



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES METÁLICOS SOMETIDOS A
REFINAMIENTO DE GRANO VÍA ECAP”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

ERICK SAMAEL MOTA CÓRDOBA



Ciudad Universitaria, Cd. MX., 2017



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: **Profesor: José Bernardo Hernández Morales**

VOCAL: **Profesor: Carlos Rodríguez Rivera**

SECRETARIO: **Profesora: Alba Covelo Villar**

1er. SUPLENTE: **Profesora: Paola Roncagliolo Barrera**

2° SUPLENTE: **Profesor: José Fernando Flores Álvarez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE INGENIERÍA SUPERFICIES Y ACABADOS (CENISA). EDIFICIO T, POSGRADO DE MECÁNICA, FACULTAD DE INGENIERÍA.

ASESOR DEL TEMA: DRA. ALBA COVELO VILLAR

SUSTENTANTE: ERICK SAMUEL MOTA CÓRDOBA

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Objetivos e Hipótesis.....	3
3. Marco teórico.....	4
3.1 Materiales con tamaño de grano ultrafino.....	4
3.2 Procedimiento del procesamiento con ECAP	5
3.3 El cobre y su refinamiento.	7
3.4 Hierro ARMCO.....	9
3.5 Fundamentos de corrosión	11
3.5.1 Electroquímica general.....	11
3.5.2 Concepto general de corrosión	11
3.5.3 Clasificación de la corrosión.....	13
3.5.4 Corrosión electroquímica.	14
3.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	15
3.6.1 Ventajas de la técnica de EIS	18
3.6.2 Limitaciones de la técnica de EIS.....	18
3.6.3 Circuitos equivalentes para sistemas de corrosión	20
3.6.4 Impedancia difusional o impedancia de Warburg.....	20
3.7 Ruido Electroquímico (EN)	21
3.7.1 Métodos de análisis.....	24
3.7.2 Análisis estadístico.....	25
3.8 Difracción de rayos X (XRD).....	27
3.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
3.10 Ángulo de contacto	27

Caracterización de materiales metálicos sometidos a refinamiento de grano vía ECAP	ÍNDICE
4. Desarrollo Experimental	29
4.1 Material (muestras)	29
4.2 Pruebas no destructivas	31
4.2.1 Difracción de rayos x (XRD)	31
3.2.2 Ángulo de contacto.....	32
4.3 Pruebas destructivas.....	33
4.3.1 Metalografía	33
4.3.2 Técnicas electroquímicas.....	34
4.3.2.1 Ruido Electroquímico (EN).....	35
4.3.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	35
5. Resultados y análisis de resultados.	39
5.1 Hierro ARMCO.....	39
5.1.1 Caracterización de estructura cristalina del hierro ARMCO con XRD ...	39
5.1.2 Imágenes de metalografía del hierro ARMCO usando MO.....	41
5.1.3 Imágenes de metalografía del hierro ARMCO usando SEM	43
5.1.4 Gráficos de EIS para el hierro ARMCO con acabado pulido	46
5.1.5 Gráficos de EIS para el hierro ARMCO sin acabado superficial	51
5.1.6 Resultados de EN con acabado pulido para el hierro ARMCO	55
5.1.7 Resultados de EN para el hierro ARMCO sin acabado superficial.....	59
5.1.8 Microanálisis químico con EDS del hierro ARMCO.....	62
5.1.9 Caracterización de óxidos del hierro ARMCO	63
5.1.10 Ángulo de contacto del hierro ARMCO	64
5.2 Cobre FRHC	65
5.2.1 Caracterización de estructura cristalina del cobre FRHC con XRD	65
5.2.2 Imágenes del cobre FRHC usando MO.	67

5.2.3 Imágenes del cobre FRHC usando SEM	69
5.2.4 Gráficos de EIS para el cobre FRHC con acabado pulido	72
5.2.5 Gráficos de EIS para el cobre FRHC sin acabado superficial	78
5.2.6 Resultados de EN con acabado pulido para el cobre FRHC.....	82
5.2.7 Resultados de EN sin acabado superficial para el cobre FRHC.	85
5.2.8 Microanálisis químico con EDS del cobre FRHC	88
5.2.9 Caracterización de óxidos del cobre FRHC	90
5.2.10 Ángulo de contacto del cobre FRHC	93
5.3 Cobre electrolítico	95
5.3.1 Caracterización de estructura cristalina del cobre electrolítico con XRD	95
5.3.2 Imágenes del cobre electrolítico usando microscopio óptico	96
5.3.3 Imágenes del cobre electrolítico usando SEM	98
5.3.4 Gráficos de EIS para el cobre electrolítico con acabado pulido	102
5.3.5 Gráficos de EIS para el cobre electrolítico sin acabado superficial.	107
5.3.6 Resultados de EN con acabado pulido para el cobre electrolítico	113
5.3.7 Resultados de EN sin acabado superficial para el cobre electrolítico .	116
5.3.8 Simulación de resultados de EIS.....	118
5.3.9 Microanálisis químico con EDS del cobre electrolítico	125
5.3.10 Caracterización de óxidos del cobre electrolítico	127
5.3.11 Ángulo de contacto del cobre electrolítico.....	131
6. Resumen.....	133
7. Conclusiones.....	134
7.1 Conclusiones generales.....	134
7.2 Conclusiones del hierro ARMCO.	134

Caracterización de materiales metálicos sometidos a refinamiento de grano vía ECAP	ÍNDICE
7.3 Conclusiones del cobre FRHC.....	135
7.4 Conclusiones del cobre electrolítico.	135
8. Sugerencias para futuros trabajos.....	137
9. Anexos	138
10. Referencias	140

1. Introducción

Aunque las propiedades físicas y mecánicas de los materiales policristalinos están determinadas por distintos factores, el tamaño de grano de los materiales generalmente juega un papel muy significativo y a veces, dominante.

La obtención de *materiales con grano ultra fino (UFG)* utilizando el método del *ECAP (Equal-Channel Angular pressing)* se desarrolló en la década de los setentas en la antigua Unión Soviética; sin embargo, tuvieron que pasar veinte años para que la comunidad científica se centrara en su investigación y lograra descubrir el conjunto de propiedades nuevas y únicas que este tipo de materiales posee [1,2].

Se sabe que los materiales *UFG* poseen propiedades mecánicas particulares, tales como la mejora en la resistencia a la fatiga de altos ciclos; mejora de resistencia a la cedencia y disminución del endurecimiento por deformación, entre otras [3].

Por otro lado, se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de distintos materiales sometidos a un refinamiento de grano se incrementa; tal es el caso del aluminio puro, aleaciones de aluminio, bronce, entre otros [4].

En el desarrollo de este proyecto, titulado "CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES METÁLICOS SOMETIDOS A REFINAMIENTO DE GRANO VÍA *ECAP*" se analizará, de forma comparativa, el comportamiento electroquímico de tres tipos de materiales que han sido sometidos al proceso de *ECAP* junto con sus contrapartes sin dicho tratamiento. Además, también se realizarán ensayos de ángulo de contacto y caracterización microscópica (tanto óptica como electrónica) para con ello recabar información en relación a la energía superficial y a la microestructura de cada sistema. Los materiales a estudios son: cobre electrolítico, cobre refinado al fuego y hierro ARMCO.

Desde las conexiones eléctricas comunes en el hogar, hasta propelas de botes, y desde celdas fotovoltaicas hasta saxofones, el cobre y sus aleaciones son empleados en una amplia gama de usos finales [5].

Después de la plata, el cobre es el conductor de electricidad más efectivo. Esto, combinado con su resistencia a la corrosión, ductilidad, maleabilidad, y su habilidad para trabajar en un amplio rango de redes eléctricas, hacen a este metal el ideal para cableado eléctrico [5].

El hierro ARMCO se utiliza en la industria de la aviación, tecnología nuclear, producción de imanes, industria automotriz, entre otras [6].

La metodología a seguir en este trabajo consta de dos etapas: En la primera etapa se realizará de caracterización no destructiva; para ello se utilizarán ensayos no invasivos como la difracción de rayos X o ángulo de contacto. La segunda etapa consistirá en la preparación metalográfica de los especímenes para revelar su microestructura utilizando tanto microscopía óptica como microscopía electrónica de barrido para la observación. Finalmente, se evaluará la resistencia a la corrosión mediante las técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y ruido electroquímico, para lo cual se utilizarán como medio de estudio disoluciones agresivas de sulfato de sodio y cloruro de sodio.

Con base en los resultados obtenidos se podrá conocer la influencia del proceso de refinamiento de grano vía *ECAP* sobre la resistencia a los procesos de corrosión de los materiales a estudio. De esta forma se obtendrá valiosa información que ayudará a la obtención de materiales refinados vía *ECAP* con mejor desempeño frente a los procesos de corrosión, para su posterior aplicación tecnológica.☞

2. Objetivos e Hipótesis.

Objetivo:

Analizar las propiedades electroquímicas de metales modificados con procesos de presión en canal angular de sección constante (*ECAP* por sus siglas en inglés), y con ello conocer la influencia de dicho proceso sobre la resistencia a los mecanismos de corrosión de los materiales a estudio. Dicho conocimiento ayudará a determinar y controlar los parámetros idóneos para la obtención de materiales con grano ultrarefinado (*UFG* por sus siglas en inglés) de características óptimas, según su posterior aplicación tecnológica.

Hipótesis:

El tratamiento de refinamiento de grano de ciertos metales vía *ECAP* producirá un aumento de la resistencia a los procesos de corrosión.

3. Marco teórico

3.1 Materiales con tamaño de grano ultrafino

Los materiales con tamaño de grano ultrafino (*UFG*, por las siglas en inglés de *Ultrafine-grained materials*) se definen como policristales con tamaño de grano sumamente pequeño (menor a $1\mu\text{m}$ en promedio) [1].

Para convertir un material de grano grueso a uno *UFG* es necesario imponer una deformación excepcionalmente grande y así introducir una enorme cantidad de dislocaciones. Éstas dislocaciones entonces se reacomodan formando numerosos límites de grano.

Los *procesamientos mediante deformación severa* (*SPD*, por sus siglas en inglés) se definen como los procesos de formado de metales donde se imprime una alta presión a un material sólido, sin generar un cambio significativo en todas las dimensiones del mismo, produciendo un refinamiento de grano excepcional.

Dentro de las distintas técnicas de *SPD*, tales como *torsión en alta presión* (*HPT*), *extrusión recíproca*, forja multidireccional, extrusión-compresión cíclica, etc., se encuentra la de *PRESIÓN EN CANAL ANGULAR DE SECCIÓN CONSTANTE* (*ECAP*, por las siglas en inglés de *Equal-Channel Angular Pressing*).

El proceso de *ECAP* se introdujo por vez primera por Segal y sus compañeros de trabajo en la década de los setentas y ochentas en un instituto en Minsk, en la aquella entonces Unión Soviética [7]. El objetivo principal en ese entonces era el desarrollo de un proceso de formado de metales donde se pudiera imprimir una gran deformación por corte simple a tochos metálicos. Sin embargo, aunque el objetivo se cumplió, el desarrollo de este tipo de procedimiento atrajo muy poca atención dentro de la comunidad científica. Esta situación cambió en la década de los noventa, cuando comenzaron a aparecer reportes documentando el potencial del *ECAP* en la obtención de cambios significativos en las propiedades del material seleccionado, incluyendo aquellas propiedades que son generalmente consideradas como propiedades extensivas de la microestructura, tales como el módulo de elasticidad [1,8].

3.2 Procedimiento del procesamiento con ECAP

El procesamiento con *ECAP* es actualmente un procedimiento establecido para uso en metales y es una técnica atractiva por distintas razones que se comentarán a continuación: es relativamente sencillo de montar y usar; se pueden imponer esfuerzos excepcionales bien sea a través de pases repetitivos de la misma muestra o desarrollando troqueles especiales de multi-paso, por ejemplo, troqueles rotatorios; las muestras de *ECAP* pueden ser ampliadas para producir materiales a granel; a pesar de que el *ECAP* es usado generalmente en muestras en forma de barra, el proceso puede también ser aplicado en muestras en forma de placa. Además, el *ECAP* puede incorporarse a los trenes de laminación convencionales para su uso en un proceso continuo o en el proceso de conformado de alambres.

A continuación se examinarán los principios del procesamiento del proceso de *ECAP* [2].

El principio del *ECAP* se ilustra en la **Figura 1**. Para el troquel que se muestra en la ilustración, el canal interno está doblado en un ángulo abrupto Φ , de 90° y hay un ángulo adicional, Ψ , de 0° . Este ángulo representa la curvatura externa del arco donde ambos canales se intersectan. Las muestras tienen la forma de un tocho o una barra y se maquinan para que puedan pasar a través de los canales. El troquel se coloca de tal forma que la muestra pueda ser presionada por el punzón usando un émbolo. La naturaleza de la deformación es corte simple (esfuerzo interno resultante de las tensiones paralelas a la sección transversal del material) que ocurre cuando la muestra pasa a través del troquel (llamado a esto último «un pase de *ECAP*»). También se ilustran los tres planos ortogonales, donde el X es el plano transversal perpendicular a la dirección de flujo; Y es plano longitudinal paralelo a la superficie superior a la salida del troquel y Z es el plano de flujo [9].

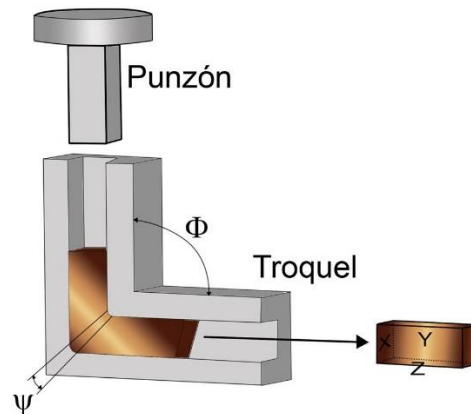


Figura 1 Esquema del procesamiento con *ECAP*, incluyendo la definición de los tres planos ortogonales X, Y y Z; así como los ángulos. La flecha indica la dirección de flujo [10].

En la práctica se han identificado cuatro rutas separadas de procesamiento para su uso en *ECAP*: la ruta A en la que la muestra es presionada repetidamente sin rotarla; la ruta B_A en la que la muestra es rotada 90° en direcciones alternadas entre cada pase; la ruta B_C en la que la muestra es rotada 90° en el mismo sentido entre cada pase y la ruta C en que la muestra es rotada 180° entre cada pase. Estas rutas diferentes se ilustran esquemáticamente en la **Figura 2**. La distinción entre estas rutas es importante debido a que cada una de ellas produce patrones de deformación distintos en las muestras, generando variaciones tanto en las distorsiones macroscópicas de los granos individuales en la matriz policristalina, como en la capacidad de desarrollar una microestructura razonablemente homogénea y con granos equiaxiados ultra refinados [1,2].

