Fe-Al. En a) FeAl, B2, y en b) Fe_3Al , DO_3 [6].

Los aluminuros de hierro con estructura DO_3 - Fe_3Al prometen alternativas al acero inoxidable en automóviles, procesos químicos, y en la tecnología de turbinas de gas debido su atractiva combinación de baja densidad, alto punto de cedencia, excelente resistencia a la oxidación y su relativo bajo costo.

Los aluminuros de hierro basados en FeAl son más difíciles de considerar para aplicaciones estructurales que los Fe_3Al debido a su comportamiento más frágil; resultado de su alto contenido de aluminio, aunque la ventaja adicional de su baja densidad ha llevado a que sean objeto de varios estudios. La temperatura de fusión disminuye al incrementarse la cantidad de aluminio adicionada, de ahí que el FeAl no posea un alto punto de fusión. Con altos contenidos de aluminio, el FeAl retiene la estructura cristalina B2 por debajo de la temperatura de fusión.

El FeAl tiene estructura cristalina cúbica ordenada B2 en el rango de composición de entre 35-50% atómico de aluminio, y el Fe_3Al tiene la estructura cristalina ordenada DO_3 alrededor del 25% de aluminio. El Fe_3Al se transforma de una estructura cristalina DO_3 a una estructura cúbica ordenada con defecto B2 por arriba de la temperatura crítica, T_c , de 541°C. La temperatura de fusión continuamente disminuye conforme aumenta la concentración de aluminio hasta llegar a 1250°C a 52% atómico de aluminio (figura 1.2).

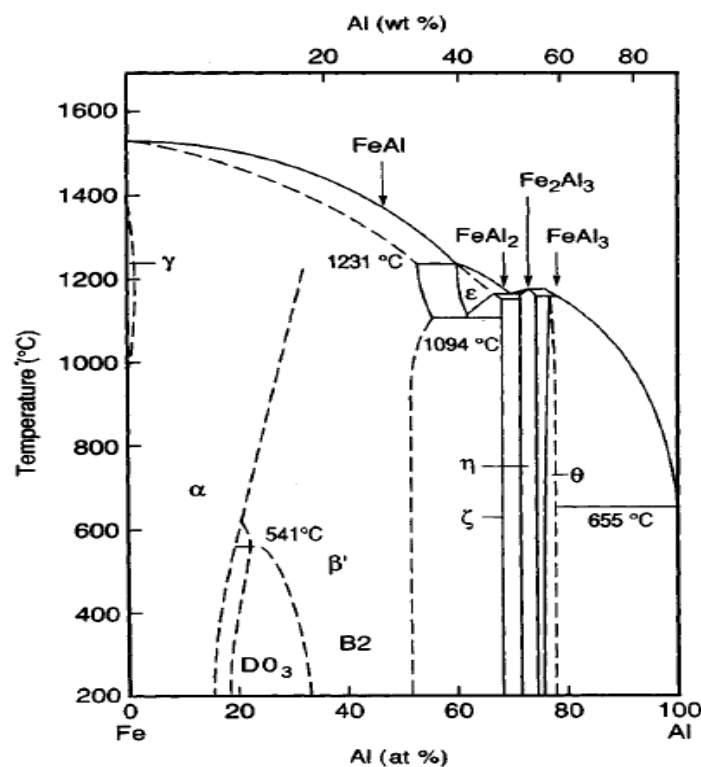


Figura 1.2. Diagrama de fases del sistema Fe-Al.

Los aluminuros de hierro tienen complejos defectos estructurales puntuales consistentes de átomos antiestructurales (substitucionales), vacancias, o ambos. En las aleaciones ricas en hierro, los defectos estructurales son predominantes debido al exceso de átomos de

hierro que ocupan los sitios del aluminio. Mientras que en las aleaciones ricas en aluminio existe una combinación de defectos estructurales y vacancias del hierro y el exceso de átomos de aluminio generalmente no forma defectos antiestructurales [9].

La resistencia a la ruptura de los aluminuros de hierro es considerablemente baja a altas temperaturas debido a la estructura no compacta B2 y a la alta concentración de vacancias. La adición de aleantes tales como circonio, niobio, cromo, titanio, carbono y boro son efectivos para mejorar la resistencia a la ruptura de los aluminuros de hierro a través del endurecimiento por precipitación o endurecimiento de la solución sólida [6].

Un punto importante para entender las variaciones de las propiedades mecánicas en las aleaciones con porcentajes de 23 a 37% atómico de aluminio es que la composición del Fe_3Al puede poseer la estructura B2 por encima de B2- DO_3 a cierta temperatura, y que alguna fase B2 puede ser retenida en el material a temperatura ambiente mediante enfriamientos a muy altas temperaturas, donde la estructura B2 es estable. La temperatura de transición (T_c) entre las estructuras B2 y DO_3 en la composición estequiométrica del Fe_3Al es aproximadamente 550°C . Con el incremento de la concentración de aluminio (a temperatura ambiente), la fase B2 comienza a ser más estable, hasta que la estructura DO_3 cesa de existir por encima de aproximadamente 36-37% de Aluminio. La fase B2 tiene un amplio rango de solubilidad existente, en el cual puede ser descrita como “imperfecta” (en la caracterización microestructural) en el orden de temperaturas de cerca de 550°C hasta 700°C en la fase Fe_3Al , e incrementa estabilidad por arriba de estas temperaturas para un buen ordenamiento y obtener la composición de FeAl.

Las propiedades mecánicas de los aluminuros de hierro son muy sensibles a muchos factores, incluyendo contenido de aluminio, orden (tipo, cantidad, tamaño de dominio ordenado), tratamiento térmico, temperatura de prueba, adiciones de aleantes, ambiente, microestructura, y defectos. En general, a temperatura ambiente, el esfuerzo ténsil de las aleaciones binarias tiende a subir conforme se incrementa la adición de aluminio.

Corrosión electroquímica de las aleaciones base FeAl

En comparación con la cantidad de datos disponibles de propiedades físicas y mecánicas, las propiedades de oxidación de los materiales base FeAl son relativamente poco conocidas al igual que sus propiedades de pasivación en ambientes acuosos, y en particular en ácidos agresivos que promueven picaduras, donde casi todas las aleaciones binarias basadas en Hierro sufren corrosión severa.

En estudios de intermetálicos base FeAl que contienen 40% atómico de aluminio se ha demostrado que tal elemento es benéfico tanto para mejorar la habilidad de pasivación del hierro en ácido sulfúrico, como para incrementar la estabilidad de la película pasiva. Lo anterior se muestra en un retraso en la activación del mismo proceso en ácido sulfúrico

y por un incremento en la resistencia a la ruptura por cloruro. El aluminio tiene un efecto benéfico en soluciones neutras, con ácidos débiles y soluciones poco alcalinas, debido a su naturaleza anfotérica. Algunos estudios sobre la pasivación de los aluminuros de hierro en soluciones ácidas con sulfatos han demostrado que éstos poseen una gran tendencia a pasivarse mejor que los aceros como un resultado de la formación de una capa pasiva más protectora en la cual el aluminio es el catión predominante [1-3,5].

Se ha propuesto la adición de elementos que inducen la pasivación de los aluminuros de hierro, lo anterior para minimizar la fragilización por hidrógeno e incrementar la ductilidad a temperatura ambiente.

Las curvas de polarización de los aluminuros de hierro en ácido sulfúrico muestran un comportamiento de repasivación que es muy diferente al del hierro y el aluminio por separados. Mientras que el hierro muestra a una repentina transición del estado activo al pasivo después de una extensiva zona activa de disolución, el aluminio alcanza la pasividad en una típica transición activa-pasiva (figura 1.3). Notablemente, la densidad de corriente en la región pasiva del hierro es menor que la del aluminio, mientras que éste segundo tiene un rango de potencial de repasivación más amplio comparado con el primero. El efecto de combinar el hierro y el aluminio beneficia a los aluminuros de hierro sobre un amplio rango de potencial. A bajos potenciales, cerca del potencial de corrosión del aluminio -cerca de -900 mV- la tendencia de pasivación espontánea del aluminio ayuda a reducir la disolución activa del aluminuro de hierro mediante la formación de una película de Al_2O_3 . Mientras que a altos potenciales, la presencia de los óxidos de hierro provee una resistencia adicional al paso de la corriente junto con la película de Al_2O_3 . Así, la densidad de corriente del aluminuro de hierro en la región pasiva es menor que la del hierro puro. Aunque estos factores benefician al aluminuro de hierro en el comportamiento de pasivación sobre el hierro y el aluminio, la diferencia entre el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de pasivación (E_{pas}) es relativamente alta comparada con otras aleaciones pasivadas, tales como algunos aceros inoxidable. Además, la densidad de corriente crítica anódica (i_{crit}) del aluminio es mayor que su densidad de corriente para la reducción del oxígeno, lo que dificulta al aluminio para pasivarse en condiciones aireadas. La curva de polarización del aluminuro de hierro en la región transpasiva tiene similitud con la del hierro puro y su potencial de transpasivación está muy por arriba del potencial de equilibrio para la evolución de oxígeno ($0.96 V_{ECS}$ para un pH de 0.6 y una presión parcial de O_2 de 1 atmósfera) [2].

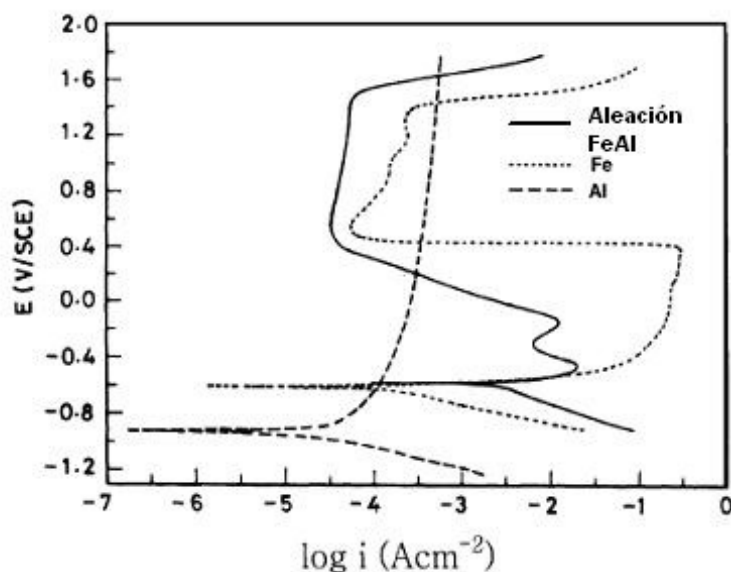


Figura 1.3. Curvas de polarización potenciodinámica del aluminuro de hierro (FeAl), Al puro y Fe, obtenidas en 0.25 M de H_2SO_4 [2].

Para evitar el mecanismo de la película de óxido preformada a lo largo del comportamiento de repasivación del Fe_3Al , el aluminio y hierro puros fueron investigados en 0.25 M de H_2SO_4 , usando la técnica de barrido rápido (scratched). Los transientes típicos de las curvas de corriente formados a $1 V_{ECS}$ (figura 1.3), se presentan en la figura 1.4. Una vez que una marca (scratch) rompe la película pasiva, el flujo de corriente anódica de la superficie barrida o marcada (scratched) incrementa abruptamente en un pico debido a la reacción anódica de oxidación, y después decrece conforme la repasivación procede. En esta perspectiva, la corriente medida correspondiente al proceso de repasivación muestra el siguiente orden: $Fe_3Al < Al < Fe$. El pico de la densidad de corriente del aluminuro de hierro es casi la mitad del aluminio puro, mientras que éste último es casi setenta veces menor que el del hierro puro. La densidad de corriente medida durante el proceso de repasivación está principalmente asociada con la formación de una película pasiva suministrada por la disolución del metal, la cual no es controlada por corrosión por picadura o corrosión general. Notablemente, la velocidad de disminución de la corriente anódica del hierro es mucho más lenta que la del aluminio y la del aluminuro de hierro. No sólo eso, el aluminio y el aluminuro de hierro muestran una cinética similar durante la repasivación, mientras que el hierro difiere de ellos. Una velocidad más lenta de repasivación del hierro, a pesar de su baja densidad de corriente (sobre el aluminio), causa dudas sobre la estabilidad y capacidad de protección de la

película pasiva. La rápida velocidad de repasivación del aluminio de hierro prueba su superioridad sobre el comportamiento de pasivación de los elementos que lo componen [10].

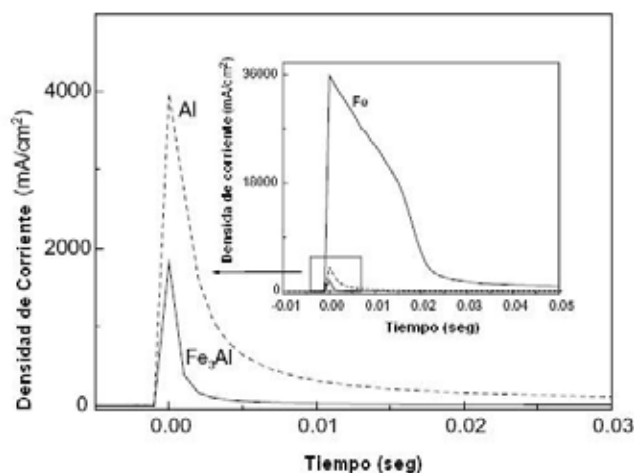


Figura 1.4. Cinética de repasivación del Fe, Al y aluminio de hierro obtenida en H_2SO_4 0.25 M [10].

El primer estudio del comportamiento en solución acuosa de los aluminuros de hierro fue publicado en 1974 por Nachman y Duffy [11], aunque este no fue un estudio electroquímico. Estos autores evaluaron el comportamiento a la corrosión de aleaciones Fe-Al con diferentes contenidos de aluminio (6-16%) en solución de agua de mar, mediante pérdida de peso y también evaluaron la corrosión-erosión de estas probetas en agua de mar. Sus resultados muestran que la aleación debe de tener un mínimo de 10% de aluminio para una buena resistencia a la corrosión y para mantener una película protectora de óxido.

El primer comportamiento de corrosión electroquímica de Fe-Al fue reportado por Derfancq [12] en 1977. Éste reportó que la adición de 25% de aluminio en la fundición del hierro cambia marcadamente su comportamiento de polarización. Sus resultados se muestran en la figura 1.5. Los picos que presenta la aleación con menor cantidad de aluminio están asociados con la disolución del hierro debido a que en la aleación con mayor cantidad de aluminio desaparecen estos picos. Esto se atribuye a la formación de una película protectora de óxido de aluminio sobre la superficie del electrodo durante la polarización.

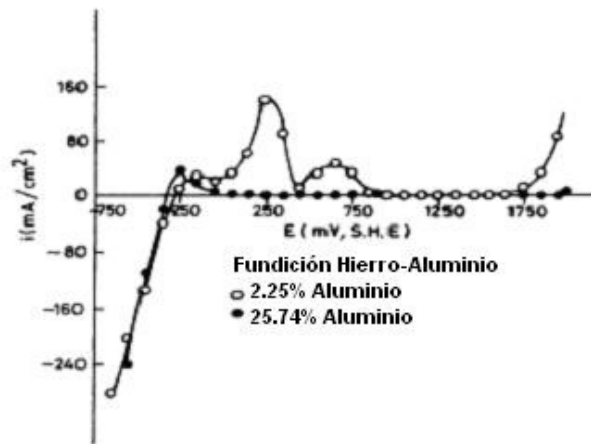


Figura 1.5. Curvas de polarización potenciodinámica de aleaciones fundidas de Fe-2.25Al y Fe-25.74Al obtenidas en 0.5 M de H_2SO_4 [12].

Se ha reportado que el comportamiento electroquímico del aluminio de hierro es dependiente del pH. Schaepers y Strehblow [13] han investigado el comportamiento de pasivación de aleaciones Fe-Al en electrolitos ácidos y alcalinos. En su trabajo presentan voltamperogramas cíclicos, los cuales presentan películas de óxidos de aluminio más protectoras a pH bajos y, en las aleaciones con mayor contenido de aluminio (12%), una disminución en la corriente anódica con el incremento en el número de ciclos aplicados. Lo anterior sugiere que una parte del óxido no es reducido y éste permanece en la superficie y soporta la repasivación de la aleación en el ciclo siguiente.

De Cristofaro [14] ha estudiado la pasividad y la ruptura de la película pasiva de FeAl (24% Al) en sulfatos y cloruros (conteniendo solución borato como amortiguador), reportando que el voltamperograma de los aluminuros de hierro es similar al del hierro. Frangini y colaboradores [15], en acuerdo con el punto anterior, sugieren que el pico obtenido en el voltamperograma cíclico pertenece al proceso de oxidación/reducción del hierro. La adición de sulfatos a la solución buffer hace la película pasiva más estable. De acuerdo con ellos, una mezcla de óxidos de hierro (II-III) es responsable de la pasivación del FeAl en la solución sulfato-borato, en contraste con un óxido rico en hierro (III) en una solución de borato sin sulfatos. Más aún, mientras el hierro sufre corrosión por picadura en la solución de sulfatos-boratos, el aluminio permanece sin ataque. Esto implica que la presencia del aluminio en los aluminuros de hierro permite la formación de una película pasiva más protectora. De cualquier forma, esto no aplica cuando se agrega Cl^- a la solución de borato. En este caso, el potencial de picadura del aluminuro de hierro se incrementa linealmente contra el logaritmo de concentración de los cloruros ($\log [Cl^-]$) con una pendiente de 0.4 V/década y produce nucleación de picaduras sobre el aluminuro de

hierro con la adición de $6 \cdot 10^{-4}$ M de cloruro de sodio en la solución buffer. Esto muestra que la elección del electrolito y la presencia de iones tienen una crítica influencia sobre el comportamiento de corrosión de los aluminuros de hierro.

Kim y Buchanan [2] trataron de evaluar el efecto del cambio en estructura (DO_3 a B2) sobre el comportamiento de la corrosión de una aleación Fe_3Al en una solución aireada de 200 ppm de Cl^- a un pH de 4. En este estudio la aleación con estructura DO_3 posee la densidad de corriente más baja y es necesario un potencial más alto para romper la película pasiva, comparado con la estructura B2. Un estudio similar al anterior fue realizado por García Alonso [16], donde el comportamiento de corrosión del Fe_3Al con diferentes estructuras cristalinas fue evaluado en una solución de Hank. Su estudio muestra que la velocidad de corrosión del aluminuro es independiente de la estructura cristalina que esté presente, pero las aleaciones B2 y DO_3 en estado ordenado poseen mayor resistencia a la corrosión por picadura que las mismas estructuras cristalinas en estado desordenado.

Frangini [20] utilizó como método alternativo el de resistencia a la polarización lineal para determinar la densidad de corriente de corrosión en el potencial a circuito abierto. De acuerdo con lo anterior, la velocidad de corrosión del aluminuro de hierro permanece igual a la del hierro puro durante el estado inicial de corrosión en un medio con baja concentración de ácido sulfúrico, pero conforme se incrementa el tiempo de exposición la velocidad de corrosión del aluminuro se incrementa y comienza a ser más alta que la de dicho elemento.

Impedancia de aleaciones base FeAl

Frangini y Lascovich [17] fueron los primeros en emplear la técnica de impedancia electroquímica para estudiar las propiedades de crecimiento de la película pasiva sobre los aluminuros de hierro. Ellos midieron el comportamiento de impedancia de la aleación FeAl en 0.5 M de H_2SO_4 como una función del grosor de la película pasiva y el potencial de pasivación entre 0.5 y 1.5 V_{ECS} . Sus resultados muestran dos constantes de tiempo sobrepuestas a bajas frecuencias, lo cual fue atribuido, respectivamente al proceso de transferencia de carga en la interfase película-solución y a la conducción iónica dentro de la película pasiva. Hubo una disminución en el valor de la capacitancia en la película pasiva más gruesa por arriba del potencial de 1.0 V_{ECS} . Esto fue atribuido a la transformación de la película pasiva compacta inicialmente formada a una estructura pasiva más porosa. Mediante la evaluación de los valores de iR como una función de la caída de potencial dentro de la película, se sugirió que el transporte de iones en la película pasiva sobre el FeAl ocurre predominantemente a través de regiones de bajo campo eléctrico.

Usualmente, una película de óxido se considera que consiste de una resistencia debido a la conducción eléctrica en el óxido, y una capacitancia debido a las propiedades dieléctricas sobre el óxido. Como consecuencia, la respuesta de impedancia en la película pasiva puede estar directamente relacionada al grosor y a la constante dieléctrica de las películas en una forma similar a la establecida para las películas de óxido de metales.

En un estudio reciente con aluminuros de hierro aleados con bajas cantidades de carbono (menor al 3.6% atómico) y cerio (0.07% atómico) en el que se realizaron pruebas electroquímicas de impedancia y Voltamperometrías cíclicas, se reveló que la adición de cerio retardaba la disolución del hierro, y a potenciales más nobles la formación de iones $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y FeOH^{2+} ayudaban a la pasivación de material mediante su adsorción sobre la superficie [18].

Se han realizado estudios de las aleaciones base FeAl para incrementar su resistencia a la corrosión mediante tratamientos térmicos formando capas de óxidos sobre la superficie del intermetálico. Sin embargo, lo heterogéneo de la capa formada y la variación en la composición de la misma induce a la corrosión por picadura. La capa de óxido formada contiene regiones de mezclas de óxidos de aluminio y hierro lo cual permite el ataque localizado y no ha sido posible evitar la formación de tales regiones ni de su consecuente ataque local. Una vez que el electrolito penetra a través de la capa de óxido en la región de mezcla de óxidos, un extensivo ataque ocurre sobre el intermetálico adyacente ya que éste no posee una buena resistencia a la corrosión. En los resultados de impedancia electroquímica obtenidos en el diagrama de Bode (modulo de la impedancia electroquímica absoluta vs. frecuencia) la respuesta de las muestras preoxidadas es típica de un condensador puro, y corresponden al comportamiento de una película continua y bien adherida. La línea que representa al material oxidado es casi recta con una pendiente de -1 (figura 1.6), lo cual confirma el comportamiento inerte de la capa de alúmina y sin contribución de respuesta electroquímica por parte del sustrato intermetálico [19].

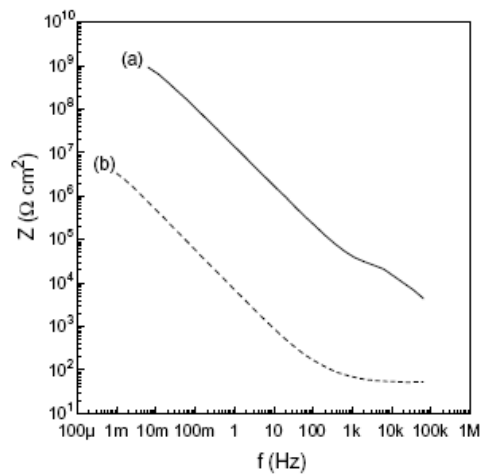


Figura 1.6. Resultados de las pruebas de impedancia electroquímica sobre láminas de aluminuros de hierro: (a) después de oxidación por 100 horas a 1100 °C y (b) sin tratamiento de oxidación [19].

Generalmente, una capa de alúmina generada térmicamente sobre la superficie del aluminuro de hierro provee a este de una excelente resistencia a la oxidación. Tomando esto en cuenta algunos investigadores trataron de mejorar la resistencia a la corrosión acuosa de los hierros aluminuros. López y Escudero [3] compararon el comportamiento a la corrosión de compuestos de FeAl con tratamiento térmico de 2 horas y sin tratamiento térmico, en solución con cloruros mediante la aplicación de la técnica de impedancia. Calcularon los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_t) y la capacitancia aparente (C_{ap}) del material con y sin tratamiento térmico y encontraron valores muy similares. Con los resultados anteriores, los autores sugirieron que la capa de alúmina generada por tratamiento térmico es de baja capacidad protectora debido a la presencia de óxidos de hierro adicionales.

Efecto de los elementos aleantes sobre el comportamiento de corrosión de los Aluminuros de Hierro

La adición de un tercer elemento en los aluminuros de hierro ha mejorado sus propiedades mecánicas y la resistencia a la oxidación. Sin embargo, al mismo tiempo esto puede afectar el comportamiento de corrosión acuosa del material. Entre los elementos que se han agregado a los aluminuros de hierro están cromo, molibdeno, carbono, cerio, manganeso, etc.

Se ha estudiado el papel del cromo sobre la corrosión por picadura y hendidura y su influencia en la capa pasiva formada en los aluminuros de hierro [2, 10, 21]. Estos estudios indicaron que el cromo tiene efectos benéficos al incrementar el potencial de

ruptura de la película pasiva y proporcionarle a ésta mejores propiedades de protección. La adición de molibdeno en los aluminuros de hierro generalmente mejora la adhesión de la película de Al_2O_3 sobre la superficie e incrementa el potencial de corrosión, de picadura y de repasivación [22]. El molibdeno también impide la adsorción de Cl^- sobre la superficie. Este elemento también presenta mejor efecto que el cromo en las curvas de polarización, haciendo que el potencial de picadura y el potencial de repasivación se incrementen. También se ha estudiado el efecto del boro sobre el efecto de la corrosión de los aluminuros de hierro y se encontró que no es tan benéfico en mejorar el comportamiento de pasivación como el cromo y el molibdeno. Sin embargo, incrementa la actividad en la frontera del grano del aluminuro mejor que los otros dos elementos. Otros estudios con impedancia han mostrado que el molibdeno permite a la aleación poseer valores de transferencia de carga más altos que los de las aleaciones sin este, de ahí que sugieran un efecto sinérgico del cromo y el molibdeno para mejorar la resistencia a la picadura de los aluminuros de hierro [22, 23].

La adición de carbono en los aluminuros de hierro promueve la formación de fases de carburo $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.69}$ [24]. Estas fases sufren una disolución selectiva hacia potenciales más positivos (potenciales nobles). Sin embargo, al incrementar la cantidad de carbono añadida, la resistencia a la corrosión y la pasividad se ven deterioradas.

Un estudio realizado sobre la pasividad y ruptura de las películas formadas sobre aleaciones base $\text{Fe}_3\text{Al-Cr-Mo}$ en soluciones de tiosulfato con cloruro [25], muestra que la adición de molibdeno disminuye la densidad de corriente anódica conforme aumenta el potencial de polarización. El aumento del potencial de corrosión, del de picadura, y la diferencia entre estos dos, indica que se incrementa la resistencia a la corrosión acuosa por Cl^- . También llegaron a la conclusión que el cromo y el molibdeno ejercen un efecto sinérgico al aumentar la resistencia a la corrosión por picadura de estas aleaciones. Estudios de impedancia electroquímica mostraron que la adición de molibdeno incrementa dramáticamente la impedancia mediante el proceso de repasivación.

El tipo de aleante que se adiciona depende de la propiedad que quiera agregarse. Para proveer dureza, elementos que lleven a un endurecimiento por solución sólida o la precipitación de fases de endurecimiento por envejecimiento son agregados. El endurecimiento puede también ser incrementado mediante la adición de elementos que refinan el tamaño de grano. Ya que la resistencia a la corrosión tiene que mejorarse, elementos que inducen la pasividad se agregan. Se debe enfatizar que el elemento aleante que es agregado no debe conducir al deterioro de alguna propiedad en la aleación. Por ejemplo, si un elemento mejora la pasividad pero conduce a la precipitación de fases intermetálicas frágiles, especialmente en la frontera de grano, la propiedad de resistencia será severamente afectada [26].

Química y mecanismos de formación de la película pasiva sobre los aluminuros de hierro

Algunos estudios se han enfocado al entendimiento de la cinética electroquímica de la formación de la película protectora sobre aleaciones base FeAl con diferentes contenidos de aluminio, diferentes electrolitos y concentraciones, pH y diferentes potenciales de formación [5, 10, 27]. A pesar de la existencia de las diferencias en los estudios realizados, los siguientes consensos se han logrado:

- ♣ Un enriquecimiento de aluminio en estado de oxidación de Al (III) óxido/hidróxido sobre la superficie durante la pasivación. Este enriquecimiento es aún mayor que la concentración de aluminio en el seno de la aleación;
- ♣ El contenido de aluminio en la película pasiva se incrementa conforme se incrementa el contenido del mismo en la aleación;
- ♣ Co-existencia del hierro y los óxidos de aluminio sobre la superficie durante la pasivación;
- ♣ La adición de elementos tales como el cromo y el molibdeno facilita la formación de sus respectivos óxidos (Cr_2O_3 y MoO_3) en la película pasiva, junto con el Al_2O_3 .

Algunos investigadores han intentado comparar la química de la película pasiva con la de películas oxidadas en aire para diferenciar las propiedades de las películas en condiciones secas y húmedas [10, 27]. Tal estudio es ilustrado en la figura 1.7, donde el espectro XPS del aluminuro de hierro expuesto a una solución 0.25 M de H_2SO_4 a 1 V_{ECS} y la misma aleación oxidada en una atmósfera de O_2 a 800°C por 10 minutos son comparadas.

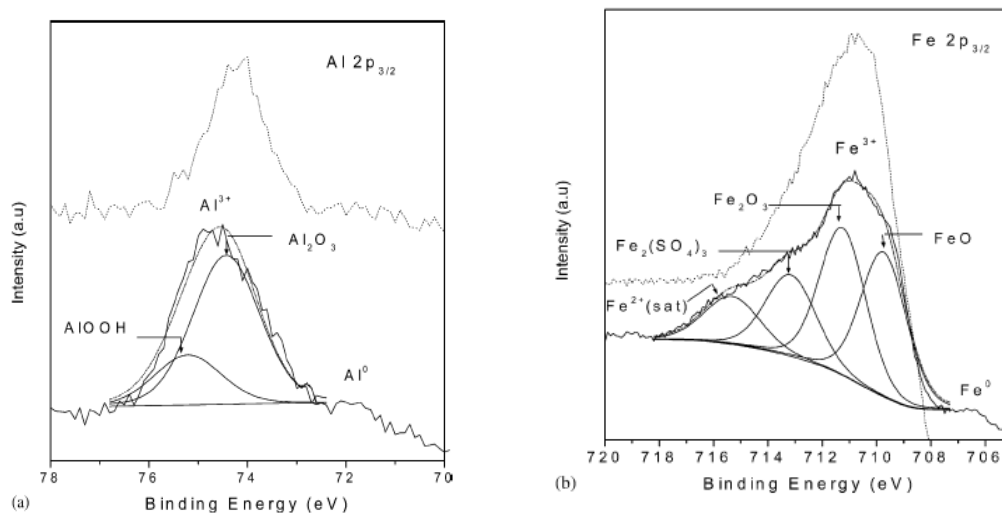
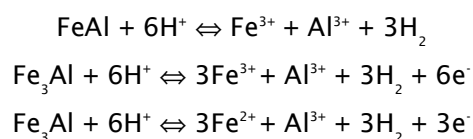


Figura 1.7. Espectro de XPS de a) Al $2p_{3/2}$ y b) Fe $2p_{3/2}$ para aleaciones base FeAl térmicamente oxidadas a 800°C (líneas punteadas) y pasivadas en 0.25 M de H_2SO_4 a 1 V_{ECS} .

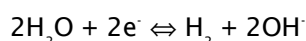
En la figura a) se muestra una deconvolución del espectro en la especie pasivada con respecto a la de la especie oxidada, esto es, que el pico de Al^{3+} para la especie pasivada tiene valores más altos de energía de enlace, lo cual revela la coexistencia de Al^{3+} como Al_2O_3 y Al-OH . En la figura b) el pico del hierro corresponde a Fe^{3+} . Después la deconvolución del espectro pasivo revela múltiples picos asignados a óxidos y sulfatos [28, 29]. A diferencia del caso del aluminio, no existe diferencia en la posición del pico del Fe^{3+} entre la muestra oxidada y la pasivada. Esto muestra que el aluminio existe en la forma de un óxido tanto como hidróxido, mientras que el hierro en la película pasiva se encuentra solamente como un óxido. En un estudio similar a este, Frangini [17] reportó que la concentración de Fe^{2+} es mayor en una película formada anódicamente que en una película formada en aire. Con análisis de perfil más profundos, encontraron que la proporción Fe/Al es alta en el caso de la película formada anódicamente comparada con la película formada en aire, lo cual indica un enriquecimiento de hierro en la capa externa de la película anódica con respecto al de la película formada en aire. En trabajos posteriores se muestra que la parte externa de la película pasiva predominantemente consiste de una mezcla de oxi-hidróxidos de Al-Fe , mientras que la parte interna está compuesta en su mayor parte de una fase rica en óxido de aluminio.

Para obtener una idea acerca del mecanismo del comportamiento de pasivación de los aluminuros de hierro es necesario examinar las reacciones químicas precisas que tienen lugar después de la inmersión en el electrolito. Para esto, el comportamiento de la polarización anódica de los aluminuros de hierro en medio ácido se discute a continuación.

Durante la disolución activa de la aleación, las siguientes reacciones son posibles dependiendo de la composición, ya sea FeAl o Fe_3Al :

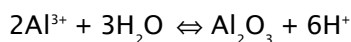


Estas reacciones están balanceadas mediante la siguiente reacción de reducción, la cual consume electrones:



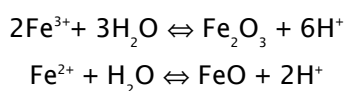
Termodinámicamente, el Al_2O_3 tiene una energía libre de formación (ΔG°) más negativa comparada con el óxido de hierro [13] y cinéticamente, la movilidad del Al^{3+} es baja comparada con la de los iones hierro dentro de la barrera de la película. De ahí que,

después de la disolución activa del aluminuro de hierro, el aluminio rápidamente se convierte en Al_2O_3 sobre la superficie mediante la siguiente reacción, mientras que los iones hierro permanecen en la solución:



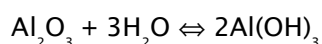
Esta capa de Al_2O_3 actúa como una barrera de difusión similar al caso del aluminio puro para la disolución de hierro desde la superficie. De cualquier modo, debido a su naturaleza porosa, ésta permite la disolución de algo de hierro.

Conforme el potencial es movido del E_{crit} hacia arriba, al potencial de prepasivación, los óxidos de hierro comienzan a formarse sobre la superficie mediante las siguientes reacciones:

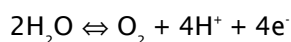


Se postuló que la formación de estos óxidos de hierro sobre la superficie de la película pasiva bloquea la porosidad de la película pasiva de Al_2O_3 . Además, la presencia de los óxidos de hierro sobre la superficie proveen una resistencia adicional, lo que hace a la película pasiva mucho más protectora. Entonces, una resistente combinación de óxidos de Al_2O_3 y Fe_2O_3 disminuye la densidad de corriente pasiva del aluminuro de hierro a su mínimo valor en la región pasiva.

Como se mencionó anteriormente, con el desplazamiento del potencial de pasivación hacia valores más positivos comienza la formación de Al-OH. Esto puede ser explicado mediante la siguiente reacción:



Los óxidos e hidróxidos permanecen estables desde su potencial pasivo hasta el potencial de evolución de oxígeno para un pH dado. Por lo tanto, la región transpasiva corresponde a la siguiente reacción:



Basado en el comportamiento anterior, un modelo esquemático para el comportamiento de pasivación de los aluminuros de hierro se presenta en la figura 1.9. De cualquier modo, este modelo difiere de otros reportados en la literatura donde la capa pasiva se reporta

como una bicapa [5, 13], mientras que en este caso es una capa mezclada y con efecto bloqueador.

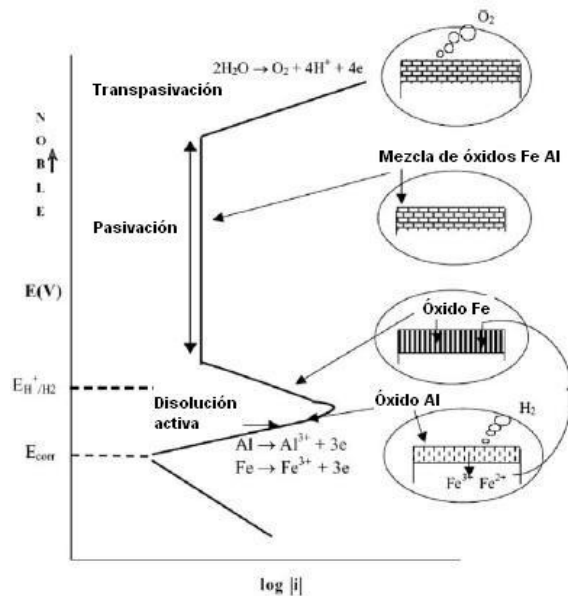


Figura 1.8. Modelo esquemático para el comportamiento de pasivación del aluminuro de hierro en un electrolito ácido [4].

Estudio comparativo entre el comportamiento a la corrosión del aluminuro de hierro y el acero inoxidable.

Es muy importante el estudio comparativo del comportamiento a la corrosión acuosa entre los aluminuros de hierro y los aceros inoxidables para la investigación del desarrollo de estas aleaciones en la búsqueda de un posible reemplazo de los aceros inoxidables en aplicaciones en ambientes acuosos en un futuro. Sin embargo, no existen muchos datos disponibles respecto al tema anterior. Kim y Buchanan [2] fueron los primeros en la década pasada en realizar un estudio comparativo entre el acero inoxidable 304 L y aluminuros de hierro, donde se reportó que el comportamiento de corrosión por hendidura y picadura del Fe₃Al (28 at.% Al) fue de menor resistencia comparado con el acero 304 L en una solución de cloruros y de pH 4.