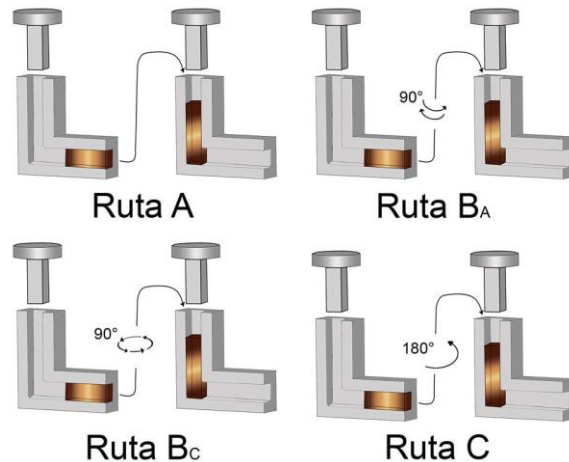


Figura 2. Cuatro rutas de procesamiento en el ECAP. Las flechas entre pasos indican la orientación del giro de la muestra [10].

3.3 El cobre y su refinamiento.

El cobre producido por métodos *pirometalúrgicos* es generalmente demasiado impuro para ser usado en aplicaciones industriales y por ello debe ser refinado para producir grados comerciales de cobre.

Hay dos métodos de refinamiento de cobre: el refinamiento al fuego (FR por *Fire Refining*) y el refinamiento electrolítico. Ambos métodos están íntimamente ligados y la mayor parte del cobre en el mundo es tratado por los dos.

En el método de refinamiento al fuego el cobre se funde y vacía para generar ánodos. En él se oxidan las impurezas que pueda contener el cobre. Después se desoxida el cobre que se haya oxidado. El cobre FRHC (*Fire-Refinement High Conductivity*) es muy parecido al cobre electrolítico, con requerimientos de impurezas menos rigurosos. Hay pocos materiales hechos con esta especificación actualmente, debido a que la gran mayoría de cobre es obtenido electrolíticamente [10].

En el método de refinamiento electrolítico el cobre es transferido desde un ánodo impuro hasta un cátodo de una celda electrolítica por medio de la acción de una corriente eléctrica. Las impurezas insolubles se decantan en el fondo y se obtiene una elevada pureza (99,99%) [11].

El cobre reacciona lentamente con la atmósfera produciéndose su oxidación cuando se expone a distintos agentes agresivos como: oxígeno, agua –en especial, medio marino-, calor o compuestos ácidos. Dentro de los distintos tipos de corrosión, es especialmente sensible a sufrir corrosión generalizada o por corrosión localizada; aunque el tipo de corrosión desarrollada está directamente relacionada con la composición de la película de óxidos superficial y la composición del medio al que está siendo expuesto el cobre. Normalmente, sobre la superficie del metal se genera una capa protectora homogénea que frena posibles ataques posteriores y eleva la resistencia a los procesos de corrosión inducidos por una exposición a la atmósfera. Esta capa de óxidos se conoce por el nombre de «pátina» y, como se mencionó, es el resultado de la reacción del metal con los elementos presentes en el medio. Cuando las pátinas ejercen un efecto protector frente al metal, se las conoce como pátinas protectoras, mientras que si sucede lo contrario (la propia pátina contribuye a la degradación del metal) son pátinas inestables o destructivas. A continuación se detalla los productos de corrosión obtenidos en función de la pátina que constituya:

Pátinas estables: Son capas protectoras con buenas propiedades adherentes que protegen al metal de procesos de oxidación ulteriores [12].

- Cuprita (óxido cuproso): Normalmente es el primer óxido que se forma y cuyo color suele ser rojizo. Este óxido se convierte en tenorita (óxido cúprico) de color marrón oscuro o negro.
- Cuando en la atmósfera hay presencia de Azufre se pueden obtener las siguientes pátinas: antlerita (El sulfato de cobre) o novelita y calcocita (sulfuros de cobre). Dichos óxidos presentan una gama de colores entre verdoso y azul verdoso.
- A su vez la capa de óxido de cobre puede reaccionar con la atmósfera produciendo capas de carbonatos de cobre. En este caso se obtendrá los siguientes compuestos: Malaquita (color verde) azurita y calconatronita (ocasionalmente de color azul).

Estas capas son menos estables que las del óxido de cobre, permitiendo su eliminación selectiva.

- Cardenillo (acetato de cobre) capa de color verde y muy venenosa que suele ser el resultado de la mezcla de acetatos de cobre con óxidos e hidróxidos de cobre.

Pátinas inestables o destructivas: Estas capas son el resultado de la reacción del cobre en ambientes ricos en sales de cloro. Como producto de la reacción de oxidación se generan más especies ricas en cloro que prosiguen con el proceso de corrosión de una forma continua hasta la degradación del objeto. Este efecto también recibe el nombre coloquial de enfermedad o cáncer del cobre.

- Atacamita y paratacamita (sales de cloro). Suelen producirse bajo condiciones de frío, clima árido y alta salinidad.
- El cloruro cuproso y el cloruro cúprico, combinados con el oxígeno y la humedad del aire producen ácido clorhídrico que fomentan los procesos de corrosión y la producción de más cloruros en el medio. En estas pátinas se aprecia la presencia de manchas polvorientas de colores entre verde pálido a azul verdoso.

3.4 Hierro ARMCO

Desarrollado en 1909 por la compañía American Rolling Mill Company-(ARMCO), y producido en Alemania por primera vez en 1927, el hierro puro ARMCO, con su historia de más de un siglo, es aún un producto importante debido a las posibilidades de aplicación. Hoy en día se usa en un amplio rango de aplicaciones como la soldadura de varillas y alambre, también como blindaje magnético en el sector de la radiografía y tomografía magnética nuclear y muchas otras aplicaciones magnéticas como núcleos magnéticos, yugos y armaduras.

El hierro ARMCO es un producto de acería único en su pureza, con un contenido mínimo de hierro de 99.85%, sin la adición de elementos aleantes, donde las impurezas naturales han sido eliminadas. El hierro ARMCO pasa, después de la

fusión en el convertidor, por una fuerte desgasificación al vacío. Después de la solidificación tiene una composición homogénea con respecto a la distribución de los elementos de acompañamiento y un contenido de oxígeno muy bajo. Debido al bajo contenido de carbono, la microestructura a temperatura ambiente consiste de ferrita pura [6].

La alta pureza del hierro ARMCO le da las siguientes propiedades:

- Excelentes propiedades magnéticas
- Mejora en la resistencia a la corrosión y oxidación en comparación con aceros convencionales
- Buena capacidad de conformabilidad en frío
- Idealmente adecuado para soldadura.

El hierro metálico tiene tendencia a oxidarse como resultado del contacto con elementos que tengan un potencial estándar de reducción superior y/o como consecuencia de la existencia de zonas anódicas y catódicas en el metal. Normalmente, el hierro reacciona con el oxígeno de la atmósfera en presencia de humedad. El producto obtenido, generalmente conocido como herrumbre, carece de las propiedades estructurales del hierro metálico y se obtiene a través del siguiente mecanismo:

Inicialmente se establece lo que se conoce como pila galvánica, en la que una zona de la superficie del hierro funciona como ánodo y tiene lugar la oxidación del hierro metálico a ión hierro (II). Posteriormente, se forma un hidróxido de hierro (II) que se oxidará a hidróxido de hierro (III). Finalmente este hidróxido se convierte en óxido de hierro (III). Esta especie es un compuesto insoluble, de color rojizo o anaranjado que se conoce como herrumbre (Fe_2O_3). En realidad se forma el compuesto n-hidratado, es decir, precipita con cierta cantidad de moléculas de agua ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), como se observa en la **Figura 3**.

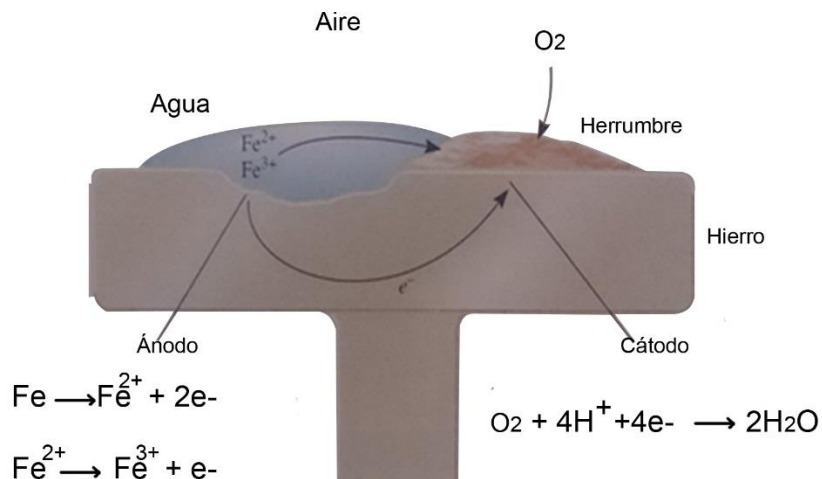


Figura 3. Producción de herrumbre en el hierro [14].

3.5 Fundamentos de corrosión

3.5.1 Electroquímica general

Una reacción redox es una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se oxida cuando pierde electrones y se reduce cuando gana electrones.

Una celda galvánica es un dispositivo que utiliza una reacción química espontánea para generar electricidad. Para conseguir esto, se tiene que oxidar un reactivo y reducir otro. Los dos no pueden estar en contacto, o de lo contrario, los electrones pasarían directamente de un reactivo al otro. Se les pone físicamente separados, y de este modo se fuerza a los electrones a pasar de un reactivo al otro a través de un circuito externo.

Se llama ánodo al electrodo donde tiene lugar la oxidación, y cátodo donde tiene lugar la reducción.

3.5.2 Concepto general de corrosión

Por corrosión se entiende en general la destrucción de un material por agentes químicos o físicos. Una definición más rigurosa es la propuesta por la Federación Europea de la Corrosión, en su *Corrosion Education Manual* [15]:

«La corrosión es el ataque de un material por reacción con el medio ambiente, con el consiguiente deterioro de sus propiedades».

En este trabajo se abordará únicamente la corrosión de los metales. Esta supone la destrucción de un metal o aleación por un ataque de naturaleza electroquímica del medio. La destrucción comienza en la superficie y continúa hacia el interior del metal.

En el caso del hierro, según la Reacción 1, se obtiene como producto de corrosión de dicho metal, el óxido de hierro (III).



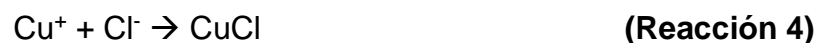
Aunque también se puede obtener óxido de hierro (II), según la Reacción 2:



Para el cobre, ocurre algo parecido. En contacto con oxígeno, el cobre forma óxido de cobre (I) como en la Reacción 3



En la literatura se ha propuesto el siguiente mecanismo de picaduras para el cobre (**Figura 4**) en agua de mar, donde los iones Cu^+ y Cl^- reaccionan en sitios preferenciales siguiendo la Reacción 4:



En dichos sitios o puntos de nucleación de la picadura, el cloruro de cobre sufre una hidrólisis formando Cu_2O , el cual precipita en la superficie del metal como lo expresa la Reacción 5:



La reacción catódica que promueve la disolución anódica es la reducción de oxígeno, mostrado en la Reacción 6:



Por esta alcalinización, en las zonas catódicas y en presencia de bicarbonatos, se provoca la Reacción 7:



que causa la precipitación de carbonato de calcio y carbonatos básicos de cobre [16].

Los productos de corrosión del cobre se muestran esquemáticamente en la **Figura 4**.

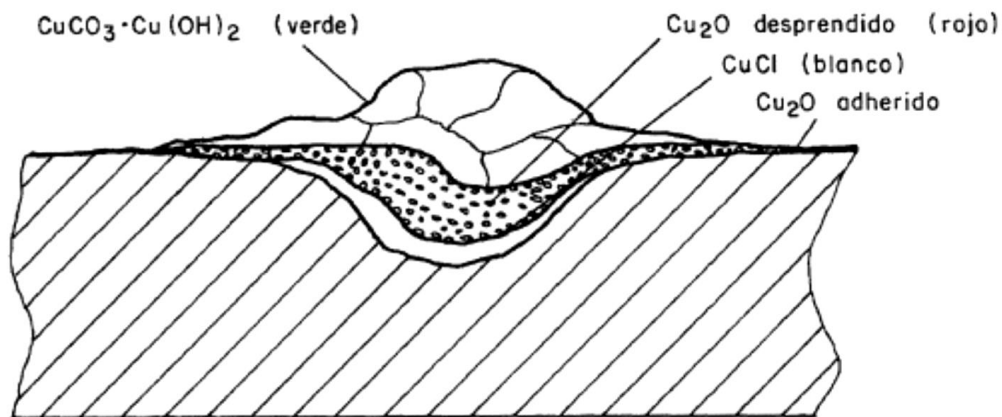


Figura 4. Sección transversal de una picadura de cobre [16].

3.5.3 Clasificación de la corrosión.

Existen diferentes y variados criterios para clasificar los distintos modos o formas de corrosión que se pueden presentar. Así, en función del medio ambiente en que tiene lugar puede ser atmosférica, marina, en el suelo, etc. En presencia de alguna acción mecánica que acompañe al ataque químico, la corrosión puede ser por cavitación, por erosión, por frotamiento, corrosión bajo tensión, etc. Si se toma en cuenta la forma de producirse y de progresar el ataque, la corrosión puede

clasificarse de uniforme o localizada: por picaduras, intergranular, transgranular, etc. [17].

Por lo general, el estudio de la corrosión suele estar dividido en dos grandes apartados que estudian dos procesos esencialmente diversos: la corrosión química o seca (también llamada oxidación directa) y la corrosión electroquímica o húmeda.

En la corrosión química, la cual tiene lugar en atmósferas secas a elevadas temperaturas y por lo tanto en ausencia de un electrolito acuoso, los átomos metálicos reaccionan directamente con el medio agresivo en estado gaseoso (O_2 , SO_2 , Cl_2 , etc.); el ataque tiene lugar por igual en toda la superficie.

En la corrosión húmeda el mecanismo es de naturaleza electroquímica y se presenta cuando el metal está en contacto con un medio electrolítico (agua, agua de mar, suelo, etc.), produciéndose el ataque en zonas anódicas de las pilas electroquímicas formadas entre el metal y el electrolito.

3.5.4 Corrosión electroquímica.

Este tipo de corrosión es casi siempre más pronunciada en unas zonas de la superficie que en otras. Las zonas atacadas corresponderán preferentemente a las regiones anódicas superficiales.

La mayoría de los productos de corrosión pasan a la solución y, aunque forman compuestos insolubles éstos pueden precipitarse a alguna distancia de la superficie metálica o sobre ella. Aún en el caso de cubrir la superficie del metal, estos productos de corrosión son muy poco compactos y adherentes [17].

Para poder analizar y cuantificar lo que sucede en los procesos de corrosión existen diversas técnicas electroquímicas que ayudan a realizar dicho trabajo. A continuación se presentan generalidades de únicamente dos técnicas, pues son las que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo.

3.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

La técnica de caracterización *espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)* por las siglas en inglés *de Electrochemical Impedance Spectroscopy* es conocida por la comunidad de electroquímicos desde hace más de un siglo [14].

La EIS es un método electroquímico en el que se usa una señal de corriente alterna. Esta señal es aplicada a un electrodo, en este caso a un metal que se corroe, y se mide la respuesta. Usualmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide la corriente resultante.

La impedancia es un término usado para describir la corriente alterna equivalente a la resistencia en corriente directa. Para la corriente directa, la relación entre voltaje y corriente está dada por la *Ley de Ohm*, (Ecuación 1):

$$V = I * R, \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde V, en volts, es el voltaje a través de la resistencia R, en ohms y la I, en amperes, es la corriente.

Para las señales de corriente alterna:

$$V = I * Z, \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde Z es la impedancia del circuito. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito depende de la frecuencia de la señal aplicada. Para las señales de corriente alterna, la frecuencia f, en Hertz, es el número de ciclos por segundo.

Así, la admitancia Y de un circuito se define como el recíproco de la impedancia, y de la misma manera, la conductancia es el recíproco de la resistencia, obteniéndose:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V}, \quad \text{(Ecuación 3)}$$

La impedancia de un sistema dado está definida por dos términos que relacionan la corriente de salida con el voltaje aplicado. Estos términos son la amplitud de la corriente alterna dividida entre la amplitud del voltaje de dicha corriente y el ángulo

de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias es llamado espectro de impedancia.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t , \quad (\text{Ecuación 4})$$

En donde E es el valor instantáneo de potencial; ΔE es la amplitud máxima; ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo la Ecuación 5:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Ecuación 5})$$

En la mayoría de los casos, la corriente I asociada a una señal sinusoidal puede tener la misma frecuencia ω pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión (Ecuación 6):

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \phi) , \quad (\text{Ecuación 6}).$$

Los datos obtenidos son presentados generalmente en dos formas:

DIAGRAMA DE NYQUIST: conocido a veces como el «gráfico del plano complejo», es un gráfico de la parte imaginaria de la impedancia Z'' en función de la parte real Z' . Debido a que la mayoría de las respuestas de un metal que se corroe tiene una Z'' negativa, se usa la convención, en estudios de corrosión, de graficar $-Z''$ en función de Z' . La **Figura 5** muestra un ejemplo de diagrama de Nyquist.

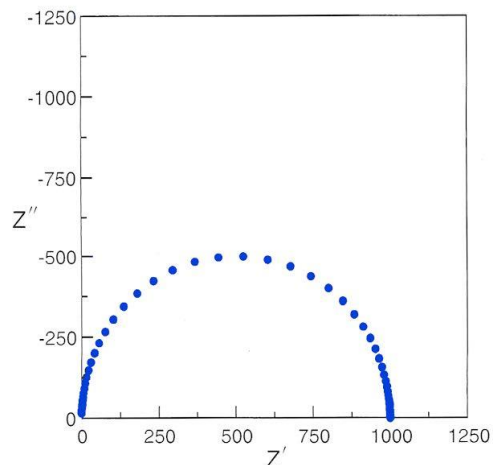


Figura 5. Ejemplo de diagrama de Nyquist para un sistema de corrosión simple, donde existe únicamente transferencia de carga [19].

DIAGRAMA DE BODE: Estas son gráficas de los parámetros de la impedancia en función de la frecuencia. Hay muchas formas posibles de representarle. La más común es graficar el ángulo de fase (θ) y el $\log|Z|$ en función del logaritmo de la frecuencia. La **Figura 6** muestra un ejemplo de diagrama de Bode [19].

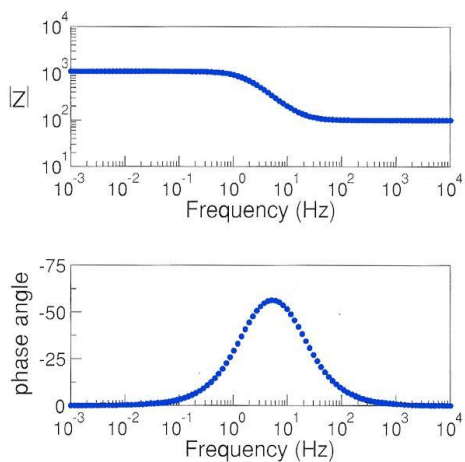


Figura 6 Ejemplo de diagrama de Bode para el mismo sistema de corrosión simple [19].

3.6.1 Ventajas de la técnica de EIS

Entre las principales ventajas de la técnica de EIS, se encuentran las siguientes:

- Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.
- Todos los parámetros como módulo y ángulo de fase así como módulo de impedancia, pueden ser determinados con un único experimento.
- Es una medición eléctrica relativamente sencilla que puede ser automatizada.
- Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, composites, etc).
- Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- Se trata de una medición de elevada precisión.

3.6.2 Limitaciones de la técnica de EIS.

A pesar de las ventajas de la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas. Una limitación importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de realizar mediciones. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo. Para realizar la técnica se necesitan generalmente tres electrodos: un electrodo de trabajo (la muestra del material de estudio), un contraelectrodo (comúnmente grafito o platino) y un electrodo de referencia (SCE y plata/cloruro de plata son los más comunes).

Se puede asegurar la unicidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si se conoce el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, se realizan medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar

el barrido en el rango de frecuencia lo más extendido posible para discriminar mejor entre dos circuitos modelo [20].

Además, se deben cumplir los siguientes cuatro criterios para que los resultados experimentales sean válidos [21,22]:

- Linealidad

Un sistema es lineal cuando existe una relación unívoca entre la perturbación y la respuesta del sistema, implicando que este será descrito por un sistema de ecuaciones diferenciales lineales.

La teoría que fundamenta la técnica de EIS se soporta en teorías lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente, no lineales. Lo anterior implica que, para que la teoría que soporta la técnica de EIS pueda ser utilizada en el estudio de procesos electroquímicos, la amplitud de la señal que se use debe mantenerse lo suficientemente pequeña, de manera que la linealidad requerida se cumpla. Para lograr lo anterior, se recomienda generalmente el uso de una amplitud de 10 mV. Un análisis más detallado requeriría determinar la respuesta del sistema a diferentes amplitudes y determinar si la linealidad del sistema se conserva.

- Causalidad

La respuesta del sistema depende solamente de la perturbación aplicada. El sistema es causal si este no genera ruido independientemente de la señal aplicada

- Estabilidad

La estabilidad de un sistema está determinada por la respuesta de las perturbaciones a las que está sujeto. Un sistema se considera estable cuando, después de someterse a una perturbación externa y removerla, el sistema regresa a su estado inicial.

- Continuidad de la función de transferencia

Los componentes real e imaginaria de la impedancia deben tener valores finitos en toda la gama de frecuencias. En particular, la impedancia debe tender a un valor real constante.

3.6.3 Circuitos equivalentes para sistemas de corrosión

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitores, inductores y varias formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todas las frecuencias, que la celda de corrosión en estudio.

Los valores calculados de las componentes del circuito se usan para proveer información de manera cuantitativa tanto de la velocidad de corrosión como de los mecanismos involucrados en el proceso de corrosión. En la **Figura 7** se muestra un ejemplo de circuito equivalente.

Existen casi un número infinito de circuitos equivalentes posibles; sin embargo hay que tener en cuenta una serie de factores al seleccionar las partes que integran un circuito equivalente: el tipo de elementos que integran el circuito y el significado físico del mismo, dado que los resultados obtenidos mediante el ajuste han de poder explicarse de forma coherente y relativa al sistema de estudio. Esto es específicamente importante pues hay veces en que distintos circuitos equivalentes se ajustan perfectamente a los datos experimentales [19].

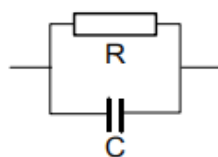


Figura 7 Ejemplo de circuito equivalente para un sistema donde únicamente existe resistencia a la transferencia de carga [20].

3.6.4 Impedancia difusional o impedancia de Warburg

La rapidez de una reacción electroquímica puede ser fuertemente influida por la difusión de los reactivos de la solución hacia la interface electrodo-electrolito, o de la interfase electrodo-electrolito a la solución. Esta situación acontece cuando el electrodo está cubierto con componentes de la solución que se han adsorbido o con

un recubrimiento selectivo, es decir, que sólo permite el paso de cierto tipo de iones. Debido a esto, aparece un nuevo elemento llamado impedancia de Warburg (Z_w) que actúa en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga. La característica típica de la impedancia de Warburg es una línea recta con una pendiente de 45° a baja frecuencia. El CONTROL POR DIFUSIÓN A BAJA FRECUENCIA es debido a que la difusión de los reactivos a la superficie del electrodo es un proceso lento que sucede únicamente a bajas frecuencias. A altas frecuencias, los reactivos no tienen tiempo suficiente para difundir. El diagrama de Nyquist de la **Figura 8** muestra la línea diagonal del proceso de difusión (impedancia de Warburg) a baja frecuencia. El proceso de transporte de carga a alta frecuencia es representado por un semi-círculo con una constante de tiempo única [23].

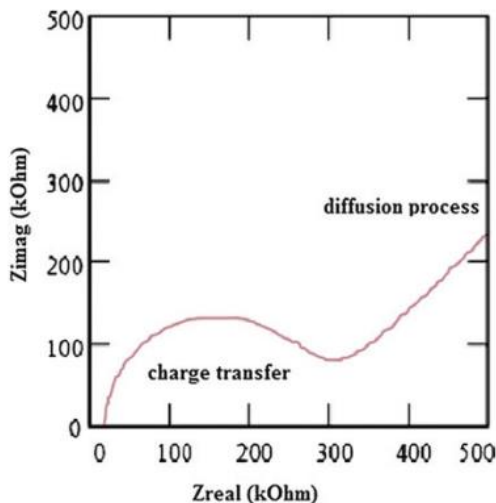


Figura 8 Diagrama de Nyquist típico de un proceso difusivo [23].

3.7 Ruido Electroquímico (EN)

Cuando se mide una magnitud experimental, el valor de ésta puede fluctuar en función del tiempo. Normalmente, a estas fluctuaciones se les denomina ruido si son interferencias producidas por la instrumentación de medida o por otros sistemas ajenos al estudiado y, por tanto, no contienen información acerca del sistema que se pretende estudiar. Sin embargo, la definición de ruido puede extenderse a fluctuaciones que se producen como consecuencia de cambios en el tiempo del estado del sistema estudiado. Cuando dichos cambios son de naturaleza

electroquímica, originan fluctuaciones de corriente y de potencial, que se denominan ruido electroquímico (*EN* por las siglas en inglés de *Electrochemical Noise*). La mayoría de los procesos de corrosión de metales son de naturaleza electroquímica y, por tanto, son susceptibles de generar ruido electroquímico.

El registro y posterior análisis de ruido electroquímico forma la base de la técnica denominada medida del ruido electroquímico (*ENM*, *Electrochemical Noise Measurement*).

El dispositivo más empleado para realizar este tipo de medidas es el denominado SISTEMA DE TRES ELECTRODOS. Este procedimiento consiste, por una parte, en conectar dos electrodos de trabajo (*WE*, *Working Electrode*) nominalmente idénticos y registrar las variaciones de la corriente que fluye entre ellos (ΔI) en función del tiempo. Simultáneamente, se registran las variaciones del potencial común entre ambos electrodos (ΔV) frente a un electrodo de referencia (*RE*, *Reference Electrode*). Las fluctuaciones de potencial que tienen lugar durante un proceso de corrosión se conocen como RUIDO ELECTROQUÍMICO DE POTENCIAL (*EPN*, *Electrochemical Potential Noise*). Por su parte, las fluctuaciones en la intensidad de corriente observadas cuando un metal se corroe libremente constituyen lo que se denomina RUIDO ELECTROQUÍMICO DE CORRIENTE (*ECN*, *Electrochemical Current Noise*). El sistema de tres electrodos se representa en el esquema de la **Figura 9**.

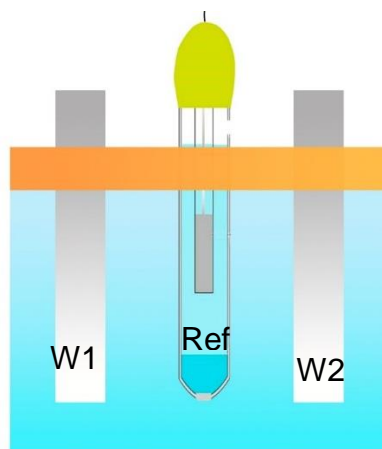


Figura 9 Esquema de un sistema de tres electrodos empleado para la medida de ruido electroquímico.

Un registro de ruido electroquímico surge como consecuencia de la superposición en el tiempo de una serie de señales individuales. Estos registros serán, por tanto, el resultado de la suma de distintos eventos, asociados a las cinéticas anódica, catódica o ambas, que tienen lugar simultáneamente. Dichos eventos pueden ser de distinta naturaleza, dependiendo de las características del sistema estudiado. A continuación se describen algunos fenómenos que suelen ser la causa de aparición de ruido electroquímico [24].

1. *Evolución de hidrógeno: nucleación de la burbuja, crecimiento y desprendimiento.* El desarrollo de burbujas, generadas durante las reacciones catódicas, en la superficie del metal se refleja en fluctuaciones en la resistencia de la disolución debido a que las burbujas dificultan el transporte de masa. Esto se puede reflejar en cambios en la corriente que circula entre los electrodos de trabajo (WE). Dicho efecto se acentúa en medios ácidos en los que la velocidad de corrosión es alta.
2. *Cambios en la velocidad de transporte de masa.* Estos cambios de velocidad pueden tener orígenes muy diferentes como puede ser el efecto de la lenta convección, el gradiente de densidad, los cambios en la porosidad de las películas superficiales, o incluso, las fluctuaciones causadas por la formación o disolución de estas películas.
3. *Intercambio de iones y átomos en la superficie como consecuencia del equilibrio dinámico del metal con el medio.* Estas reacciones de oxidación y reducción producen un ruido bajo y aproximadamente constante durante todo el proceso.
4. *Difusión en la propagación de una micro-grieta.* En metales desnudos, la propagación de grietas serviría de superficie catalítica sobre la cual se produciría una formación rápida de hidrógeno molecular. Así, el ruido electroquímico aumentaría cada vez que se propagara una micro-grieta. Este tipo de ruido es característico de procesos de corrosión bajo tensión.
5. *Iniciación de picaduras, picaduras metaestables y crecimiento de picaduras estables.* En sistemas sometidos a corrosión por picaduras es posible encontrar saltos repentinos tanto en la señal de voltaje como en intensidad.

Estos saltos, que suelen tener una forma característica, se conocen como transitorios y se asocian a la formación y repasivación de picaduras. Además, la forma de estos tránsitos depende del intervalo de tiempo en el que las picaduras permanecen activas y el tipo de control al que esté sometida la cinética de reacción.