La densidad de corriente crítica es un importante parámetro para evaluar la tendencia a la disolución de una aleación, y en este rubro las aleaciones base FeAl, en comparación con los aceros inoxidables, han presentado valores más bajos. Frangini [1] remarcó en su estudio que la rapidez del paso determinante en la disolución activa del FeAl es una reacción de transferencia de carga del hierro, similar a aquella de una aleación Fe-Cr. Una pronunciada diferencia en su comportamiento de polarización anódica aparece en su

región pre-pasiva, donde las aleaciones base cromo poseen una clara ventaja sobre las aleaciones base aluminio. El periodo de transición de la región activa a la región pasiva en los aceros inoxidable es cercano a 10 minutos, mientras que para los aluminuros de hierro es de 30 minutos, para una velocidad de barrido de 0.5 mV/segundo. Esto nos lleva a creer en la naturaleza porosa de la película de óxido de Al_2O_3 . Debe ser señalado que un marcado enriquecimiento de iones cromo ocurre en la película pasiva del Fe-Cr, lo cual es principalmente atribuido a su pasivación, mientras que en los aluminuros de hierro el hierro y el aluminio co-existen en la película formada. Por lo tanto, en la comparación de ambas aleaciones en la región pasiva, se puede encontrar que el aluminuro de hierro tiene un potencial de pasivación más noble y al mismo tiempo su región de pasivación parece ser mucho más amplia comparada con la de una aleación 430 SS, pero su densidad de corriente pasiva es cerca de un orden mayor que la del acero inoxidable. Observando la región de transpasivación, el aluminuro de hierro presenta un alto potencial de transpasivación, lo que lo lleva a la zona de evolución del O_2 , mientras que en el acero inoxidable esta zona generalmente corresponde a la disolución del óxido de cromo de la película pasiva [1].

Fragilización por hidrógeno en los aluminuros de hierro

Uno de los impedimentos para la aplicación comercial de los aluminuros de hierro es su pobre ductilidad a temperatura ambiente. Esto es debido a su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Avances recientes en el entendimiento de la fragilización ambiental en los intermetálicos, y particularmente en los aluminuros de hierro, han indicado que éstos son fragilizados a temperatura ambiente por el hidrógeno atómico como resultado de la reacción entre la humedad en el aire y el aluminio sobre la superficie del espécimen.

La disminución en la ductilidad asociada con ambientes húmedos ha sido atribuida a la reacción del aluminio con el vapor de agua para producir hidrógeno atómico, el cual difunde hacia dentro del metal resultando en una fragilización por hidrógeno.

Vale la pena mencionar que la difusividad del hidrógeno naciente, liberado en la celda del aluminuro de hierro, es muy baja y generalmente disminuye con el incremento del contenido de aluminio en el intermetálico [30].

Algunos métodos han sido propuestos para minimizar este problema como la aplicación de capas de óxidos para minimizar el hidrógeno que llega del ambiente, tratamientos térmicos para producir una microestructura parcialmente recristalizada y la adición de elementos aleantes que inducen la pasividad, lo cual provee una capa pasiva sobre la superficie del intermetálico reduciendo la velocidad de liberación del hidrógeno sobre la superficie y por lo tanto, minimiza la entrada del mismo [31].

Se sabe bien que ciertos compuestos cuando están presentes en aleaciones actúan como trampas irreversibles para el hidrógeno, por ejemplo el TiC en los aceros. Si estas trampas están finas y homogéneamente distribuidas a través de la matriz, existe una buena probabilidad de que el hidrógeno sea irreversiblemente atrapado por estos sitios y por lo tanto que no se pueda acumular en regiones críticas para causar fragilización. La adición de 0.15% de cerio en los aluminuros de hierro conlleva a un significativo incremento en la ductilidad [32], el mismo estudio indica que las fronteras de grano están cubiertas con una fase intermetálica rica en cerio y hierro. Esta fase actúa como trampas para el hidrógeno, minimizando la cantidad de hidrógeno presente en el material. También la adición de cerio actúa cambiando la composición de la película pasiva. Con la adición de cerio se incrementa la cantidad de Al_2O_3 y Cr_2O_3 y disminuye la cantidad de Fe_2O_3 en una aleación Fe-28Al-2Cr. También la adición de este elemento produce una fina estructura de grano recristalizada y no existe degradación de la dureza aún con la estructura antes mencionada. Por lo anterior, la adición de elementos que inhiban la recristalización también puede ser benéfica para mejorar la ductilidad a temperatura ambiente de los aluminuros de hierro.

La adición de elementos aleantes que modifican la condición de la superficie de tal manera que la difusión del hidrógeno dentro del material se dificulte es importante para que se reduzca la propensión del material a la fragilización por dicho elemento.

El control microestructural conlleva a mejorar la ductilidad. Esto incluye el refinamiento de grano, el mejoramiento de la cohesión en la frontera de grano, el control de la forma de grano y el ajuste de la condición de recristalización.

La adición de cerio en aluminuros de hierro con bajo contenido de carbono (2-3%) afecta la morfología de los carburos, resultando en tamaños de carburos más finos y una mejor distribución además en la prueba potenciodinámica, la adición de cerio, destruye la pasividad de la aleación [33].

El efecto de la fragilización por hidrógeno en las aleaciones base FeAl se ha establecido mediante pruebas de tensión en ambientes con diferente cantidad de hidrógeno. Conforme se incrementa la cantidad de dicho elemento en el ambiente, existe una gran reducción en la ductilidad. Con el punto anterior se probó que el hidrógeno es la causa de la disminución en la ductilidad [26]. La difusión del hidrógeno va a depender del grosor de la capa protectora y de la composición de la misma. Éste elemento tiene primero que difundir a través de la capa protectora, la cual invariablemente estará presente. Esta capa normalmente es delgada, y por lo tanto no es una limitante en la difusión del hidrógeno. Una vez que éste entra en la celda, se difunde y acumula en regiones críticas dentro del material, lo que causa la fragilización.

Corrosión por picadura

Estudios de aluminuros de hierro aleados con cromo y circonio [16] han mostrado que la susceptibilidad a la corrosión por picadura de este intermetálico es baja, comparada con un acero inoxidable 316 L, sin embargo, aunque la película formada es protectora y estable, cuando esta se rompe su capacidad de repasivación es más baja que el mismo acero inoxidable. Un tema significativo que también se trata en el trabajo anterior es la posible influencia de inclusiones no metálicas sobre el comportamiento de corrosión, y más específicamente sobre la susceptibilidad a la formación de picaduras. Se encontró que el efecto neto de estas inclusiones es reducir la resistencia a la corrosión por picadura debido a la formación de una película pasiva defectuosa.

Uso de Intermetálicos como biomateriales

Entre las aleaciones metálicas comúnmente usadas como biomateriales para aplicaciones de implantes se incluyen principalmente aleaciones base cobalto, aceros inoxidables y aleaciones base titanio. El desarrollo de nuevos biomateriales se basa en la modificación de la superficie de estos materiales y en la introducción de nuevas composiciones de las aleaciones, específicamente desarrollados para aplicaciones biomédicas. La última tendencia es mantener las propiedades estructurales y el módulo elástico mientras se evita la adición de elementos tóxicos que pudiesen producir reacciones adversas locales o sistemáticas en el cuerpo humano. El concepto general de protección de la superficie mediante películas de óxidos se confirma que ha mejorado el comportamiento a la corrosión de las aleaciones intermetálicas y esto tiene una particular importancia para las aplicaciones biomédicas donde el material está en contacto con el medio agresivo de los fluidos del cuerpo.

Cuando los materiales metálicos son implantados en el cuerpo humano, las consecuencias de la corrosión en vivo son la desintegración del material del implante, lo cual conduce a debilitar el material del implante, y el efecto dañino de los productos de corrosión, los cuales podrían escapar dentro del tejido circundante. Casi todos los metales usados en aleaciones para la manufacturación de implantes pueden ser tolerados por el cuerpo en cantidades muy pequeñas, pero un incremento de estas trazas como una consecuencia de la corrosión puede producir serios problemas de contaminación en el cuerpo dando el aumento no sólo de efectos locales dañinos sino también de efectos sistemáticos. Por lo tanto, el mejor material de implante será el que exhiba la mínima liberación de iones tóxicos [34].

Capítulo II

Desarrollo Experimental

Materiales

Los materiales metálicos utilizados en este trabajo fueron fundidos convencionalmente en un horno de inducción en la Universidad de Morelia (laboratorios del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo) [35]. La composición de las probetas en por ciento atómico (% at.) se presenta en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición en por ciento atómico de los materiales utilizados.

Nombre de la aleación	% at. Fe	% at. Al	% at. tercer aleante
Fe40Al-1%Ag	Bal.	40	1
Fe40Al-3%Ag	Bal.	40	3
Fe40Al-3%Cu	Bal.	40	3
Fe40Al-5%Cu	Bal.	40	5
Fe40Al-1%Li	Bal.	40	1
Fe40Al-3%Li	Bal.	40	3
Fe40Al (material base)	60	40	---

Se realizaron cortes de probetas cúbicos de los materiales de 0.5 cm³, los cuales fueron soldados de un extremo a alambre de níquel-cromo para posteriormente ser montados en moldes cilíndricos de acrílico sellándose con resina epóxica marca SAMP-KWICK y curados a temperatura ambiente por 24 horas. Se mantuvo sólo una cara del metal expuesta al electrolito y se hizo contacto por medio del alambre del otro extremo de la probeta.

Para evitar que se presentara corrosión por hendidura en las muestras, cada probeta fue diseñada para tener el área exacta de contacto con la solución, es decir, sin resquicios que pudiesen propiciar efectos no deseables.

Las probetas fueron pulidas previamente a cada prueba electroquímica con lijas número 80, 120, 240, 320, 400, 600, 1200 y al final con paño y (suspensión de) alúmina de 0.3 µm para lograr un acabado a “espejo”. Posteriormente se enjuagaron las probetas con agua destilada y acetona para finalmente secar con aire seco.

Electrolitos de trabajo

La solución electroquímica 0.25 M de H₂SO₄ fue preparada en un matraz aforado de 1 litro con agua destilada y H₂SO₄ concentrado en proporciones adecuadas para obtener una concentración de 0.25 molar. El pH de esta solución fue de 1.5. Las pruebas

electroquímicas llevadas a cabo con la solución 0.25 M de H_2SO_4 se realizaron a una temperatura de 25° C y aireadas.

La solución de Hank se preparó con agua destilada y se agregaron las siguientes cantidades en gramos de reactivos químicos analíticos por litro de solución: **8 NaCl, 0.4 KCl, 0.14 $CaCl_2$, 0.06 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.06 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, 0.35 $NaHCO_3$, 1.00 Glucosa, 0.60 KH_2PO_4 y 0.10 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$** [36]. El pH para esta solución fue 6.36. Las pruebas electroquímicas llevadas a cabo con la solución de Hank se realizaron a una temperatura de $37 \pm 1^\circ C$ en condiciones aireadas.

Celda Electroquímica

La celda electroquímica es una celda típica de tres electrodos, de forma cilíndrica con una capacidad de 150 mililitros y un aro de grafito en el fondo de la misma (como electrodo auxiliar), posicionado de tal forma para obtener una distribución más homogénea de la corriente. La celda consta de un espacio concéntrico al interior del aro de grafito para colocar la cara de la probeta, la cual se ajusta con tornillos externos. El electrodo de referencia utilizado fue el electrodo de calomel saturado con cloruro de potasio (figura 2.1).

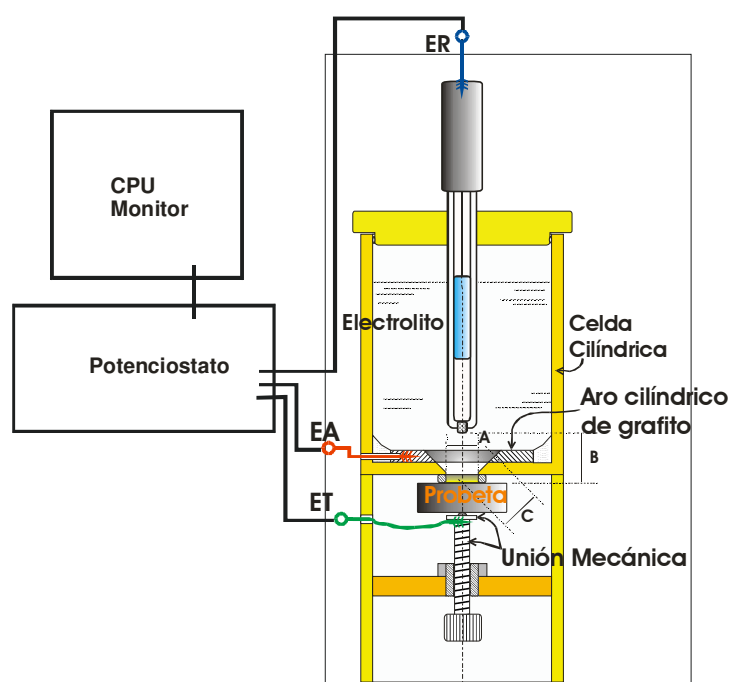


Figura 2.1. Celda electroquímica utilizada, donde ER, EA y ET son los electrodos de referencia (calomel saturado) electrodo auxiliar y de trabajo, respectivamente.

Equipo

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato marca PARSTAT modelo 2263 (Advanced Electrochemical System) conectado a una computadora para análisis de datos con el Software PowerSuite (figura 2.2).



Figura 2.2. Equipo PARSTAT 2263 conectado a la celda de trabajo.

Pruebas y parámetros experimentales

Para el trabajo experimental se incluyó la utilización de las técnicas de Curvas de Polarización, Resistencia a la polarización lineal (RPL) e Impedancia de espectroscopia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés).

Como paso preliminar, antes de realizar mediciones electroquímicas, se realizó un registro del potencial de circuito abierto en ambos medios durante 24 horas. Se observó que el potencial presentaba variación de hasta 100 mV en los primeros 5 minutos para posteriormente estabilizarse y variar de entre 2 a 4 mV. Por lo anterior, antes de realizar cada prueba potenciodinámica se registró el potencial a circuito abierto (OCP) por un tiempo de 10 minutos.

Se evaluó la influencia de la rapidez de barrido en las pruebas potenciodinámicas de polarización con distintos valores de dicha rapidez (figura 2.3). Con este procedimiento se busca obtener cuál es la rapidez de barrido adecuada, a la cual el sistema se encuentre lo más cercano a su estabilidad, es decir, sin perder información valiosa de lo que realmente ocurre en la interfase. Con el menor valor ($0.1667 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$), se observa la evolución de la capa pasiva y el desprendimiento de la misma, sin embargo, a mayores valores esta capa no presenta desprendimiento, es decir, no se proporciona el tiempo adecuado para que la interfase interactúe con el medio. También se observa que con la mayor rapidez de

barrido, $1 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$, el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más negativos y la zona de disolución anódica reduce su tamaño, siendo entre más pequeña la rapidez de barrido mayor la zona de disolución anódica. En general se puede observar que a mayores velocidades de barrido se obtienen menores densidades de corriente. Las pruebas de polarización potenciodinámica fueron realizadas en un rango de 0.3 V hacia valores negativos (sentido catódico) hasta 2 V vs. ECS con respecto al potencial de corrosión, E_{corr} con una velocidad de barrido de $0.1667 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$.

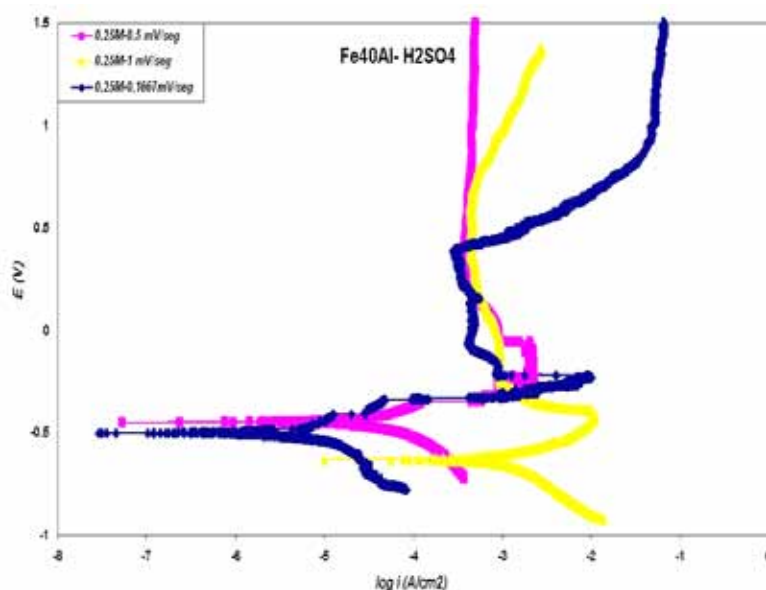


Figura 2.3. Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización del Fe40Al inmerso en una solución 0.25 M de H_2SO_4 .

Para las pruebas de Rp se aplicó la misma rapidez de barrido de $0.1667 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ aplicando una señal de $\pm 10 \text{ mV}$ con respecto al E_{corr} .

En la técnica de impedancia se aplicó un voltaje sinusoidal de $\pm 10 \text{ mV}$ a partir del potencial a circuito abierto, en un rango de frecuencias de 1×10^4 hasta 0.01 Hertz con 8 ciclos de integración.

Las mediciones del comportamiento de evolución del sistema con respecto al tiempo se obtuvieron realizando pruebas en serie con secuencias de Resistencia a la polarización e Impedancias. Éstas constaron de 24 mediciones de Resistencias a la polarización cada hora e intercaladas con estas mismas cada 6 horas se obtenía una medición de impedancia.

Caracterización inicial de los materiales intermetálicos

La aleación intermetálica Fe-(40% at.)Al fue producida mediante fundición convencional en un horno de inducción y protegida con atmósfera inerte de argón. La fundición fue vaciada en moldes metálicos de forma regular, posteriormente fue caracterizada para obtener sus propiedades mecánicas y químicas. Los resultados de esta caracterización han sido reportados previamente [35]. En la figura 2.4, se ilustra la metalografía y análisis químico general de los elementos constituyentes de la aleación. La aleación presentó la distribución de una fase dispersa distribuida uniformemente dentro de matriz de la fase continua. La distribución en sección de la fase presentó un tamaño variable de hasta 30 μm de longitud (figura 2.4a), aunque esta metalografía de la fase no ilustra la forma en volumen (tridimensional) se determinó, que presenta una forma dendrítica o ramificada en dos niveles embebidos en la matriz. El análisis químico elemental presenta una relación semi-cuantitativa del Fe y Al muy aproximada a la concentración base (figura 2.4b).

En un análisis más detallado de las dos morfologías presentes en la aleación base, se observó una diferencia en la composición química elemental medida por EDS. La figura 2.5 presenta la imagen a una magnificación mayor (16000x) de la aleación y los análisis químicos de dos zonas diferentes; la matriz y la fase dispersa embebida en la matriz. La fase dispersa presenta la forma de la sección transversal de una rama de la morfología dendrítica de esta fase y un incremento de la concentración de Fe en relación a la medida en la matriz. Con este análisis químico semi-cuantitativo se obtiene una aproximación de las fases presentes en la aleación, de acuerdo al diagrama binario de fases del sistema Fe-Al (figura 1.2), las cuales son FeAl y Fe_3Al , (figura 2.5b y figura 2.5c respectivamente). En la figura 2.6 se presenta el análisis químico por difracción por rayos-X de aleaciones con la adición de un elemento microaleante obtenidas previamente [35]. En forma general, los resultados de rayos-X muestran la presencia de dos fases características, adicionalmente la aleación con adiciones de plata, presenta una tercera fase que corresponde a Ag_3Al y la cual se puede observar físicamente embebida dentro de la matriz en forma globular distribuida uniformemente, como se ilustra en la figura 2.7. De forma contraria a la observada por la adición de plata, el efecto del litio no generó la formación de una tercera fase, dándose éste efecto en la microestructura como se puede observar en la figura 2.8, y se corrobora con la caracterización por rayos-X de la figura 2.6. De forma similar el efecto de la adición de cobre, promovió solamente un cambio en la morfología de la microestructura, figuras 2.9 y 2.6, presentado en ambos casos una redistribución de la fase dispersa Fe_3Al , así como una modificación en la forma. En el caso de la aleación con adición de litio, la segunda fase presenta una morfología más delgada tendiendo a ser acicular, mientras que la aleación con adición de cobre se modificó a través de un engrosamiento de la fase y disminución del número de estas, tendiendo a un efecto de

reducción de las dendritas secundarias. El resto de las aleaciones aquí evaluadas presentan características similares a las ya descritas.

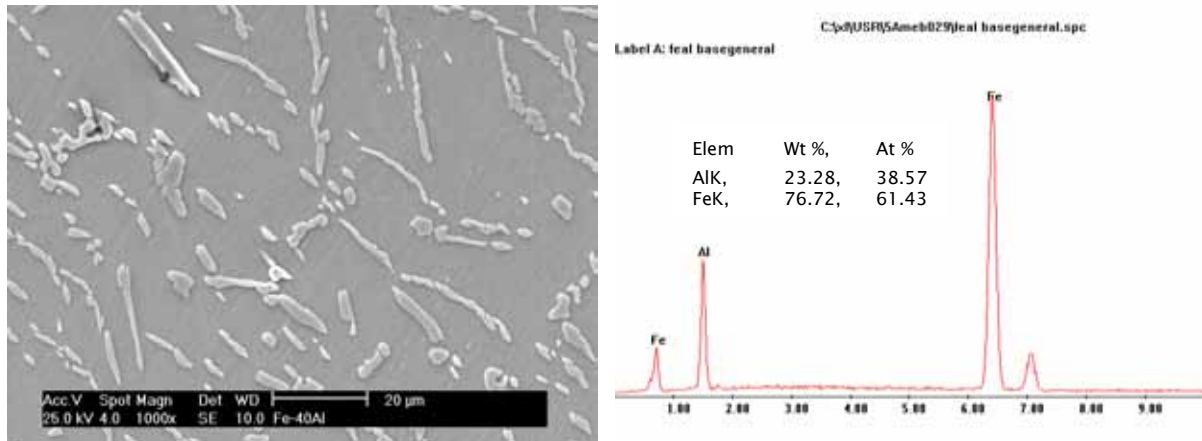


Figura 2.4. Aleación base Fe-(40% at.)Al, a) imagen por MEB y b) análisis químico por EDS.

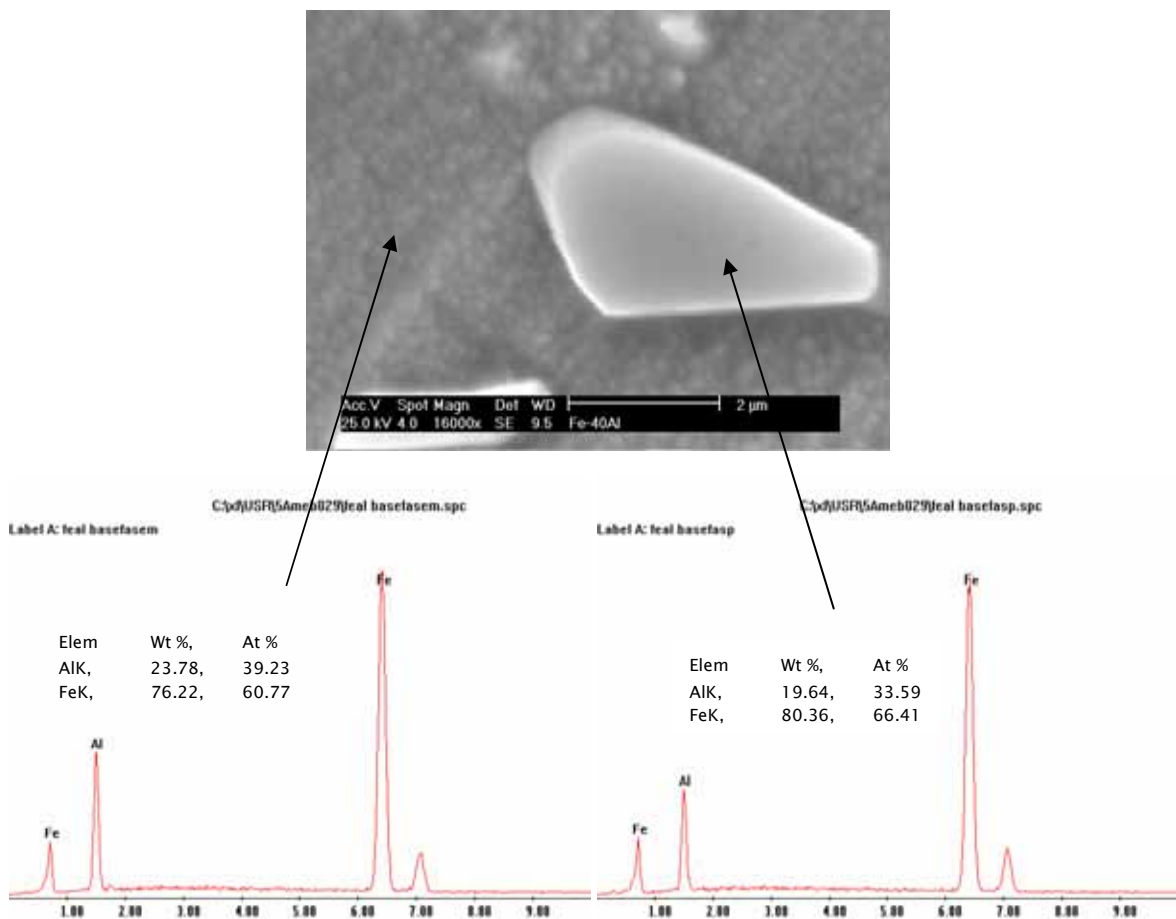


Figura 2.5. Aleación base Fe-(40%at.)Al, a) imagen por MEB, b) análisis químico de la matriz, y c) análisis químico de la fase minoritaria.

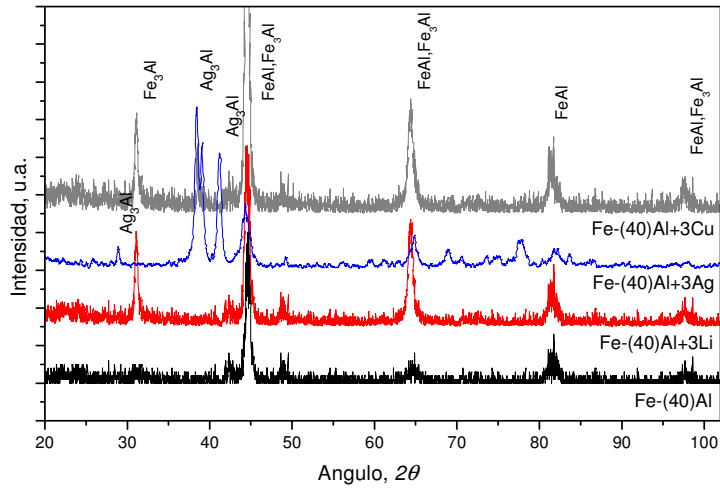


Figura 2.6. Espectrogramas de difracción de rayos-X obtenidos sobre la aleación intermetálica base y con adición de un tercer elemento químico microaleante (3 % atómico de: Li, Ag, ó Cu).

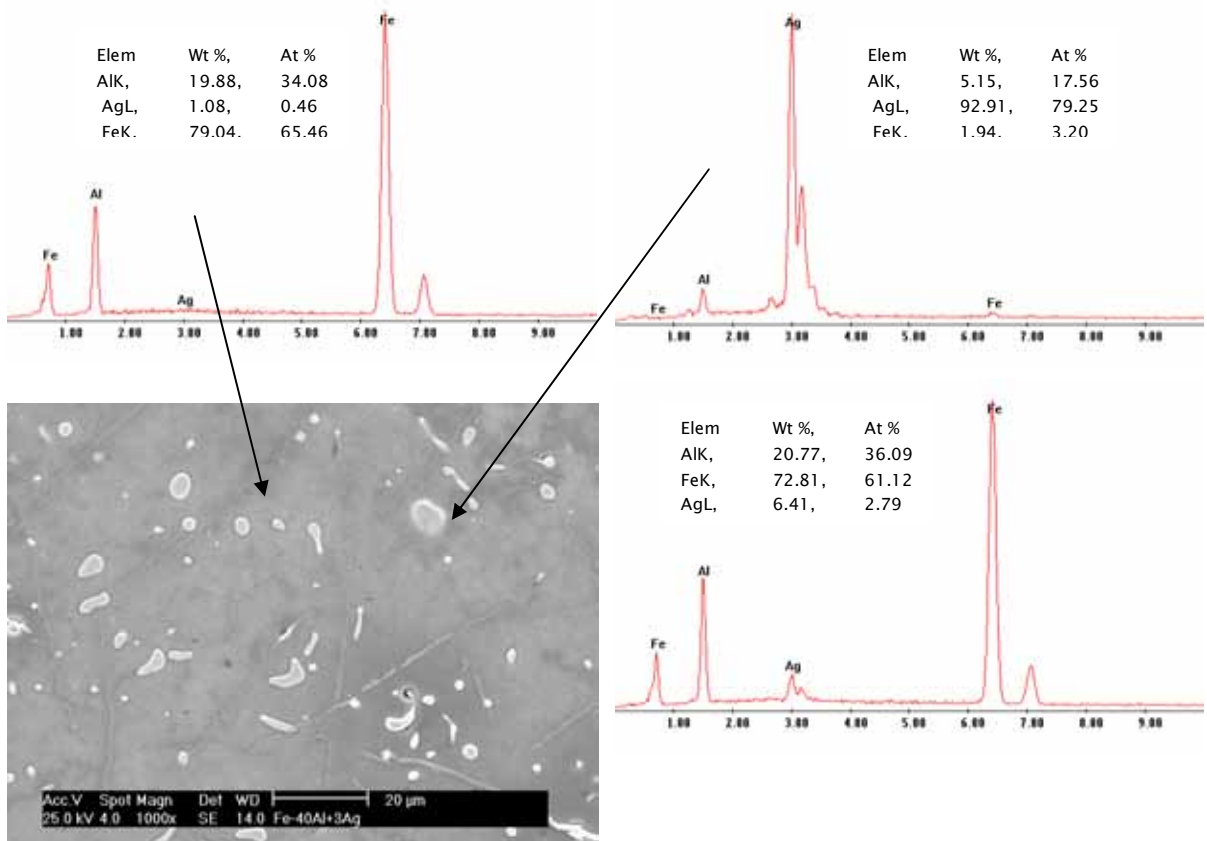


Figura 2.7. Análisis metalográfico de la aleación Base con adiciones de Ag (3%at); a) EDS de la matriz, b) EDS de tercera fase, c) morfología de la aleación, y d) análisis químico general.

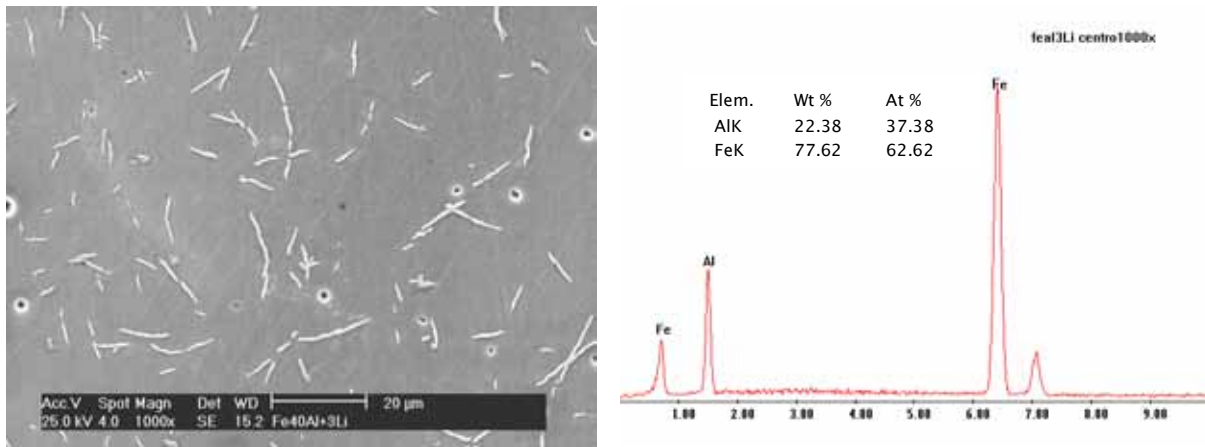


Figura 2.8. Aleación con adición de litio (3%at.); a) imagen metalográfica, b) análisis químico general

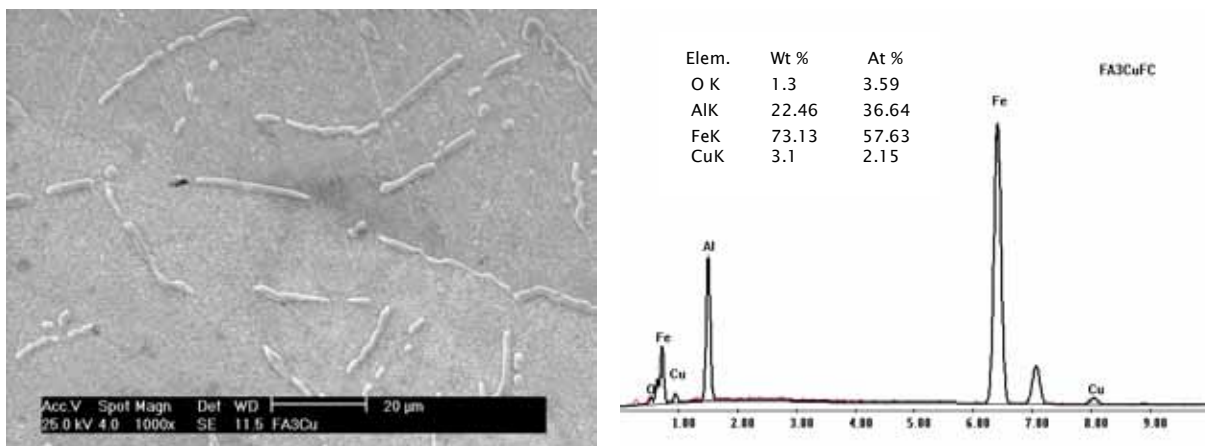


Figura 2.9. Aleación con adición de 3%at. de Cu, a) imagen metalográfica, b) análisis químico general.

Capítulo III

Materiales inmersos en solución 0.25 M de H₂SO₄

Técnicas Electroquímicas de corriente directa

Curvas Potenciodinámicas

Tafel sugirió que la cinética de las reacciones electroquímicas, lejos de los potenciales reversibles de medias celdas o de los potenciales de corrosión, en el caso de las reacciones de corrosión, podían ser descritas por una relación semi-logarítmica entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad corriente, o rapidez de la reacción. También, que la desviación de esta relación cerca de los potenciales reversibles de corrosión no era debido a un cambio en las características de las reacciones, sino a la influencia de la otra semi-reacción sobre la corriente externa total requerida para mantener el sobrepotencial específico. Usando este concepto es posible determinar la velocidad de corrosión del metal polarizándolo hasta un sobrepotencial donde la relación de Polarización es obtenida, y entonces extrapolando esa línea de nuevo a la corriente o potencial del circuito abierto, se determinan el valor de parámetros como el E_{corr} y la i_{corr} . Esto se basa en el supuesto de que ni la naturaleza, ni las condiciones bajo las cuales las reacciones ocurren, son cambiantes debido a la polarización del electrodo y de que la corriente anódica se mide predominante debido a la corrosión del metal [37].

En la figura 3.1 se observan las curvas de polarización obtenidas para el material base Fe40Al, aluminio y hierro 99.9% puros en solución aireada 0.25 M de H₂SO₄, con un pH de 1.56 a temperatura ambiente (25° C). Se observa que tanto el hierro como el aluminio de hierro exhiben un comportamiento de pasivación, aunque difieren en su transición del estado activo al pasivo. Tanto el hierro como el aluminio por sí solos no muestran una pasivación total, es decir, que aunque la corriente de corrosión (i_{corr}) a determinado potencial se estabiliza, no forman una capa protectora que haga que dicha corriente disminuya su valor y no sólo se estabilice conforme el potencial aumenta. Sin embargo, en el caso del Fe40Al, la i_{corr} disminuye dos décadas hasta que la película pasiva se rompe en ≈ 250 mV. El aluminio muestra valores de E_{corr} más negativos y menores valores de corriente de corrosión en comparación con el hierro, como era de esperarse, ya que el aluminio tiene un potencial más negativo y forma películas de productos de corrosión estables que son más nobles que el hierro, debido a su reactividad inmediata al contacto con el ambiente. El aluminio muestra una extensa disolución activa mientras que el hierro pasa súbitamente de un estado activo a uno pasivo después de una disolución activa no tan extensa como la del aluminio.

El material base presenta una densidad de corriente de pasivación menor que la del hierro y éste a su vez presenta una menor que la del aluminio. El efecto combinado del hierro y

el aluminio se observa en la aleación base al presentar ésta un amplio rango de pasivación. A bajos sobrepotenciales anódicos, cercanos al potencial de corrosión del material base, la tendencia de pasivación espontánea del aluminio ayuda a reducir la disolución activa del material base mediante la formación de una película de alúmina (Al_2O_3), mientras que a altos sobrepotenciales anódicos, la presencia del óxido de hierro provee una resistencia adicional al paso de la corriente junto con la alúmina presente. Debido a lo anterior la densidad de corriente del material base en la región pasiva es menor con respecto a la del hierro puro. La densidad de corriente crítica anódica del material base es mayor que la densidad de corriente límite para la reducción del oxígeno ($0.01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$), lo cual dificulta que el material base se autopasive en condiciones aireadas. La adición de terceros aleantes a los aluminuros de hierro se ha llevado a cabo con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación, aunque al mismo tiempo esto también afecta el comportamiento de la corrosión acuosa de estos materiales según la cantidad del elemento aleante. Debido a esto, se trabajaron con diferentes aluminuros de hierro microaleados, de los cuales se muestra a continuación los resultados obtenidos para las distintas aleaciones utilizadas.

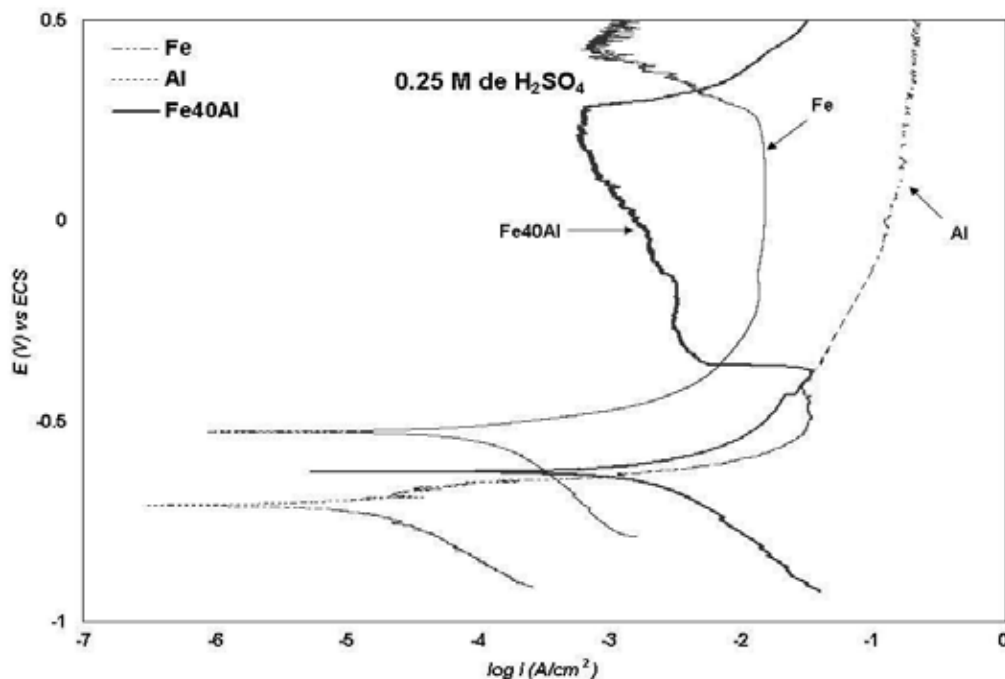


Figura 3.1. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al, Al y Fe inmersas en solución aireada 0.25 M de H_2SO_4 a 25° C .

Las siguientes curvas de polarización (figuras 3.2-3.4) muestran el efecto de adicionar litio, plata y cobre al material base en las condiciones previamente descritas.

En la figura 3.2 se muestra el efecto del Litio sobre el material base; se observa un comportamiento muy similar al adicionar ambas cantidades de Litio. Existe una zona de pasivación menor en estos materiales que en el material base y un desplazamiento de las curvas de polarización hacia valores mayores de corriente de corrosión, pero con valores de E_{corr} , muy similares. Lo anterior significa que al dopar a la aleación base con Litio se incrementa la velocidad de corrosión del material debido quizá a la energía residual por defectos cristalinos que provoca el átomo de Litio al introducirse en forma intersticial en la red cristalina. Es decir, debido a que esta energía se encuentra ya presente en el material, el proceso de corrosión sólo necesita de un pequeño estímulo energético (potencial aplicado) para llevarse a cabo. La adición de Litio disminuye el potencial de picadura, E_{pic} , del Fe40Al por casi 100mV.

En la figura 3.3 se observa el material base adicionado con plata. En este caso, si es posible observar un comportamiento diferente dependiente de la cantidad de plata adicionada. Con 1% atómico de plata el E_{corr} se desplaza a valores más positivos y la densidad de corriente de corrosión a valores menores, aunque la zona de pasivación es menor en comparación con la del material base. La curva de polarización para el Fe40Al más 3% atómico de Plata presenta un valor de potencial de corrosión muy similar al material base, sin embargo, la corriente de corrosión tiene un valor ligeramente menor. Este material también presenta la menor zona de pasivación de todos los materiales, sin embargo, la formación de la capa pasiva ocupa un mayor intervalo de potencial para su crecimiento, lo que no ocurre con los otros materiales. La adición de plata al material base redujo el potencial de picadura por más de 100 mV. El comportamiento anterior en ambos materiales se explica de acuerdo a la caracterización por MEB y el análisis cualitativo de EDS donde se estima que existe una proporción atómica de plata de alrededor de 0.5% atómica que entra en solución sólida en la matriz, segregándose el resto sobre la superficie del material tanto en el seno como en la frontera de grano para formar compuestos de Ag-Al. Estos segregados actuarían como zonas anódicas, por lo tanto, al aumentar la cantidad de plata adicionada se observan mayor número de segregados y sitios anódicos mayores. Lo anterior provoca una zona de pasivación menor para la mayor cantidad de plata adicionada y un desplazamiento de la densidad de corriente de corrosión.

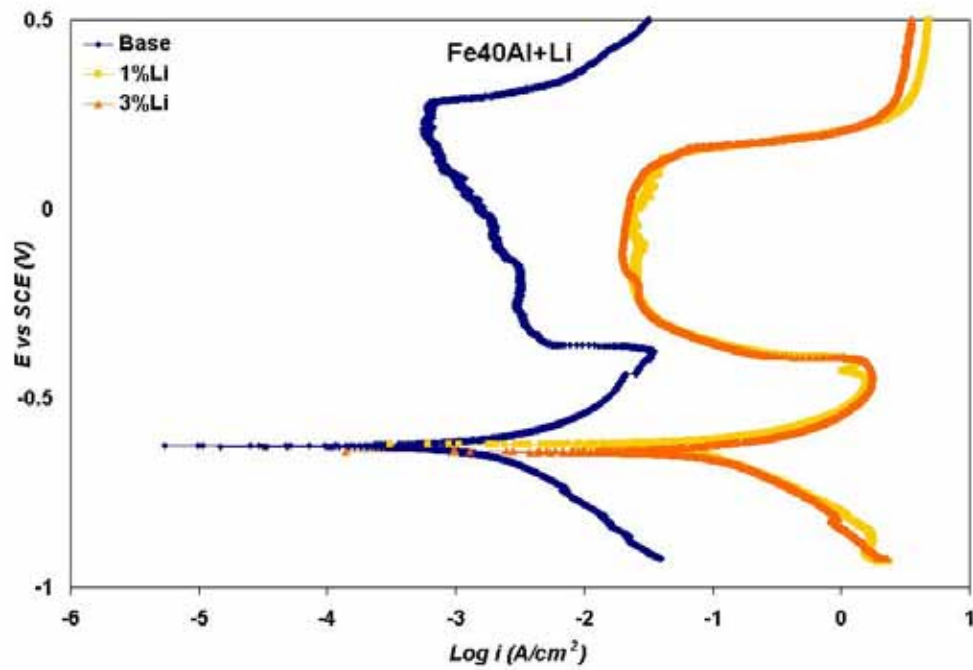


Figura 3.2. Efecto del % de Litio en las curvas de polarización del material base Fe40Al inmersas en una solución 0.25 M de H₂SO₄ a 25° C.

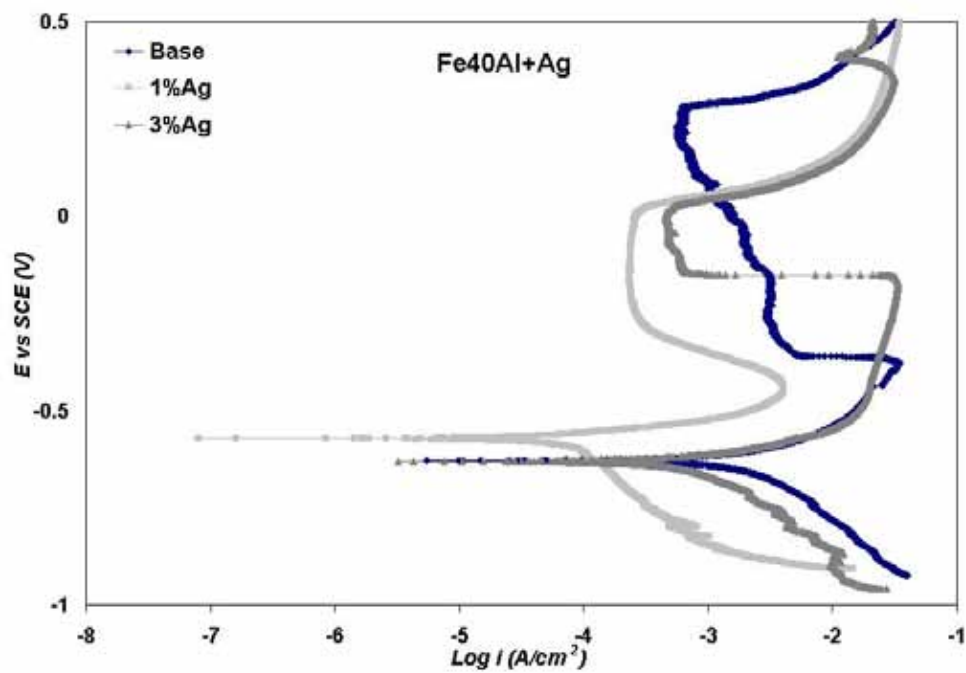


Figura 3.3. Efecto del % de Plata en las curvas de polarización del material base Fe40Al inmersas en una solución 0.25 M de H₂SO₄ a 25° C.

En la figura 3.4 se presentan las curvas potenciodinámicas para el material con adición de cobre. En ambos casos, 3 y 5% atómico cobre, el E_{corr} , se desplaza hacia valores positivos, esto se explica debido a que el potencial de reducción estándar en disolución acuosa a 25° C del cobre (0.339 V vs. ENH) es mucho más positivo que el del litio, (aunque la plata presenta el potencial de reducción más positivo en este trabajo con un valor de 0.799 V vs. ENH) influenciando así al potencial de la aleación a valores más positivos. También la corriente densidad de corrosión se desplaza a valores menores, aunque la zona de pasivación es mucho menor. Ambos materiales con cobre tienen valores y comportamientos muy similares a excepción de la zona de pasivación. Debido a que el cobre se solubiliza totalmente en la matriz de la aleación, se esperaría que el material con mayor cantidad de cobre adicionada presentara una mayor zona de pasivación, sin embargo la zona de pasivación mayor es para la aleación con 3% at. de cobre. El valor de E_{pic} es reducido por la adición de cobre en ≈ 100 mV.

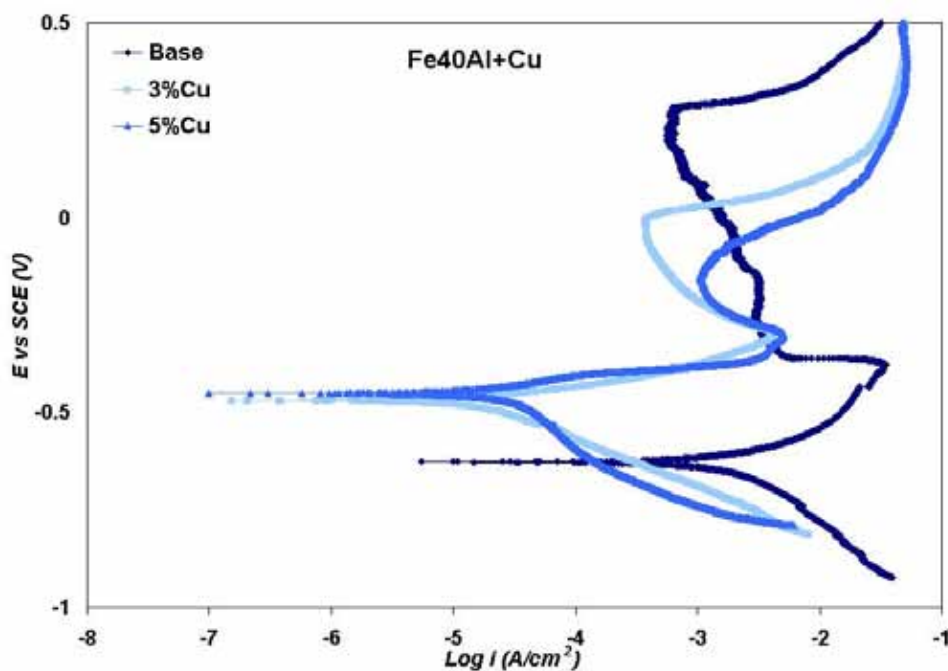


Figura 3.4. Efecto del % de Cobre en las curvas de polarización del material base Fe40Al inmersas en una solución 0.25 M de H₂SO₄ a 25° C.

En la tabla 3.1 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de Polarización anteriormente presentadas. Es posible observar que el material más noble, con el E_{corr} más positivo, es el que contiene 5% atómico de cobre, siendo el material aleado con 3% atómico de litio el más activo, respecto al potencial de corrosión. En los valores de densidad de corriente de corrosión, el material con 5% atómico de cobre junto con el

material con 1% atómico de plata presentan los menores valores. La densidad de corriente de pasivación menor es para los materiales con ambas cantidades de plata. Los materiales con las mayores densidades de corriente crítica son los que contienen litio. El material base es el que presenta el potencial de transpasivación más noble, además de la mayor área de pasivación.

Tabla 3.1.- Parámetros electroquímicos de los materiales inmersos en 0.25 M de H₂SO₄ a temperatura ambiente. Los valores de potencial se encuentran en Volts vs. ECS.

Material	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)*	E_{pas} (V)	i_{pas} (A/cm ²)	i_{crit} (A/cm ²)	E_{transp} (V)
Fe	-0.527	8.986E-7	-0.193	1.324E-2	1.324E-2	0.263
Al	-0.709	3.1E-7	-0.516	3.08E-2	3.08E-2	----
Fe40Al	-0.627	5.427 E-6	-0.352	4.89E-3	3.31E-2	0.284
Fe40Al-1Li	-0.6227	3.076E-4	-0.280	3.38E-2	1.73	0.131
Fe40Al-3Li	-0.641	1.382E-4	-0.280	3.34E-2	1.53	0.131
Fe40Al-1Ag	-0.572	8.085E-8	-0.267	2.852E-4	3.805E-3	0.019
Fe40Al-3Ag	-0.631	3.247E-6	-0.134	6.18E-4	1.9E-2	0.026
Fe40Al-3Cu	-0.469	1.525E-7	----	----	3.88E-3	-0.004
Fe40al-5Cu	-0.450	9.943E-8	----	----	4.75E-3	-0.14

*Los valores de i_{corr} , así como los otros parámetros presentados en esta tabla fueron determinados directamente de las curvas de polarización obtenidas.

Resistencia a la polarización Lineal (RPL)

Para determinar los valores de velocidad de corrosión de los materiales tratados se realizaron pruebas de resistencia a la polarización lineal, cada hora por 24 horas para obtener el comportamiento de los materiales con respecto al tiempo. La resistencia a la polarización se determinó mediante barridos potenciostáticos. Se aplicó un barrido de potencial a 0.1667 mV·s⁻¹ desde -10 mV hasta +10 mV respecto al potencial de corrosión. El valor de Rp (Ω) fue obtenido de la pendiente de la curva potencial vs. corriente. El valor anterior fue multiplicado por el área del electrodo, quedando la Rp expresada en unidades de Ω ·cm². Los valores de Rp son inversamente proporcionales a la corriente de corrosión (i_{corr}), según la ecuación (1) de Stern y Geary [41]:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) Rp} \frac{1}{Rp} = \frac{B}{Rp} \quad (1)$$

Para determinar la corriente de corrosión, se calcularon las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) de las curvas de polarización de una manera manual (sin utilizar

software alguno para mayor precisión) y se obtuvo el valor de la constante B de la ecuación de Stern y Geary. Posteriormente se utilizaron los valores calculados de las pendientes de RPL que se introdujeron en la ecuación (1). Mediante las leyes de Faraday las corrientes de corrosión se transforman en velocidades de corrosión en unidades de milímetros por año (mm/año). Las unidades de las pendientes de Tafel son Voltios. De acuerdo a la norma G 59 de la ASTM [38] se puede encontrar una relación directa entre la velocidad de corrosión (CR por sus siglas en inglés) en mm por año, y la i_{corr} según la ecuación (2). Donde EW es el equivalente en peso en gramos de las especies corroídas y ρ es la densidad del material en g/cm^3 [38].

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (2)$$

En la tabla 3.2 se muestran los valores de las pendientes obtenidas en el medio 0.25 M de H_2SO_4 para cada material tratado. La variación de los valores de velocidades de corrosión en mm por año con el tiempo para cada aleación se muestra en la figura 3.5.

Tabla 3.2. Valores utilizados para obtener la velocidad a la corrosión de los materiales inmersos en solución 0.25 M de H_2SO_4 .

Material	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	B (V)	CR inicial (mm/año)
Fe40Al	42.8	119.05	13.67	6.9E-3
Fe40Al-1Ag	41.34	269.51	15.56	9.97E-3
Fe40Al-3Ag	32.46	139.52	11.43	6.49E-3
Fe40Al-1Li	34.7	118.07	11.64	1.24E-2
Fe40Al-3Li	45	154.36	15.1	1.21E-2
Fe40Al-3Cu	48	119	14.85	3E-4
Fe40Al-5Cu	44.219	252	16.55	2.16E-4

En el gráfico para los valores de velocidades de corrosión obtenidos para los materiales inmersos en solución 0.25 M de H_2SO_4 (figura 3.5) se observa claramente que los dos materiales microaleados con cobre presentan menores valores de velocidad de corrosión, con diferencia de dos órdenes de magnitud. Los valores de velocidades de corrosión iniciales de la tabla 3.2 muestran la reactividad inicial de los materiales dopados con litio y plata en comparación de los que lo están con cobre. Sin embargo, con respecto al material base, ambos materiales tienen un comportamiento diferente. Mientras que el Fe40Al+5Cu inicia con valores mayores de corrosión para posteriormente disminuir estos, el Fe40Al+3Cu presenta un comportamiento antagónico. Al final de la prueba ambos

materiales presentan valores muy similares y estables. El material base en conjunto con los materiales con plata y 1% at. de Litio presentan valores muy cercanos entre sí en un intervalo corto, además de una tendencia a estabilizarse sin aparente cambio alguno. A diferencia de lo anterior, el material con 3% at. de Litio después de los 200 minutos de exposición, muestra una tendencia hacia mayores valores de velocidades de corrosión.

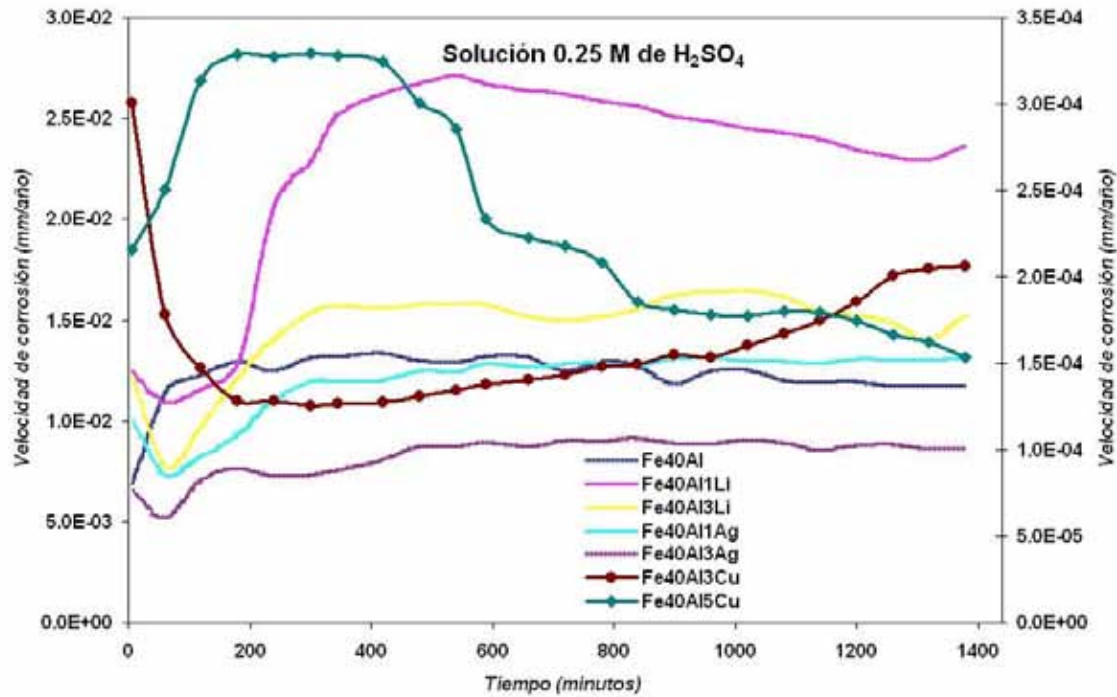


Figura 3.5. Valores de las velocidades de corrosión obtenidos para materiales inmersos en solución 0.25 M de H₂SO₄. Por efectos de escala se presentan otros valores de velocidades de corrosión en el eje derecho representados por las figuras opacas (● y ◆).

El crecimiento de una película protectora pasiva mucho más estable compuesta principalmente por cobre marca la diferencia de comportamientos entre los materiales analizados anteriormente. Para conocer el mecanismo de estos materiales con buenas propiedades a la corrosión se realizó el estudio sistemático con impedancia electroquímica.

Técnicas electroquímicas de corriente alterna

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El estudio por polarización lineal proporcionó una idea general del proceso de corrosión del material en medios con ácido sulfúrico. Sin embargo, la perturbación de un sistema con grandes desplazamientos de sobrepotencial modifica la superficie metálica de forma considerable e irreversible, por lo tanto, se consideró el uso de la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica debido a que el amplio intervalo de frecuencias y la baja energía de perturbación utilizadas en esta técnica le hacen no intrusiva y permiten obtener a detalle y de manera natural información mecanística de procesos o fenómenos elementales durante la corrosión (adsorción, reacción, acumulación de cargas, difusión, comportamientos resistivos, capacitivos, inductivos o ambos) que se manifiestan simultáneamente a diferentes tiempos de relajación (diferentes constantes de tiempo) en la interfase metal-electrolito.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación buscando destacar las principales características de su evolución. Los resultados se discuten en principio tras una comparación cualitativa, analizando los gráficos más significativos (Bode y Nyquist).

Estudio evolutivo de la interfase Fe40Al en 0.25 M de H_2SO_4 mediante EIS

El comportamiento de la impedancia durante 24 horas en una solución aireada 0.25 M de H_2SO_4 con un pH de 1.5 se muestra en las figuras 3.6-3.14.

En la figura 3.6 para el hierro con 99.9% de pureza en las condiciones mencionadas se observa un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist con valores de impedancia mayores con respecto al material base, los cuales se mantuvieron constantes hasta por 18 horas para posteriormente disminuir a las 24 horas. Este diagrama muestra además, un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, a partir de 0.1 Hertz. En el diagrama Bode de ángulo de fase se observa una constante de tiempo con valores de ángulo de fase cercanos a 60° . Para el aluminio con 99.9% de pureza (figura 3.7) se observan valores de impedancia de doble magnitud que para el hierro, con una tendencia a incrementar hasta las 18 horas para posteriormente, a las 24 horas, disminuir a valores cercanos a los obtenidos a las 6 horas. A bajas frecuencias se observa un "loop" o bucle inductivo probablemente debido a la adsorción de una especie, posiblemente de alúmina, Al_2O_3 . En el diagrama de Bode el ángulo de fase alcanza valores cercanos a 70° , en un intervalo cercano a 4 décadas de amplitud, para finalmente a bajas frecuencias (menores a 1 Hertz) presentar un incremento ligero del ángulo de fase cercano a 10° , lo cual confirma el loop inductivo del diagrama de Nyquist.

En suma, el comportamiento activo-inductivo mostrado en la impedancia de los elementos constitutivos del material base son similares. Lo anterior indica que el medio electrolítico

extremadamente ácido incentiva la formación de sulfatos tanto de aluminio como de hierro siendo estos los causantes del loop inductivo a bajas frecuencias, al adsorberse sobre la superficie de ambos materiales. La aportación del aluminio en esta aleación se ve reflejada al maximizar el comportamiento inductivo del hierro a bajas frecuencias dejando el comportamiento activo similar en las demás frecuencias.

A fin de mostrar claramente las contribuciones de los elementos adicionados al material base los resultados obtenidos se dividen en dos secciones, tanto por el comportamiento como por la orden de magnitud de impedancia. La primera sección se trataran a los materiales Fe40Al, Fe40Al+Ag y Fe40Al+Li, debido a su comportamiento tan similar (bajas impedancias). La segunda sección únicamente considera los materiales Fe40Al+Cu. Esta división se hace priorizando las magnitudes de EIS.

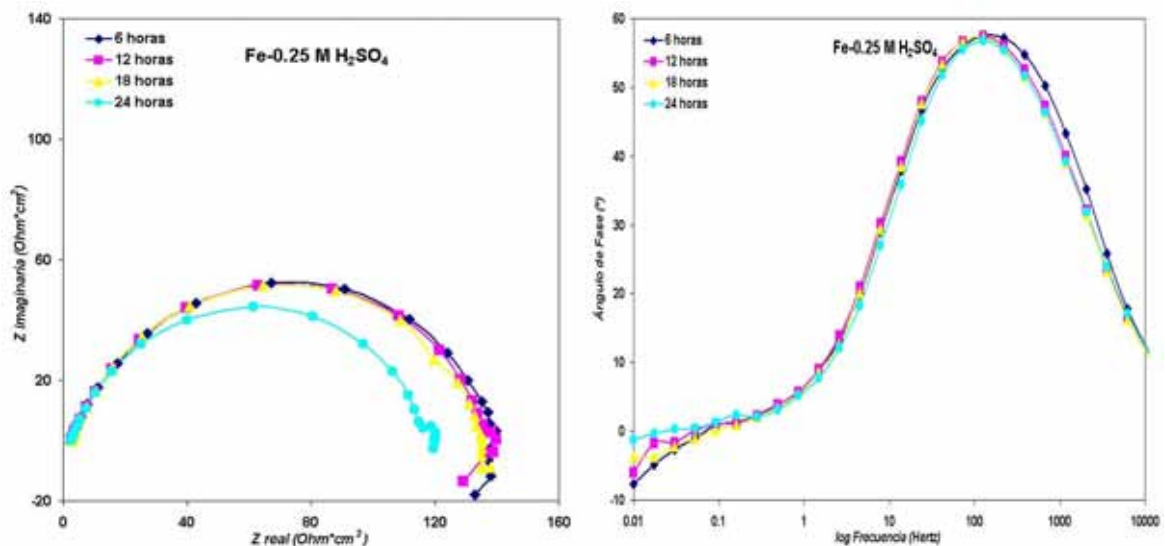


Figura 3.6. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe 99.9% de pureza inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄ medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

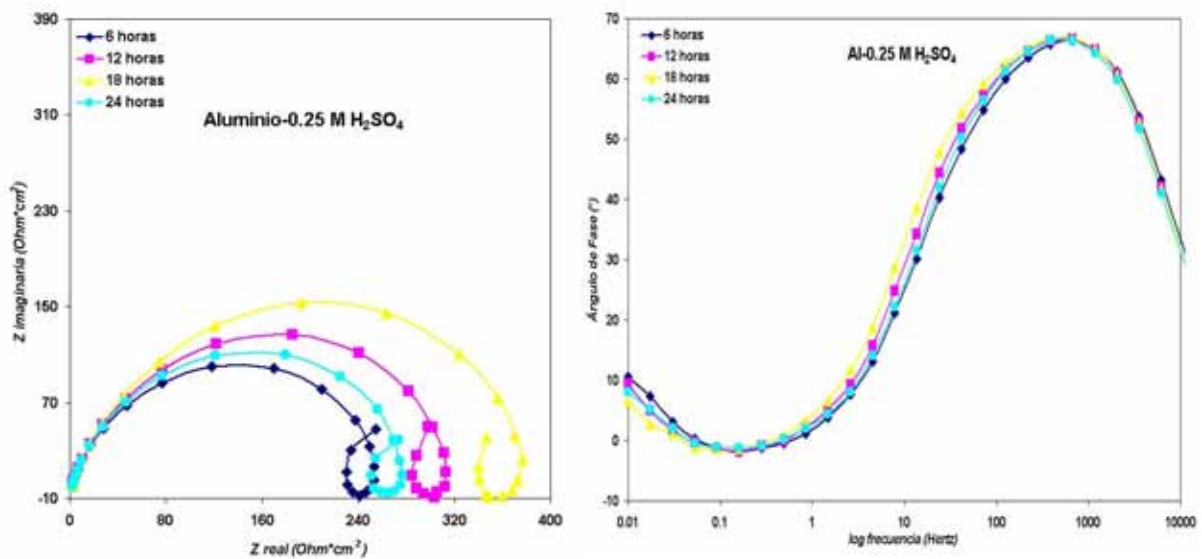


Figura 3.7. Diagramas de Nyquist y Bode para Al 99.9% de pureza inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄ medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

Para el material base y los materiales dopados con plata y litio (figuras 3.8-3.12) se observan valores de impedancia pequeños en comparación con los valores obtenidos en los materiales con cobre (ver más adelante figuras 3.13 y 3.14). Los diagramas de Nyquist presentan un pequeño loop inductivo a altas frecuencias, el cual puede ser atribuido a la inductancia física de los cables y del mismo electrodo de trabajo. A medianas frecuencias se observa un loop capacitivo debido a los procesos de relajación de la superficie de la película presente en las aleaciones y a sus propiedades dieléctricas. El loop inductivo a bajas frecuencias es el resultado de equilibrios de adsorción-desorción, probablemente originados por la formación de sulfatos e hidróxidos, tanto de aluminio como de hierro [10].

A bajas frecuencias los materiales base y dopados con litio y plata presentan un comportamiento de adsorción. En los correspondientes diagramas de ángulo de fase de Bode de estos materiales se observa sólo un máximo en el ángulo de fase a medianas frecuencias con valores no mayores de 14 grados. Se muestra una respuesta de una interfase activa a altas frecuencias con un ángulo de fase muy pequeño. Una segunda constante de tiempo bien definida de naturaleza inductiva se presenta a baja frecuencia. También es posible observar que los valores de impedancia y del máximo del ángulo de fase decrecen conforme el tiempo aumenta, siendo por tanto, el mayor valor el obtenido a las primeras 6 horas. Comportamientos y valores similares a los presentados en este trabajo han sido referidos como típicos en estos medios [18].

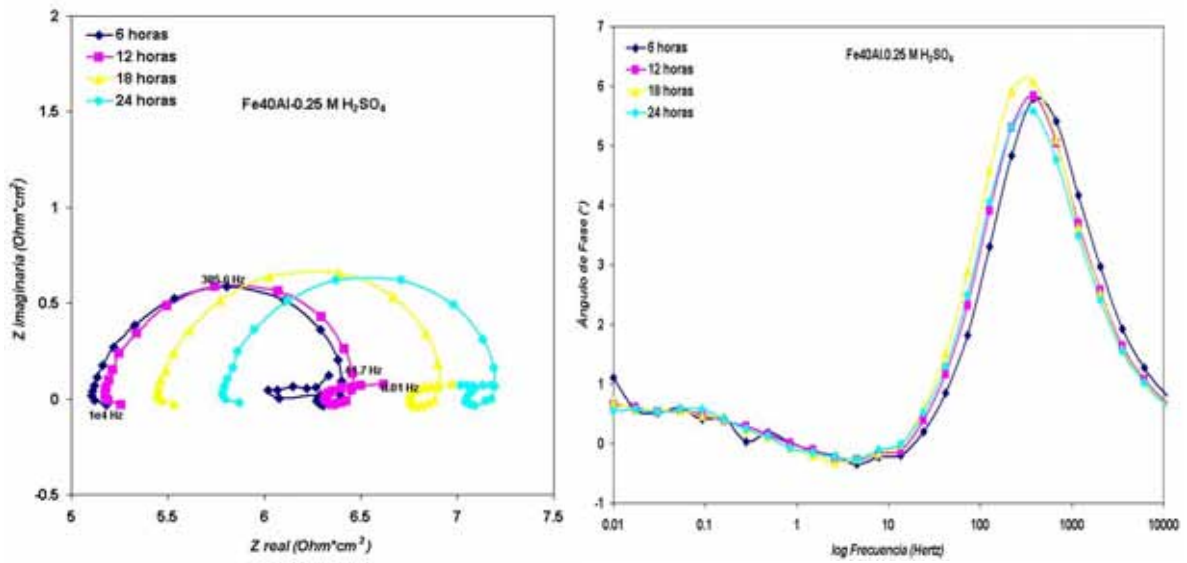


Figura 3.8. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al inmerso en una solución 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

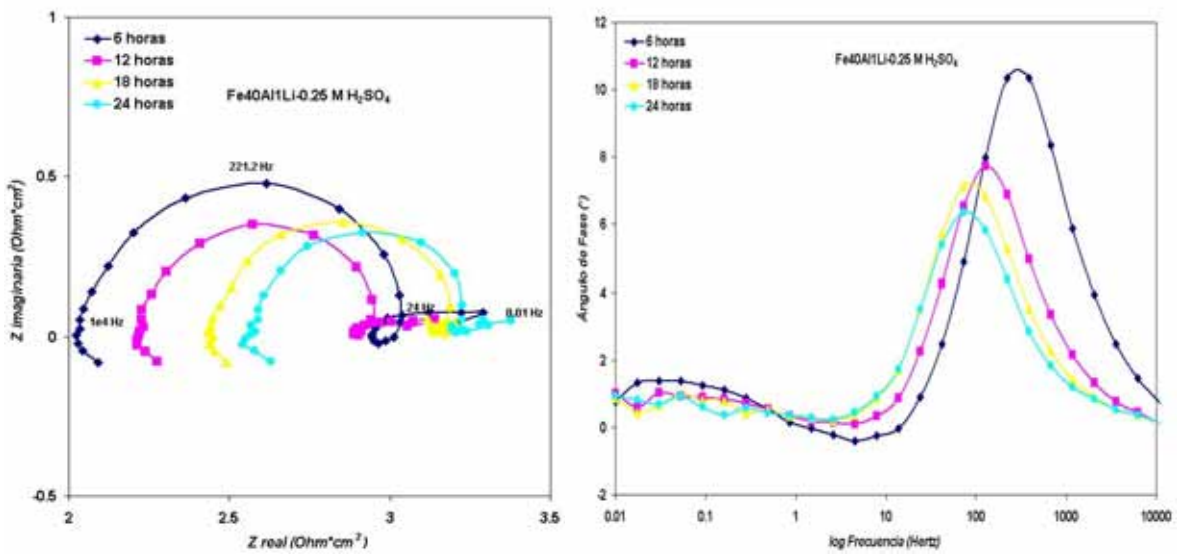


Figura 3.9. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de litio inmerso en una solución 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

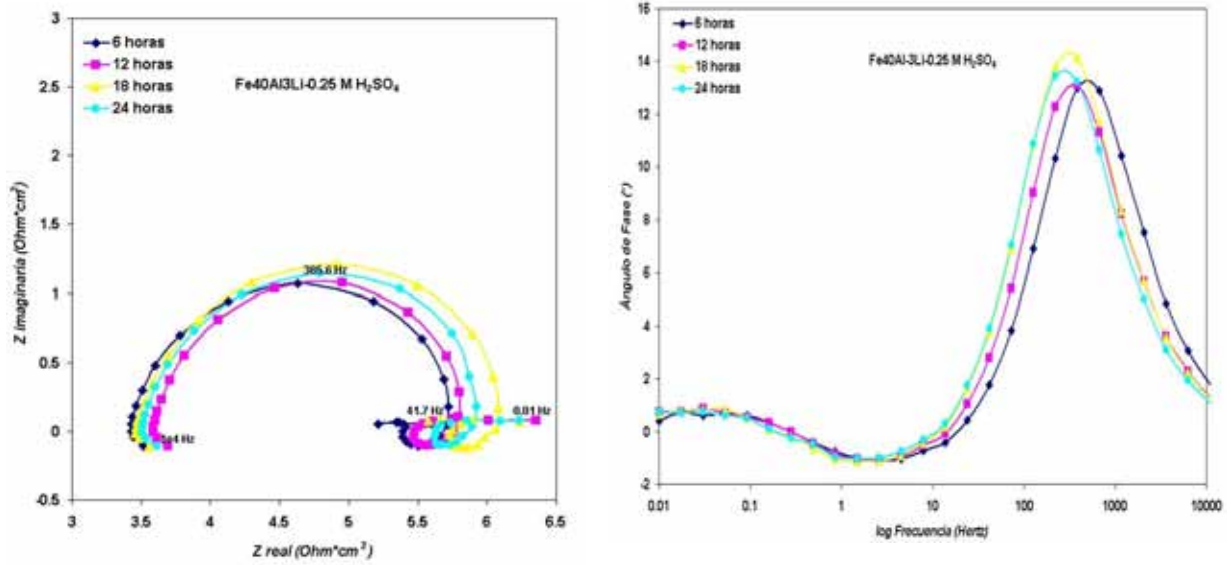


Figura 3.10. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de litio inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄ medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