6. *Rozamiento y abrasión.* Este tipo de fenómenos dejaría al descubierto parte del metal que pudiera estar inicialmente protegido bajo una película protectora. Entonces, se produciría un gran aumento en el nivel de ruido como consecuencia de la pérdida momentánea o permanente del estado pasivo.
7. *Fenómenos asociados a sistemas pasivos.* En los sistemas pasivos, el nivel de ruido es muy inferior a otros tipos de sistemas debido a la pequeña transferencia de carga que se produce. No obstante, estos sistemas se caracterizan por la existencia de fluctuaciones de muy baja frecuencia asociadas al crecimiento de la capa pasiva o a su disolución.

De acuerdo con lo anterior, las características del ruido electroquímico generado dependerán de cuál sea su origen.

3.7.1 Métodos de análisis.

Los datos de intensidad y voltaje obtenidos en ensayos de ruido electroquímico proporcionan un tipo de información difícil de interpretar de forma directa. Por otra parte, la adquisición de datos se realiza habitualmente con una frecuencia próxima a 1 Hz y con una duración de varios días. Esto da lugar a gran cantidad de datos lo cual dificulta su análisis. Por todo ello, con el fin de disponer de una información útil y condensada, es preciso recurrir a distintos métodos de análisis de datos.

La mayor parte de los métodos de análisis de datos que actualmente son utilizados se pueden clasificar en cinco grandes grupos [24]:

- a) Inspección directa de registros experimentales.
- b) Análisis estadístico en el dominio temporal.
- c) Análisis en el dominio de frecuencias

- d) Análisis basado en la Teoría del Caos.
- e) Análisis basado en la Transformada de Wavelets.

De la lista anterior se abordará el análisis estadístico en el dominio temporal por ser el método de análisis utilizado en este trabajo.

3.7.2 Análisis estadístico.

En el análisis de señales de intensidad y voltaje se han utilizado diferentes parámetros estadísticos como valores medio, máximo y mínimo, coeficientes de sesgo y desviación estándar. Estos datos constituyen una forma sencilla de analizar el ruido electroquímico, especialmente con propósitos de vigilancia industrial. Además, es frecuente el uso de la denominada resistencia de ruido R_n , que es un parámetro derivado de parámetros estadísticos. A partir de R_n es posible evaluar la velocidad de corrosión de la misma forma que se haría mediante la resistencia de polarización, R_p , obtenida mediante métodos de corriente continua.

El término de resistencia de ruido, R_n , fue definido en la década de los 80 con idea de complementar la información proporcionada por los registros de ruido de corriente y voltaje separadamente [24]. La resistencia de ruido se define como la relación entre las desviaciones estándar de ruido de voltaje y de corriente:

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

La idea de relacionar dichas magnitudes surgió con la observación de que existe una buena correlación entre los registros de ruido de potencial y de corriente. Por tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa.

Para comparar el valor de la corriente media con la relación a la magnitud de las fluctuaciones, se puede usar el coeficiente de variación de la señal de corriente, parámetro que se ha denominado ÍNDICE DE PICADURA (PI, *Pit Index*) (Ecuación 8):

$$PI = \frac{\sigma_I}{I} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Con este índice se pretende facilitar la discriminación entre procesos de corrosión localizada y uniforme. Así, para comprobar la validez del índice de picaduras, éste se calculó para sistemas dominados por una corrosión uniforme, obteniéndose valores de PI del orden de 10^{-3} . Para sistemas que sufren corrosión localizada, PI alcanza valores mayores que la unidad.

Se ha propuesto una mejora de la Ecuación 8, definiendo otro índice llamado grado de localización (*DoL*, *Degree of Localization*) o ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN (LI, *Localization Index*).

$$DoL = LI = \frac{\sigma_I}{I_{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (I_n - I)^2}{\sum_{n=1}^N (I_n)^2}} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

La diferencia entre esta definición y el índice de picaduras consiste en que se usa la media cuadrática de la corriente en lugar de la media algebraica. De esta forma, se considera toda la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, independientemente de su dirección. Este índice tiene la ventaja de estar acotado entre los valores 0 y 1, a diferencia del parámetro PI definido en la Ecuación 8 el cual, teóricamente, se aproxima al infinito cuando \bar{I} tiende a cero. En este trabajo se propone utilizar el valor del parámetro LI para clasificar el proceso que está teniendo lugar de acuerdo con los valores recogidos en la **Tabla 1 [24]**.

Tabla 1 Intervalos de valores de LI propuestos para indicar el tipo de corrosión.

Tipo de corrosión	Valores de LI	
	Máx.	Min.
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

3.8 Difracción de rayos X (XRD)

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por los átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven forzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como DIFRACCIÓN. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la *Ley de Bragg*:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}, \quad (\text{Ecuación 10})$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz refractado y la dirección original del haz; λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz [25].

3.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica (nm) y micrométrica (μm). La popularidad del SEM deriva de su capacidad de obtener imágenes con aspecto en tercera dimensión de las superficies de una amplia gama de materiales [26,27].

3.10 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto de una gota de líquido descansando sobre una superficie plana es resultado del equilibrio mecánico de tres tensiones superficiales: la tensión entre la fase líquida y vapor; la tensión entre la fase del sólido y líquido; y la tensión entre la fase vapor y el sólido [28].

Se dice que la superficie es susceptible a ser mojada (hidrofílica) cuando el ángulo de contacto es menor de 90° y que por lo tanto tiene una menor energía superficial; es neutral cuando el ángulo de contacto es cercano a los 90° ; y es hidrofóbica

cuando presenta ángulos mayores de 90° y que tiene, por lo tanto, mayor energía superficial [29]. La **Figura 13** presenta los diferentes ángulos que puede presentar la gota de agua en una superficie plana.

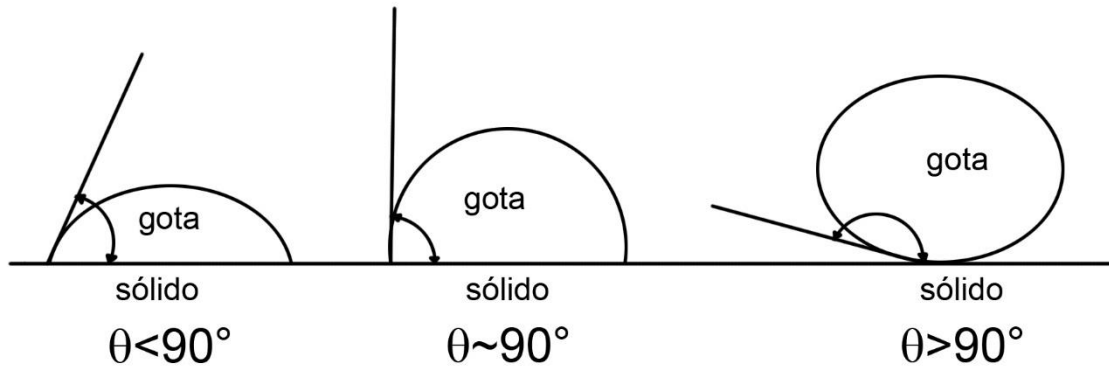


Figura 13. Ángulos de contacto que se pueden presentar al descansar una gota de agua en la superficie de un sólido.

4. Desarrollo Experimental

4.1 Material (muestras)

Se utilizaron 2 probetas de cada uno de los materiales, con y sin refinamiento de grano, generando 2 sistemas de estudio por cada uno, como se muestra en la **Figura 14**.

Las probetas de cobre electrolítico y cobre refinado al fuego (FRHC) fueron sometidas primero a un tratamiento térmico de homogeneización de la estructura a 600°C por 30 minutos en atmósfera de argón, para después pasar una probeta de cada uno de los materiales, a 8 pases de *ECAP* usando la ruta B_c [10].

Las probetas de hierro ARMCO fueron sometidas a tratamiento térmico de homogeneización a 930°C por 20 minutos, para después someterlas a 8 pases de *ECAP*; es decir, que fue introducido 8 veces al troquel del *ECAP*, usando la ruta B_c. La matriz *ECAP* utilizada consta de dos partes: la primera un bloque de acero de bajo carbono que se encuentra alrededor de lo que en sí es la matriz, para así evitar la posible generación y propagación de grietas. Esta matriz en el interior del bloque está construida de un acero de herramientas Böhler S390 al igual que el punzón utilizado durante la extrusión. La matriz tiene una configuración de ángulos de $\phi=90^\circ$ para el ángulo interior y de $\psi=37^\circ$ para el ángulo exterior que define la curvatura del arco exterior (**Figura 1**), dando así una deformación real equivalente por cada pase de ≈ 1 . Durante los ensayos de *ECAP* fue muy importante la lubricación para reducir la fricción de la muestra y el punzón con las paredes de los canales. Por este motivo se utilizó un lubricante de la marca Molykote del tipo G-rapid plus en spray (MoS₂) el cual también puede ser utilizado hasta una temperatura de 600°C [20].

Todas las probetas, tanto con refinamiento como sin éste, fueron donadas por el Dr. José María Cabrera de la Universidad Politécnica de Catalunya.

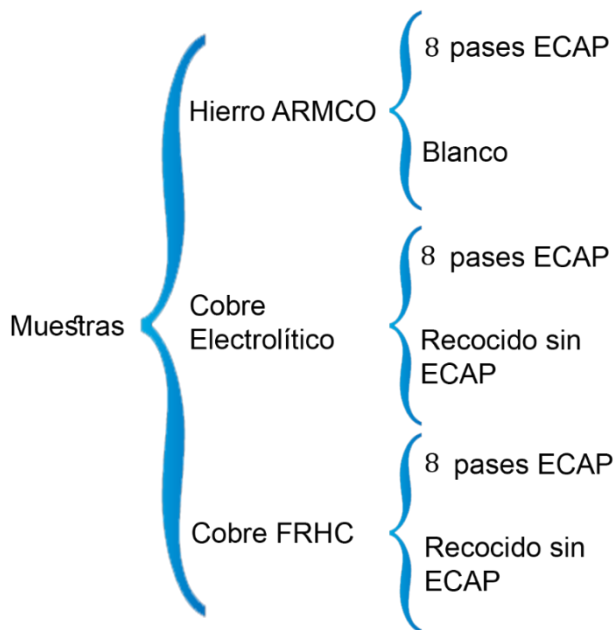


Figura 14 Cuadro sinóptico que muestra los sistemas de estudio

El desarrollo experimental se dividió en pruebas destructivas y pruebas no destructivas. Para las pruebas no destructivas (difracción de rayos X, ángulo de contacto) se utilizó una probeta con y sin tratamiento de cada uno de los materiales. Las pruebas destructivas se realizaron con las probetas restantes.

Los ensayos destructivos realizados fueron: metalografía para caracterización microestructural en microscopio óptico (MO) y SEM, así como pruebas electroquímicas con técnica de EIS y EN. Estas últimas pruebas fueron subdivididas a su vez, en pruebas en acabado a espejo (superficie pulida) y pruebas en acabado superficial (superficie tal cual se presenta en el material). Todas las pruebas realizadas se presentan en la **Figura 15**.

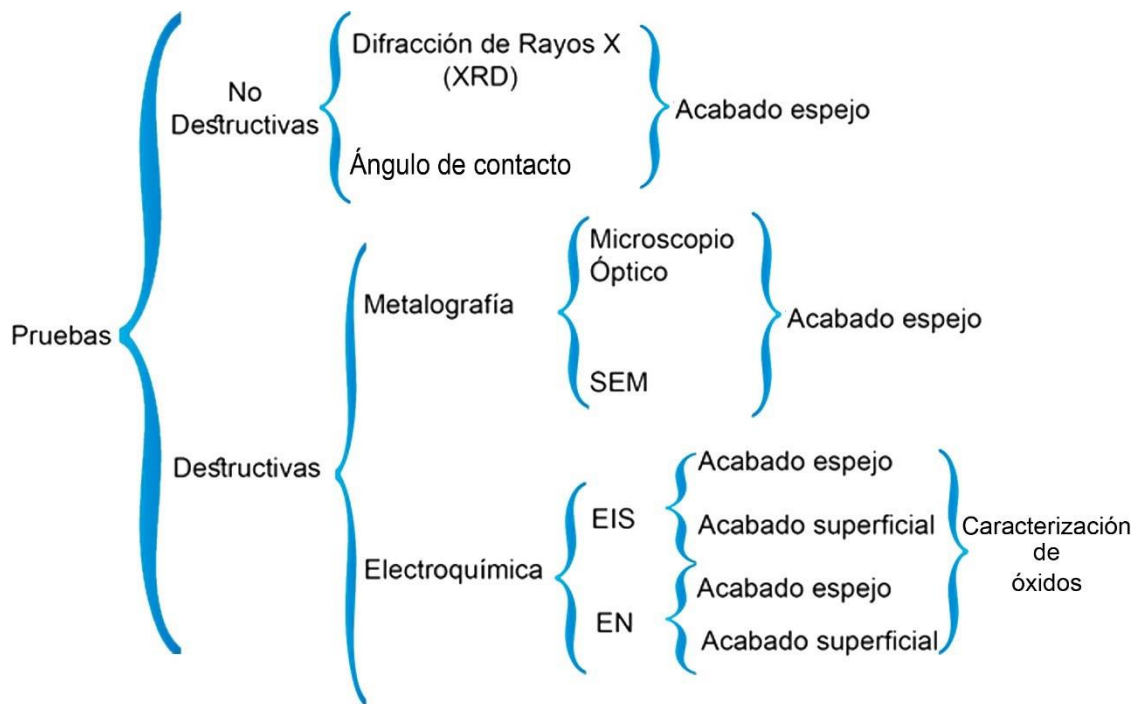


Figura 15 Diagrama que resume las pruebas realizadas para la caracterización de los materiales metálicos.

4.2 Pruebas no destructivas

4.2.1 Difracción de rayos x (XRD)

Para la caracterización de la estructura cristalina de los materiales analizados se empleó la técnica de difracción de rayos X. Para ello, se cortaron los extremos de las probetas proporcionadas, utilizando una cortadora de precisión Mecatome T180 de Presi a 400 rpm. Procediendo de esta forma se consiguió que las muestras encajaran perfectamente en el portamuestras del equipo. Cabe destacar que durante todo momento la temperatura de las probetas con tratamiento de *ECAP* fue monitoreada con un pirómetro mientras eran cortadas. Se tuvo dicha precaución para evitar el aumento de la temperatura por fricción y con ello evitar procesos de recristalización del material.

Para el análisis de los óxidos generados sobre la superficie de las probetas pulidas, también se cortó con cortadora de precisión una sección cilíndrica de la probeta. El corte se realizó de tal forma que en la superficie se encontrase la capa de óxido producido tras las pruebas de impedancia; es decir, tras 15 días de exposición al

medio agresivo. Para la realización del corte, en este caso, únicamente la superficie del disco se humedeció con lubricante. Dicha operación se realizó frotando un algodón humedecido sobre la superficie de corte del disco para ayudar al proceso de corte; de lo contrario, el lubricante enviado a chorros por la manguera de la cortadora eliminaría o afectaría los óxidos producidos. Finalmente se enviaron las muestras a XRD para su caracterización.