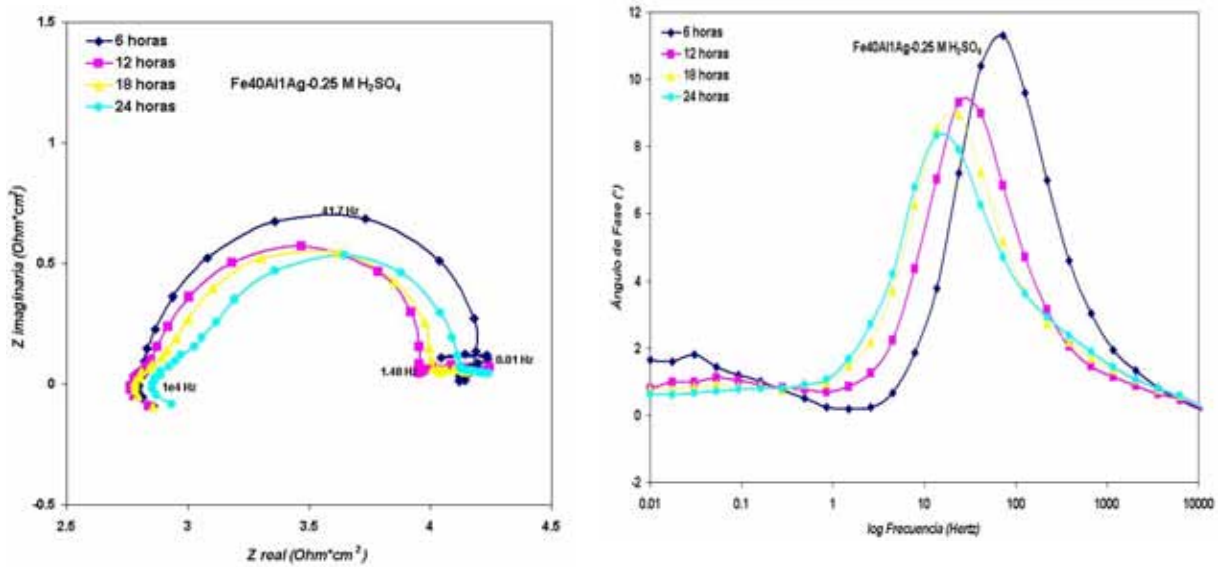


Figura 3.11. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de plata inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄ medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

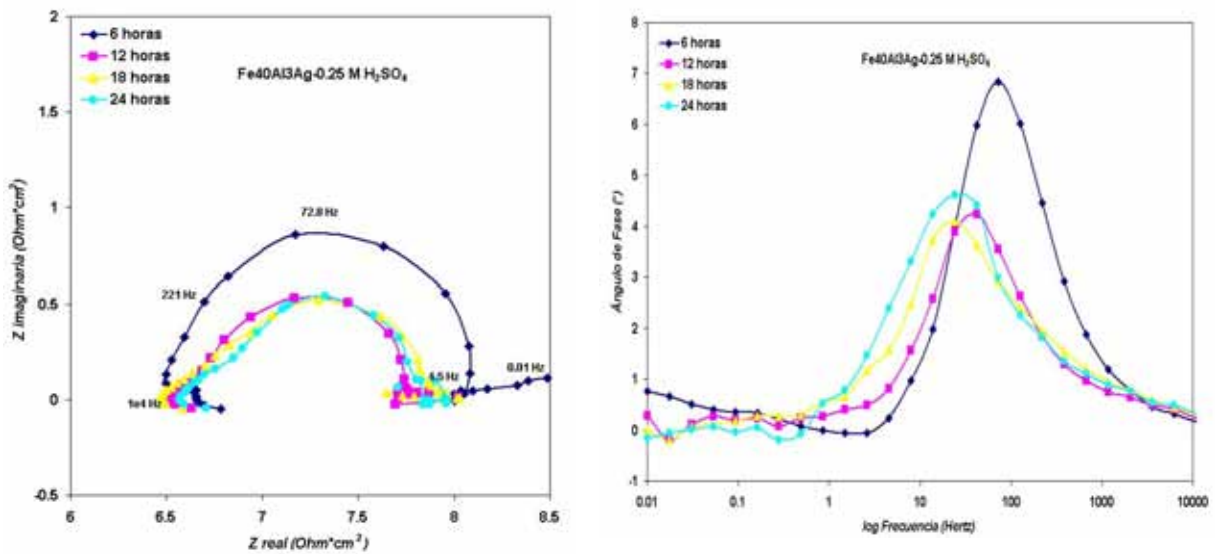


Figura 3.12. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de plata inmerso en una solución 0.25 M de H_2SO_4 medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

A diferencia de los materiales anteriores, los materiales microaleados con cobre muestran un comportamiento a la corrosión diferente y son menos susceptibles a la oxidación como se observa en los correspondientes diagramas de Nyquist (figuras 3.13 y 3.14), los cuales presentan altos valores de impedancia. Los comportamientos obtenidos previamente cambian severamente con la contribución del cobre al material base (altas impedancias). La capa de productos formada tiene un alto contenido de cobre, de acuerdo a la caracterización química obtenida por MEB. En el diagrama de Nyquist para material que contiene 3% de cobre (figura 3.13) se presenta un pequeño loop inductivo casi imperceptible a muy bajas frecuencias. Los valores de impedancia disminuyen conforme el tiempo aumenta, indicando así la disminución en el grosor de la película de productos de corrosión formada. En el diagrama de Bode de ángulo de fase se observan dos máximos del ángulo de fase en un intervalo que abarca desde altas hasta bajas frecuencias, siendo el máximo valor del ángulo de fase a frecuencias más bajas (entre 10 y 1 Hertz). Lo anterior indica que existe un cambio de comportamiento, es decir, que mientras que la primera constante de tiempo se debe a un comportamiento difusional, la segunda se debe a la formación de una película. Los valores del ángulo de fase a bajas frecuencias oscilan entre 60 grados.

El diagrama de Nyquist del material con 5% de cobre muestra un loop inductivo de hasta 300 veces mayor a los observados con adiciones de litio y plata. Se observa de manera general que el material microaleado con 3% de cobre presenta un comportamiento difusivo, mientras que la adición de 2% extra de cobre provoca un comportamiento

inductivo adicional bien definido a bajas frecuencias, el cual aumenta con el tiempo de inmersión (figura 3.14). El loop inductivo llega a obtener valores de la mitad de la impedancia de la parte capacitiva. A diferencia de todos los materiales anteriores, la impedancia incrementa conforme el tiempo aumenta, indicando gradual aumento en el grosor de la película formada, presentando su valor máximo a las 24 horas. Este último comportamiento se ve reflejado en el máximo del ángulo de fase, el cual tiene valores cercanos a 60 grados. Otra característica importante de mencionar es que al adicionar más cobre los valores de impedancia aumentan con el tiempo, contrario al comportamiento obtenido con 3% de cobre, indicando el efecto de la cantidad de cobre en la naturaleza fisicoquímica de los productos de corrosión formados.

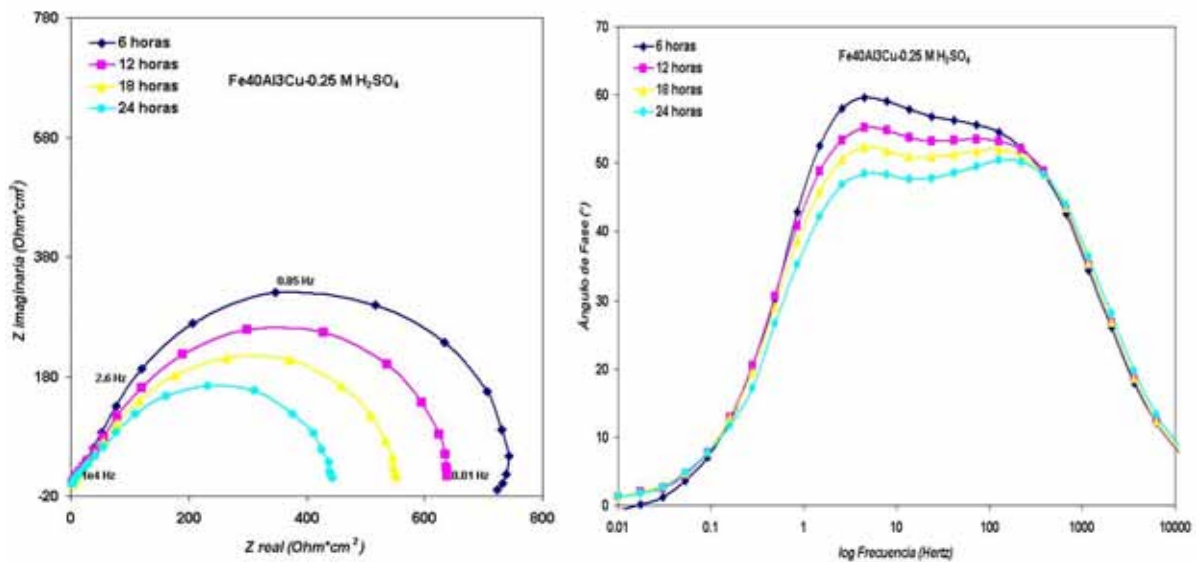


Figura 3.13. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de cobre inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄ medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

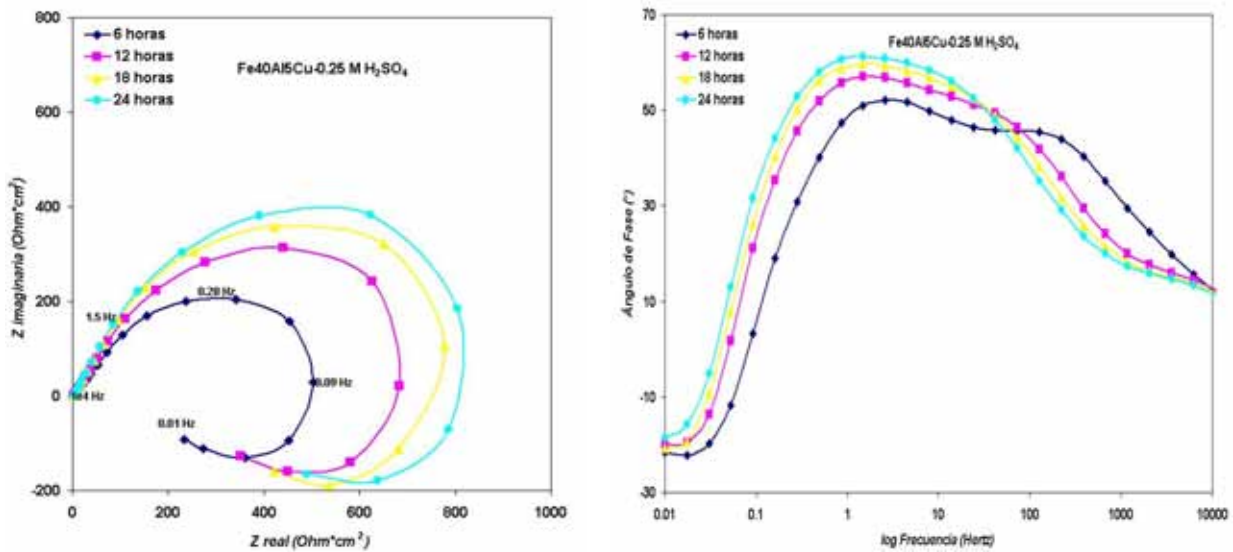


Figura 3.14. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 5% at. de cobre inmerso en una solución 0.25 M de H₂SO₄ medidos cada 6 horas por un tiempo total de 24 horas.

Efecto del aleante en las Impedancias iniciales

En la figura 3.15 se muestran los diagramas de impedancia para los materiales de estudio inmersos en solución aireada 0.25 M de H₂SO₄ a temperatura ambiente después de 10 minutos de inmersión. Este tiempo es el que corresponde al inicial en el estudio con el tiempo antes presentado. Debido a que los parámetros de estas pruebas están bastante alejados de los valores posteriormente obtenidos, se presentan dichos diagramas en otra sección. Lo anterior se debe a que el sistema todavía no evoluciona a la formación de productos de corrosión, por lo tanto presenta menores valores de impedancia.

En la figura 3.15 se puede observar que los materiales base y los aleados con plata y litio tienen valores de impedancias mayores a los que muestran después de las primeras seis horas de estar inmersos en la solución, con loops inductivos a bajas frecuencias provocados por la adsorción de las especies que se encuentran inmersas en la solución, principalmente la formación de hidróxidos y sulfatos [10,18]. Este comportamiento es mucho más inductivo que los resultados posteriores. Lo anterior se explica debido a que al inicio la superficie se encuentra limpia de productos de corrosión y el proceso de adsorción de especies no se encuentra limitado por los anteriores. En los resultados de impedancia de las 6 horas (figura 3.8) el loop inductivo a bajas frecuencias se cierra debido a que la superficie se encuentra modificada por la presencia de óxidos y sulfuros de hierro.

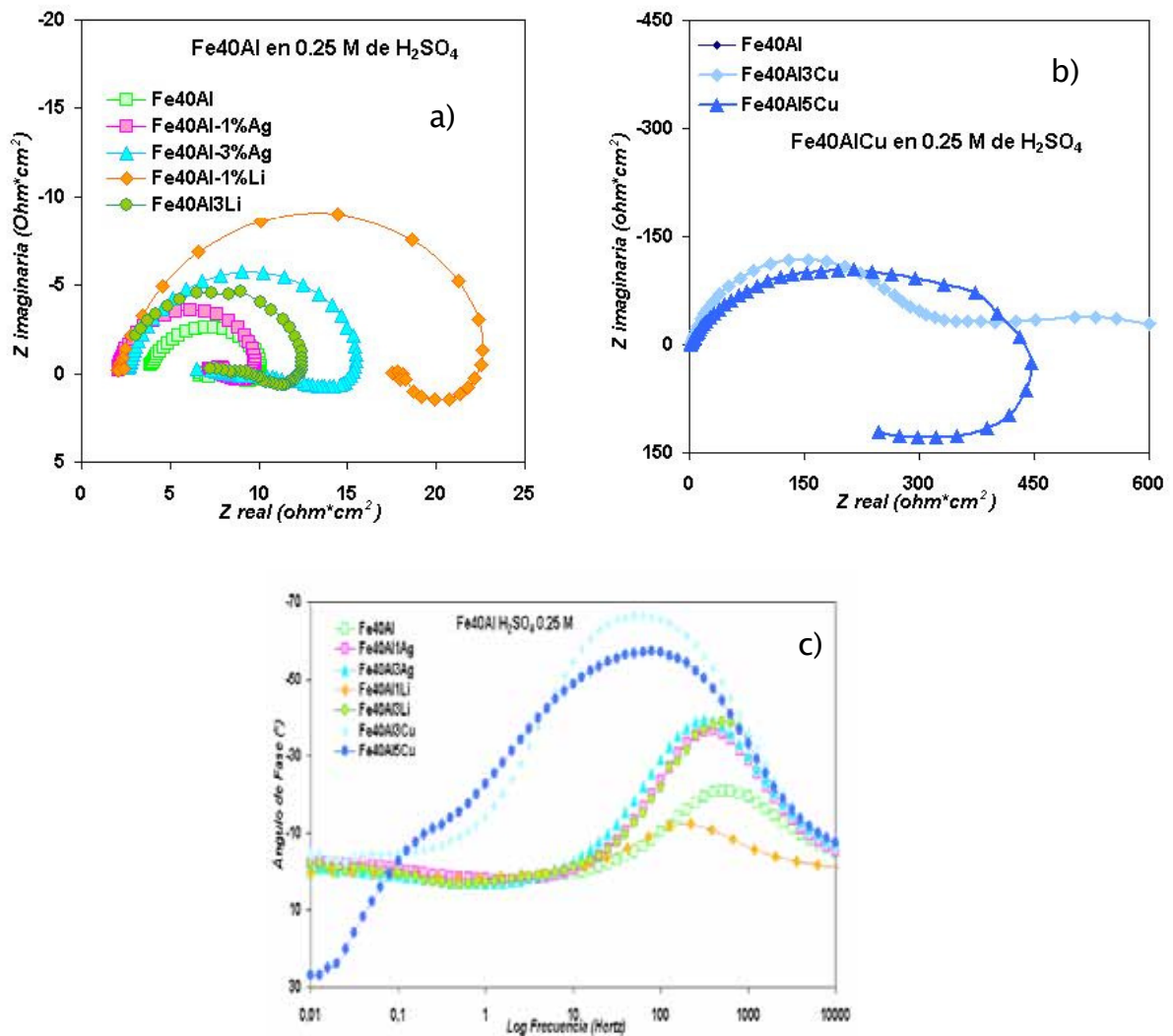


Figura 3.15. Diagramas de Nyquist y Bode (figura c) para el material base Fe40Al aleado con plata, litio (figura a) y cobre (figura b) inmersos en solución 0.25 M de H₂SO₄ después de 10 minutos de estabilización del potencial de corrosión.

El diagrama de Nyquist para los materiales con cobre es presentado aparte debido a los altos valores de impedancia obtenidos (figura 3.15 b), a diferencia de los materiales anteriores. El Fe40Al+3Cu muestra a bajas frecuencias un aumento de la impedancia real, pero no así de la impedancia imaginaria, lo que podría traducirse en un comportamiento difusional a bajas frecuencias. Los valores de impedancia en este material y el Fe40Al+5Cu son menores a los obtenidos en las pruebas posteriores (figuras 3.13 y 3.14), comportamiento contrario a los materiales anteriormente descritos. El material con 5% atómico de cobre presenta un característico comportamiento inductivo a bajas frecuencias en el diagrama de Nyquist (figura 3.15 b). Este comportamiento puede estar asociado a la

adsorción de especies (posiblemente iones sulfato, SO_4^{2-} y oxígeno), sin embargo, a diferencia de los materiales anteriores este fenómeno es de un grado mayor.

Análisis de los espectros de EIS mediante el ajuste con modelos de circuitos eléctricos equivalentes y caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido en solución 0.25 M de H_2SO_4

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica de caracterización que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir del microscopio electrónico de barrido se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. El modo de electrones secundarios nos brinda la oportunidad de observar la morfología de la muestra ya que estos son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión del haz incidente con estos.

Fe40Al en 0.25 M de H_2SO_4

A continuación se muestran los circuitos eléctricos equivalentes utilizados para simular los resultados de impedancia para los materiales base y aleados con cobre, así como los respectivos parámetros eléctricos obtenidos.

El circuito equivalente de la figura 3.16 ha sido usado para representar el fenómeno de corrosión de aluminuros de hierro en medio acuoso ácidos [18]. En este estudio dicho circuito se utilizó para simular los datos medidos en EIS para el material base Fe40Al. En este modelo R_s es la resistencia de la solución, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa, representada por un elemento general de elemento de fase constante, CPE , R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga en la doble capa, L es la inductancia de la interfase a bajas frecuencias y RL es la resistencia asociada a la inductancia.

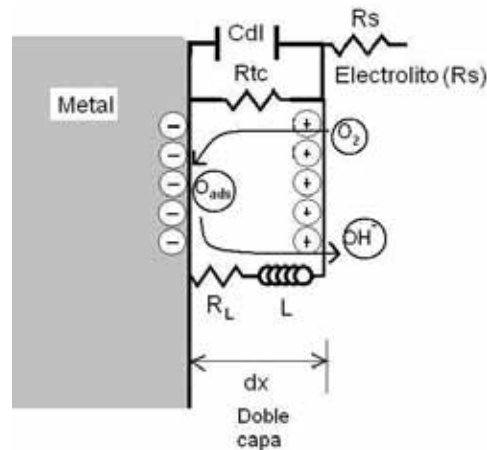


Figura 3.16. Circuito eléctrico equivalente (izquierda) y su interpretación física interfacial (derecha) usado para la interpretación de los datos de impedancia del material base Fe40Al inmerso en solución 0.25 M de H_2SO_4 .

En la tabla 3.3 se muestran los valores de los parámetros utilizados en el circuito eléctrico propuesto en la figura 3.16. La resistencia del electrolito (R_s) presenta un ligero incremento con respecto al tiempo, indicando un aumento en el valor resistivo entre la película formada sobre el electrodo y la solución. Los valores asociados a la capacitancia de la doble capa aumentan drásticamente a partir de las primeras 6 horas para posteriormente mostrar una disminución, la cual aún presenta valores altos. Los valores de n se mantienen altos (cerca de 1), y después de 24 horas de inmersión se obtiene el comportamiento de un capacitor ideal. La resistencia a la polarización disminuye desde las primeras 6 horas de inmersión. La resistencia asociada al fenómeno de inductancia a bajas frecuencias (R_L) muestra una disminución a las primeras seis horas para después incrementarse a valores muy cercanos a los iniciales. Los valores de inductancia a bajas frecuencias (L) son muy similares hasta las 18 horas, para después a las 24 horas presentar un aumento dentro del mismo orden de magnitud.

En el material base se tiene una combinación de las dos fases que se pueden presentar en los aluminuros de hierro tales como $FeAl$ y Fe_3Al . La fase $FeAl$ es más reactiva, ya que es ésta la primera que sufre disolución. Sin embargo, los valores de impedancia obtenidos después de 24 horas nos muestran una alta disolución del material por corrosión.

Tabla 3.3. Parámetros correspondientes al ajuste de los diagramas de impedancia para el material base Fe40Al inmerso en H₂SO₄ 0.25 M.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
Rs (Ω •cm ²)	4.06	5.12	5.171	5.436	5.813
Cdl (μF)	37.23	5396450	365.37	361.77	355.1
n	0.94	0.937	0.903	0.89	0.998
Rtc (Ω •cm ²)	6.109	1.293	1.377	1.578	1.373
RL (Ω •cm ²)	17.94	6.879	10.82	10.8	15.71
L (H •cm ²)	0.1	0.196	0.077	0.107	0.456

En la micrografía obtenida por Microscopía electrónica de barrido (MEB) del material base (figura 3.17) se observa una morfología dendrítica y altamente porosa. Esta estructura indica una alta área de electrodo efectiva y hace que la impedancia sea pequeña. De acuerdo a la morfología observada se concluye que puede estar compuesta de la fase Fe₃Al, con algún óxido de hierro, y debido al bajo contenido atómico de azufre no se descarta la inclusión del mismo en esta capa en forma de sulfuro de hierro en pequeñas cantidades (ver tabla de composición obtenida por EDS de la figura 3.17). De acuerdo a la figura 3.8, el loop inductivo observado en el diagrama de Nyquist pudiera deberse a la adsorción de alguno de los productos del hierro en la película, tales como sulfuros y óxidos.

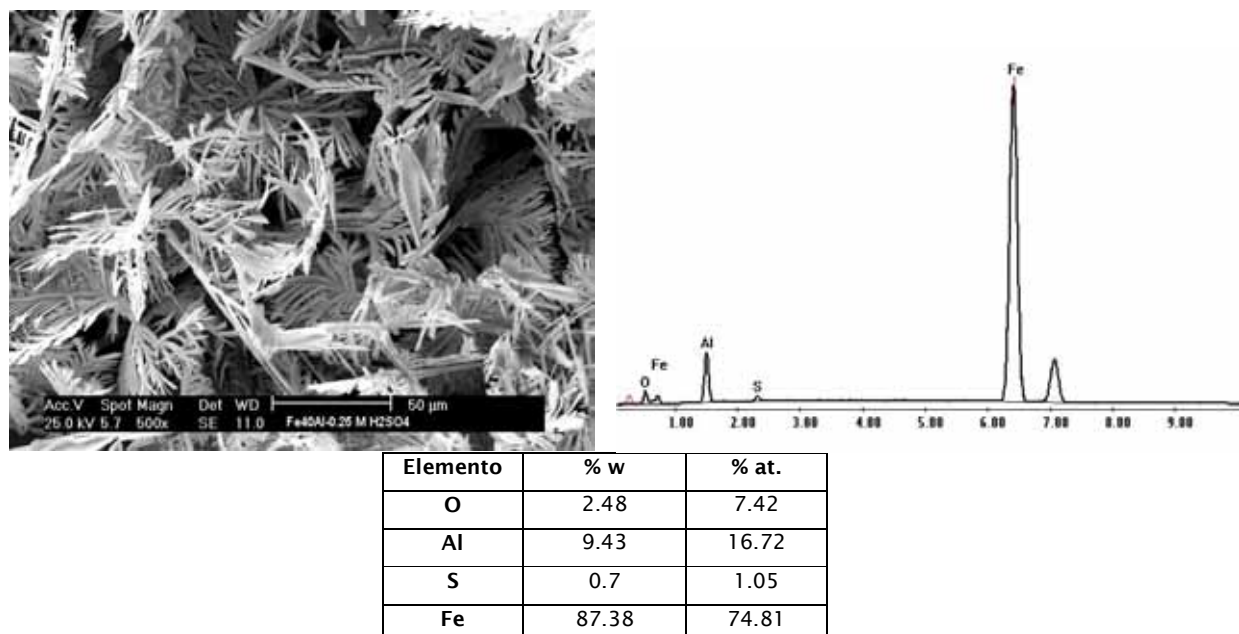


Figura 3.17. Imágenes obtenidas del MEB para Fe40Al después de una inmersión de 24 horas de inmersión en solución 0.25 M de H₂SO₄ y análisis cuantitativo de elementos encontrados.

Fe40Al+3Cu en 0.25 M de H_2SO_4

Al dopar el material base con pequeñas adiciones de cobre, éste elemento entra de manera sustitucional en la celda unitaria del material base, dejando a ésta libre de esfuerzos residuales al quedar en solución. Esto proporciona estabilidad química a este material como se demostró en el comportamiento de los diagramas de impedancia de la sección anterior. Ahora se analizará esta influencia en los diagramas de impedancia, modelando los mismos con circuitos eléctricos equivalentes.

El circuito eléctrico equivalente de la figura 3.18 se utilizó para simular los resultados de impedancia medidos para el material Fe40Al+3Cu, donde R_s es la resistencia del electrolito, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa entre la película y el medio asociada a un elemento de fase constante asociado, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, C_p es la capacitancia de la capa de productos de corrosión asociada a otro elemento de fase constante y R_p es la resistencia de la película.

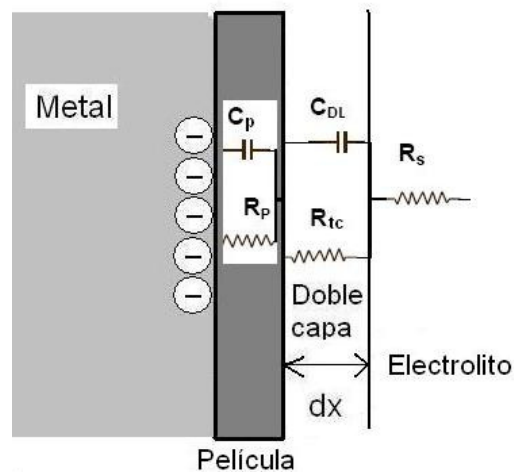


Figura 3.18. Circuito eléctrico equivalente (izquierda) y su interpretación física interfacial (derecha) usado para la interpretación de los datos de impedancia del material Fe40Al+3Cu inmerso en solución 0.25 M de H_2SO_4 .

En la tabla 3.4 se muestran los valores para los parámetros utilizados que mejor ajustaron los resultados experimentales en el circuito eléctrico de la figura 3.18. La resistencia del electrolito se mantiene con los mismos valores de resistividad las 24 horas de inmersión. La capacitancia asociada a la doble capa presenta altos valores hasta las 18 horas donde disminuye drásticamente para después a las 24 horas presentar un aumento, el valor de n se mantiene muy similar alejado del valor de un capacitor ideal. La resistencia a la transferencia de carga presenta un aumento a las seis horas notable en comparación al valor inicial y después disminuye en relación al tiempo. La capacitancia asociada con la

película de los productos de corrosión (C_p) presenta un valor inicial de 88 con un aumento importante a partir de las primeras 6 horas de inmersión y continua esta tendencia en un grado menor. El parámetro asociado con la capacitancia anterior (n_2), conforme aumenta el tiempo, muestra valores menores y más alejados de un capacitor ideal. La resistencia a la polarización, a excepción del valor inicial, tiende a disminuir en relación con el tiempo. Según la variación de los parámetros anteriores, se deduce que este material presenta difusión en altas frecuencias y posteriormente, un comportamiento activo que evoluciona con respecto al tiempo, por lo que los valores de la segunda capacitancia tienden a aumentar y los de la resistencia a la polarización a disminuir. Aunque inicialmente hay una superficie mayor de la doble capa que disminuye conforme el tiempo aumenta, presentando alta rugosidad, éstas características disminuyen conforme el tiempo aumenta reflejándose esto en el aumento de n a valores cercanos a 0.8. La resistencia a la transferencia de carga, se mantiene en el mismo orden de magnitud con valores pequeños indicando una superficie activa. Los valores del elemento de fase constante asociado a la película de productos de corrosión presentan un aumento en relación al tiempo debido a que dicha película formada aumenta de espesor y por lo tanto almacena más carga. En conclusión este material presenta la formación de una película que varía sus propiedades en relación con el tiempo en gran proporción, mostrando inestabilidad.

Tabla 3.4. Parámetros correspondientes al ajuste de los diagramas de impedancia para el material base Fe40Al+3Cu inmerso en solución 0.25 M de H_2SO_4 .

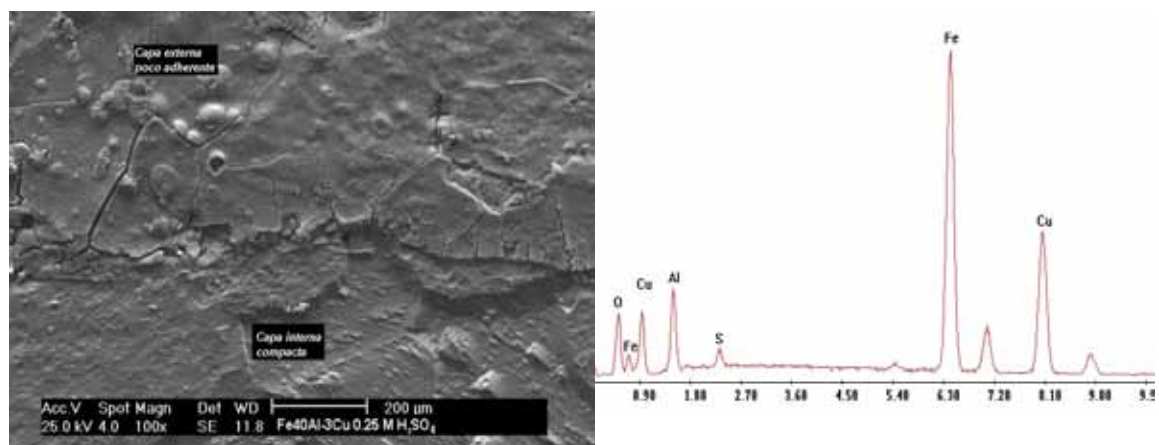
Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	3.15	3.11	3.17	3.17	3.16
C_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	989	157	138.2	32.5	114.1
n_1	0.753	0.758	0.778	0.784	0.796
R_{tc} ($\Omega \cdot cm^2$)	2.1	38.86	34.35	33	29.74
C_p ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	88.66	300.62	358.31	408.44	458.44
n_2	0.884	0.928	0.877	0.853	0.829
R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	439	706	615	526	419

En la figura 3.19 obtenida por MEB para la aleación Fe40Al+3Cu se puede observar que la morfología de la capa de productos de corrosión es totalmente distinta al material base observada anteriormente en la figura 3.17. Se observa una capa interna mucho más compacta con límites de grano bien definidos de estructura cúbica. Los análisis químicos realizados por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) indican un

contenido alto de cobre en la capa, lo que indica la difusión de este elemento de la matriz a la superficie. Los análisis realizados por MEB muestran una capa heterogénea en productos de corrosión, estos productos formados por una capa interna compacta y una externa fracturada. El análisis anterior corrobora el uso del modelo de circuito equivalente eléctrico de la figura 3.18.

La cantidad encontrada de aluminio en la superficie varía entre zonas, sin embargo la del oxígeno es muy cercana a la del cobre por lo cual, tal vez el cobre se encuentre en forma de óxido cúprico o patina sobre la superficie (CuO). La morfología de la superficie se muestra como si se hubiese desprendido otra capa más externa, es decir, como si hubiese sufrido una ligera exfoliación.

Según el reporte del análisis de elementos encontrados en la tabla de la figura 3.19, podemos pensar que la capa de productos está principalmente formada de óxido de hierro (Fe₃O₄), óxido cúprico (CuO), una fase estable de aluminuro de hierro, algo sulfato (tal vez asociado con hierro en forma de sulfuro de hierro) y probablemente pequeñas cantidades de alúmina.



Elemento	% w	% at.
O	7.15	20.11
Al	9.35	15.59
S	1.18	1.65
Cu	37.46	26.52
Fe	44.86	36.13

Figura 3.19. Imágenes obtenidas del SEM para Fe40Al+3Cu después de una inmersión de 24 horas en solución 0.25 M de H₂SO₄ y análisis cuantitativo de elementos encontrados.

Fe40Al+5Cu en 0.25 M de H₂SO₄

En la figura 3.20 se muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los datos de impedancia para el material Fe40Al+5Cu, donde R_s es la resistencia del electrolito, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa asociada a un elemento de fase constante, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, C_p es la capacitancia de la película, R_p es la resistencia a de la película, L es el fenómeno de inductivo a bajas frecuencias y R_L es la resistencia asociada al anterior.

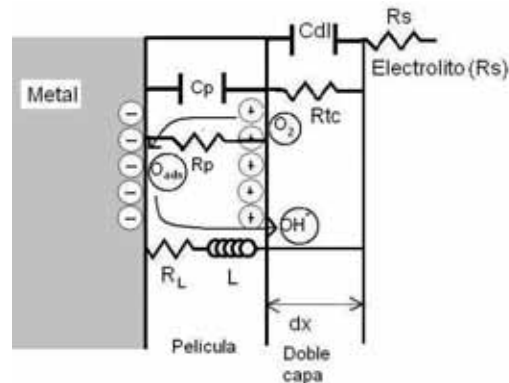


Figura 3.20. Circuito eléctrico equivalente (izquierda) y su interpretación física interfacial (derecha) usado para la interpretación de los datos de impedancia del material base Fe40Al+5Cu inmerso en solución 0.25 M de H₂SO₄.

En la tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos para los parámetros eléctricos mostrados en la figura 3.20. La resistividad del electrolito presenta un ligero aumento con respecto al tiempo mientras que el valor de la capacitancia asociada a la doble capa (C_{dl}) disminuye a partir de las seis horas para mantener valores muy similares, n también disminuye desviándose del valor para un capacitor ideal que presenta en valores iniciales y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) muestra un ligero aumento en relación al tiempo pero con valores bajos. Los valores de la capacitancia relacionada con la película de productos de corrosión son altos, aunque tienen a disminuir mientras el valor de n aumenta considerablemente en relación al valor inicial, la resistencia a la polarización presenta un aumento también. A diferencia del material base Fe40Al, los valores de la inductancia son mucho mayores, de aproximadamente 4 órdenes de magnitud y la resistencia asociada a este fenómeno muestra valores de orden ascendente. En conclusión, se puede decir que la espontaneidad del sistema produce productos de corrosión casi instantáneos con propiedades ferromagnéticas que traducen el comportamiento del material en altamente conductivo, a la vez que se encuentran dos fenómenos electroquímicos acoplados; la capacitancia propia de los productos de corrosión y la inductancia como característica intrínseca de los mismos productos.

Tabla 3.5. Parámetros correspondientes al ajuste de los diagramas de impedancia para el material base Fe40Al+5Cu inmerso en solución 0.25 M de H₂SO₄.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
Rs (Ω •cm²)	1.84	2.73	2.67	2.75	2.68
Cdl (μF •cm²)	128.4	21.5	18.5	22.2	26.8
n₁	0.99	0.804	0.785	0.825	0.766
Rtc (Ω •cm²)	0.35	2.135	2.28	2.38	2.8
Cp (μF •cm²)	4544	1524	684	1733	1589.5
n₂	0.35	0.575	0.67	0.707	0.735
Rp (Ω •cm²)	818	929	1190	1275	1316
L (H •cm²)	5760	3154	4524	5953	7563
R_L (Ω •cm²)	230	324	472	553	666

Las imágenes obtenidas por MEB (figura 3.21) para el material Fe40Al+5Cu muestran una morfología de la superficie similar a la de la aleación con 3% atómico de cobre, aunque la capa externa presenta exfoliación y una pobre adherencia, ésta es de un grosor menor a la del material anterior (3% at. cobre). A 100x es posible observar partes donde la capa de productos parece levantarse de la matriz del material.

La cantidad de cobre según los análisis realizados es mayor que la del hierro y aluminio. La cantidad de oxígeno también aumenta. Las cantidades de estos dos últimos elementos en ambos análisis realizados muestran una estequiometría idónea para la fase Fe₃Al. Por lo tanto, el oxígeno encontrado estaría combinado con el cobre, y según la relación estequiométrica y la cantidad de cobre en la capa de productos en porcentaje atómico, habría cobre metálico libre en la superficie.

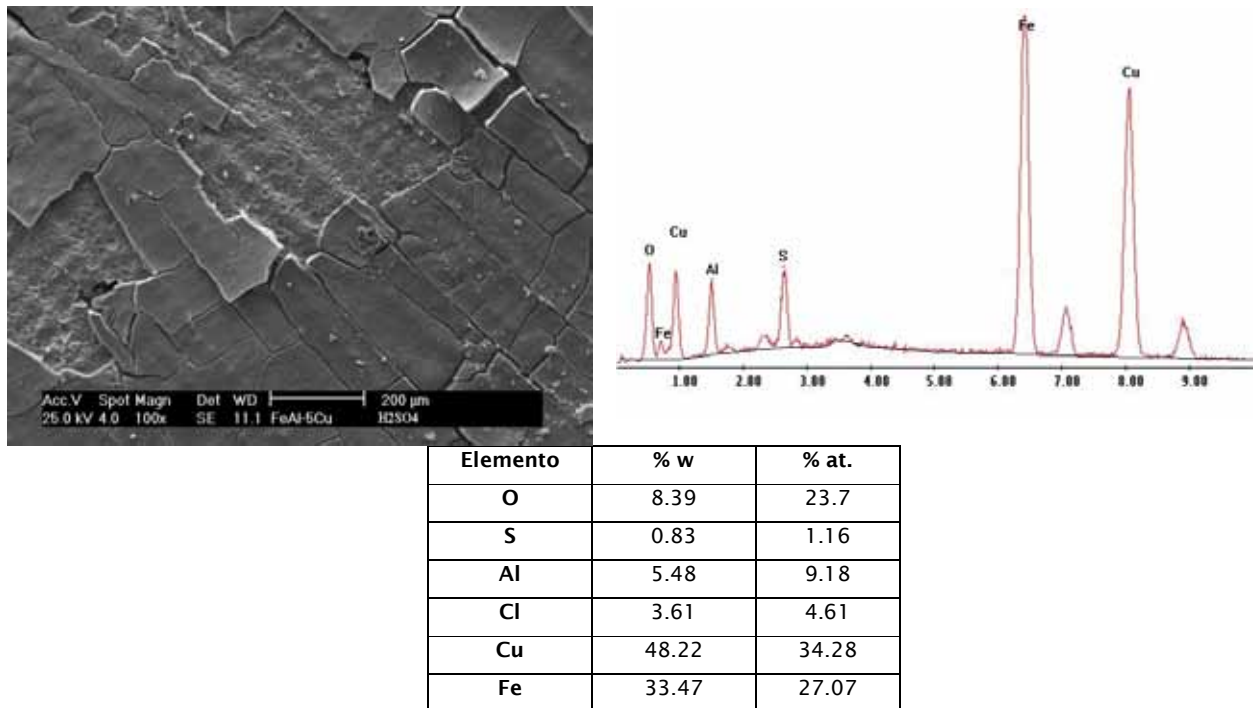


Figura 3.21. Imágenes obtenidas del SEM para Fe40Al+5Cu después de una inmersión de 24 horas en 0.25 M de H₂SO₄ y análisis cuantitativo de elementos encontrados.

En resumen, como resultado de la comparación entre las técnicas en estos materiales, se tienen dos escenarios diferentes analizando los valores de los circuitos eléctricos equivalentes. Se obtuvieron dos comportamientos disímiles para los materiales microaleados con cobre. Para el material con 3% atómico de cobre se forma una película de productos que aumenta su espesor y propiedades en relación al tiempo, el material con 5% de cobre desarrolla una película con propiedades inductoras, lo que conlleva a valores más altos de capacitancia. Mientras que el material con 3% de cobre presenta valores altos de capacitancia asociada a la doble capa formada entre el electrolito y el electrodo, el material con 5% de cobre muestra valores bajos. Esto nos indica que la doble capa del primer material antes mencionado es mayor al acumular más cargas, mientras que la del segundo material es de menor espesor. Esto influye directamente en las especies adsorbidas, aunque, sin embargo en el material con 5% de cobre se asocia el fenómeno de difusión a la doble capa. Debido a lo anterior, este material lejos de utilizarse en corrosión se podría utilizar en dispositivos electrónicos como material válvula por su gran ganancia y la capacidad de deja circular la corriente en un sentido. La resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) del material con 5% de cobre es menor a comparación con la del 3% de Cu y los valores de resistencia de película, R_p , y sus propiedades conductores eléctricas son muy altas por los altos valores de inductancia (L).

Fe40Al+Li en 0.25 M de H₂SO₄

En la aleación Fe40Al+1Li (figura 3.22) se observa de manera general un tipo de superficie rugosa compuesta principalmente de hierro y aluminio en proporciones no estequiométricas como para dar como resultado el Fe₃Al. En el análisis superficial se encuentra un bajo porcentaje de oxígeno (5.2% atómico), lo cual indica que la cantidad de óxidos de hierro o litio son muy pocos, mientras que un análisis más profundo al depósito indicó una cantidad más elevada de oxígeno (46.6% atómico) el cual podría estar combinado con el hierro y el aluminio, en mayor cantidad con el hierro, aunque se encuentra un porcentaje pequeño de azufre que también podría estar en combinación con el hierro en forma de sulfuros. Lo anterior nos indica lo heterogéneo de la composición de la película formada sobre este electrodo, tomando en cuenta de que la composición de la muestra puede variar conforme el haz de electrones penetre más profundo dentro del material, esto también depende del grosor de la capa de productos depositada sobre la muestra.

Esta aleación es la que mayor porcentaje de azufre presenta (posiblemente en forma de sulfuros de hierro) respecto a todos los materiales tratados, lo que explica el porqué de la poca adherencia de los productos de corrosión y su morfología muy diferente. La formación de hojuelas con bordes totalmente asimétricos formando depósitos sobre la superficie se podría deber a la formación de hidróxido de litio, debido a la alta reactividad de este elemento con el medio.

El análisis al material Fe40Al+3Li (figura 3.22) muestra una superficie similar a la aleación anterior, sin embargo, se puede observar menor cantidad de depósitos tipo hojuela sobre el material. En algunas áreas no se encuentran depósitos, sino más bien un producto de corrosión poroso. El análisis general de la probeta más profundo (a 25 KeV) indica que la capa más interna o profunda está mayormente conforma de hierro, seguido de aluminio y oxígeno y una muy pequeña cantidad de azufre (58, 28, 12.5 y 12.4 y 1.6 % atómicos, respectivamente). Esto nos indica que se encuentra la fase Fe₃Al junto con óxidos de aluminio y hierro en menor cantidad y en mucha menor cantidad sulfuro de hierro.

El análisis realizado con menor energía (5 KeV), o sea el más superficial, muestra un gran contenido de oxígeno, seguido de aluminio, hierro y azufre (40.25, 35.55, 13.72 y 10.48% atómicos, respectivamente). Lo anterior indica que en la superficie se presentan otros tipos de productos en base a óxidos. La fase Fe₃Al se encuentra en mucha menor proporción al igual que el óxido de hierro, es decir, casi desaparecen para presentar un aumento del sulfuro de hierro y aluminio en forma de hidróxido u óxido.

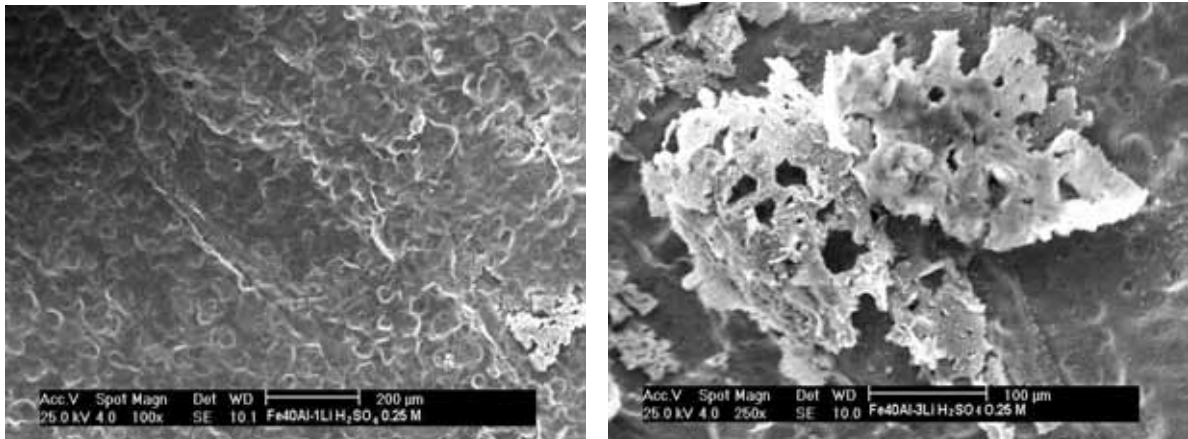


Figura 3.22. Imágenes obtenidas del SEM para Fe40Al-1Li (izquierda) y Fe40Al-3Li (derecha) después de una inmersión de 24 horas en 0.25 M de H_2SO_4 .

Capítulo IV

Estudio del comportamiento a la corrosión de Intermetálicos Fe40Al microaleados en solución de Hank

La fabricación de prótesis con aleaciones metálicas se ha incrementado en los últimos años dando lugar a estudios de corrosión asociados a fenómenos biológicos. Poco a poco las aleaciones más nobles como las de titanio han sido sustituidas por aleaciones de otro tipo de menor costo, como lo son los aceros inoxidable, cuya característica principal es la adición de cromo y níquel al acero. La clave para usar nuevos materiales radica en conocer las características de la interfase metal-tejido, donde las proteínas que componen el tejido biológico forman películas y contaminantes orgánicos sobre el metal [39].

Dentro de la caracterización electroquímica para los aluminuros de hierro surge la necesidad de conocer su comportamiento en medios que simulen condiciones humanas, buscando alternativas viables y menos costosas, ya que estos materiales pueden tener algún interés en bioaplicaciones debido a que no contienen elementos que puedan ser dañinos o que puedan causar sensibilidad [40].

Con el fin de evaluar los materiales base Fe40Al para la aplicación antes mencionada, se realiza un estudio sistemático de caracterización de la corrosión usando técnicas electroquímicas.

Técnicas Electroquímicas de corriente directa

Curvas potenciodinámicas

A continuación se muestran las gráficas de las curvas potenciodinámicas obtenidas para el material base Fe40Al, aluminio y hierro 99.9% de pureza inmersos en solución de Hank aireada, con un pH de 6.36 simulando la temperatura corporal ($37 \pm 1^\circ \text{C}$).

En la figura 4.1 se puede observar que los tres materiales inmersos en el medio electrolítico de Hank tienen un comportamiento anódico inicial de disolución activa, pasando repentinamente a un estado parcialmente pasivo sin presentar una etapa de transición activo-pasiva típica en el comportamiento anódico de algunos metales para este medio. El aluminio presenta una disolución mayor que la del material base y la del hierro, sin embargo, también presenta el menor valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) más negativo, es decir, su cinética inicial de disolución es mayor. Aún cuando el aluminio forma películas pasivas y estables en medios acuosos, en este medio presentan una cinética menor de evolución para llegar a ser protectoras. La formación del recubrimiento protector del aluminio es un proceso complejo y dependiente del medio.

La curva de polarización del material base se asemeja a la del hierro puro acercándose en valores de potencial y densidad de corriente, sin embargo, el primero presenta valores menores de densidad de corriente a potenciales más positivos en la zona anódica de pasivación.

El hierro puro presenta menores valores de densidad de corriente de corrosión pero una zona más extensa de disolución activa que el material base. La capa pasiva externa formada sobre la superficie del material base, de acuerdo con los resultados de SEM es una mezcla mayoritaria de óxidos e hidróxidos de hierro y óxidos de aluminio, lo cual le da una alta protección contra el ambiente agresivo.

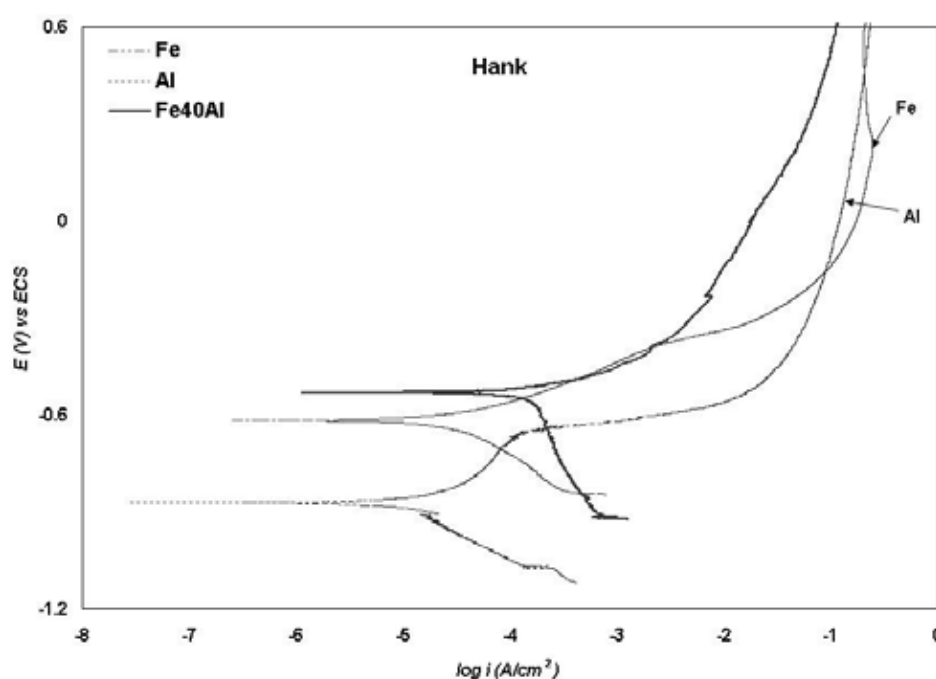


Figura 4.1. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al, Al y Fe 99.9% de pureza inmersas en solución de Hank a $37\pm 1^\circ\text{C}$.

El efecto de las diferentes aleaciones con adición de Li, Ag y Cu al material base inmersas en solución de Hank a una $T= 37\pm 1$, se presentan en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4, respectivamente. En dichas figuras se puede observar que el material base (Fe40Al) muestra una zona de disolución menor con respecto a los otros materiales microaleados, para posteriormente presentar un mínimo cambio en la densidad de corriente al variar el potencial de polarización.

En la figura 4.2, donde se observa el comportamiento del material con adiciones de litio, se muestra que estos materiales tienen un potencial de corrosión más positivo que el material base y una densidad de corriente de corrosión mucho menor que el anterior de

más de un orden de magnitud para después llegar a la zona de pasivación donde el comportamiento es similar al material base (por arriba de 0 Volts). La aleación con 1% at. de litio presenta una ligera resistencia a mostrar una disolución activa después del potencial de corrosión, sin embargo, después de ésta zona se presenta la disolución seguida de una estabilización de la densidad de corriente anódica. El material adicionado con 3% at. de litio después de una extensa zona de disolución anódica presenta una disminución de la densidad de corriente para posteriormente volver a su comportamiento y estabilizarse.

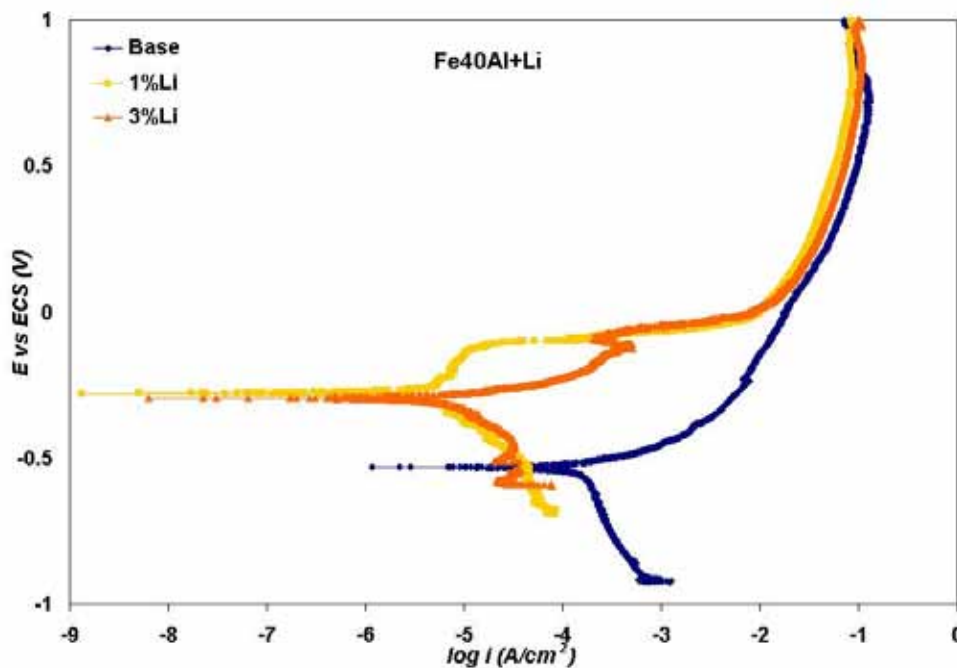


Figura 4.2. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de litio (1 y 3% at.) inmersas en solución Hank a 37° C.

En la figura 4.3 se observa al material base adicionado con plata. Las curvas obtenidas muestran una ligera tendencia a pasivarse en la región cercana al potencial de corrosión, para posteriormente presentar una zona de disolución muy activa. El potencial de corrosión se desplaza a potenciales más positivos y la corriente de corrosión a valores menores en comparación con el material base. En el caso de la aleación con 3% at. de plata la formación de la zona de pasivación en la zona Tafeliana se encuentra mejor definida y de mayor amplitud para después mostrar una disolución anódica tan rápida como la del material que contiene 1% at. de plata.

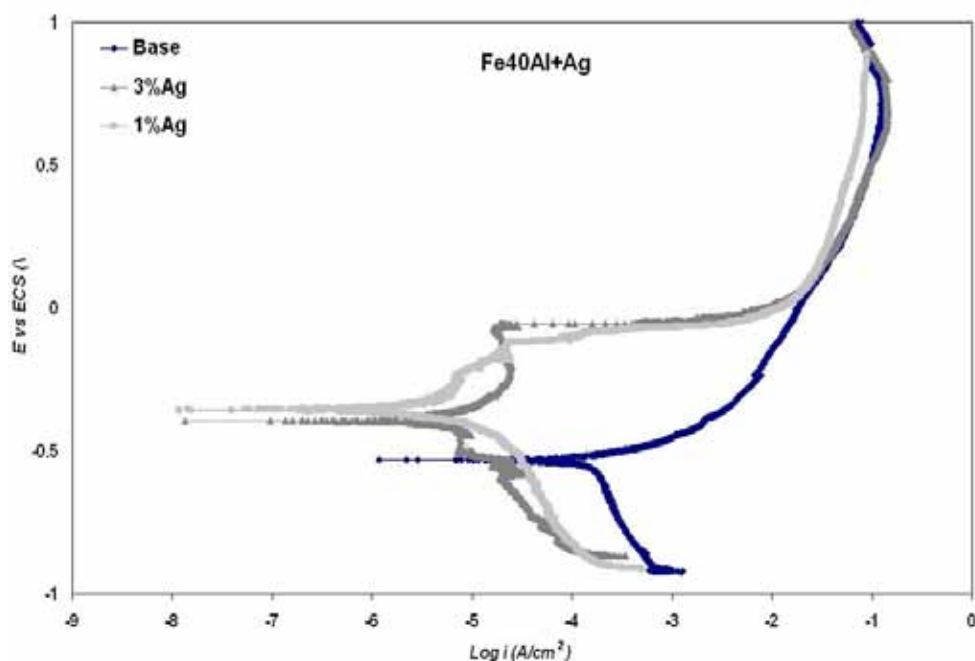


Figura 4.3. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de plata (1 y 3% at.) inmersas en solución de Hank a 37° C.

En el material con cobre (figura 4.4) al igual que en el caso del Fe40Al+Cu inmerso en H_2SO_4 0.25 M (capítulo anterior), el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más positivos en comparación con el material base, aunque estos últimos resultados presentan una disolución anódica mucho mayor que el mismo material base, la corriente de corrosión disminuye notablemente siendo la menor la del material con 5% at. de cobre.

Básicamente, todos los materiales presentan un comportamiento distinto según sea el microaleante agregado al material base antes de llegar a cero Volts con respecto al Electrodo de calomel saturado (ECS). Considerando lo anterior, se puede concluir que los comportamientos de todas las aleaciones son muy similares. Es decir, que el efecto del microaleante, en este caso, sólo es posible observarlo a bajos potenciales de polarización aplicados.

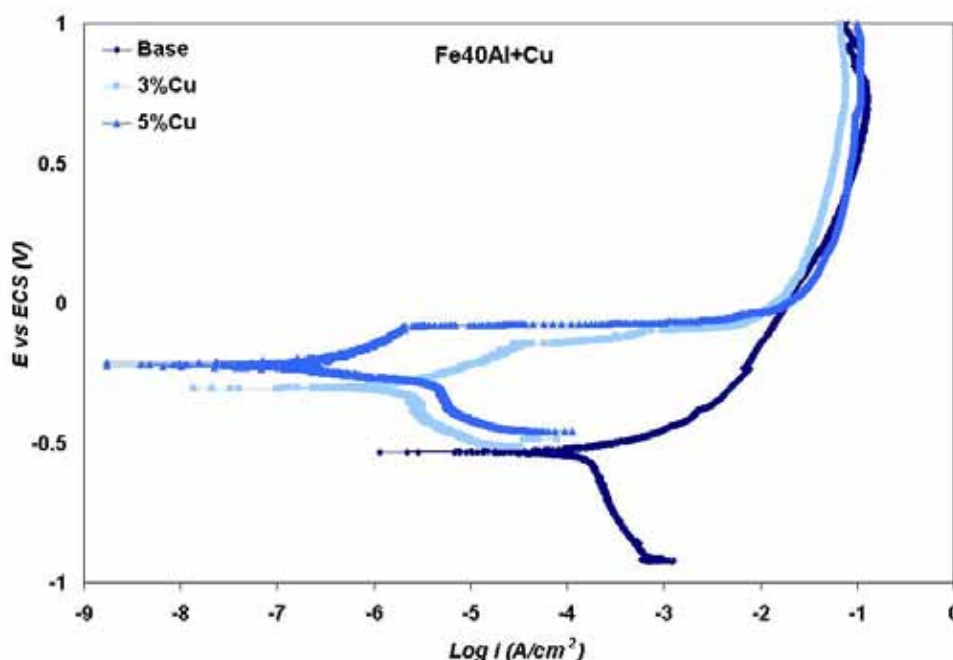


Figura 4.4. Curvas potenciodinámicas del material base Fe40Al con adiciones de cobre (3 y 5% at.) inmersas en solución de Hank a 37° C.

En la tabla 4.1 se esquematizan los valores de potencial y corriente de corrosión para cada material. Debido a que la zona anódica de las figuras 4.1-4.4 no presenta una región pasiva con un característico potencial de Flade, no se presentan valores de corriente de corrosión de pasivación.

Se observa un comportamiento muy similar en todos los materiales dopados sumergidos en solución de Hank. Después del potencial de corrosión presentan un comportamiento tafeliano, para después presentar un aumento de corriente considerable conforme el aumento del potencial aplicado. Esto es debido a la formación de productos inestables, y que con el aumento del potencial estos productos se rompen o se desprenden de la superficie del material, dando como resultado el aumento súbito de la corriente. En todos los materiales se presenta este comportamiento, sin embargo, en el material con 3% at. de plata se observa una mayor estabilidad de este comportamiento, es decir, que se toma más tiempo y mayor cantidad de potencial aplicado el aumentar súbitamente la corriente, de hecho son 250 mV en los que se mantiene un valor de corriente fija conforme el aumento del potencial.

En la zona de activación, el material que más disolución presenta es el material con 3% at. de Litio, antes de presentar el súbito aumento de la densidad de corriente. Materiales como el 1% at. de plata presentan esta zona normal Tafeliana de tamaño casi

imperceptible, más o menos 50 mV, para posteriormente presentar el súbito aumento de corriente.

El material con 3% at. de litio es el que menor aumento de densidad de corriente presenta, un promedio de 1.7 décadas seguido del material con 3% at. de cobre con un promedio de 2 a 2.5 décadas.

Aunque el material base presenta el potencial de corrosión más negativo de todos los materiales microaleados, no presenta ese aumento súbito en la densidad de corriente anódica, sólo presenta 4 décadas de aumento de densidad de corriente antes de pasivarse, mientras que los otros materiales presentan mayor aumento de densidad de corriente después del potencial de corrosión. Aunque los valores de potencial y de corriente de corrosión son mucho menores en los demás materiales

En la curva anódica de la mayoría de los materiales (figuras 4.1-4.4) se aprecia una zona donde la densidad de corriente tiende a permanecer constante, característica de los sistemas que tienen un mecanismo de corrosión bajo control difusional [46]. Esto se explica porque al aumentar la corriente de disolución, la rapidez de difusión de los productos anódicos no se incrementa proporcionalmente. Por consiguiente, aumenta la cantidad de estos productos en la zona del electrolito en contacto con el metal. Como resultado es más difícil obtener nuevos incrementos en la velocidad de disolución anódica, a pesar de aumentar considerablemente la diferencia de potencial aplicado. Se alcanza de este modo una densidad de corriente límite estable, la cual se mantiene constante a pesar de seguir aumentando la diferencia de potencial aplicada, porque el proceso es ahora controlado por transferencia difusional de masa. En el presente caso la causa se atribuye a que la difusión de los iones metálicos de hierro y aluminio (y en el caso del material Fe40+Cu, el ión cúprico), productos de la disolución del metal, hacia el seno del fluido se ve obstaculizada no sólo por la capa de óxidos sino también por la aparición de un recubrimiento o depósito cristalino de las sales de la solución.

Tabla 4.1.- Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de los materiales inmersos en solución de Hank a 37° C.

<i>Material</i>	<i>E_{corr} (V vs. ECS)</i>	<i>i_{corr} (A/cm²)</i>
Fe	-0.617	2.558E-7
Al	-0.871	2.884E-8
Fe40Al	-0.531	1.164E-6
Fe40Al-1Li	-0.279	1.311E-9
Fe40Al-3Li	-0.294	6.327E-9
Fe40Al-1Ag	-0.1806	1.585E-8
Fe40Al-3Ag	-0.394	1.347E-8
Fe40Al-3Cu	-0.304	1.366E-8
Fe40al-5Cu	-0.212	1.747E-9

Resistencia a la polarización (RPL)

Hasta ahora se ha estudiado el comportamiento de las curvas potenciodinámicas y se han obtenido los parámetros cinéticos de los materiales intermetálicos inmersos en la solución de Hank. Sin embargo, en la práctica resulta interesante evaluar la velocidad de corrosión y su evolución en el medio electrolítico en función del tiempo. Para este propósito se realiza una caracterización de Resistencia a la polarización lineal (RPL) en intervalos de tiempo. Los diferentes materiales tratados se sometieron a pruebas de RPL cada hora por un lapso de 24 horas con los parámetros mencionados en la sección experimental. La tabla 4.2 muestra las pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización (β_a y β_c) en la solución de Hank y el valor de la constante B obtenida a partir de la ecuación de Stern y Geary [41].

Tabla 4.2. Valores utilizados para obtener la velocidad a la corrosión de los materiales inmersos en solución Hank.

Material	Ba (mV/década)	Bc (mV/década)	B (mV/década)
Fe40Al	22.41	22.32	4.856
Fe40Al-1Ag	23.1	41.17	6.424
Fe40Al-3Ag	50	31.4	6.2
Fe40Al-1Li	20.5	22.95	4.71
Fe40Al-3Li	27.03	24.18	5.129
Fe40Al-3Cu	32.9	20.013	5.41
Fe40Al-5Cu	94.8	34.5	10.98

En la figura 4.5 se muestra la evolución de la RPL evaluada como una velocidad de corrosión (en milímetros por año) en función del tiempo, utilizando los parámetros cinéticos de la tabla 4.2 obtenidos estos de las curvas de polarización.

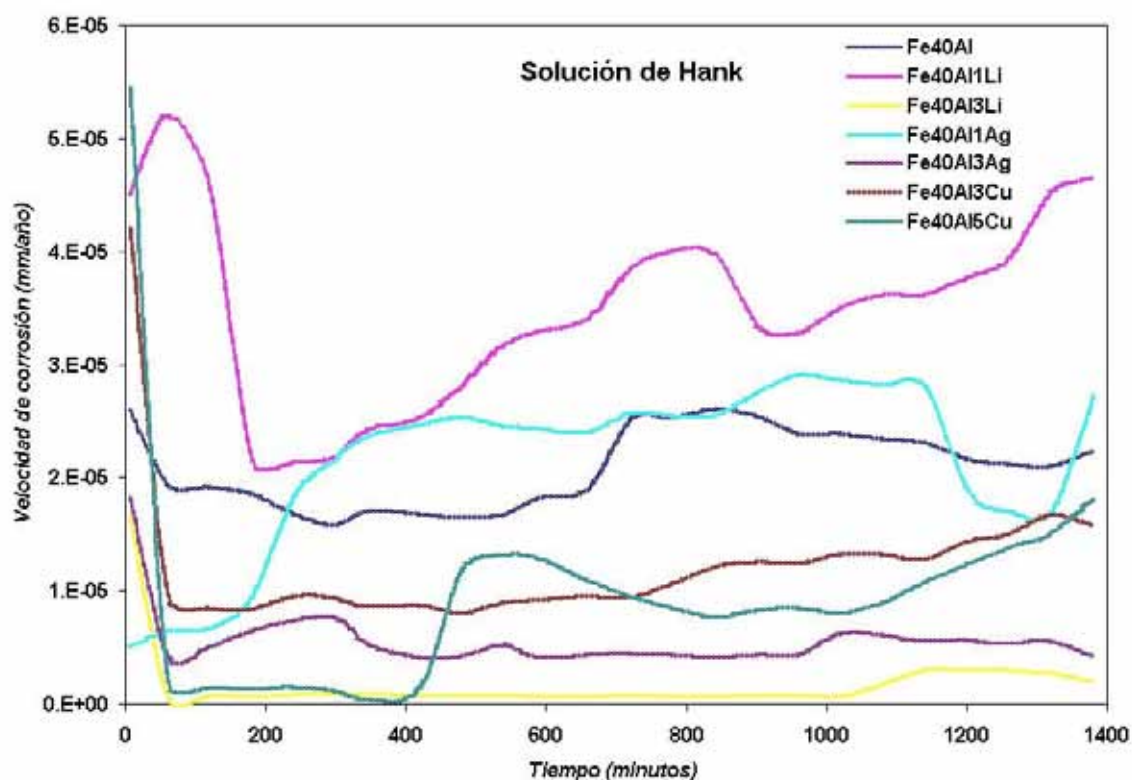


Figura 4.5. Valores de las velocidades de corrosión obtenidos para materiales inmersos en solución de Hank.

Se observan bajos valores de velocidad de corrosión de los materiales tratados, los cuales se presentan en un sólo orden de magnitud (10^{-5}), lo que significa un buen comportamiento al proceso de corrosión. Además, estos resultados mostraron que el material Fe40Al+1Li presenta mayor velocidad de corrosión, mientras el Fe40Al+3Li es el de menor velocidad. A excepción del Fe40Al+1Li, estas curvas de velocidad de corrosión tienen básicamente 2 comportamientos o etapas. Físicamente la primera etapa corresponde a una rápida degradación y agotamiento de las especies electroactivas que participan en la reacción complementaria de oxidación (por ejemplo O_2) y formación de una película que protege al metal. La segunda etapa corresponde a cambios cinéticos en presencia de la película (difusión) como se discutirá en la caracterización del proceso de corrosión por impedancia.

Debido al punto anterior, el valor instantáneo de velocidad de corrosión es mucho mayor a los obtenidos 60 minutos después en los materiales con cobre. Los demás materiales presentan esta tendencia de una forma más atenuada. El material que menor velocidad de corrosión presenta y también un comportamiento más estable es el Fe₄₀Al+3Li. Realmente los valores de discrepancia son mínimos en todos los materiales y podemos decir que los valores de velocidad de corrosión se encuentran muy cercanos a otros materiales bajo las mismas condiciones [42].

Técnicas electroquímicas de corriente alterna

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Impedancias iniciales

A fin de estudiar el comportamiento del efecto de los microaleantes en el material base en la solución de Hank, se realiza mediante impedancia una comparación al tiempo inicial. Los resultados de las impedancias iniciales medidos después del período de estabilización del potencial de circuito abierto (OCP) de 10 minutos, se muestran en la figura 4.6. Debido a que los materiales con litio y 5% at. de cobre presentan valores de impedancia mayores se agrupan estos en un segundo diagrama de Nyquist.

El diagrama de Nyquist correspondiente al material base, Fe₄₀Al, y a los materiales microaleados con plata (figura 4.6a) presentan los valores de impedancia iniciales más bajos, contrario a lo anterior los materiales microaleados con cobre y litio (figura 4.6b) presentan al tiempo inicial altos valores de impedancia y un comportamiento diferente. Nótese que este resultado es congruente con los resultados de velocidad de corrosión obtenidos por Resistencia a la polarización mostrado en la figura 4.5.

En el diagrama de bode (figura 4.6c) se observa que el material con 5% at. de cobre tiene el valor más alto de ángulo de fase por arriba de 70°. Un comportamiento similar se presenta en los materiales dopados con litio, los cuales presentan las mayores constantes de tiempo, abarcando hasta tres décadas para posteriormente, a la frecuencia más baja (0.01 Hertz), caer hasta 30°. Los demás materiales sólo presentan una constante de tiempo con un ángulo de fase cercano a 60° que sólo dura una década a medianas frecuencias y subsecuentemente disminuyen hasta alcanzar valores muy cercanos a 0° a la frecuencia más baja.

Lo anterior nos indica que los materiales base y dopados con plata presentan corrosión libre desde el inicio de la prueba, mientras que los demás materiales exhiben un comportamiento más protector y posiblemente de adsorción de las especies contenidas en la solución de Hank.

El material dopado con 3% at. de cobre muestra un máximo en el ángulo de fase cercano a 50° en bajas frecuencias para después disminuir a valores cercanos de 30° exhibiendo un

comportamiento intermedio entre los dos grupos de materiales anteriormente presentados y mostrando dos constantes de tiempo bien definidas.

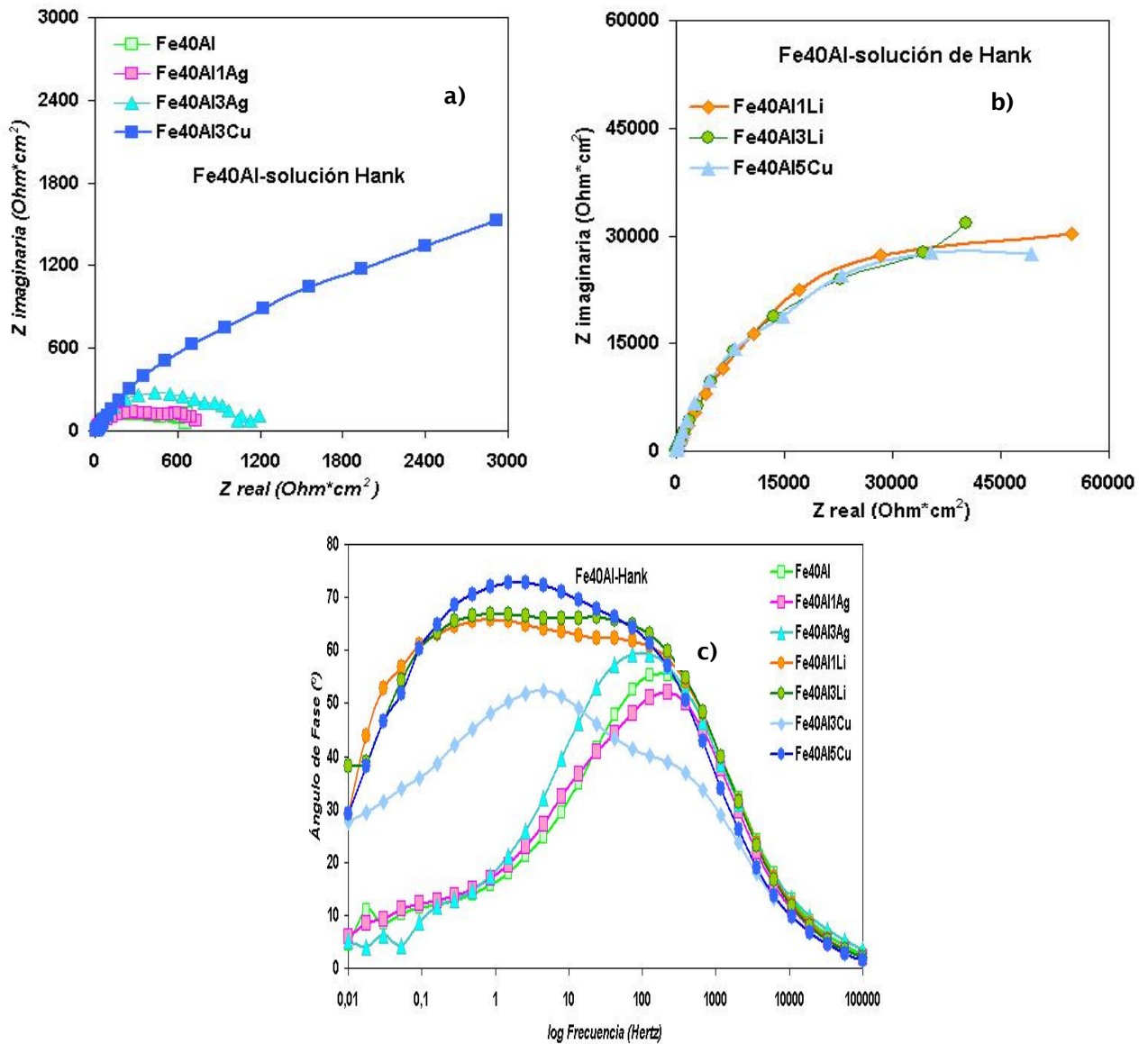


Figura 4.6. Espectros obtenidos de Impedancia para los materiales inmersos en solución de Hank a 37° C después de 10 minutos de OCP. Las figuras a) y b) representan los diagramas de Nyquist correspondientes y la figura c) el diagrama de Bode de ángulo de fase.