3.2.2 Ángulo de contacto

La prueba de ángulo de contacto se realizó con las mismas secciones de material utilizadas en la metalografía (apartado 4.3.1). Para eliminar el ataque químico, únicamente se desbastaron con lija 4000; es decir, se utilizó este acabado para la realización de las pruebas de ángulo de contacto.

Para esta prueba se utilizó el equipo *Drop Shape Analyzer*, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, con los siguientes parámetros:

1. Una gota de agua destilada con un volumen promedio de 0.0162mL.
2. Temperatura ambiente de 23°C.
3. Toma de fotografía de la gota con la cámara que posee el equipo.
4. Obtención del ángulo de contacto de la gota con la superficie, utilizando el *software* ADVANCE

Debido a que las muestras de los materiales con acabado superficial poseen una superficie curva, no se puede realizar el ensayo de ángulo de contacto en éstas, puesto que se necesita forzosamente una superficie plana o lo más plana posible para obtener resultados congruentes.

4.3 Pruebas destructivas

Para las pruebas destructivas, se cortó por la mitad cada una de las probetas restantes, con la misma cortadora de precisión Mecatome T180 Presi a 400rpm y siguiendo los mismos cuidados para evitar el calentamiento de las muestras.

4.3.1 Metalografía

De uno de los extremos de las probetas cortadas, se cortó una sección más pequeña justo después del corte realizado anteriormente. Después, se montó en una base de acrílico con ayuda de cinta doble cara común, marca Truper, para un manejo mucho más cómodo durante el pulido (**Figura 16**).



Figura 16 Moneda de cobre montada en base de acrílico.

Se continuó entonces con la preparación metalográfica. La etapa de desbaste se realizó con lijas 800, 1200 y 4000, en la pulidora automática marca Struers, girando 90° después de cada una de ellas. Luego se pulió la superficie utilizando pasta de diamante de 4 μm , marca AROTEC y después, alúmina de 0,3 μm marca AROTEC, hasta que las líneas de desbaste hubieran desaparecido. Luego del pulido, las muestras se sometieron a ataque químico para revelar su microestructura. Como solución atacante para el hierro ARMCO se utilizó Nital 2 (2% de HNO_3 y 98% de etanol) durante 15s. Para el caso de los cobres, se utilizó una solución que contenía 5g de FeCl_3 , 20mL de HCL y 100mL de etanol, atacando por 10s. Finalmente se observó al microscopio óptico Leitz WETZLAR y se tomó fotografía de la microestructura con una cámara OLYMPUS UC30 acoplada, para después observar las muestras con SEM.

4.3.2 Técnicas electroquímicas

Como electrolito para las medidas electroquímicas se utilizó una disolución salina preparada a partir de una disolución de Na_2SO_4 0.01M. A dicha disolución se le añadió NaCl hasta que la concentración llegó al 0.01% en peso. Esta disolución salina contiene iones Cl^- que son los responsables de iniciar el proceso de picadura; mientras que los iones SO_4^{2-} se encargan de retardar la incorporación del Cl^- en la capa de óxido [17].

Para las pruebas electroquímicas con superficie a espejo se utilizaron los dos extremos de la probeta y se utilizó la disposición de «celda de tres electrodos» para las medidas de ruido, como se mostró en la sección 3.7. Un cable de cobre se conectó a la probeta para asegurar la conexión eléctrica y después se encapsuló el conjunto utilizando resina epóxica con baja temperatura de curado. Se decidió utilizar este tipo de resina para evitar la recristalización de la microestructura del metal y tener un área de contacto con el electrolito conocida. Después se aplicó una capa de laca a la resina para sellar posibles imperfecciones de ésta y así asegurar un control sobre la superficie de contacto entre la probeta y el electrolito. Finalmente se preparó metalográficamente como se mencionó con anterioridad en el apartado 4.3.1; sólo que en este caso no se atacó ni se reveló la microestructura.

Las pruebas electroquímicas sin acabado superficial se realizaron sobre la superficie sin modificar del metal (como se recibió) de esta forma se aseguró que la microestructura del metal no se viera afectada por el proceso de preparación metalográfica, pues la temperatura de recristalización es muy cercana a la temperatura ambiente. En este caso se limpió la superficie y se encapsuló una pequeña área de las probetas para aportar estabilidad a las muestras en el montaje experimental. Se delimitó un área con cinta adhesiva y se esmaltó el resto. Además, se dejó una pequeña superficie superior sin esmaltar, para tener un correcto contacto eléctrico con las conexiones del equipo. Una vez seco el esmalte se retiró la cinta y quedó expuesta únicamente un área conocida.

Todas las pruebas electroquímicas, tanto con acabado espejo como con acabado superficial fueron monitoreadas diariamente por un período de 15 días, tiempo durante el cual las muestras permanecieron sumergidas en la solución de estudio.

4.3.2.1 Ruido Electroquímico (EN)

Con ayuda de cinta doble cara se sujetaron las probetas encapsuladas al fondo del recipiente, separadas de forma equidistante, procurando que las superficies de contacto con el electrolito de ambos electrodos estuvieran a la misma altura. Se colocó un electrodo de referencia -S.C.E. en este caso- justo a la mitad de la distancia entre los dos electrodos metálicos y se utilizó una lámina de grafito como electrodo auxiliar. Se hicieron las conexiones pertinentes en el potencióstato ACM Instruments GillAC 1670, utilizando caimanes: negro para el primer electrodo de trabajo *Working 1* (W_1); verde para el segundo electrodo de trabajo (W_2); rojo para el electrodo de referencia (RE) y amarillo para el electrodo auxiliar (AE). En el *software* «Sequencer» del potencióstato se colocó la medida de ruido, con los siguientes parámetros:

- a) Tomar una lectura cada 0.5 segundos.
- b) Realizar 4096 mediciones por prueba.
- c) Tiempo de estabilidad de celda (tiempo para medir E_{corr}): 15 segundos.
- d) Indicar el área de exposición.

Estas condiciones se consideran las óptimas para tener medidas de corriente y voltaje representativas del sistema a estudio, en un tiempo no tan extenso.

4.3.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para la realización de las pruebas de impedancia se empleó una celda de trabajo de tres electrodos donde el electrodo de trabajo es el metal a estudio (W_1), el electrodo de referencia será el mismo electrodo S.C.E. anteriormente utilizado; finalmente como electrodo auxiliar se emplea una lámina de grafito.

Se configura el mismo *software* utilizado en la medida de ruido (Sequencer), para que después de haber realizado la prueba de EN, el equipo realice en automático la prueba de EIS con los siguientes parámetros:

- a) Frecuencia final: 10^{-1} Hertz.
- b) Frecuencia inicial: 10^5 Hertz.
- c) Amplitud: 10mV
- d) Mediciones por prueba: 61
- e) Tiempo de estabilidad de celda: 10 segundos.

Estas son condiciones óptimas para obtener mejores resultados, pues con ellos se tiene un buen rango de frecuencia (aunque el ideal es de 6 a 7 décadas) y se obtiene un número de datos recomendados por década (entre 7 y 10 por década) para poder analizar correctamente el comportamiento del sistema [21].

Los diagramas de los montajes experimentales generados para las pruebas electroquímicas se representan en las **Figuras 17 y 18**, para las muestras con acabado espejo, mientras que los de acabado superficial se muestran en las **Figuras 19 y 20**.

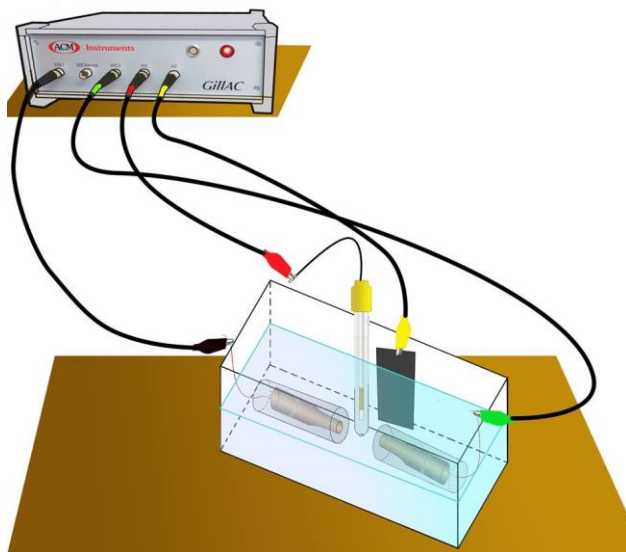


Figura 17 Esquema del montaje experimental para las medidas de EN y EIS para el acabado a espejo.

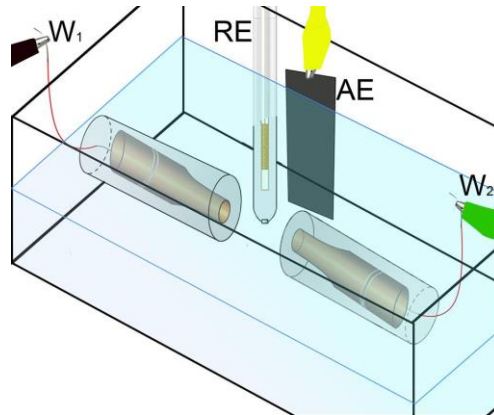


Figura 18 Esquema del montaje experimental para las medidas de EN y EIS para el acabado a espejo, visto más de cerca.

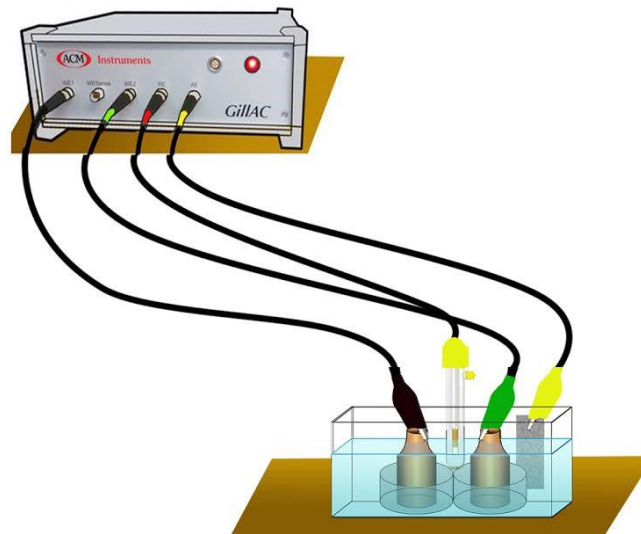


Figura 19 Esquema del montaje experimental para las medidas de EN y EIS para el acabado superficial.

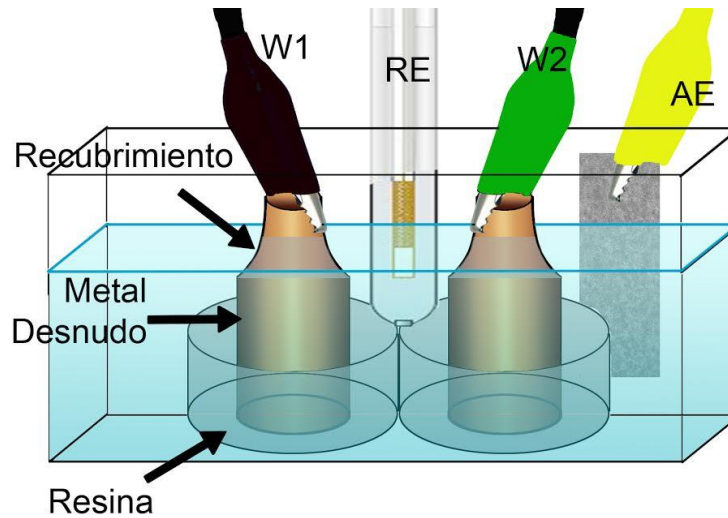


Figura 20 Esquema del montaje experimental para las medidas de EN y EIS para el acabado superficial, visto más de cerca.

Una vez obtenidos los datos, se representaron según los gráficos correspondientes para las pruebas de EIS (Nyquist y Bode). Para el caso de las medidas de EN se utilizó el análisis estadístico para el análisis de datos.

5. Resultados y análisis de resultados.

Para el mejor manejo y presentación de los resultados obtenidos, se optó por dividirlos primero en los materiales a estudio, para después subdividirlos en las técnicas empleadas: difractogramas de identificación de estructura cristalina; metalografía usando microscopio óptico; metalografía usando SEM; gráficos de EIS; tabla y gráficos de resultados de EN; difractogramas de caracterización de óxidos, microanálisis químico usando EDS y finalmente, prueba de ángulo de contacto.

Como en el cobre electrolítico se observó una estrecha relación entre *ECAP* y el aumento de la resistencia a la corrosión, se optó por realizar simulación mediante circuitos equivalentes para poder realizar un análisis cuantitativo de los resultados de impedancia.

5.1 Hierro ARMCO

5.1.1 Caracterización de estructura cristalina del hierro ARMCO con XRD

A continuación se presentan los patrones de difracción obtenidos para el hierro ARMCO sin y con *ECAP* (**Figura 21** y **Figura 22**, respectivamente), comparados con el patrón de difracción estándar de hierro [31].

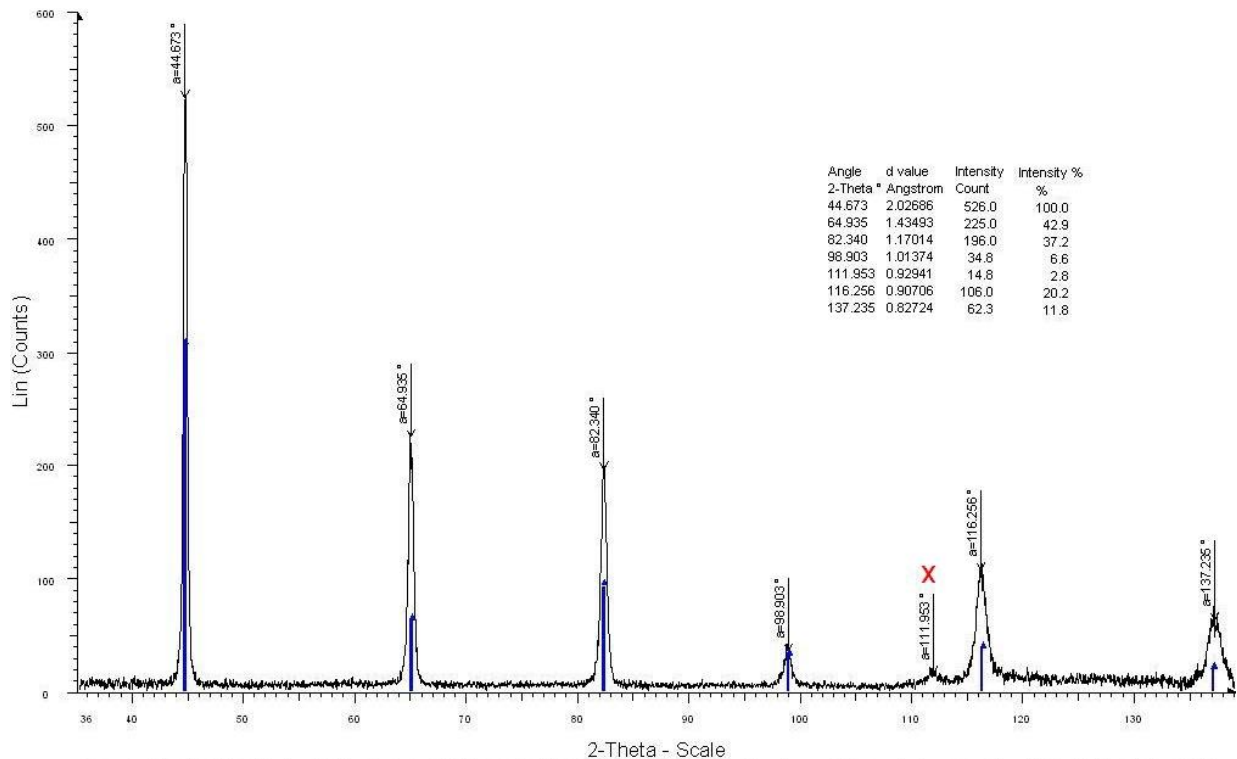


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X del hierro ARMCO sin ECAP.

Los seis picos observados en el difractograma de la **Figura 21** corresponden a los picos observados en el patrón estándar de difracción del hierro marcado con líneas azules en la imagen; por lo tanto, el material se identifica como fase hierro con estructura cristalina BCC. El pico marcado con una X no pudo ser asociado a fase alguna y por ello se marcó en el difractograma de dicha forma.

En el patrón de difracción de rayos x del hierro ARMCO con ECAP (**Figura 22**) se observan picos casi idénticos al difractograma del análogo sin ECAP, cuyo patrón estándar también se marca con barras color azul. El resultado final es el mismo: los ángulos obtenidos son referidos a los planos de la estructura BCC (cúbica centrada en el cuerpo) del hierro y se obtiene un pico desconocido al mismo valor de ángulo 2θ.

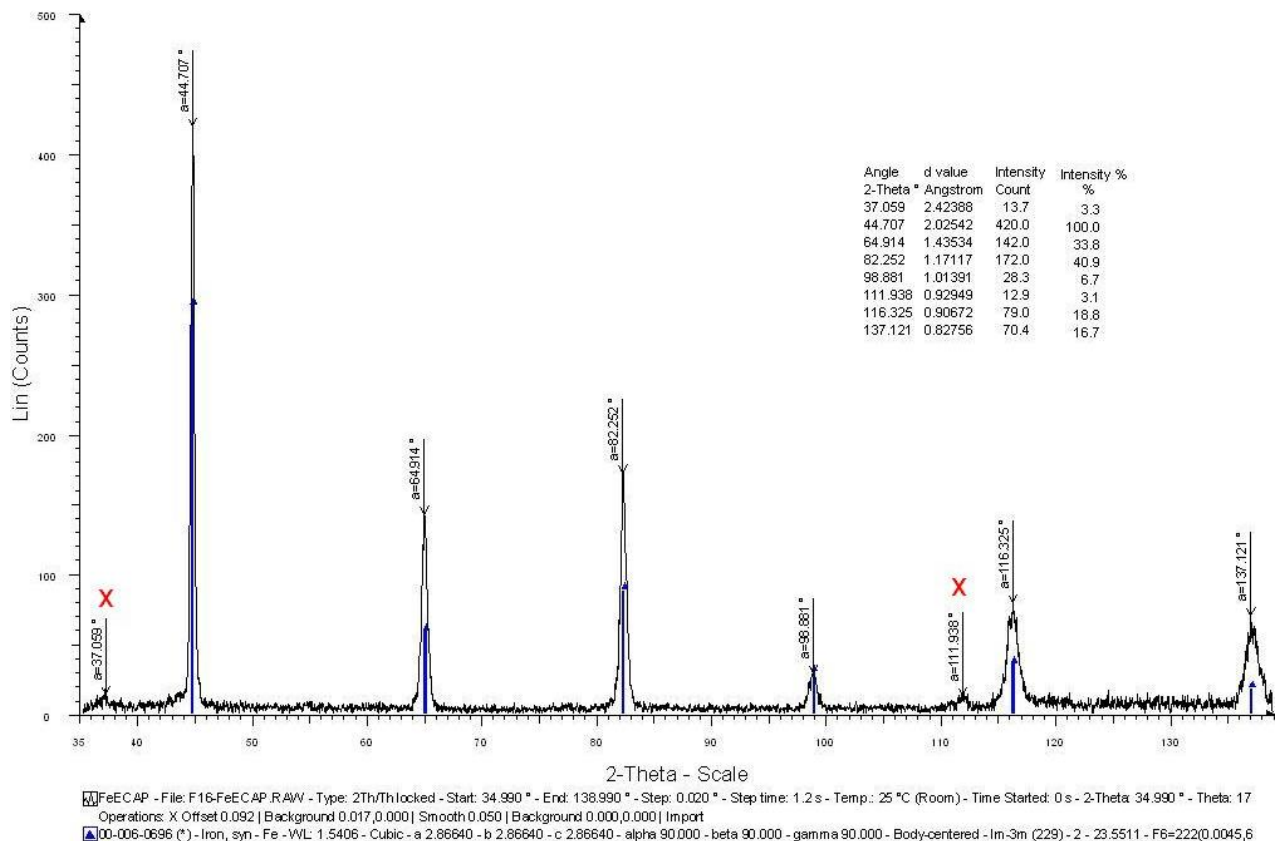


Figura 22 Patrón de difracción de rayos X del hierro ARMCO con ECAP.

Cabe destacar que para la muestra con tratamiento ECAP se observa un ensanchamiento en los picos en el difractograma. Esto se relaciona con la reducción del tamaño de grano [32,33].

Para comprobar lo anterior, se realizó la metalografía y posterior toma de fotografía de la microestructura para observar los cambios existentes, tanto en microscopio óptico (MO) como en microscopio electrónico de barrido (SEM).

5.1.2 Imágenes de metalografía del hierro ARMCO usando MO.

La **Figura 23** muestra la microestructura del hierro ARMCO sin ECAP.

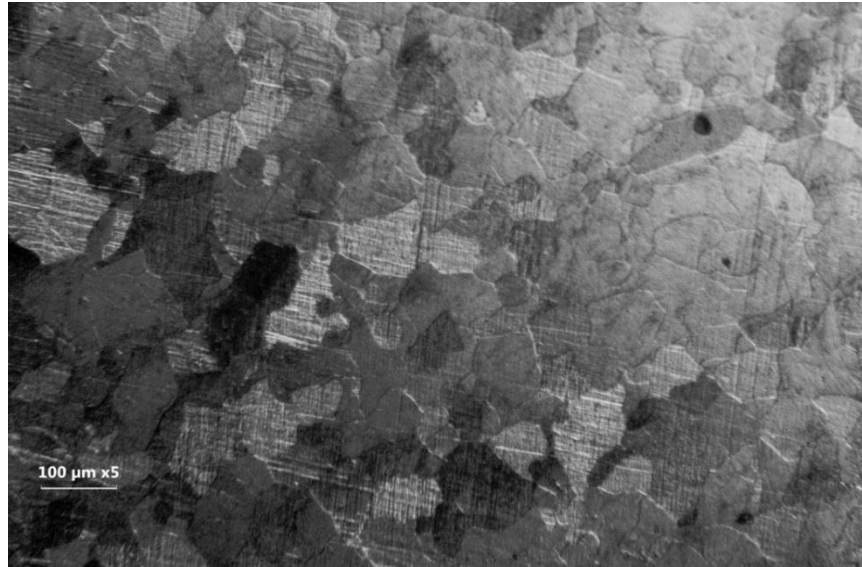


Figura 23 Microestructura del hierro ARMCO sin *ECAP*. 5X de lente objetivo.

Los límites de grano se revelaron utilizando un ataque por 15s de Nital 2. Se observan granos equiaxiados con tamaños de grano que rondan los 100μm de diámetro. Se alcanzan a resolver líneas en los granos, correspondientes al desbaste con lija 4000 y poros en la superficie. Además, se observa una microestructura en la que predomina la presencia de la fase alfa (ferrita) que a temperatura ambiente muestra una estructura cristalina BCC. Este resultado no es extraño dado que este sistema está compuesto por hierro de alta pureza.

En contraparte se presenta la microestructura del hierro ARMCO con *ECAP* en la **Figura 24**.

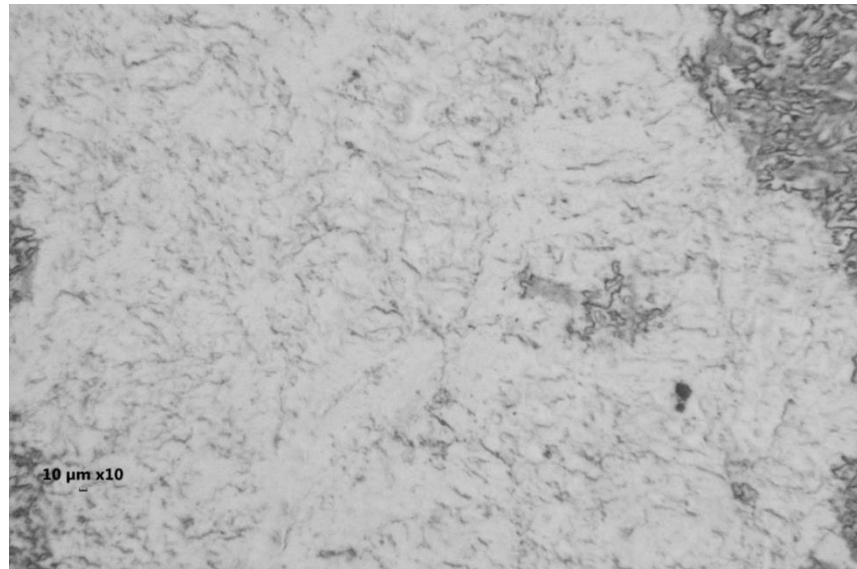


Figura 24 Microestructura del hierro ARMCO con *ECAP*. 10X de lente objetivo.

En la microestructura del hierro ARMCO con *ECAP* revelada con Nital 2 por 15s (**Figura 24**) se observa un cambio notable en la microestructura. En primer lugar es necesario utilizar un aumento mayor para conseguir definir los bordes de grano. Además la morfología de los granos ya no es equiaxial como en el material análogo sin *ECAP* (**Figura 22**). De hecho, la muestra posee una morfología no geométrica o específica. En ambas imágenes se aprecia que ambos materiales tienen porosidades.

Se observa entonces que el refinamiento de grano vía *ECAP* disminuye el tamaño de grano y cambia su morfología, en el hierro ARMCO.

5.1.3 Imágenes de metalografía del hierro ARMCO usando SEM

Para observar la microestructura con mayor magnificación se empleó la técnica de SEM.

En la **Figura 25** se presentan imágenes de la microestructura a distintas magnificaciones. En la **Figura 25.a** se aprecia la estructura de un material policristalino donde se definen claramente los límites de grano de la misma fase cristalina alfa. Se trata de una estructura equiaxial con tamaños de grano del orden de 100μm. Además se aprecia la presencia de poros distribuidos en toda la

superficie. Al realizar un aumento a 500X (**Figura 25.b**) se observan más claramente los límites de grano y se sigue apreciando la presencia de poros. Al acercarse a 2000X (**Figura 25.c**) sobre el borde de grano, se comienza a resolver la rugosidad del grano. Cabe destacar que a esta resolución apenas se aprecian marcas de lija. A mayores aumentos 10000X (**Figura 25.d**) ya no se observan los límites de grano, lo que indica que los granos son mayores y únicamente se observa la rugosidad de la superficie del grano.

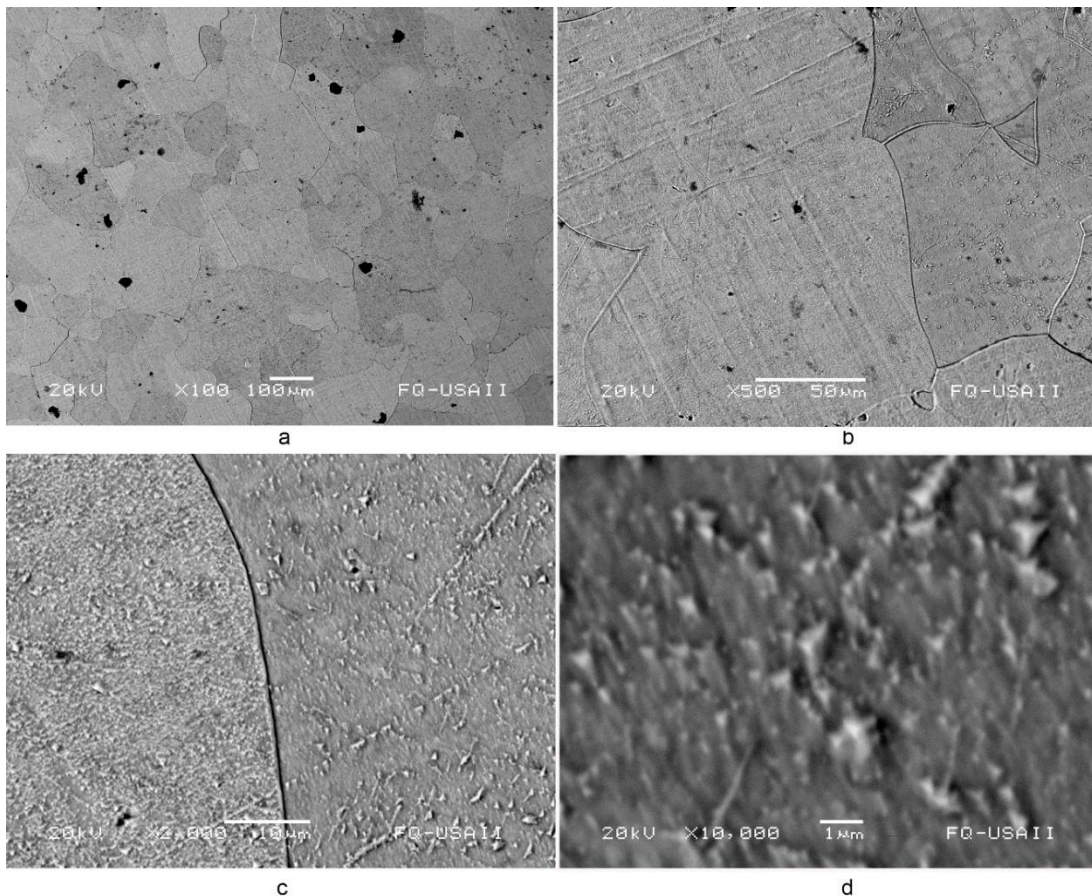


Figura 25 Imágenes de SEM con electrones retrodispersados del hierro ARMCO sin ECAP a distintas magnificaciones; a) 100x b) 500x c) 2000x y d) 10000X.