Estudio evolutivo de la interfase Fe40Al en solución de Hank mediante EIS

Materiales hierro, aluminio y base Fe40Al

En la siguiente sección se muestran los resultados de impedancia en función del tiempo medidos durante un día con intervalos de medición de seis horas.

Inicialmente se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para Fe y Al 99.9% de pureza y el material base, (figuras 4.7, 4.8 y 4.9 respectivamente). Este análisis es importante para determinar la contribución de cada elemento al material base en el proceso de corrosión.

El diagrama de Nyquist del hierro 99.9% de pureza (figura 4.7) muestra un pequeño semicírculo a altas frecuencias (126.9 Hertz), un segundo semicírculo aparece con el aumento del tiempo, cuyo valor de impedancia se incrementa con una tendencia lineal entre los valores absolutos e imaginarios. El diagrama de Bode presenta dos constantes de tiempo; la de menor valor a altas frecuencias y la de mayor valor (valores cercanos a 60°) a bajas frecuencias (entre 1 y 0.1Hertz) para posteriormente caer a valores de ángulo de fase de entre 25 y 45°. Estas constantes de tiempo físicamente representan la respuesta a la formación de una película a altas frecuencias, la respuesta de la doble capa (medias frecuencias) y la presencia de fenómenos de difusión a bajas frecuencias, típico comportamiento de corrosión en aceros en presencia de películas protectoras.

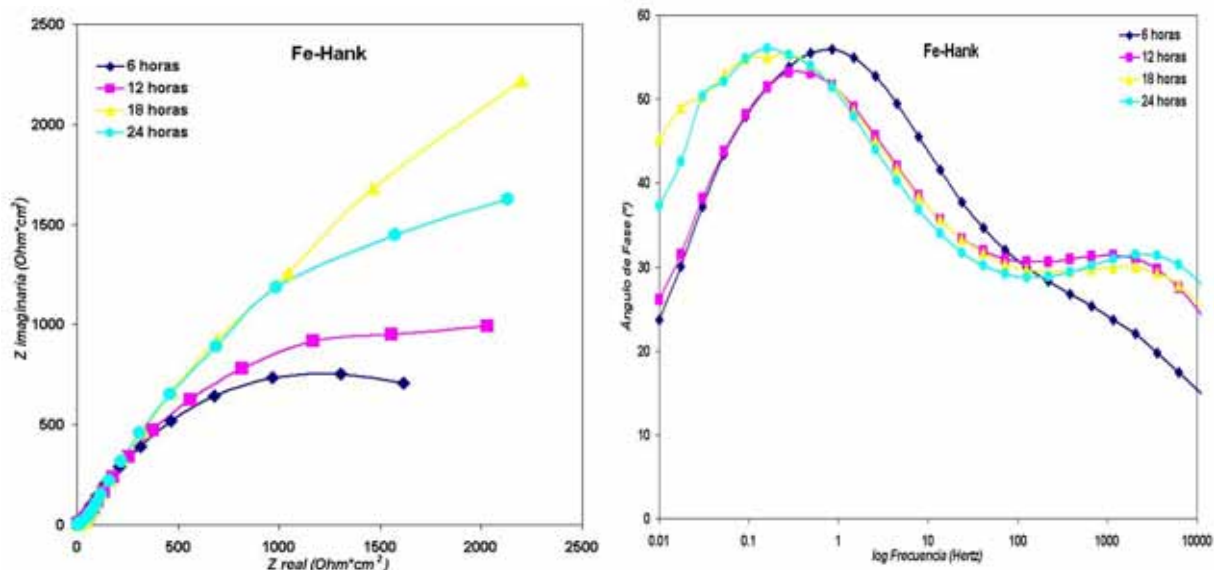


Figura 4.7. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe 99.9% puro inmerso en solución Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

En el diagrama de Nyquist de la figura 4.8, el aluminio muestra una evolución diferente al elemento anterior mostrando dos semicírculos bien definidos a bajas y medianas

frecuencias y aumentando la impedancia aproximadamente al doble a las 24 horas en relación a los valores obtenidos para las primeras seis horas. Además, se observa un comportamiento lineal en el límite de bajas frecuencias, el cual es típico de un proceso de difusión. El diagrama de Bode presenta un cambio de una constante de tiempo transcurridas 6 horas para paulatinamente desarrollar dos constantes muy cercanas que abarcan altas y medianas frecuencias conforme transcurre el tiempo. A bajas frecuencias (entre 0.1 y 0.01 Hertz) hay una caída del ángulo de fase para después presentar un incremento en la frecuencia más baja de 0.01 Hertz de 15°. Los resultados anteriores indican que el aluminio asume un comportamiento de disolución similar al hierro pero con una capa de óxidos más compacta protectora.

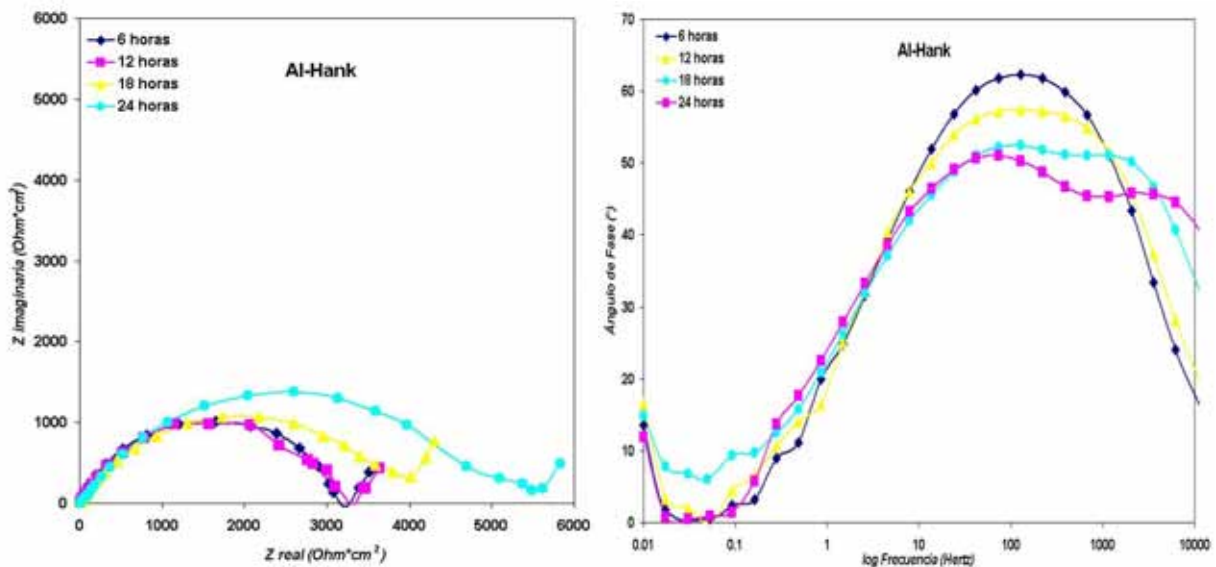


Figura 4.8. Diagramas de Nyquist y Bode para Al 99.9% puro inmerso en solución Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

Considerando el comportamiento de los diagramas de impedancia para el hierro y el aluminio, el diagrama de Nyquist del material base Fe40Al (figura 4.9) presenta una influencia del aluminio a bajas frecuencias a través de un aumento en la impedancia imaginaria, el cual promueve un comportamiento difusivo, aunque no tan marcado como en el aluminio puro. Sin embargo, este comportamiento se incrementa conforme el tiempo aumenta, haciéndose más notoria dicha influencia. La impedancia total disminuye conforme el tiempo aumenta, presentando así el menor semicírculo al tiempo de 24 horas, presentando un comportamiento inverso al aluminio. Esta influencia del aluminio en el comportamiento de la aleación base también se observa en el diagrama de Bode, el cual

presenta dos constantes de tiempo bien definidas, muy cercanas en un intervalo que abarcan altas y medianas frecuencias con ángulos entre 45 y 60°, y una tercera constante se presenta a bajas frecuencias en valores cercanos a 10°. Los valores de los máximos del ángulo de fase son similares a los presentados por el aluminio con valores cercanos a 50°.

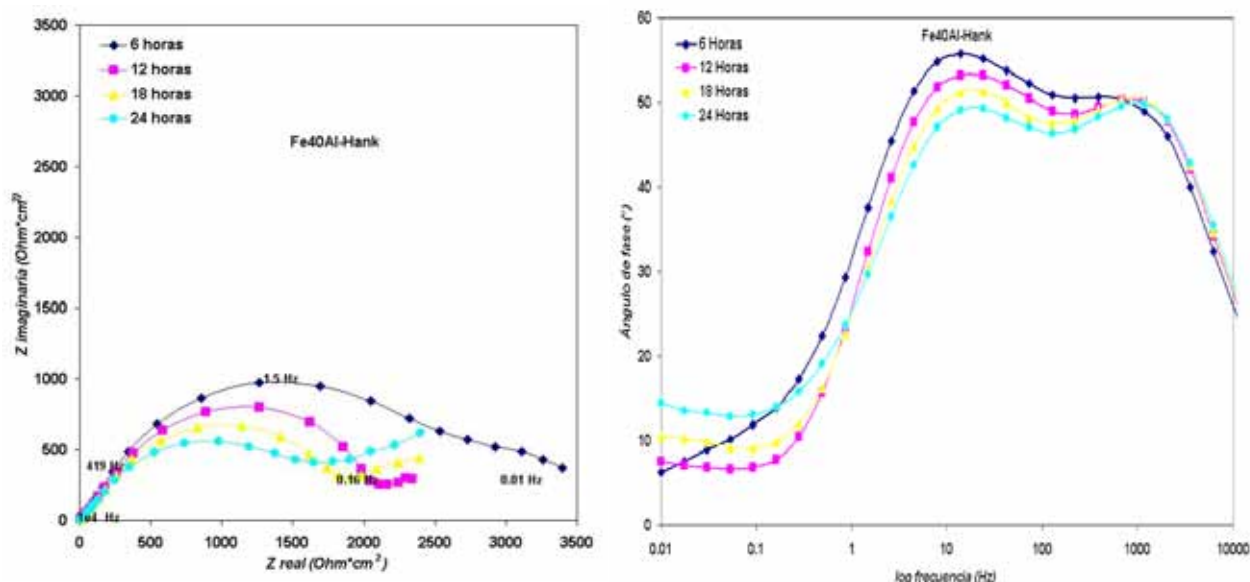


Figura 4.9. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al inmerso en solución Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

Desde un punto de vista estructural, debido a que el material base Fe40Al presenta una estructura ordenada B2 (discutida en la sección introductoria), la relación Fe y Al es 1:1, y ya que el hierro también presenta una velocidad de difusión mayor que el aluminio, en el diagrama de impedancia al tiempo de 6 horas se observa claramente la influencia del hierro. Posteriormente y con una clara disminución en los valores de impedancia por la salida del hierro y formación de vacantes en la celda se presenta el dominio del comportamiento difusivo del aluminio.

Material base Fe40Al microaleado con Li, Ag y Cu

Las siguientes figuras (4.10-4.15) muestran el comportamiento de los diagramas de impedancia en función del tercer microaleante adicionado al material base, inmersos en solución de Hank simulando temperatura corporal de $37\pm 1^\circ\text{C}$. Se presentan los espectros de EIS obtenidos cada 6 horas durante un total de 24 horas.

En las figuras 4.10 y 4.11 se observa al material base microaleado con litio en 1 y 3% atómico, respectivamente. El diagrama de Nyquist muestra de manera general un bucle de

tipo difusivo con incrementos de la impedancia imaginaria en la región de bajas frecuencias. Además, se observa el incremento de los valores de impedancia en comparación con el material base sobre todo en el material con 1% at. de litio. En éste último, el diagrama de Nyquist (para un tiempo de 12 horas) muestra claramente un comportamiento difusional a bajas frecuencias con una relación casi lineal de 45° entre la impedancia imaginaria y la real en todo el espectro de frecuencias. En el correspondiente diagrama de Bode de ángulo de fase se observa dos constantes de tiempo; la primera a medianas frecuencias, la cual permanece sin cambio después de 12 horas y la formación de una segunda constante de tiempo a muy bajas frecuencias, incrementando su valor en relación al tiempo, con valores que van desde los 20° hasta valores cercanos a 50° en la frecuencia más baja aplicada de 0.01 Hertz.

Para el material con 3% at. de litio, el diagrama de Nyquist (figura 4.11) muestra un comportamiento mixto de difusión-activación para todos los tiempos estudiados, manteniendo el comportamiento de difusión lineal a altas frecuencias. En el diagrama de Bode se observan dos constantes de tiempo que abarcan valores de hasta cinco décadas de frecuencias para después caer al menor valor de frecuencia aplicado a valores de ángulo de fase cercanos a 10° .

La comparación de los diagramas de impedancia muestra que los valores de impedancia disminuyen en relación con la cantidad de litio agregada al material base, siendo el material microaleado con 1% atómico de litio el de mejor respuesta al medio estudiado. En ambos materiales con adición de litio se nota un incremento considerable de la impedancia de las 12 horas en comparación con la de seis horas para después disminuir estos valores.

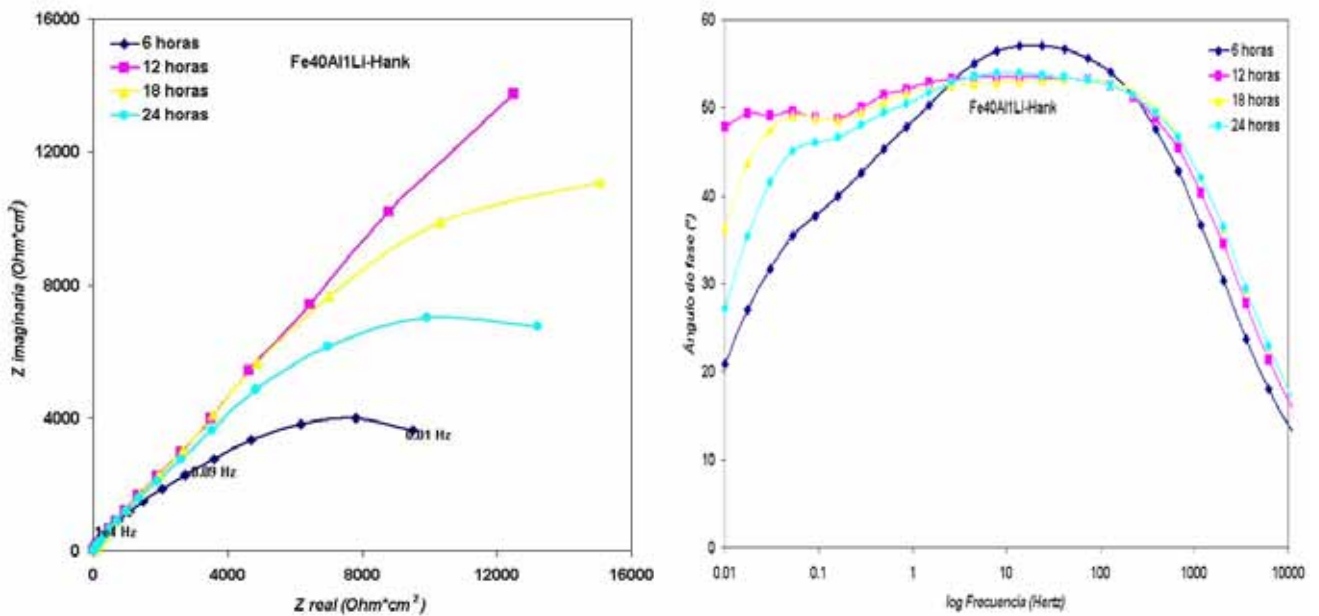


Figura 4.10. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe₄₀Al con 1% at. de Litio inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

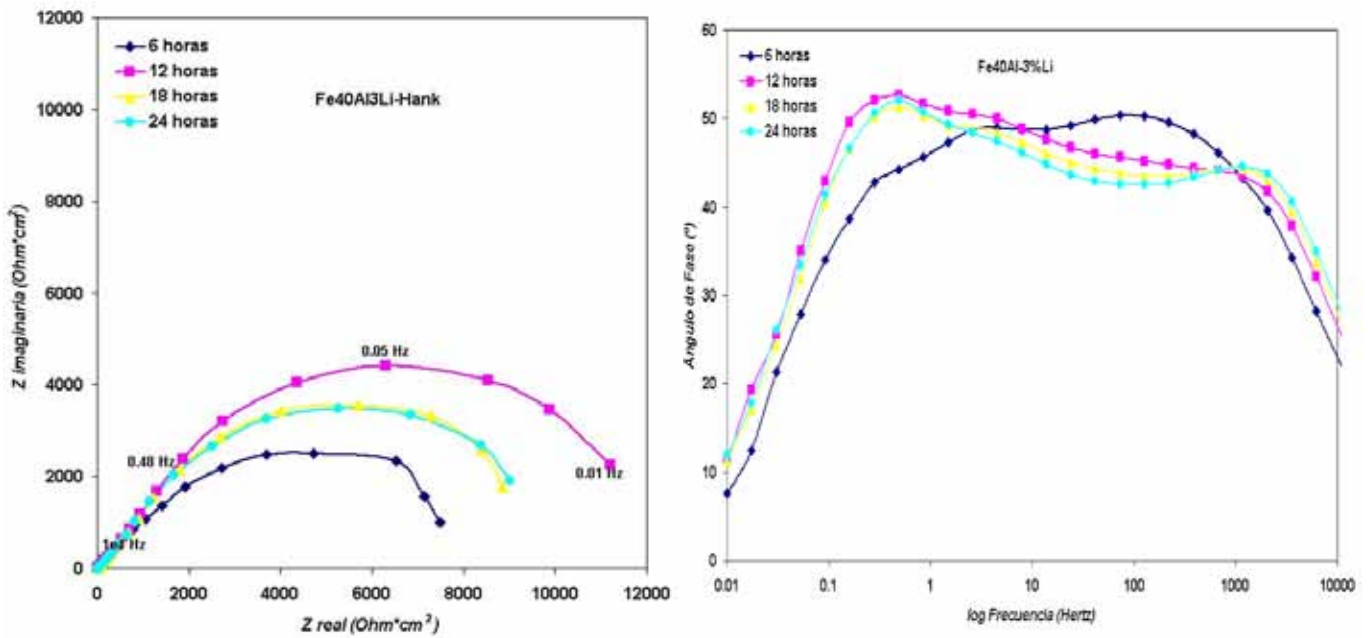


Figura 4.11. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe₄₀Al con 3% at. de Litio inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

El diagrama de Nyquist del material con 1% at. de plata mostrado en la figura 4.12 muestra valores de impedancia muy parecidos a los obtenidos del material base, sin embargo se observa una tercera constante de tiempo difusional a muy bajas frecuencias. El comportamiento a bajas frecuencias que muestra una tendencia del material a presentar difusión aumenta en relación con el contenido de plata (figura 4.13). En el correspondiente diagrama de Bode (figura 4.12) se observan dos constantes de tiempo, la primera a frecuencias altas, la cual disminuye en la frecuencia de menor valor aplicada a valores que oscilan entre 10° .

Al aumentar la cantidad de plata agregada al material base (3% at.) se define mejor, en cierta forma, el comportamiento antes mencionado a bajas frecuencias del diagrama con 1% Ag; disminuye la impedancia del material y el comportamiento difusivo en el límite de las bajas frecuencias se define mejor (figura 4.13). El diagrama de bode de este material es muy similar al del 1% at. de plata, con un tenue aumento del ángulo de fase abarcando ligeramente un mayor rango de frecuencias en el límite de bajas frecuencias. Este valor cae y la frecuencia de menor valor aplicada muestra un sutil aumento quedando en valores de entre 5 y 10° .

Este aumento difusivo con el incremento de la plata adicionada al material base ocurre como consecuencia de una fracción de plata la cual queda segregada entre la matriz de la aleación en los límites de grano debido a que la solubilidad en solución sólida es rebasada a las concentraciones producidas, siendo esta de 0.5% at. Este porcentaje anterior es obtenido mediante mediciones estadísticas del análisis cuantitativo por dispersión de electrones en la matriz de la aleación.

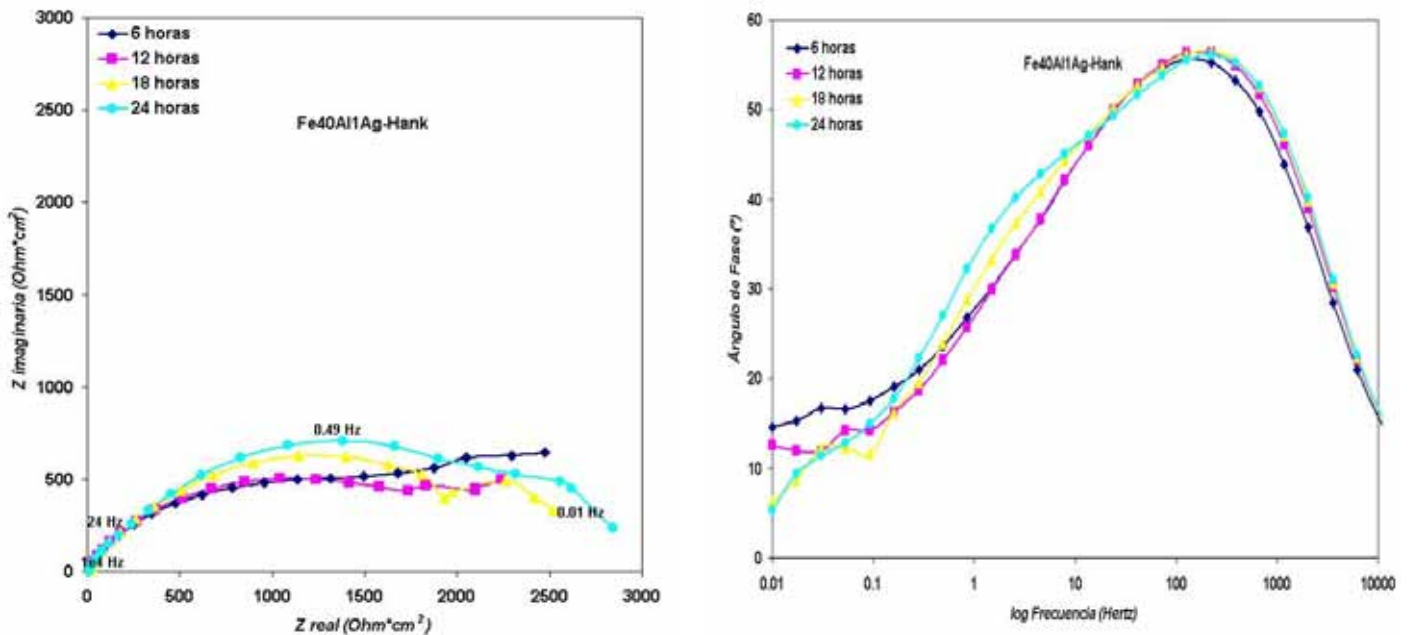


Figura 4.12. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 1% at. de Plata inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

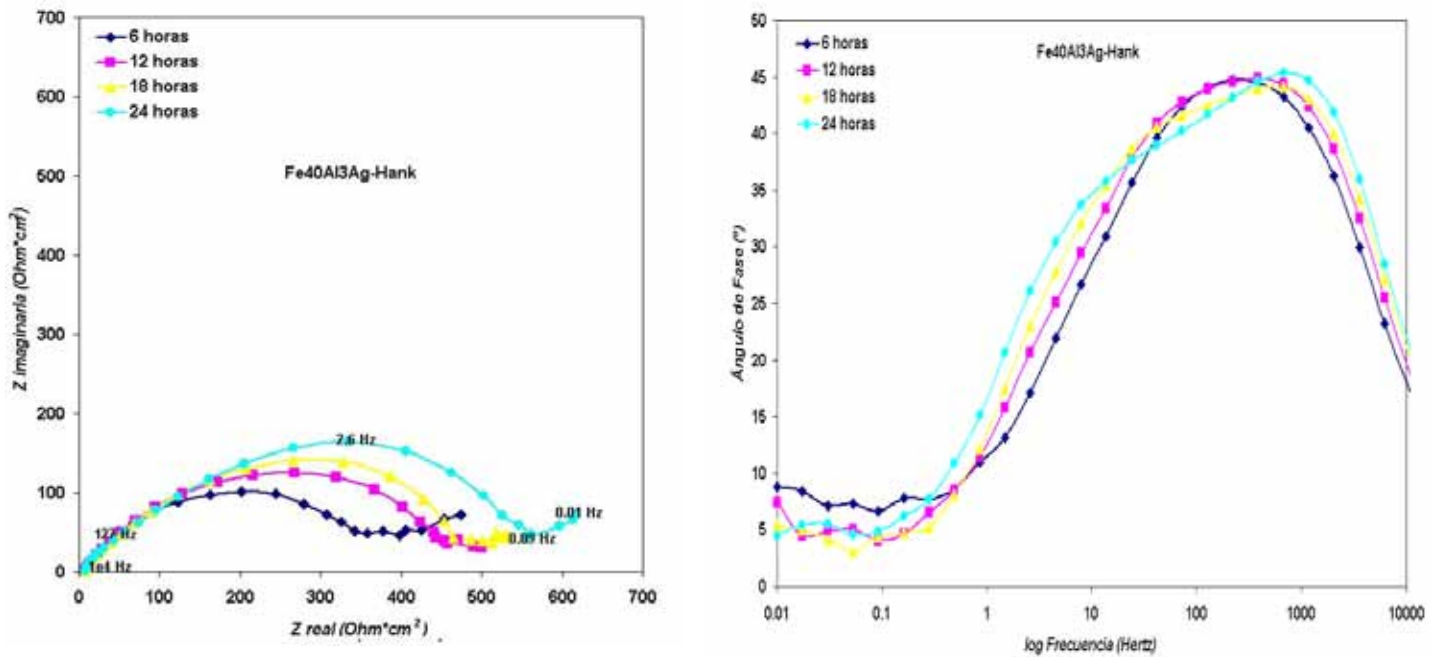


Figura 4.13. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de Plata inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

En las figuras 4.14 y 4.15 se observan los resultados de impedancia obtenidos para el material base con adiciones de cobre de 3 y 5% atómico, respectivamente. Los diagramas

de Nyquist de ambos materiales presentan dos bucles; uno a altas frecuencias con un comportamiento inicial difusivo muy similar a altas frecuencias, el cual al aumenta con la cantidad de cobre y otro a bajas frecuencias de igual naturaleza difusiva. Es importante mencionar que el comportamiento lineal a altas frecuencias aumenta para el material con 5% at. de cobre al igual que la impedancia total.

En el diagrama de Bode de ángulo de fase (figura 4.14) se puede corroborar los fenómenos difusivos observados en el diagrama de Nyquist, ya que las dos constantes de tiempo se presentan con ángulos de fase alrededor de los 45°. En la literatura se ha estudiado ampliamente el fenómeno de corrosión por impedancia y se establece que la difusión de iones a través de películas ocurre a bajas y medianas frecuencias con ángulos de fase de 45° y a alta frecuencia se observa la respuesta capacitiva de la película y/o la respuesta de la doble capa metal-película (ángulo de fase mayor a 60°). Para este material intermetálico dopado con cobre, el comportamiento difusivo a altas frecuencias puede asociarse con el transporte difusivo de electrones, ya que el tiempo característico de la difusión del electrón es mayor que la de los iones [54].

Las constantes de tiempo presentadas en el diagrama de bode de la figura 4.14 para el material con 3% at. de cobre se incrementan de 40 hasta 50° para el material con 5% at. de cobre y el rango de frecuencias se amplía una década más. Lo anterior indica un crecimiento en el espesor de la capa de productos que se pueda estar formando en la interfase. Los valores a los que cae el ángulo de fase en 0.01 Hertz son muy parecidos, y son ligeramente mayores para el último material.

Este aumento de la impedancia con respecto a los materiales anteriores se debe a que el cobre sí presenta solubilidad total en la matriz, reforzando su respuesta ante el proceso de corrosión con la formación de una película mucho más protectora y compacta.

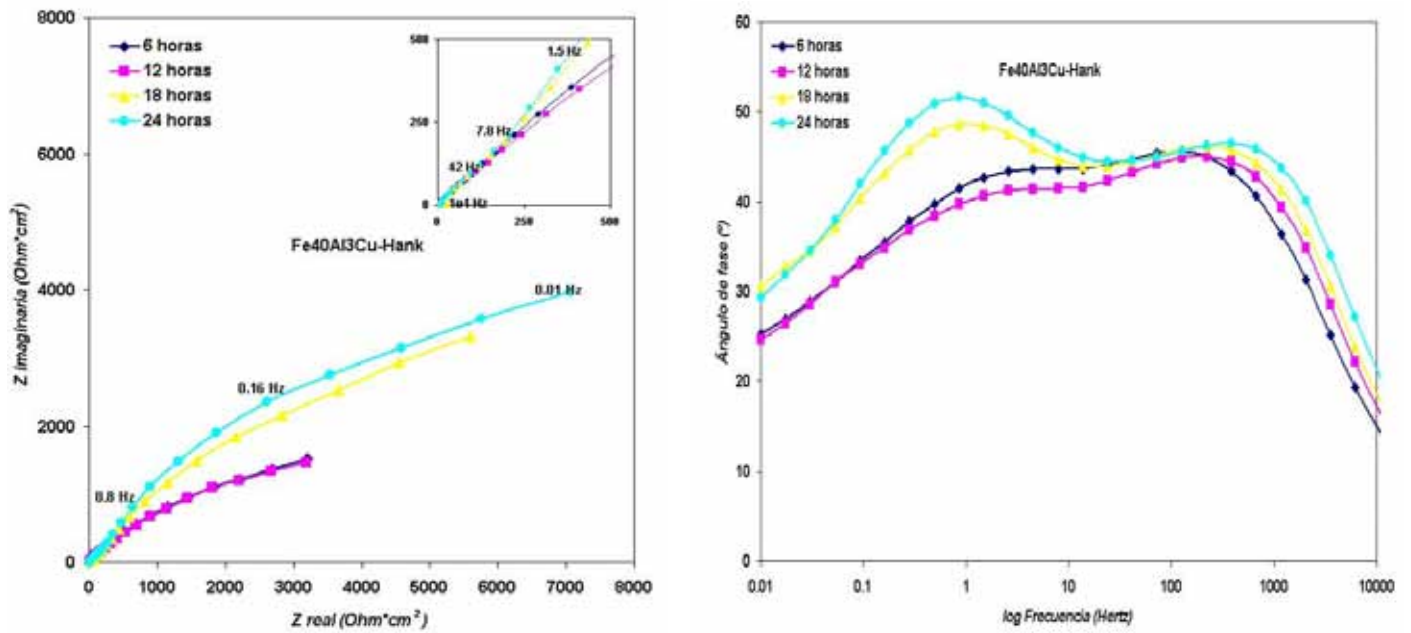


Figura 4.14. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 3% at. de Cobre inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

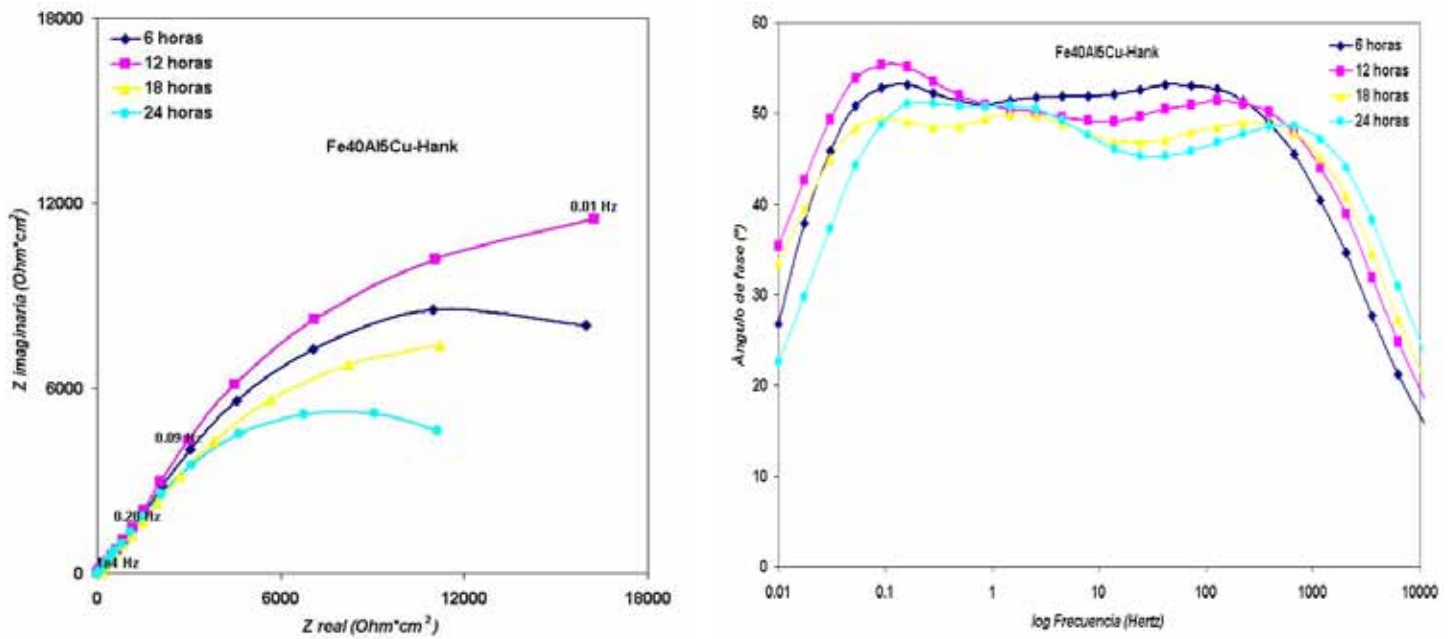


Figura 4.15. Diagramas de Nyquist y Bode para Fe40Al con 5% at. de Cobre inmerso en solución de Hank medidos cada 6 horas durante 24 horas.

Análisis de los espectros de EIS mediante el ajuste con modelos de circuitos eléctricos equivalentes y caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido en solución de Hank

En esta sección se mostrarán los resultados del análisis de los espectros de EIS obtenidos experimentalmente a partir de ajustes con modelos de circuitos eléctricos equivalentes para los materiales base y aleados con cobre y litio. El material con plata no se presenta debido a su similitud con el material base.

Material base Fe40Al

La figura 4.16 muestra el modelo de circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los datos de impedancia obtenidos de las interfases material base Fe40Al y material base con 3% at. de cobre, ambos inmersos en solución de Hank. En este modelo, la resistencia del electrolito es R_s , la cual está acoplada en serie con un elemento de fase constante, CPE_1 , el cual representa la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) entre la película y el electrolito y se encuentra en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} . Conectado en serie con el arreglo anterior está un segundo elemento de fase constante, CPE_2 , asociado a la porosidad de los productos de la película (C_p), acoplado en paralelo con la resistencia a la polarización R_p , y con el elemento de difusión de Warburg, W .

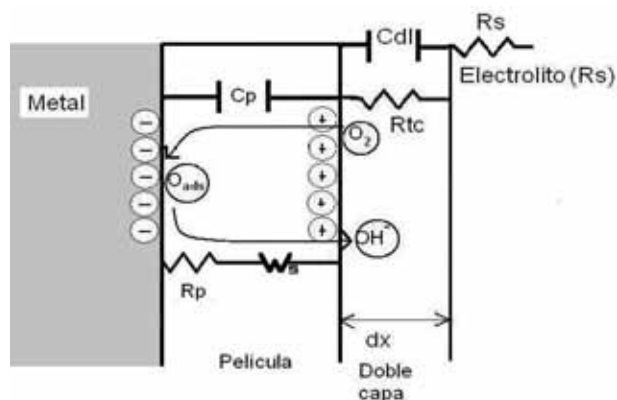


Figura 4.16. Circuito equivalente eléctrico utilizado para ajustar los resultados de impedancia del material base Fe40Al y microaleado con 3% at. de cobre.