Con fines comparativos, se presentan las imágenes obtenidas con SEM para el hierro ARMCO con ECAP (**Figura 26**). Al tratarse de una microestructura con un tamaño de grano tan pequeño (**Figura 24**) se prescindió de la observación a 100

aumentos, dado que a esta magnificación no se alcanzan a resolver alguna forma en específico.

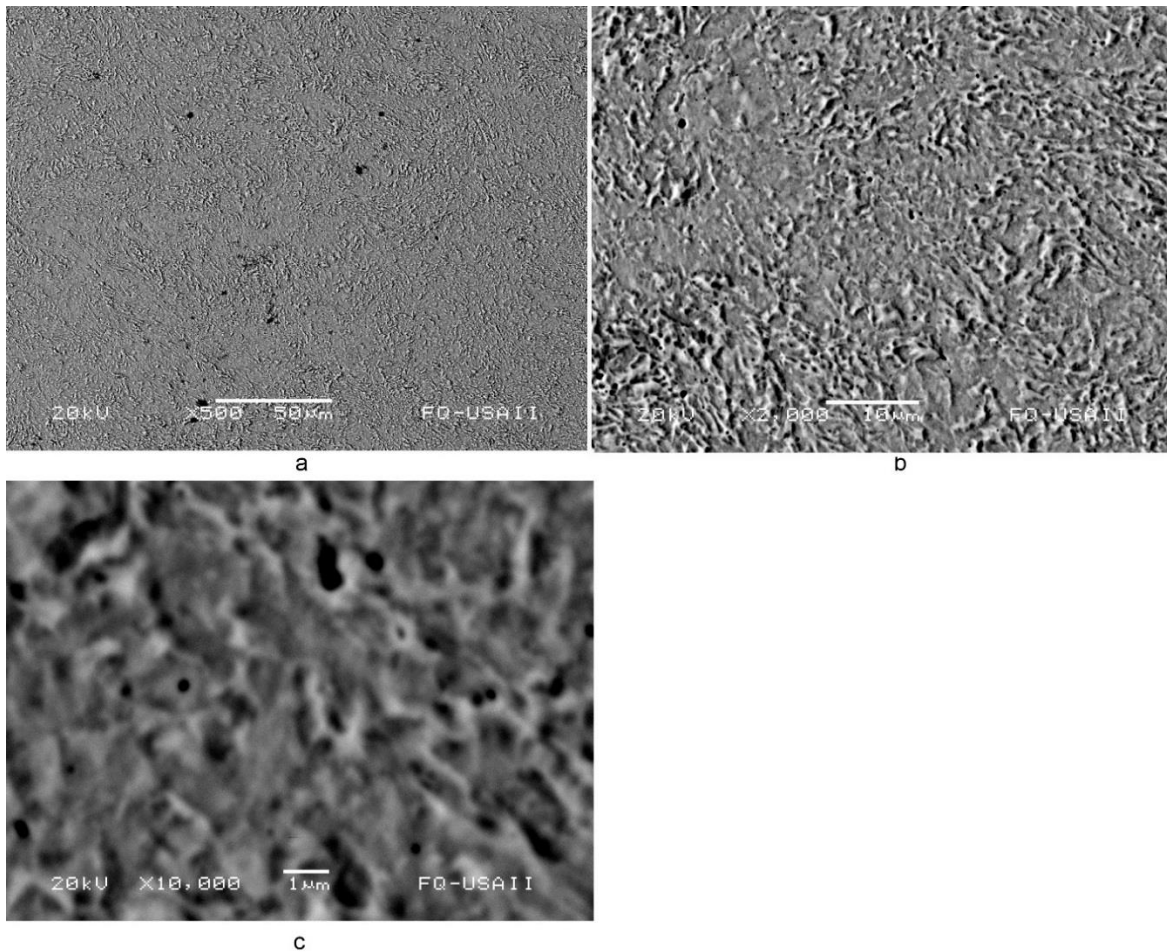


Figura 26 Imágenes de SEM de electrones retrodispersados del hierro ARMCO con *ECAP* a distintas magnificaciones; a) 500x b) 2000x y c) 10000X.

En la **Figura 26.a** se aprecia una morfología heterogénea en toda la superficie. A esta magnificación no queda muy claro el borde ni la geometría de los distintos granos. En la **Figura 26.b** se observa con mayor detalle el relieve de los granos en la matriz. A estos aumentos se aprecia una distribución de granos sin una forma específica en la matriz metálica. Por último en la **Figura 26.c**, se aprecia la distribución de los granos refinados con mayor aumento. Se puede decir que los granos muestran un tamaño de grano medio que ronda la micra.

Comparando las imágenes de las **Figuras 25 y 26** del hierro ARMCO sin y con *ECAP* se observa que el refinamiento de grano vía *ECAP* en efecto disminuyó el tamaño de grano en la matriz metálica; sin embargo, en este material no se obtuvieron granos con forma definida. A 20000X se aprecia que en el que no se procesó con *ECAP* se resuelve únicamente la rugosidad de la superficie del material; mientras que en el que se procesó con *ECAP* comienzan a resolverse los límites de los granos presentes; dichos granos son muy pequeños (alrededor de una micra).

Con base en los resultados anteriores se comprueba que el proceso de *ECAP* produce una disminución considerable del tamaño de grano del hierro ARMCO normalizado.

Después de la caracterización microestructural se procede a analizar el comportamiento electroquímico de las muestras. A continuación se presentan los resultados obtenidos con las diferentes técnicas electroquímicas.

5.1.4 Gráficos de EIS para el hierro ARMCO con acabado pulido

A continuación se presentan los resultados de la técnica EIS obtenidos para el sistema hierro ARMCO con acabado a espejo tras 216 horas de exposición al medio agresivo de estudio.

La Figura 27 muestra la evolución del gráfico de Nyquist para el hierro ARMCO sin *ECAP* con acabado pulido tras 216 h de exposición al electrolito.

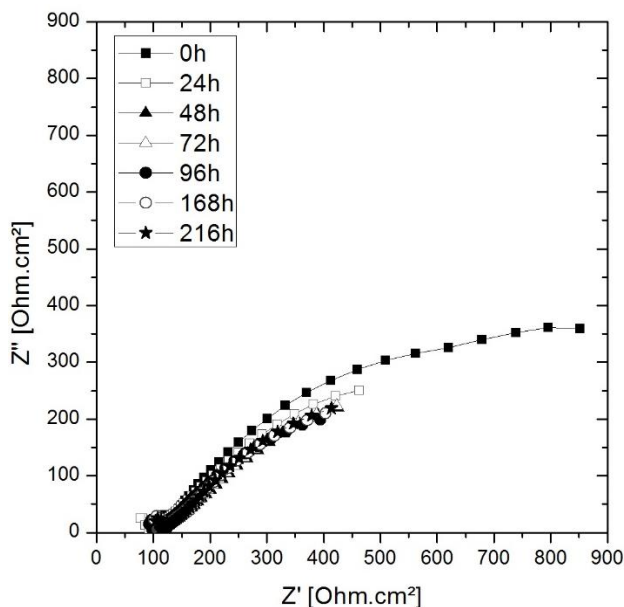


Figura 27 Evolución del gráfico de Nyquist para el hierro ARMCO sin *ECAP* con acabado pulido tras 216h de exposición al medio corrosivo.

Durante todo el tiempo que dura el ensayo, se observa la presencia de un arco capacitivo con origen en torno a los 100ohm-cm², que puede estar relacionado con la disolución del metal en el proceso de corrosión. El diámetro de dicho arco se asocia con la resistencia a la transferencia de carga [34-36]. Se observa que a las 0 h de inmersión en la solución corrosiva el material presenta una mayor resistencia a la transferencia de carga con valores que ampliamente superan los 900 ohm-cm² (al tratar de cerrar el arco, el valor obtenido supera la escala del gráfico); mientras que en los demás tiempos de inmersión permanecen relativamente constantes con valores aproximados a 900 ohm-cm². Por lo tanto, se deduce que al aumentar el tiempo de inmersión, la resistencia a los procesos de corrosión disminuye drásticamente durante las primeras horas de inmersión. A partir de las 24 h se puede afirmar que el proceso de oxidación se estabiliza debido, probablemente, a la presencia de una capa de óxido protector.

Para poder comparar lo que sucede en el hierro ARMCO con *ECAP*, se presenta la evolución en tiempo de dicho sistema de la respuesta obtenida mediante EIS, **Figura 28**.

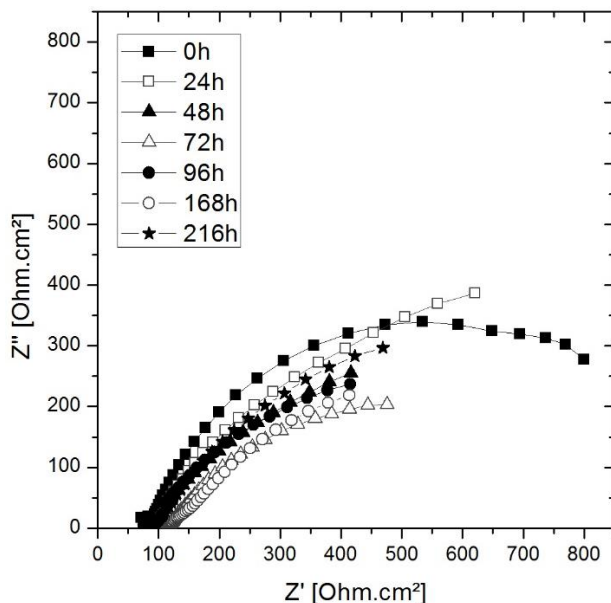


Figura 28 Evolución del gráfico de Nyquist para el hierro ARMCO con *ECAP* con acabado pulido tras 216 h de exposición al medio corrosivo.

En el gráfico de Nyquist del hierro ARMCO con *ECAP* (**Figura 28**) se observa, al igual que en el sistema sin *ECAP*, la presencia de un arco relacionado con el proceso de resistencia a la transferencia de carga. El origen de dicho arco se presenta en ambos sistemas aproximadamente a los 100 ohm-cm² (**Figura 27**). A tiempo cero se observa que el sistema muestra valores de resistencia menores que los del sistema sin *ECAP*. Además, a las 24 horas, no se aprecia una disminución tan significativa de la resistencia a los procesos de corrosión como ocurre en el sistema anterior. En este caso, no se observa una estabilización del comportamiento del sistema; esto se aprecia en las variaciones de los valores de resistencia a la transferencia de carga que varían entre los 700 y 900 ohm-cm² durante el tiempo que dura el experimento. En este caso, también se observa que la resistencia a la transferencia de carga es mayor a las 0 h de inmersión y con el paso del tiempo muestra una clara tendencia a disminuir sin alcanzar nunca una estabilización. Según estos resultados el metal con *ECAP* muestra una disminución de la resistencia a los procesos de oxidación sin que se alcance una estabilización en su comportamiento. Al final del ensayo, se obtiene un resultado final de resistencia a la corrosión semejante al de su análogo sin *ECAP*.

Para complementar el análisis mediante EIS se presentan los resultados obtenidos representados mediante el diagrama de Bode.

En la **Figura 29** se observa la variación del módulo de impedancia y el ángulo de fase en función del tiempo de exposición del hierro ARMCO sin ECAP.

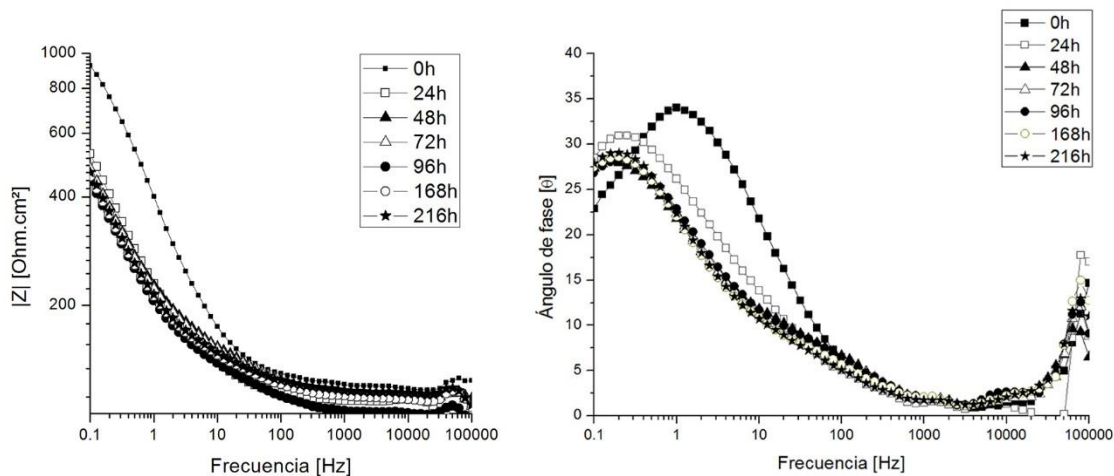


Figura 29 Evolución del gráfico de Bode para el hierro ARMCO sin ECAP con acabado pulido tras 226 h de exposición al medio de estudio.

Analizando dichos diagramas se observa que existen dos constantes de tiempo: la centrada en valores de alta frecuencia (10^4 Hz) que puede ser referida a la interfase metal/electrolito y una segunda a baja frecuencia (1 Hz) que está relacionada con la capa de óxido del metal [37].

La señal localizada en la zona de alta frecuencia posee valores de ángulo de fase pequeños ($<5^\circ$) mientras que la señal a baja frecuencia alcanza valores de 30° , aproximadamente. Cabe destacar, que a medida que aumenta el tiempo de exposición la señal a baja frecuencia se va desplazando hacia la izquierda; es decir a valores de menor frecuencia. Este comportamiento es característico de sistemas estables en los que los procesos de corrosión se van frenando por la presencia de una capa de óxido protectora. La disminución del valor del ángulo de fase puede estar relacionada con un deterioro paulatino de la capa de óxidos [38]. En relación a los valores del módulo de impedancia, la primera constante muestra un módulo de valor aproximado de 120ohm.cm^2 . Este valor se encuentra en el rango normal

de valores para la resistencia a la transferencia de carga en la interfase metal/electrolito. El módulo de impedancia de la señal a baja frecuencia inicialmente muestra valores cercanos a los 900 ohm.cm². Tras 24 horas de exposición se observa una disminución hasta valores entre 400 y 600 ohm.cm². Estos valores permanecerán constantes hasta el final del ensayo lo que demuestra la estabilidad del sistema [37].

La **Figura 30** presenta el gráfico de Bode para el hierro ARMCO con *ECAP*.