Procedimientos previos de ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales de EIS han revelado una buena relación entre los datos teóricos del modelo equivalente y los experimentales usando un elemento de fase constante (CPE), dependiente de una frecuencia, en lugar de una capacitancia pura [43, 44]. A partir del ajuste, por mínimos cuadrados, de los datos medidos de EIS, usando el modelo de circuito equivalente de la figura 4.16, se obtiene un buen ajuste de los datos experimentales del material base y el

Fe40Al+3Cu. En la figura 4.17 se muestra el buen ajuste entre el modelo utilizado y los respectivos datos experimentales de impedancia para dos tiempos. Los valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente de la figura 4.16 que mejor ajustaron los datos experimentales se presentan en la tabla 4.3, los bajos valores de “chi-cuadrada” y de los porcentajes de error indican el buen grado de ajuste.

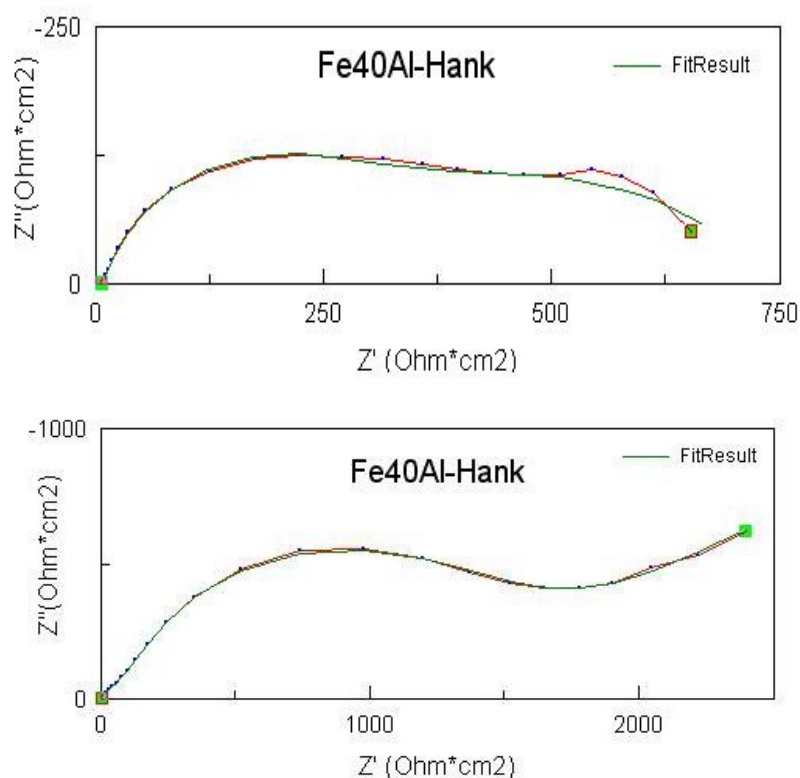


Figura 4.17. Resultados de los ajustes de los diagramas de Nyquist para el material base a diferentes tiempos (0 y 24 horas), la línea verde representa el ajuste y la línea roja con puntos azules las mediciones originales.

En la tabla 4.3 se muestra la variación con respecto al tiempo de los parámetros utilizados en el circuito equivalente de la figura 4.16 para el material base Fe40Al. La resistencia del electrolito R_s , presenta una variación muy ligera. La capacitancia de la doble capa (**Cdl**) derivada del elemento de fase constante uno, CPE_1 , disminuye ligeramente con el tiempo con valores típicos de interfases metal/electrolito [41,45]. Estos bajos valores son indicio de buenas propiedades eléctricas de la interfase a la corrosión. El exponente n_1 del elemento de fase constante CPE_1 disminuye y sus valores muestran una capa o interfase con un elemento compuesto de un elemento capacitivo y uno difusivo, inicialmente con valores cercanos a un capacitor ideal ($n=1$), es decir, interfase homogénea que con el tiempo modifica ligeramente esa propiedad. La resistencia a la transferencia de carga

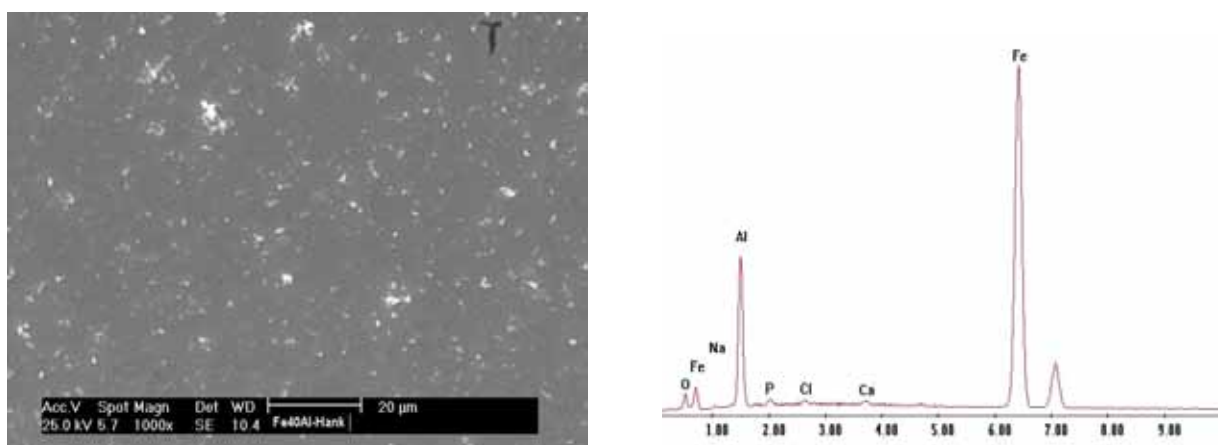
aumenta en un intervalo de 285-309 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, llegando a su máximo a las 12 horas. Estos valores indican una interfase fácil de oxidar. Los valores de la capacitancia asociada a la resistencia a la polarización, C_p , son del mismo orden de magnitud que los obtenidos anteriormente, a excepción del valor para 0 horas en el cual se podría decir que el modelo propuesto no se adecuó a los datos experimentales por presentar valores muy desviados de los esperados. Los valores de n_2 iniciales muestran una película delgada y porosa con propiedades de un capacitor ideal, tendiendo a variar ligeramente con el tiempo entre 0.88 y 0.92. La resistencia a la polarización aumenta presentando un comportamiento similar al elemento descrito anteriormente el cual se debe a los cambios de grosor de la película. El elemento de Warburg, W_t , el cual mide la relación entre el grosor de difusión efectivo y el coeficiente de difusión de la partícula [47], indica que el grosor efectivo de la película disminuye para después de las 18 horas presentar su máximo valor y volver a aumentar. Aunadamente a la variación del espesor de la película, se presenta la variación de las propiedades eléctricas de la misma, provocando así la diversificación de los parámetros antes presentados.

Tabla 4.3. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para el material base Fe40Al inmerso en solución de Hank durante 24 horas.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
R_s ($\Omega\text{ cm}^2$)	7.75	7.597	7.213	7.12	7.12
C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	30.19551	12.053	11.484	11.133	9.106
n_1	0.78667	0.73435	0.71768	0.71728	0.73672
R_{tc} ($\Omega\text{ cm}^2$)	285.4	289	321	309.3	227.2
C_p ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	-----	4.283	14.245	17.017	22.456
n_2	0.41597	0.8825	0.91729	0.90356	0.84275
R_p ($\Omega\text{ cm}^2$)	533.5	2190	1914	1552	1179
W_t	1.8E-10	1.757E-14	1.965E-16	8.6E-8	2.037E-10

La figura 4.18 correspondiente al material base muestra una película homogénea compacta y continua con precipitados o aglomerados depositados sobre la superficie. De manera general esta película, observada por MEB (microscopio electrónico de barrido), justifica que aparezca el elemento de Warburg en el circuito equivalente de la figura 4.16. La alta concentración de Fe mostrada en el análisis de composición química mostrada en la tabla de la figura 4.18 indica mayor difusión del hierro que del aluminio para la formación de la película y pequeñas trazas de los elementos que conforman la solución de

Hank, la cantidad de oxígeno encontrada sugiere que éste se halla en combinación con los elementos de la solución de Hank en forma de óxidos. De acuerdo a los datos presentados en la tabla 4.3, la evolución de la doble capa con respecto al tiempo varía debido a la cantidad de hierro que difunde de la matriz hacia la película, haciendo primero que ésta sea más delgada y porosa para después aumentar su grosor y ser más compacta.



Elemento	% w	% at.
O	2.27	6.09
Na	0.48	0.9
Al	21.2	33.78
P	0.6	0.83
Cl	0.45	0.55
Ca	0.39	0.41
Fe	74.61	57.44

Figura 4.18. Imágenes del SEM para el material base Fe40Al inmerso en solución de Hank después de 24 horas.

Fe40Al+3Cu

En la Tabla 4.4 se presentan los correspondientes valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente que mejor ajustaron detalla para las mediciones experimentales de impedancia del material Fe40Al+3Cu (figura 4.16). La variación del parámetro de la resistencia asociada al electrolito, R_s , muestra una variación poca significativa con el tiempo. La capacitancia asociada a la doble capa (C_{dl}) disminuye su valor después de las 6 horas para aumentar dos órdenes de magnitud a las doce horas y finalmente disminuye su valor después de las 18 horas. El parámetro asociado con la naturaleza homogénea de la película, n , muestra valores de entre 0.65-0.75 relacionados con difusión en una película porosa. Esos valores incrementan a partir de las 6 horas y mantiene un valor constante. La

resistencia asociada a la transferencia de carga de la interfase y relacionada con la reacción electroquímica de corrosión, R_{tc} , no varía de orden de magnitud y su variación con el tiempo es mínima, excepto a las seis horas posteriormente regresando a valores iniciales. La resistencia a la polarización, R_p , presenta altos valores, en el orden de Megaohms, aumentando estos con respecto al tiempo. La capacitancia asociada a la película (C_p) aumenta considerablemente (dos ordenes de magnitud) después de las 12 horas, para después disminuir, mientras n_2 tiende a disminuir casi a la mitad después de las primeras 6 horas y después a aumentar nuevamente. El comportamiento elevado anterior indica una gran acumulación de carga en una película más uniforme y/o lisa a una superficie menos homogénea y más áspera o porosa que con el tiempo tiende a buscar una homogeneidad. El aumento de la resistencia a la polarización podría deberse al aumento en el grosor de la película con el tiempo.

Tabla 4.4. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 3% at. de Cobre inmerso en solución de Hank durante 24 horas.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
R_s (Ω cm ²)	7.715	8.717	8.419	8.419	5.99
C_{dl} (μ F cm ⁻²)	69.548	7.067	401.184	16.381	20.105
n_1	0.65082	0.73326	0.72724	0.74551	0.73016
R_{tc} (Ω cm ²)	123.3	72.47	112.1	141.7	133.2
C_p (μ F cm ⁻²)	88.723	2616.57	1257.25	716.42	579.5
n_2	0.80119	0.45605	0.48533	0.58502	0.62737
R_p (Ω cm ²)	1277	6970	4468	8953	8235
W-T	2.24E-18	2.52E-12	5.997E-15	5.7E-18	5.095E-13

En la figura 4.19 se muestran las imágenes obtenidas por el MEB para el material aleado con 3% at. de cobre así como el respectivo análisis químico superficial de la probeta. Se observa de manera general unos depósitos sobre la película formados con los precipitados de la solución de Hank según muestran los resultados del análisis de elementos químicos realizados por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). En el análisis químico por elementos de la superficie general de la probeta se encuentra una composición de la capa de productos muy similar a la matriz del material. En la imagen de MEB se observa una superficie homogénea y continua, salvo los precipitados antes mencionados. Sin embargo, existen sitios selectivos conformados principalmente de cobre, entonces, aunque a simple vista la película parezca homogénea, su composición no

lo es. Debido a que la capas de productos formadas sobre el material base y el microaleado con 3% at. de cobre son más porosas, se presenta difusión de Warburg sobre la superficie de la película permitiendo que los sustratos de la solución difundan hacia la película y a su vez incrementado la porosidad e inhomogeneidad de la película. A diferencia de los materiales microaleados con litio y 5% at. de cobre que presentan una película más compacta y de ahí que no presenten difusión a bajas frecuencias pero si presentando un tercer comportamiento capacitivo.

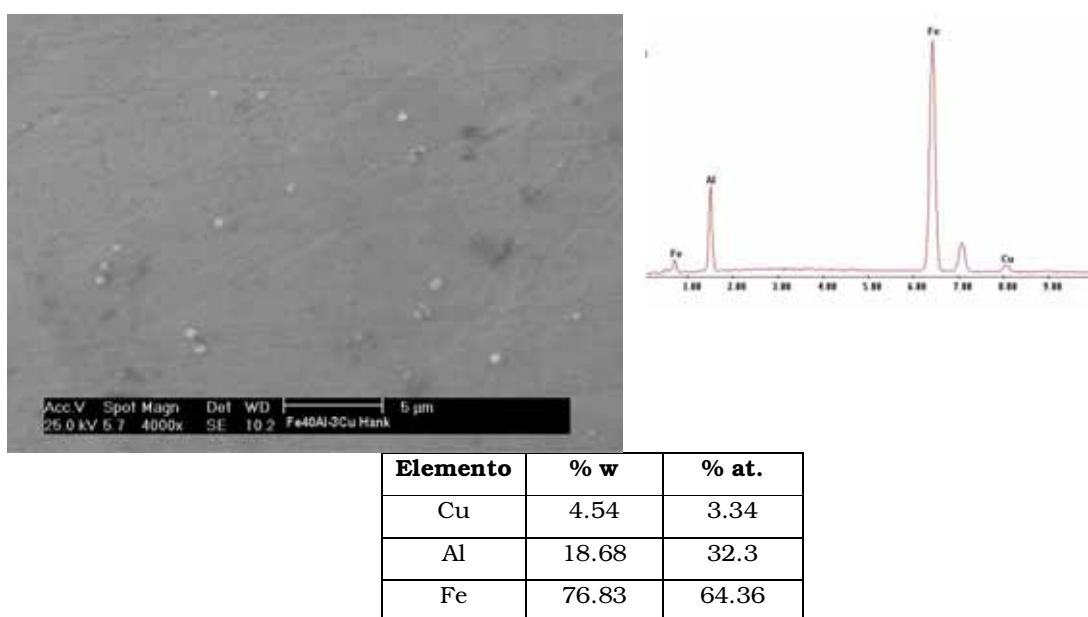


Figura 4.19. Imágenes del SEM para el material base Fe40Al con 3% at. de Cobre inmerso en solución de Hank después de 24 horas.

Fe40Al+5Cu

La figura 4.20 muestra el modelo equivalente de circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los datos de impedancia de la interfase de los materiales microaleados con 5% at. de cobre y litio inmersos en solución de Hank. En este modelo, el parámetro asociado con la resistencia al electrolito es R_s , Cdl es un elemento de fase constante debido a la capacitancia superficial de la doble capa eléctrica, asociado a una resistencia a la transferencia de carga en la misma, R_{tc} . El elemento de fase constante asociado a la porosidad de los productos de la película, Cp , R_p es la resistencia a la polarización a bajas frecuencias. Por último existe un arreglo en paralelo con la doble capa de un el elemento de fase constante Cz , en paralelo con su respectiva resistencia, R_z , el cual simula procesos de difusión, con valores típicos de fenómenos difusivos [55].

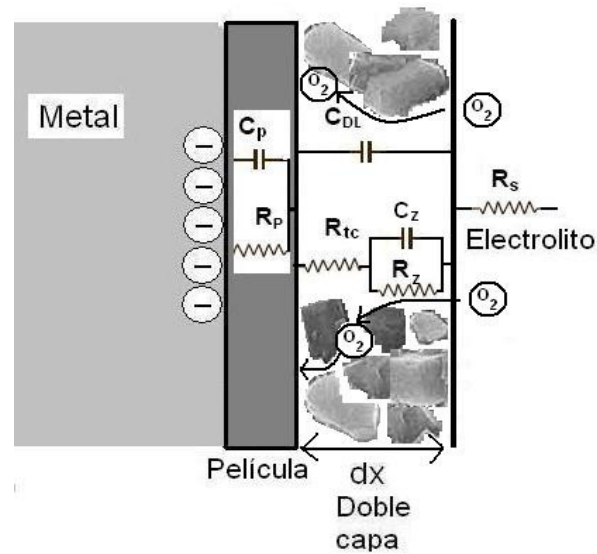


Figura 4.20. Circuito equivalente eléctrico utilizado para ajustar los resultados experimentales medidos en EIS de los materiales microaleados con 5% at. de cobre y litio.

En la tabla 4.5 se muestran los resultados de los elementos eléctricos utilizados para el ajuste de los datos experimentales del material base microaleado con 5% at. de cobre. La resistencia de la solución es de $8 \Omega\text{cm}^2$, y prácticamente se mantiene constante. La capacitancia asociada a la doble capa eléctrica, C_{dl} , es mayor al inicio y disminuye dos órdenes de magnitud en el tiempo a valores constantes después de las primeras 6 horas. Este valor es típico de interfaces metal/solución corroídas [55]. El valor de n aumenta de 0.65 a 0.76, correspondiendo a superficies de películas muy porosas. Del punto anterior se deduce que las propiedades superficiales de la película mejoran proveyendo a esta de mayor compactación y homogeneidad, confirmándose esto con una disminución en la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia asociada a la capa de productos de sales depositados sobre las superficie, C_z , aumenta en relación al tiempo de exposición de la muestra y el valor de n disminuye llegando a su mínimo valor de 0.5 (aumentando el comportamiento difusivo) a las 12 horas, valor para una película totalmente porosa, aunque después se incrementa ligeramente. La resistencia de esta misma capa de productos disminuye. Lo anterior nos indica cambios no protectores en la capa y una disminución del grosor de la misma. La capacitancia asociada a la película C_p , aumenta después de 6 horas y se mantiene en órdenes de magnitud muy similares, mientras que su exponente alcanza valores muy cercanos a los ideales de un capacitor ($n=1$) después de las primeras 6 horas para posteriormente disminuir un poco ($n=0.8$). La resistencia acoplada a la película de productos de corrosión muestra valores muy altos. El

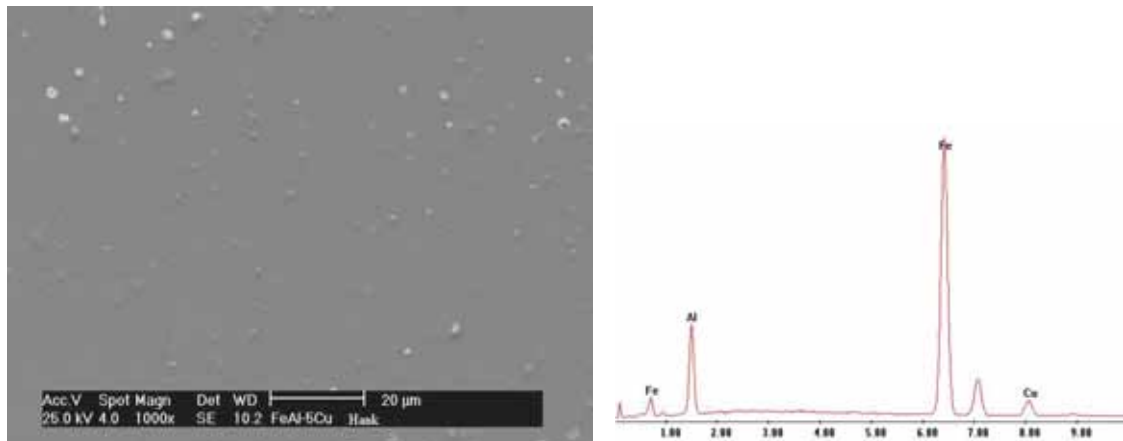
comportamiento anterior nos indica que ésta capa pueda estar conformada principalmente por aluminio y que sus propiedades protectoras son buenas.

Tabla 4.5. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 5% at. de Cobre inmerso en solución de Hank durante 24 horas.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
R_s (Ω cm ²)	9.438	8.92	8.6	7.924	7.457
C_{rcc} (μ F cm ⁻²)	370.63	31.43	17.89	15.103	10.345
n_1	0.65314	0.70699	0.7316	0.73766	0.7628
R_{tc} (Ω cm ²)	300	294.8	171	153.1	113.9
C_z (μ F cm ⁻²)	95.56	128.09	190.84	253.89	307.84
n_2	0.6	0.52956	0.50601	0.56691	0.54294
R_z (Ω cm ²)	3312	2105	1528	1867	1457
C_p (μ F cm ⁻²)	34.81	531.56	512.25	850.55	539.302
n_3	0.842	0.88759	0.83058	0.80025	0.80894
R_p (Ω cm ²)	67970	20100	28997	19754	13765

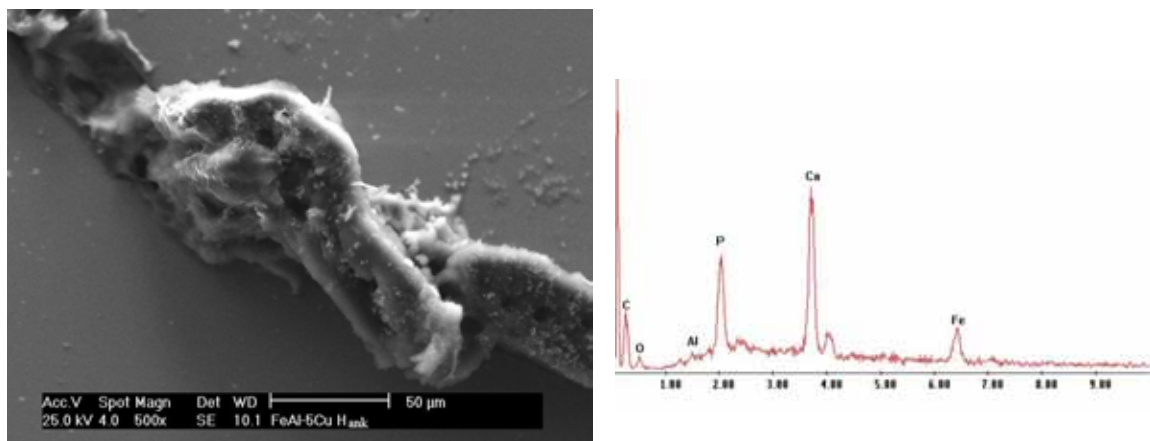
El análisis químico de los productos de corrosión caracterizados por MEB ara el material Fe40Al+5Cu (figura 4.21) muestran una superficie homogénea y continua con depósitos de los materiales de corrosión sobre el electrodo, que corroboran los resultados de Cdl encontrados con el modelo eléctrico. El análisis por EDS de la superficie de la probeta indica un alto contenido de cobre en algunas zonas (88.3 por ciento atómico de cobre, 9.3 de hierro y 2.5 de aluminio), mientras que para otras zonas éste elemento se mantiene en cantidades de 5 por ciento atómico combinado con la fase FeAl y Fe₃Al. También es posible observar grumos depositados sobre la superficie de la probeta (compuestos por los elementos que conforman al electrolito) a diferencia del material base, éstos presentan forma esférica.

En la figura 4.22 se observa un grumo de producto de corrosión depositado sobre una discontinuidad de la superficie de la probeta y en la tabla 2 se muestra la composición obtenida por EDS del mismo. La composición este producto es totalmente diferente a los productos analizados anteriormente, presentando un alto porcentaje de carbono.



Elemento	% w	% at.
Al	17.17	30.27
Cu	8.02	6
Fe	74.81	63.72

Figura 4.21. Imágenes del SEM para el material base Fe40Al con 5% at. de cobre inmerso en solución de Hank después de 24 horas.



Elemento	% w	% at.
C	48.05	72.17
O	6.75	7.61
Al	0.45	0.3
P	9.76	5.69
Ca	23.1	10.4
Fe	11.9	3.84

Figura 4.22. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+5Cu donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank.

Fe40Al+1Li

En el ajuste de los resultados experimentales de EIS para el material microaleado con 1% at. de litio se utilizó el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.16.

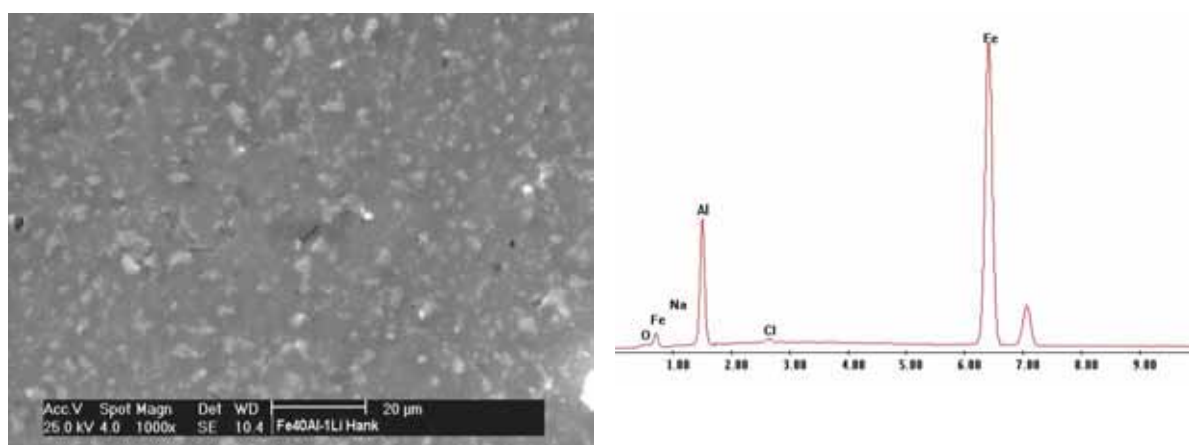
En la tabla 4.6 se encuentran los resultados del ajuste de los datos experimentales que mejor ajustaron con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.16. A diferencia del material anterior, Fe40Al+5Cu, la resistencia del electrolito aumenta discretamente. El valor de la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica aumenta en relación al tiempo, alcanzando su máximo valor a las 18 horas para después volver disminuir. El respectivo exponente n alcanza su máximo valor a las 12 horas, lo que indica una evolución capacitiva de la interfase. La resistencia a la transferencia de carga aumenta notablemente conforme el tiempo, aún así presentando valores pequeños. Los datos anteriores indican la respuesta de la interfase al medio. La resistencia asociada a productos depositados sobre la superficie de la película (R_z) presenta grandes valores y los valores de capacitancia tienden a disminuir en relación al tiempo, presentando una variación a las 18 horas. Lo anterior nos indica que la capa de productos alcanza su máximo espesor a las 12 horas, donde se mide el menor valor de capacitancia y la resistencia de la doble capa es muy alta, para posteriormente, a las 18 horas, presentar otro aumento en la capacitancia y disminución en la resistencia. La resistencia de la película (R_p) presenta valores variables al igual que la capacitancia asociada (C_p), lo que nos habla de una capa de productos que evoluciona constantemente con el tiempo debido a la difusión de especies hacia la interfase y viceversa, formando una película compacta. La variación de los parámetros antes señalados muestra una clara evolución en las propiedades de la interfase por la incorporación de otras fases como óxidos y su menor actividad con el electrolito.

Tabla 4.6. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 1% at. de litio inmerso en solución de Hank durante 24 horas.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
R_s (Ω cm²)	8.742	10.01	9.549	9.04	9.262
C_{dl} (μF cm⁻²)	-----	0.025	8.685	35.18	15.8
n_1	0.508	0.6	0.866	0.772	0.774
R_{dl} (Ω cm²)	0.55413	0.07495	41.23	156.4	467.3
C_z (μF cm⁻²)	11.518	11.04	0.0191	17.086	0.04
n_2	0.8045	0.7367	0.5349	0.7823	0.6361
R_z (Ω cm²)	84834	12192	569500	32812	50092
C_p (μF cm⁻²)	123.27	172.384	11.25	212.54	1169.54

n_3	0.71055	0.6732	0.7455	0.6523	0.9433
R_p (Ω cm ²)	277.1	1954	2.19	2231	1618

En la figura 4.23 se observa una zona con depósitos de partículas sobre la superficie del material. El análisis general de la zona muestra trazas de oxígeno, sodio y cloro. En la zona libre de partículas la composición mostró un porcentaje muy similar de hierro y de aluminio, además de 2 por ciento at. de oxígeno.



Elemento	% w	% at.
O	0.84	2.31
Na	0.65	1.24
Al	22.2	36.18
Cl	0.47	0.58
Fe	75.84	59.7

Figura 4.23. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+1Li donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en la solución de Hank.

En la figura 4.24 obtenida por el MEB se observa la forma cristalina que presentan los depósitos encontrados sobre la superficie del material. La tabla de la composición de EDS muestra altos contenidos en sodio, oxígeno y cloro, indicando que los precipitados están compuestos por sales principalmente de sodio. La superficie libre analizada a 5 KeV muestra un contenido de oxígeno de 12.32, de sodio de 4.53, de aluminio de 47.86, de potasio de 10.34, de cloro de 10.24 y de hierro de 14.71 atómico. La misma superficie analizada a 25 KeV muestra un contenido diferente presentando 35.11 por ciento atómico de aluminio, 1.6 de cloro, y 63.29 de hierro.

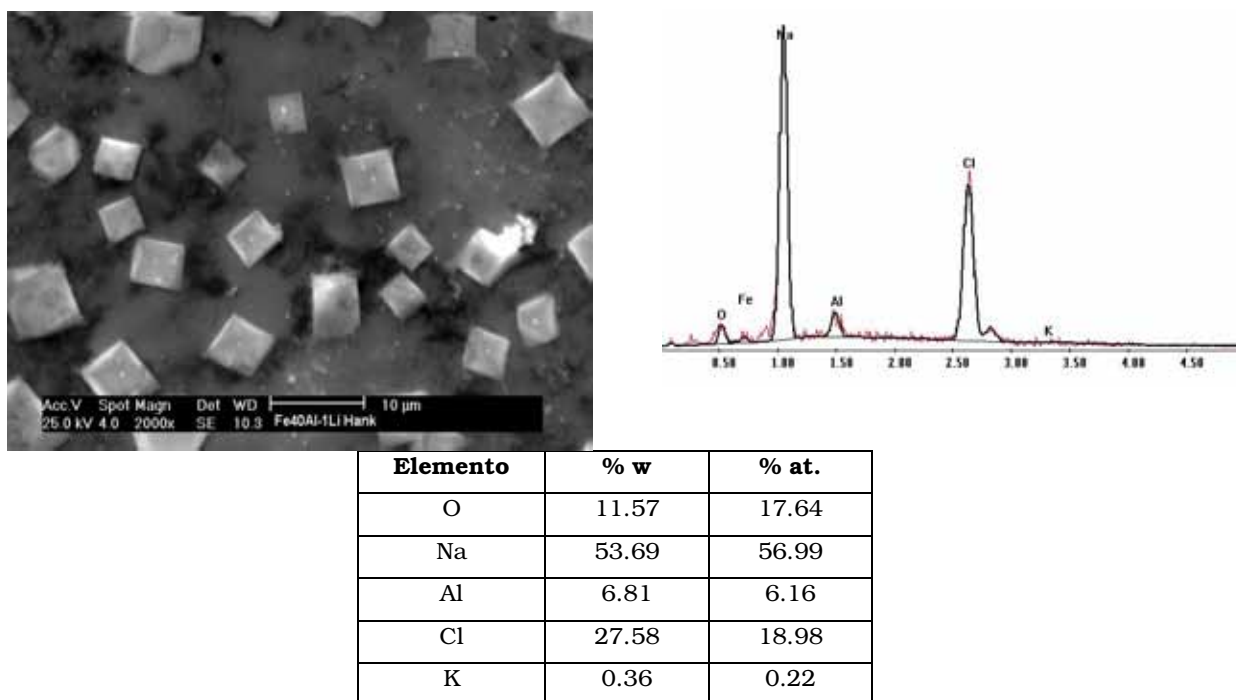


Figura 4.24. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+1Li donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank y el respectivo análisis químico por dispersión de energía de rayos X a 5 meV de los productos depositados.

Fe40Al+3Li

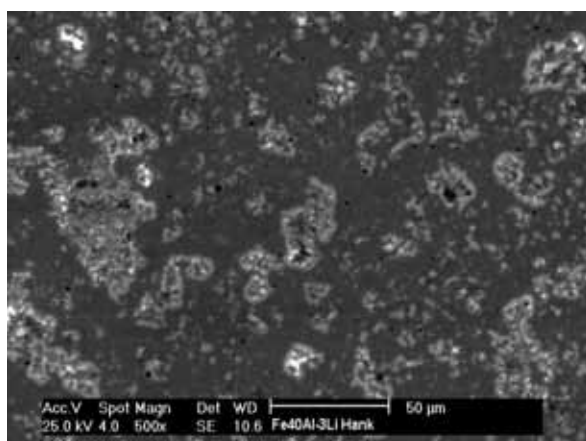
El análisis de los datos de EIS de la interfase Fe40Al+3Li/solución de Hank fue analizado con el circuito de la figura 4.20. Los valores de la resistencia de la solución presentados en la tabla 4.7 muestran una disminución mínima (cerca de 2 ohms) pero que representa una evolución menos resistiva de la solución. Los valores de la capacitancia de la doble capa muestran una disminución de casi la mitad del valor después de las seis horas al igual que después de las 12 horas, para finalmente mantenerse en valores muy cercanos en los tiempos subsecuentes. Existe una disminución después de las primeras seis horas de n para después volver a aumentar y la resistencia a la transferencia de carga también disminuye lo que nos indica un aumento en el intercambio de cargas sobre la superficie de la película conforme el tiempo aumenta en combinación de una evolución favorable de las características de la película. Sin embargo, debido al efecto de la capa de productos depositados sobre la superficie, la resistencia asociada disminuye y el valor de capacitancia aumenta disminuyendo a su vez el valor de la exponencial, lo que nos indica que las propiedades protectoras de esta capa disminuyen haciendo a esta menos

compacta y heterogénea y de un grosor variable. Respecto a la película de productos de corrosión, se observa que la resistencia asociada a esta aumenta considerablemente hasta dos órdenes de magnitud en comparación con el valor obtenido al tiempo cero, después de las doce horas para mantenerse en valores muy cercanos, el valor de la capacitancia asociada a este fenómeno incrementa a las 12 horas para posteriormente disminuir finalmente a las 24 horas presentar un ligero aumento. El valor de n a las 12 horas es el de un capacitor ideal para posteriormente disminuir en relación al tiempo. Se puede deducir entonces, que la capa evoluciona constantemente con el tiempo mejorando sus propiedades y disminuyendo de espesor con el tiempo.

Tabla 4.7. Valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente para Fe40Al con 3% at. de litio inmerso en solución de Hank durante 24 horas.

Parámetros	EIS 0 h	EIS 6h	EIS 12 h	EIS 18 h	EIS 24 h
Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	9.595	8.235	8.683	8.629	7.705
C_{rtc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	67.143	36.908	7.709	6.33	6.23
n₁	0.83958	0.6521	0.70259	0.72782	0.73817
R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	1677	716.9	115	105.7	87.88
C_p ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	46.03	59.069	112.184	105.03	123.63
n₂	0.83204	0.64088	0.54895	0.56629	0.54945
R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	34532	3358	1156	848.8	583.2
C₂ ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	119.16	820.135	293.3	299.2	344.036
n₃	0.71837	0.99804	0.85256	0.83453	0.80668
R₂ ($\Omega \text{ cm}^2$)	574	3753	10972	9060	9007

El análisis químico obtenido por EDS presentado en la figura 4.25 se realizó a 25 KeV. Muestra un contenido similar a la matriz, pero con un poco cloro. Se llevaron a cabo otros análisis de la misma imagen a 5 KeV. El primero se realizó en una zona lisa sin precipitados y dio como resultado un alto contenido de aluminio (68.5% at.), hierro (30% at.) y oxígeno (8.5% at.). Lo anterior indica que una gran cantidad de aluminio se encuentra muy superficial debido a la profundidad de penetración del haz de electrones.

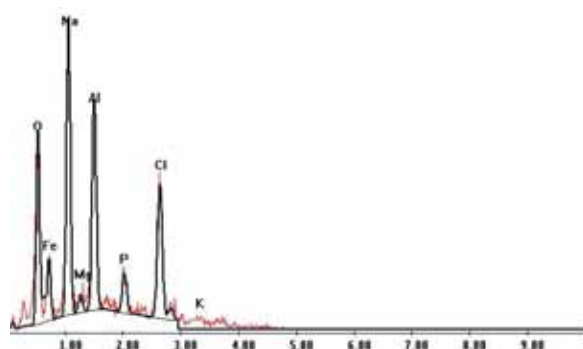


Elemento	% w	% at.
Al	20.87	35.11
Cl	1.25	1.6
Fe	77.87	63.29

Figura 4.25. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+3Li donde se muestra depósitos de los productos de corrosión después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank y el respectivo análisis químico de los productos depositados a 5 meV.

El análisis de los precipitados por EDS (figura 4.26) con la misma intensidad del haz de electrones (5 KeV) depositados sobre la superficie del material Fe40Al-3Li nos indica que, a diferencia de los materiales anteriores, estos conglomerados están compuestos de casi todas los elementos presentes en la solución de Hank, con altos contenido de cloro, el cual debe de estar combinado con los elementos presentes en forma de sales, principalmente de sodio y a su vez éste último elemento con el fósforo y el potasio. La gran cantidad de oxígeno indica también la presencia de óxidos.

Según los análisis cualitativos de elementos presentes sobre la superficie de los materiales, se observa un cambio muy importante al agregar un tercer aleante al material base con respecto a la composición de los depósitos formados por los compuestos de la solución de Hank. Lo anterior impacta directamente en las propiedades de los materiales, mejorando su respuesta al proceso de corrosión.



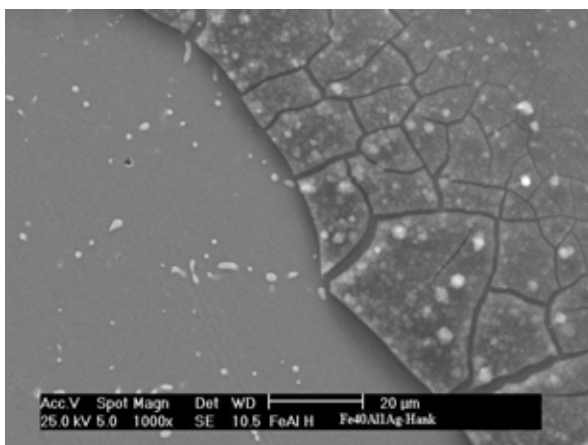
Elemento	% w	% at.
O	7.86	14.76
Na	13.77	18.01
Al	14.77	16.45
P	5.05	4.91
Cl	35.32	29.95
K	11.8	9.07
Fe	10.42	5.61
Mg	1.01	1.25

Figura 4.26. Análisis de los precipitados obtenido a 5 meV por EDS depositados sobre Fe40Al+3Li después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank.

Fe40Al+1Ag

Los material microaleados con plata presentan valores de impedancia menores a los materiales analizados anteriormente y muy similares a los del material base Fe40Al (figura 4.12 y 4.13). Debido a lo anterior, no se analizan los resultados experimentales obtenidos por EIS con modelos de circuitos eléctricos equivalentes, ya que es conveniente enfocar el análisis a los materiales con mejores propiedades y mayor resistencia al medio utilizado.

En la figura 4.27 se muestra las imágenes obtenidas en el Microscopio electrónico de barrido (MEB) después de 24 horas de inmersión en solución de Hank. Se observan partículas de depositadas sobre la superficie ricas en contenido en plata. La superficie se encuentra en general homogénea sin ataque. En algunas zonas específicas se formó una capa con productos de la solución de Hank, la cual no es continua. Para la zona libre de productos de corrosión los análisis del SEM indican la existencia de la fase Fe₃Al en su mayoría combinada con FeAl en una cantidad menor y plata en una cantidad de 0.71 por ciento atómico. Para la zona con productos de corrosión se encontró la composición de la tabla de la figura 4.27. Lo anterior nos indica que la mayoría de los elementos se encuentran en combinación con el oxígeno, incluyendo al hierro. Sin embargo, esta capa de productos de corrosión no es homogénea, presentando una variación importante en composición. También se puede observar que está capa de productos no se encuentra totalmente adherida a la superficie y no es continua presentando fracturas en todo el producto. Dichas fracturas pueden deberse al secado al que se sometió la probeta como preparación para la observación en el microscopio. Estos resultados explican los bajos valores de impedancia obtenidos en comparación a los otros materiales.

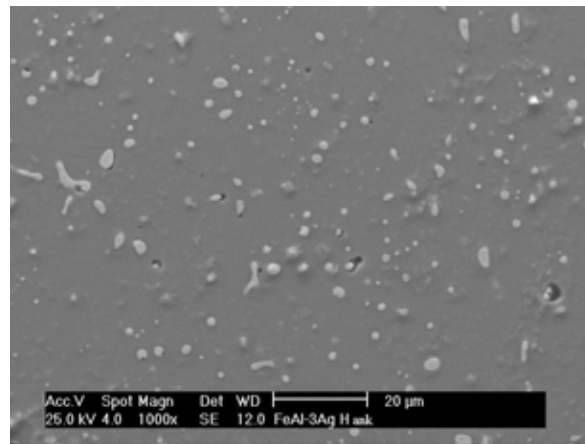


Elemento	% w	% at.
O	12.21	21.79
Ca	3.36	2.39
Al	11.76	12.45
P	5.27	4.86
C	9.46	22.49
Fe	46.23	23.64
Na	3.5	4.35
Mg	1.37	1.61
Si	4.26	4.33
Cl	2.59	2.09

Figura 4.27. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+1Ag en una zona general después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank. La tabla adjunto indica la composición de las partículas depositadas sobre la superficie.

Fe40Al+3Ag

En la figura 4.28 se observa la imagen obtenida por el MEB para el material microaleado con 3% at. de plata. La cantidad de partículas depositadas de plata sobre la superficie es ligeramente mayor al observado en la figura 27. La capa de productos se muestra uniforme y compacta. El análisis cuantitativo de elementos de la superficie se encuentra muy cercano a los valores originales de la matriz, con excepción de una ligera cantidad de cloro. Según los espectros de impedancia observados en la figura 13, donde el incremento del comportamiento difusivo a bajas frecuencia incrementa debido a la mayor cantidad de plata segregada sobre la superficie, es posible corroborar con esta imagen.



Elemento	% w	% at.
Ag	3.89	1.69
Cl	0.69	0.91
Al	19.42	33.7
Fe	76	63.7

Figura 4.28. Imagen obtenida del MEB para el Fe40Al+3Ag donde se muestran depósitos de los productos de corrosión y el análisis cualitativo de la superficie general después de una inmersión de 24 horas en solución de Hank.

Conclusiones Generales

Este trabajo surge debido a la búsqueda tanto de nuevos materiales para aplicaciones industriales en condiciones extremas, así como para el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones biomédicas. Aunque los objetivos planteados al inicio pudiesen parecer demasiado ambiciosos, la demanda de caracterizaciones de nuevos materiales bien documentadas y metódicas son el verdadero trasfondo de este trabajo.

Se realizó una caracterización para evaluar las propiedades electroquímicas de materiales intermetálicos base Fe₄₀Al microaleados con diferentes cantidades de plata, litio y cobre inmersos en dos diferentes medios acuosos aireados, solución de Hank y ácido sulfúrico 0.25 molar, a temperatura corporal (37±1° C) y temperatura ambiente, respectivamente. Además, una caracterización de las superficies de las probetas metálicas después de la inmersión en los medios descritos usando Microscopía Electrónica de Barrido, así como un análisis cuantitativo de la superficie por dispersión de energía de rayos-X fue obtenido.

La adición de terceros aleantes a los aluminuros de hierro se llevó a cabo con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación, aunque al mismo tiempo esto también afecta el comportamiento de la corrosión acuosa de estos materiales según la cantidad del elemento aleante.

Como se pudo observar en el desarrollo de este trabajo, los aluminuros de hierro son materiales con una peculiar y en general buena resistencia a la corrosión. El material base tratado en este trabajo (Fe₄₀Al) se ajusta de manera general a algunos comportamientos reportados en la bibliografía, sin embargo, la variación de parámetros experimentales impactan directamente en los valores aquí reportados. La condición aireada en la cual se llevaron los experimentos incrementa los valores de velocidad de corrosión de todos los materiales, aunque a criterio propio se determinó que este factor es un hecho inevitable en condiciones reales, tanto en el medio ácido como en el medio fisiológico tratados.

La adición de un tercer aleante impactó directamente, como era de esperarse, en la resistencia a la corrosión del material base, sin embargo y de manera general se concluye que tanto el litio y la plata no modifican de manera realmente influyente al material base como lo hace el cobre en el medio ácido. La adición de cobre marca una nueva línea de investigación respecto a estos materiales en dicho medio, al modificar la resistencia a la corrosión hasta por 3 órdenes de magnitud y al presentar un comportamiento de tipo inductivo característico en los resultados de impedancia.

En el medio fisiológico, en general, todas las aleaciones tuvieron un muy buen comportamiento, sin embargo, los materiales con adiciones de litio y con la mayor cantidad de cobre agregada contrastan al presentar los mayores valores de impedancia del estudio. Este medio electrolítico representa un gran reto para futuros estudios debido

tanto a la compleja composición del mismo, así como a las complicadas reacciones metal-electrolito llevadas a cabo sobre la superficie del material.

En suma, los siguientes puntos reflejan las conclusiones particulares para los materiales inmersos en ácido sulfúrico 0.25 molar:

- Los materiales base Fe40Al y dopados con litio y plata muestran bajos valores de impedancia y similares comportamientos de corrosión.
- El crecimiento de una película protectora pasiva mucho más estable compuesta principalmente por cobre, debido a la difusión del mismo de la matriz, marca la diferencia de comportamientos entre los materiales analizados anteriormente.
- La adición de más cobre al material base (5% atómico) incrementa los valores de impedancia en relación al tiempo, contrario. Esto indica el efecto de la cantidad de cobre en la naturaleza fisicoquímica de los productos de corrosión formados y un fenómeno inductivo asociado a dichos productos.
- El material Fe40Al+3Cu es el que mejor comportamiento presenta en ácido sulfúrico, con una película de productos de corrosión, la cual aumenta su grosor conforme el tiempo, presentando una variación importante en sus propiedades respecto al tiempo.

A continuación, los siguientes puntos reflejan las conclusiones particulares para los materiales inmersos en solución de Hank:

- En general, los materiales estudiados presentan comportamientos similares a los reportados en la bibliografía, con diferencias de dos a tres órdenes de magnitud en las densidades de velocidad de corrosión, debido a la diferencia respecto al medio aireado utilizado en este estudio.
- La comparación de los diagramas de impedancia muestra que los valores de impedancia disminuyen en relación con la cantidad de litio agregada al material base, siendo el material microaleado con 1% atómico de litio el de mejor respuesta al medio estudiado.
- En ambos materiales con adición de litio se nota un incremento considerable de la impedancia de las 12 horas en comparación con la de seis horas para después disminuir estos valores.
- El aumento de la impedancia en la solución de Hank de los materiales dopados con cobre con respecto a los demás materiales se debe a que el cobre sí presenta solubilidad total en la matriz, reforzando su respuesta ante el proceso de corrosión con la formación de una película mucho más protectora y compacta.

Aportaciones para futuros trabajos

El estudio de intermetálicos base FeAl es de gran interés para las aplicaciones mencionadas anteriormente, sin embargo y debido a los procesos de fundición se presentan altos índices de esfuerzos residuales en los materiales. Debido a lo anterior se sugiere el estudio de estos materiales con tratamientos térmicos previos a fin de liberar esfuerzos y homogenizar dichas aleaciones. El estudio de aleaciones intermetálicas de este tipo recubiertas de alúmina con un tratamiento previo de oxidación, debido a lo adherente de este sustrato, es una alternativa viable para futuros trabajos desarrollados en el campo de la electroquímica.

El análisis de las probetas en la sección transversal para observar las diferentes composiciones de las capas de productos de corrosión que se formaron mediante el mapeo de elementos es una técnica de análisis, que por falta de presupuesto no se llevó a cabo, sin embargo, es de gran utilidad para la descripción de los productos de corrosión formados.

Apéndice

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Actualmente la Impedancia Electroquímica se encuentra establecida como uno de los métodos más útiles para extraer información mecanística, analizar sistemas electroquímicos y cada uno de los elementos que conforman estos [50].

La utilidad de esta técnica reside en el hecho de que es una técnica de estado estable capaz de acceder a fenómenos de relajación, cuyo tiempo de relajación varía varios órdenes de magnitud. El carácter de estado estable permite el uso de una señal promedio dentro de un experimento para ganar un alto nivel de precisión. Más aún, el amplio rango de frecuencias que puede ser estudiado permite abarcar un extenso intervalo de procesos interfaciales para ser estudiados. Una ventaja adicional es que los métodos de análisis son muy bien desarrollados en la ingeniería eléctrica, y que muchos de los conceptos usados en el análisis de los circuitos eléctricos pueden ser aplicados en el análisis de los datos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). De cualquier forma, la analogía entre los sistemas electroquímicos y los sistemas eléctricos no debe de ser abusada y cometer errores, aún si esta es una práctica común. Existen algunas importantes diferencias entre los sistemas electroquímicos y eléctricos:

- ❖ Los sistemas eléctricos están comúnmente compuestos de elementos pasivos, mientras que las interfases electroquímicas frecuentemente contienen elementos activos reconocibles.
- ❖ Los sistemas electroquímicos son generalmente no lineales, siendo la relación entre corriente y voltaje exponencial (ecuación de Butler-Volmer). Por el contrario, los sistemas eléctricos suelen ser lineales (ley de Ohm).
- ❖ Los sistemas electroquímicos tienden a variar con el tiempo, esa inestabilidad que comienza a ser la principal cuestión de estudio no aparece en los sistemas eléctricos.
- ❖ Los sistemas eléctricos pasivos no muestran resistencias o capacitancias negativas, las cuales se presentan en los sistemas electroquímicos en las transiciones activo-pasivas.

Las técnicas de EIS usan amplitudes de excitación muy pequeñas, de vez en cuando del rango de 5 a 10 mV pico a pico. Las ondas de excitación de esta amplitud causan solamente la mínima perturbación en los sistemas de prueba electroquímicos, reduciendo errores causados por la técnica de medición.

Debido a que el método no involucra un barrido de potencial, podemos hacer mediciones en soluciones de baja conductividad donde las técnicas de corriente directa están sujetas

a un serio control de errores de potencial. De hecho, podemos usar EIS para determinar la resistencia descompensada de una celda electroquímica.

En la práctica podemos correlacionar una gráfica de impedancia obtenida para un sistema electroquímico con uno o más circuitos equivalentes. Podemos usar esta información para verificar un modelo mecanístico para el sistema, o al menos para eliminar modelos incorrectos. Una vez que elegimos un modelo particular, podemos correlacionar propiedades físicas o químicas con elementos de circuitos y extraer valores numéricos para ajustar los datos del modelo del circuito.

La teoría de Impedancia electroquímica es una rama desarrollada a partir de la teoría de corriente alterna que describe la respuesta de un circuito a un voltaje o corriente alternante como una función de la frecuencia.

En la teoría de corriente directa (un caso especial de la teoría de corriente alterna donde la frecuencia es igual a 0 Hertz) la resistencia está definida por la Ley de Ohm:

$$E = IR \quad (1)$$

Usando la ley de Ohm, podemos aplicar un potencial de corriente directa (E) a un circuito, midiendo la corriente resultante, y calcular la resistencia (R) o determinar cualquier término de la ecuación si los otros dos son conocidos. Los valores de potencial son medidos en volts (V), los de corriente en amperes (A) y los de resistencia en Ohms (Ω). Únicamente el resistor es el elemento que impide el flujo de electrones en un circuito de corriente directa.

En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia es diferente de cero, la ecuación análoga es:

$$E = IZ \quad (2)$$

Como en la ecuación (1), E e I están definidos como potencial y corriente, respectivamente. Z está definida como impedancia, la resistencia equivalente en corriente alterna. Los valores de impedancia son también medidos en ohms (Ω). Además de los resistores, los capacitores e inductores, impiden el flujo de electrones en los circuitos de corriente alterna.

En una celda electroquímica, una lenta cinética de electrodo, reacciones químicas que preceden lentamente y difusión, todas ellas pueden impedir el flujo de electrones, y pueden ser consideradas análogas a los resistores, capacitores e inductores que impiden el flujo de electrones en un circuito de corriente alterna.

Los términos de resistencia e impedancia, ambos denotan una oposición al flujo de electrones o corriente. En los circuitos de corriente directa, solamente los resistores producen este efecto. En los circuitos de corriente alterna, otros dos elementos de circuito, capacitores e inductores impiden el flujo de electrones.

La impedancia total en un circuito es la oposición combinada de todos sus resistores, capacitores e inductores hacia el flujo de electrones. La oposición de los capacitores e inductores recibe el mismo nombre, reactancia, simbolizada por X y medida en ohms. Ya que el símbolo de capacitancia es C, la reactancia capacitiva está simbolizada por X_c . Similarmente, ya que símbolo para inductancia es L, la reactancia inductiva está denotada por X_L . La impedancia puede ser expresada como un número complejo, donde la resistencia es el componente real y la combinación de capacitancia e inductancia es el componente imaginario.

Los capacitores e inductores no solamente afectan la magnitud de una corriente alterna sino también sus características dependientes del tiempo o fase. Cuando casi toda la oposición hacia el flujo de corriente viene de la reactancia capacitiva, se dice que un circuito es altamente capacitivo y la corriente se adelanta al voltaje aplicado en el ángulo de fase. Cuando casi toda la oposición hacia el flujo de corriente viene de su reactancia inductiva, se dice que un circuito es altamente inductivo y la corriente se atrasa al voltaje aplicado en el ángulo de fase. Cuanto más inductivo es un circuito, más cercana es la diferencia en que el ángulo de fase se aproxime a 90° .

Algunas veces es más fácil llevar acabo cálculos usando la admitancia, el reciproco de la impedancia. La admitancia está simbolizada por Y midiéndose en siemens (S). Como la impedancia, la admitancia puede ser expresada en un número complejo, donde la conductancia, el reciproco de la resistencia, es el componente real, y la susceptancia, el reciproco de la reactancia, es el componente imaginario.

La corriente sinusoidal puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (3)$$

donde I(t) es la corriente instantánea, A es la máxima amplitud, ω es la frecuencia en radianes por segundo ($2\pi f$, siendo f la frecuencia en Hertz), t el tiempo y θ el ángulo de fase en radianes.

El análisis de vectores provee un método conveniente de caracterizar las ondas generadas por la corriente alterna y nos lleva describir la onda en términos de su amplitud y características de fase. Existen varias formas de representar los vectores analizados; en términos del ángulo de fase (θ) y la magnitud de la corriente ($|I|$). Para un análisis numérico más conveniente los ejes están definidos como real (I') e imaginario (I''). Los componentes real e imaginario pueden ser manejados como un único número en ecuaciones complicadas si la notación de número complejo es usada.

Usando la convención de números complejos, un vector de corriente alterna puede ser definido como la suma de sus componentes real e imaginario:

$$I_{Total} = I' + I''j \quad (4)$$

Los componentes real e imaginario de un voltaje o corriente de señal alternos están definidos con respecto a alguna señal u onda de referencia. El componente real está en fase con la onda de referencia, y el componente imaginario está exactamente 90 grados desfasado. La señal de referencia nos permite expresar las señales de voltaje o corriente como vectores con respecto a los mismos ejes de coordenadas. Esto facilita la manipulación matemática de las cantidades de estos vectores.

Específicamente, esto nos permite usar la ecuación (2) para calcular el vector de impedancia como el cociente de los vectores de voltaje y corriente:

$$Z_{Total} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (5)$$

donde el vector de voltaje de corriente alterna, E, puede también ser expresado como un número complejo:

$$E_{Total} = E' + E''j \quad (6)$$

La expresión del vector resultante para la impedancia:

$$Z_{Total} = Z' + Z''j \quad (7)$$

Está definida en términos de los mismos ejes de coordenadas como los vectores de corriente y voltaje. La magnitud absoluta de la impedancia, esto es la longitud del vector, puede ser expresada como:





$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (8)$$

y el ángulo de fase se define como:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

Podemos analizar las expresiones para algunos circuitos eléctricos simples. La tabla A.1 muestra expresiones para cada componente eléctrico. La impedancia de un resistor no tiene componente imaginario. El ángulo de fase es cero grados, esto es, la corriente está en fase con el voltaje. Tanto la corriente como la impedancia son independientes de la frecuencia.

Tabla A.1. Ecuación de impedancia para cada elemento eléctrico.

Elemento de circuito	Ecuación de impedancia
	$Z = R + \theta j \quad j = \sqrt{-1}$
	$Z = \theta - \frac{j}{\omega C} \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = \theta + j\omega L \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Contrariamente, la impedancia de un capacitor no tiene componente real. Su componente imaginario está en función tanto de la capacitancia como de la frecuencia. La corriente a través de un capacitor está desfasada 90° de fase con respecto al voltaje. Debido a que la impedancia de un capacitor varía inversamente con la frecuencia, a altas frecuencias el capacitor actúa como un corto circuito -su impedancia tiende a cero. A bajas frecuencias (corriente directa) un capacitor actúa como un circuito abierto y la impedancia tiende hacia valores infinitos.

El tercer componente de un circuito es el inductor. Como un capacitor, la corriente a través de un inductor está 90° fuera de fase con el voltaje que lo cruza. De cualquier manera el ángulo de fase está en la dirección opuesta - la corriente se retrasa con respecto al voltaje. También, conforme la frecuencia incrementa, la impedancia de un inductor incrementa. Esto actúa como un corto circuito a bajas frecuencias y como una alta impedancia a altas frecuencias.

Para determinar la impedancia total de una combinación de elementos simples se combina los valores de impedancia de acuerdo con las leyes de suma para cada elemento. Para dos elementos de circuito en series, la impedancia combinada es la suma del vector de los valores de impedancia individuales.

$$Z_s = Z_1 + Z_2 \tag{10}$$

En una representación numérica compleja, la parte real debe ser agregada junto a la forma del componente real de la combinación de series y la parte imaginaria debe ser agregada a la forma del componente imaginario de la combinación.

$$Z'_s + jZ''_s = (Z'_1 + Z'_2) + j(Z''_1 + Z''_2) \tag{11}$$

Se puede estudiar un circuito equivalente mediante la derivada de la ecuación de impedancia. Sin embargo, lo más simple para representar y analizar resultados es sobre el

diagrama resultante. En este se puede obtener una buena representación de los componentes reales e imaginarios de la impedancia y el ángulo de fase como una función de la frecuencia aplicada.

El circuito de Randles modela la impedancia electroquímica de una interfase y se ajusta a muchos sistemas químicos. Fácilmente se puede adecuar los componentes en el circuito de Randles con fenómenos físicos familiares, tales como adsorción o formación de película. Si se conoce la resistencia a la polarización o la resistencia a la transferencia de carga se pueden calcular las velocidades de reacción electroquímica. Las mediciones de la capacitancia de la doble capa pueden proveer información sobre fenómenos de adsorción o desorción. En algunos sistemas, la medida de la capacitancia de la doble capa electroquímica puede no representar la capacitancia de la doble capa. Más bien, esto puede indicar el grado de formación de la película o la integridad de un recubrimiento orgánico.

La impedancia de un capacitor disminuye conforme la frecuencia incrementa, mientras que la impedancia de un resistor es constante. De esta manera, por arriba de ciertas frecuencias, la impedancia de un capacitor comienza a ser más pequeña que la de un resistor. Debido a que la impedancia de un capacitor está en paralelo con la impedancia de un resistor, el capacitor actúa corta y efectivamente para remover el resistor del circuito. A muy altas frecuencias, la impedancia de un capacitor también comenzará a ser mucho más pequeña que la de un resistor. De esta manera, a la más alta frecuencia aplicada el comportamiento del circuito de Randles está controlado casi enteramente por la impedancia de un resistor. A muy bajas frecuencias, el capacitor actúa como un circuito abierto y es efectivamente removido del circuito. La impedancia del circuito de Randles es entonces la combinación de los valores de resistencia de los dos resistores en serie, la resistencia óhmica o la resistencia no compensada de la solución entre el electrodo de trabajo y el de referencia y la resistencia a la polarización o la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo/solución.

De esta manera, en los límites más bajos y altos de la frecuencia, el circuito de Randles se comporta primariamente como un resistor. El componente imaginario es muy pequeño, el ángulo de fase está cercano a cero grados, y la impedancia no cambia con la frecuencia. A frecuencias intermedias, la impedancia del capacitor comienza a tener un efecto y el circuito comienza a ser más capacitivo. El componente imaginario comienza a ser significativo, el ángulo de fase se empieza a aproximar a 90° , y la impedancia del circuito comienza a ser dependiente de la frecuencia.

En el diagrama de Nyquist, también llamado Cole-Cole se grafica el componente de impedancia imaginaria (Z'') contra el componente de impedancia real (Z') a cada frecuencia de excitación. Se observa que a altas frecuencias, la impedancia del circuito de

Randles es casi enteramente creada por la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su valor límite al final del semicírculo, donde éste toca el eje de las X. En los límites de bajas frecuencias, el circuito de Randles también se aproxima a la resistencia pura, pero ese valor incluye la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su valor más bajo al cerrar el semicírculo a la derecha.

El diagrama de Nyquist tiene algunas ventajas. La primera es que el formato de la gráfica permite fácilmente ver los efectos de la resistencia óhmica solamente extrapolando hacia el eje de las x el semicírculo del lado izquierdo. Otra ventaja de este formato es que enfatiza los componentes del circuito que se encuentran en serie, tal como la resistencia óhmica. Una de las desventajas es que la frecuencia no aparece explícitamente. Y aunque las resistencias óhmica y de polarización pueden ser fácilmente de lectura, la capacitancia del electrodo puede ser calculada sólo después de que se conoce la información de la frecuencia.

El diagrama de Bode permite examinar la impedancia absoluta $|Z|$ y el ángulo de fase θ de la impedancia como una función de la frecuencia en forma logarítmica. El diagrama de Bode tiene distintas ventajas en comparación con el diagrama de Nyquist, ya que la frecuencia aparece en uno de sus ejes es más fácil entender como la impedancia depende de la frecuencia. El diagrama usa el logaritmo de la frecuencia para permitir graficar un gran amplio rango de frecuencias, siendo cada década de igual importancia.

Bibliografía

- [1] S. Frangini, "Corrosion Rate and Anodic Dissolution Behavior of a B2-Iron Aluminide Alloy in Sulfuric Acid", *Corrosion* 55 (1999), p. 89-95.
- [2] J. Kim, R.A. Buchanan, "Pitting and Crevice Corrosion of Iron Aluminides in a Mild Acid-Chloride Solution", *Corrosion* 50 (1994), p. 658-675.
- [3] M. F. López, M. L. Escudero, "Corrosion Behavior of FeAl-Type Intermetallic Compounds" *Electrochimica Acta* 43 (1998), p. 671-676.
- [4] V. Shankar Rao, "A Review of the Electrochemical Corrosion Behavior of Iron Aluminides", *Electrochimica Acta* 49 (2004), p. 4533-4542.
- [5] S. Frangini, N. B. de Cristofaro, A. Mignone, J. Lascovich and R. Giorgi, "A Combined Electrochemical and XPS Study on the Passivity of B2 Iron Aluminides in Sulphuric Acid Solution", *Corrosion Science* 39 Issue 8 (August 1997), p.1431-1442.
- [6] N. S. Stoloff, V. K. Sikka, "Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds", Ed. Chapman & Hall, (1996), p. 351-394.
- [7] W. J. Zhang, R. S. Sundar, S. C. Deevi, "Improvement of the Creep Resistance of FeAl-based Alloys", *Intermetallics* 12, Issues 7-9 (September 2004), p. 893-897.
- [8] N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi, "Emerging applications of Intermetallics", *Intermetallics* 8 (2000), p. 1313-1320.
- [9] Krishna Vedula, "Structural Applications of Intermetallic Compounds", Ed. John Wiley & Sons Ltd., 1995, Chapter 9.
- [10] V. Shankar Rao, "Repassivation Behavior and Surface Analysis of Fe₃Al Based Iron Aluminide in 0.25 M H₂SO₄", *Corrosion Science* 47 (2005) p. 183-194.
- [11] J. F. Nachman, R. Duffy, "Effect of Alloying Additions on Sea Water Corrosion Resistance of Fe-Al Base Alloys" *Corrosion* 30, Issue 10 (October 1974), p 357-365.
- [12] J. N. Derfancq, "The Corrosion Behavior of Al-Cast Iron Sulfuric Acid" *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 28 (1977) p. 480-495.
- [13] D. Schaeppers, H. H. Strehblow, "An XPS and ISS Investigation of Passive Layers on Binary Fe-Al Alloys", *Corrosion Science* 39, Issue 12, (December 1997), p. 2193-2213.
- [14] N. de Cristofaro, S. Frangini, A. Mignone, "Passivity and Passivity Breakdown on a β-FeAl Intermetallic Compound in Sulphate and Chloride Containing Solutions" *Corrosion Science* 38, Issue 2, (February 1996), p. 307-315.
- [15] S. Frangini, N. De Cristofaro, J. Lascovich, A. Mignone, " On the Passivation Characteristics of a β-FeAl Intermetallic Compound in Sulphate Solutions" *Corrosion Science*, 35, Issues 1-4 (1993), p. 153-159.

- [16] M.C. García-Alonso, M.F. López, M.L. Escudero, J. L. González-Carrasco, "Corrosion Behaviour of an Fe₃Al-Type Intermetallic in a Chloride Containing Solution", *Intermetallics* 7, Issue 2, (1999) 185-191.
- [17] S. Frangini and J. Lascovich, "AC Impedance Study of Passive B2 FeAl Intermetallic Alloy in Sulphuric Acid", *Electrochimica Acta*, 40, Issue 5, (1995), p. 637-642
- [18] A. K. Nigam, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, R. G. Baligheid, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry Study of Carbon-Alloyed Iron Aluminides in Sulfuric Acid", *Corrosion Science* 48, Issue 7 (July 2006) 1666-1678.
- [19] M. L. Escudero, M. C. García-Alonso, J.L. Gonzalez-Carrasco, M.A. Muñoz-Morris, M.A. Montealegre, C. Garcia Oca, D.G. Morris, S.C. Deevi, "Possibilities for improving the corrosion resistance of Fe-40Al Intermetallic Strip by prior oxide protection", *Scripta Materialia* 48 (2003) 1549-1554.
- [20] S. Frangini, J. Lascovich, N. De Cristofaro, "Pitting Susceptibility of Chromium Modified Passive Film of B2-FeAl Intermetallic Alloy", *Materials Science Forum* 185-188, (1995)p. 1041-1048.
- [21] R. Balasubramaniam, "On the Role of Chromium in Minimizing Room Temperature Hydrogen Embrittlement in Iron Aluminides", *Scripta Materialia* 34, Issue 1 (1996), p. 127-133.
- [22] H. C. Choe, H. S. Kim, D. C. Choi, K. H. Kim, "Effects of Alloying Elements on the Electrochemical Characteristics of Iron aluminides" *Journal of Materials Science* 32, Issue 5 (1997), p. 1221-1227.
- [23] Y.S. Choi, J.G. Kim, Investigation of Passivity and Its Breakdown of Fe₃Al-Cr-Mo Intermetallics in Thiosulfate-Chloride Solution *Materials Science and Engineering A333* (2002) p. 336-345.
- [24] V. Shankar Rao, R. G. Baligheid, V. S. Raja, "Effect of Carbon on Corrosion Behavior of Fe₃Al Intermetallics in 0.5 N sulphuric Acid", *Corrosion Science* 44, (2002), p. 521-527.
- [25] Yoon-Seok Choi, Jung-Gu Kim, "Investigation of passivity and its breakdown on Fe₃Al-Cr-Mo intermetallics in thiosulfate -chloride solution", *Materials Science and Engineering A333* (2002), p. 336-342.
- [26] R. Balasubramaniam, "Hydrogen in Iron Aluminides", *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, (2002), p. 506-512.
- [27] V. Shankar Rao, V.S. Raja, "Anodic Polarization and Surface Composition of Fe-16Al-0.14C Alloy in 0.25 M Sulfuric Acid", *Corrosion* 59, Issue 7 (2003), p. 575-583.
- [28] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Editorial Perkin-Elmer Corporation (1978), p. 50.
- [29] T.L. Barr, "An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals", *Journal of Physical Chemistry*, 82, Issue 16 (1978) 1801, p. 1801-1812.

- [30] W. C. Luu, J. K. Wu, "Influence of Aluminum Content on Retarding Hydrogen Transport in Fe-Al Binary Alloys", *Corrosion Science* 43, Issue 12 (2001), p. 2325-2333.
- [31] R. Balasubramaniam, "Alloy Development to Minimize Room Temperature Hydrogen Embrittlement in Iron Aluminides" *Journal of Alloy and Compounds*, 253-254 (1997), p. 148-151.
- [32] S. Yangshan, Y. Zhengjun, Z. Zhonghua and H. Haibo, "Mechanical Properties of Fe₃Al-Based Alloys with Cerium Addition", *Scripta Metallurgica et Materialia* 33, Issue 5 (1996), 811-817.
- [33] S. Sriram, R. Balasubramaniam, M.N.Mungole, S. Bharagava, R. G. Baligidad, "Effect of Cerium Addition on the Corrosion Behavior of Carbon-alloyed Iron Aluminides" *Corrosion Science* 48, Issue 5 (2006), p. 1059-1074.
- [34] M. L. Escudero, M. A. Muñoz-Morris, M. C. García-Alonso, E. Fernández-Escalante, "In Vitro Evaluation of a γ -TiAl Intermetallic for Potencial Endoprothetic Applications", *Intermetallics* 12, Issue 3 (2004), p. 253-260.
- [35] J. C. Romo Castañeda, "Caracterización de una Aleación Fe-Al", Tesis de Licenciatura, (2006), Facultad de Química, UNAM.
- [36] D.C. Mears, "Metals in Medicine and Surgery", *International Metals Reviews*, Review 218, (June 1977), p.119-155.
- [37] J. Tafel, "The Polarization During Cathodic Hydrogen Evolution" *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* 50A (1905), p. 641-712.
- [38] ASTM G59-97 "Standart Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements" (2003).
- [39] J. L. González Carrasco, M. A. Muñoz Morris, M. L. Escudero Rincón, "Biocompatible, Non-Ferromagnetic, Iron-Based, Intermetallic Alloys which are Intended for Biomedical Applications", Publication Number: WO/2005/005678 Publication Date: 20.01.2005 International Application No.: PCT/ES2004/070045 International Filing Date: 02.07.2004
- [40] I. T. Hong, C. H. Koo, "Antibacterial Properties, Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Cu-Modified SUS 304 Stainless Steel", *Materials Science and Engineering A* 393, Issues 1-2 (2005), p. 213-222.
- [41] M. Stern, A. L. Geary, "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves" *Journal of the Electrochemical Society*, 104, No. 1 (1957), p. 56-63.
- [42] Animesh Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam, "Electrochemical behavior of intermetallic Ti3Al-based alloys in simulated human body fluid environment", *Intermetallics* 12 (2004), p. 679-682.

- [43] I. D. Raistrick, J. R. Macdonald, D. R. Franceschetti, "Theory, Impedance Spectroscopy—Emphasizing Solid Materials and Systems", Editorial John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 90-120.
- [44] S. Gudic, J. Radosevic, M. Kliskic, "Study of Passivation of Al and Al-Sn Alloys in Borate Buffer Solutions Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta* 47 (2002), p. 3009-3016.
- [45] C. H. Hsu and F. Mansfeld, "Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance" Technical Note, *Corrosion* 57, No. 9 (2001), p. 747-748.
- [46] Scully, J.C. "Fundamentos de la corrosión" Editorial Alambra, S.A. México, segunda edición (1991), p. 11- 17.
- [47] F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, H. Gollwitzer, "A Novel Antibacterial Titania Coating: Metal Ion Toxicity and In Vitro Surface Colonization", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16, Number 10 (2005), p. 883-888.
- [48] A. Top, S. Ülkü, "Silver, Zinc, and Copper Exchange in a Na-Clinoptilolite and Resulting Effect on Antibacterial Activity" *Applied Clay Science* 27, Issue 1-2 (2004), p. 13-19.
- [49] M. A. Montealegre, J. L. González-Carrasco, M. A. Morris-Muñoz, J. Chao and D. G. Morris, "The High Temperature Oxidation Behavior of an ODS FeAl Alloy", *Intermetallics* 8, Issue 4 (2000), p. 439-446.
- [50] R. Cottis and S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise" *Serie Corrosion Testing Made Easy*, B. C. Syrett Editor, (1999) NACE International, USA.
- [51] D. D. McDonald, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science", *Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes*, Ed. By Ravi Varma, J. R. Selman, sponsored by the Electrochemical Society, John Wiley, 1991.
- [52] D. D. MacDonald, E. Sikora and G. Engelhardt, "Characterizing electrochemical systems in the frequency domain" *Electrochimica Acta* 43 (1998), p. 87-107.
- [53] J. Ross Macdonald, Evgenij Barsoukov, "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications", Wiley-Interscience, second Edition 2005.
- [54] A. Fikus, U. Rammelt and W. Plieth, "Characterization of Semiconductor Properties of Polybithiophene Film Electrodes in Contact with Aqueous Electrolytes. A combination of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Photocurrent Measurements", *Electrochimica Acta* 44, Issue 12 (1999), p. 2025-2035.
- [55] J. Marín-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M. A. Pech-Canul, I. González, "EIS Study on Corrosión and Scale Processes and their Inhibition in Cooling System Media", *Electrochimica Acta* 51 (2006), p. 1847-1854.

- [54] M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze, "Relation Between Composition, Microstructure and Oxidation in Iron Aluminides", *Intermetallics* 14, issues 10-11, (October-November 2006) 1214-1220.
- [55] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, "Effect of Surface Treatment on Electrochemical Behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr Alloys in Simulated Human Body Fluid", *Corrosion Science*, 48, Issue 7, July 2006, 1696-1720.