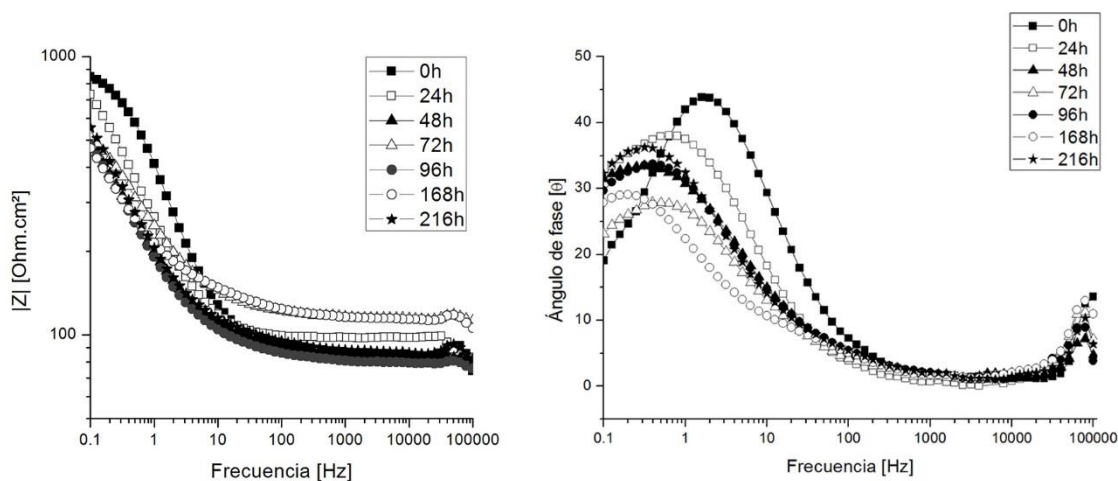


Figura 30 Evolución del gráfico de Bode para el hierro ARMCO con *ECAP* con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio

Al igual que en el sistema sin *ECAP*, se observan dos constantes de tiempo: la primera a alta frecuencia (10⁴ Hz) que puede asociarse a los fenómenos en la interfase metal/electrolito y la segunda centrada en la zona de baja frecuencia (1 Hz) se puede relacionar con la formación de la capa de óxidos. En este caso se aprecia que los valores del módulo de impedancia del sistema global muestran un comportamiento similar que los del sistema sin *ECAP*; es decir, inicialmente se aprecia un valor máximo que paulatinamente va descendiendo conforme aumenta el tiempo de exposición. En este caso llama la atención la evolución de la señal situada a baja frecuencia. Como se comentó en el análisis del gráfico de Nyquist el sistema con *ECAP* muestra un comportamiento variante en todo momento que nunca llega a estabilizarse en el tiempo. Esto se aprecia en la variación del valor de

la frecuencia característica de esta señal: va variando mientras muestra un desplazamiento global hacia valores de menor frecuencia (los procesos de corrosión se van haciendo más lentos).

Comparando ambos sistemas se observa que aunque los módulos de impedancia globales son muy parecidos, el comportamiento del sistema sin *ECAP* muestra una tendencia más clara a estabilizarse.

5.1.5 Gráficos de EIS para el hierro ARMCO sin acabado superficial

Con los datos de EIS capturados del hierro ARMCO sin acabado superficial se procedió a realizar sus representaciones en gráficos de Nyquist y Bode.

En la **Figura 31** se presenta el gráfico de Nyquist para el hierro ARMCO sin *ECAP* sin acabado superficial.

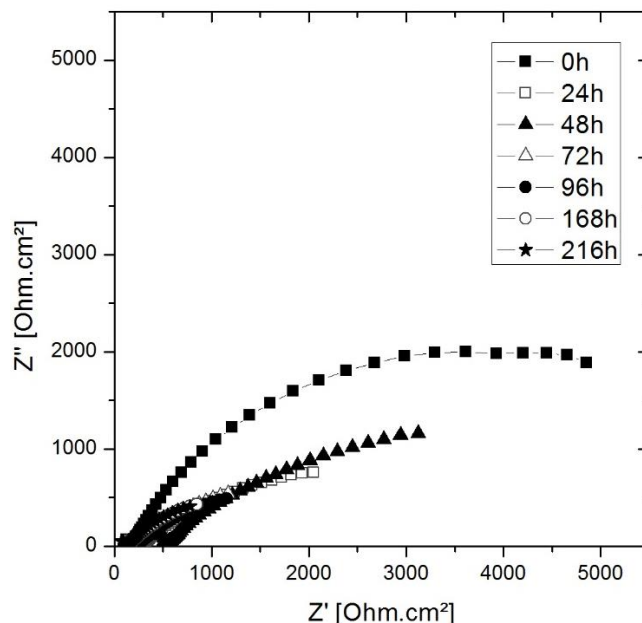


Figura 31 Evolución del gráfico de Nyquist para el hierro ARMCO sin *ECAP* sin acabado superficial tras 216 h de exposición al medio corrosivo.

Se observa para todos los tiempos la presencia de un arco capacitivo que comienza en la región de alta frecuencia y se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga [34-36]. Se observa que al aumentar el tiempo de inmersión en el medio

corrosivo, disminuye la resistencia a la transferencia de carga; es decir, el metal se oxida con mayor facilidad. Si se compara este comportamiento con el de hierro ARMCO pulido y sin *ECAP*, se observa que este sistema muestra valores de impedancia globales mucho mayores a los del sistema pulido; esta diferencia puede estar relacionada con la ausencia de capa de óxido de las muestras pulidas.

Para comparar el comportamiento de los sistemas sin acabado superficial en la **Figura 32** se presentan los resultados para el sistema con tratamiento *ECAP*.

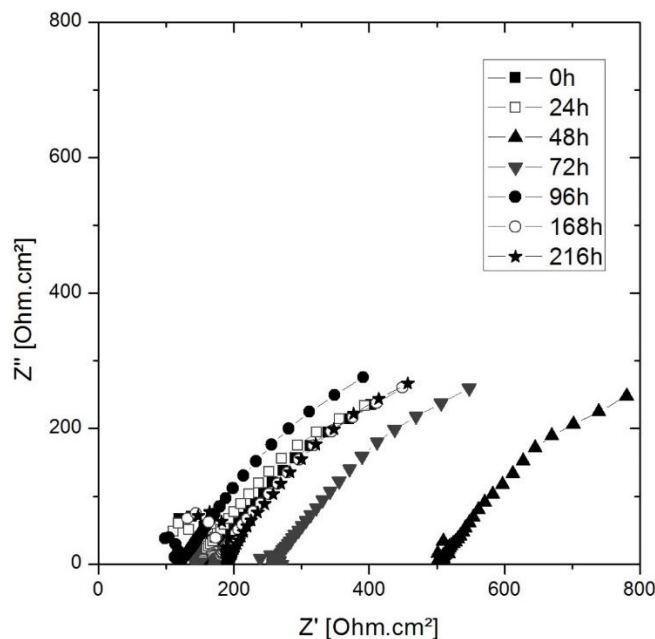


Figura 32 Evolución del gráfico de Nyquist para el hierro ARMCO, con *ECAP* sin acabado superficial, tras 216 h de exposición al medio corrosivo.

En la **Figura 32** llama la atención que para las series a 48 y 72 h se produce un desfase con relación al comportamiento de las demás mediciones. Además, se observa la presencia de un único arco capacitivo. El desplazamiento en los valores obtenidos indica que el sistema está mostrando más resistencia a la presencia de procesos de corrosión. Un análisis más detallado se realizará en relación al gráfico de Bode.

Al comparar el sistema de hierro ARMCO, sin acabado superficial, sin y con *ECAP* se observa que los valores de impedancia mostrados por el sistema con *ECAP* son

más pequeños. Todas las series de puntos muestran la presencia de un semicírculo de morfología y radio parecido que se va desplazando hacia valores de mayor resistencia. Este comportamiento puede estar relacionado con un aumento de la resistencia del electrolito o con fenómenos relativos a la interfase metal/electrolito. Cabe destacar que su sistema análogo sin *ECAP* muestra una pérdida paulatina de resistencia desde el comienzo del ensayo.

A continuación se realizará un análisis más detallado a partir de los gráficos de Bode correspondientes para cada sistema.

En la **Figura 33** se presenta el ángulo de fase para el hierro ARMCO sin *ECAP* sin acabado superficial.

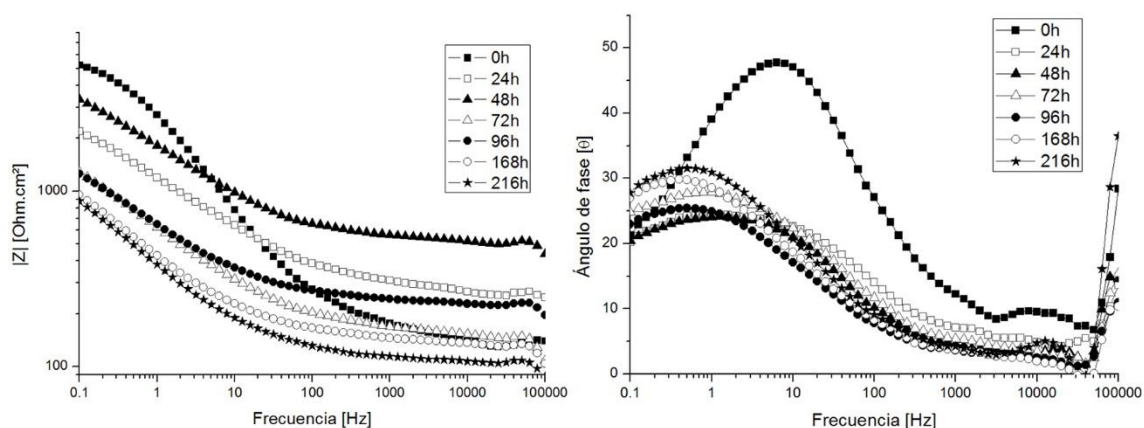


Figura 33 Evolución del gráfico de Bode del hierro ARMCO sin *ECAP* sin acabado superficial tras 216 horas de exposición al medio corrosivo.

Se observa que al igual que en los sistemas pulidos, existen dos señales características con igual asignación; una a alta y otra a baja frecuencia. Es decir; existen dos constantes de tiempo. Los valores de frecuencia característica de dichas señales corresponden al valor de frecuencia del mayor ángulo (θ_{max}) de cada señal. La frecuencia característica de la señal a alta frecuencia casi no sufre modificación durante el tiempo de ensayo (10^4 Hz) mientras que la frecuencia característica de la señal situada a baja frecuencia se desplaza hacia bajas frecuencias; por lo que los procesos de corrosión del sistema se van ralentizando (se hacen más lentos).

En este sistema se aprecia que los módulos de impedancia global soy muy elevados (5000 ohm-cm² al tiempo inicial); como se comentó con anterioridad esto está relacionado con la presencia de una capa de óxido que nunca se quitó debido (a diferencia de los sistemas pulidos) a que estos sistemas se estudiaron como se recibieron; es decir, sin realizar ninguna modificación superficial. El módulo de impedancia global al finalizar el ensayo se estabilizó en valores cercanos a 1000 ohm-cm².

En la **Figura 34** se presentan los gráficos de bode obtenidos para el sistema con *ECAP*.

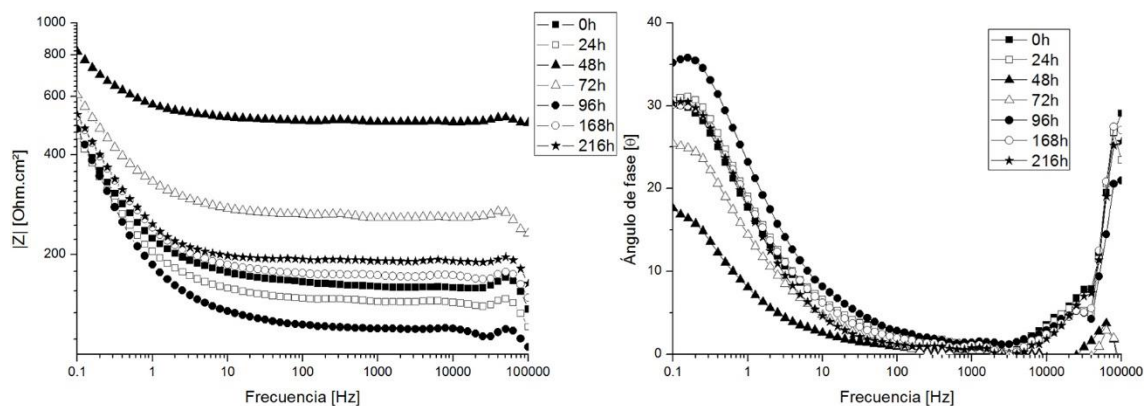


Figura 34 Evolución del gráfico de Bode el hierro ARMCO, con *ECAP* sin acabado superficial, tras 216 horas de ensayo.

En el gráfico de la **Figura 34** lo que más llama la atención es la diferencia de valores de resistencia en comparación con el sistema sin *ECAP*. Al tratarse de dos sistemas en los que no se ha realizado ningún tipo de modificación superficial, es lógico pensar que para ambos casos tiene que haber presente una capa de óxidos protectores. Sin embargo, en este sistema se aprecia que la impedancia global del sistema a tiempo cero tiene un módulo de impedancia del orden de 800 ohm-cm²; hecho que puede estar relacionado con la presencia de una capa de óxido de menor espesor y por tanto menos resistiva. Esta circunstancia podría estar relacionada con una velocidad de reacción con la atmósfera más baja de tal forma que la capa de óxidos tarde más tiempo en crearse, como resultado del tratamiento de *ECAP*. Al

final del experimento se obtiene un módulo de impedancia global en torno a los 500 ohm-cm²; dicho valor es semejante al obtenido por los sistemas de hierro ARMCO pulidos.

Además, referente a la señal de ángulo de fase se aprecia que existen las mismas constantes de tiempo a alta y baja frecuencia que se venían obteniendo en los anteriores sistemas. Al igual que antes, la señal de alta frecuencia se relaciona con procesos relativos a la interfase metal/electrolito y la de baja frecuencia a la corrosión del metal. Cabe destacar la estabilidad de ambas señales, dado que apenas sufren variación en el valor de frecuencia característica desde el comienzo del ensayo. En este caso destaca la variación del módulo relacionado con los fenómenos de transferencia en la interfase, ya que en vez de sufrir un continuo descenso (como venía ocurriendo en los anteriores sistemas) se aprecia que a las 48 horas sufre un aumento significativo. Este hecho puede estar relacionado con un cambio en el comportamiento del sistema a estudio inducido por el *ECAP* que altera las reacciones en la interfase; es decir, tal vez debido al tamaño de grano del orden de micrómetros, el mecanismo de corrosión se afecta de alguna manera que genera que los procesos que suceden en la interfase metal/electrolito, tal como el intercambio de electrones o la migración de iones a través de la capa de óxidos, se vuelva más considerable; sin embargo, a medida que aumenta el período de exposición al medio, el módulo de impedancia de este proceso disminuye considerablemente.

5.1.6 Resultados de EN con acabado pulido para el hierro ARMCO

Los datos obtenidos de las mediciones de ruido electroquímico fueron tratados estadísticamente en hoja de cálculo de *Microsoft Excel*.

Primero se realizaron las gráficas de voltaje y potencial en función del tiempo como las que se muestran en la **Figura 35**. Con base en estas gráficas se observó que los datos tuvieran una tendencia (aumentar o disminuir a través del tiempo), y de no ser así, se hacían ajustes de datos con la ecuación de la recta de la línea de tendencia.

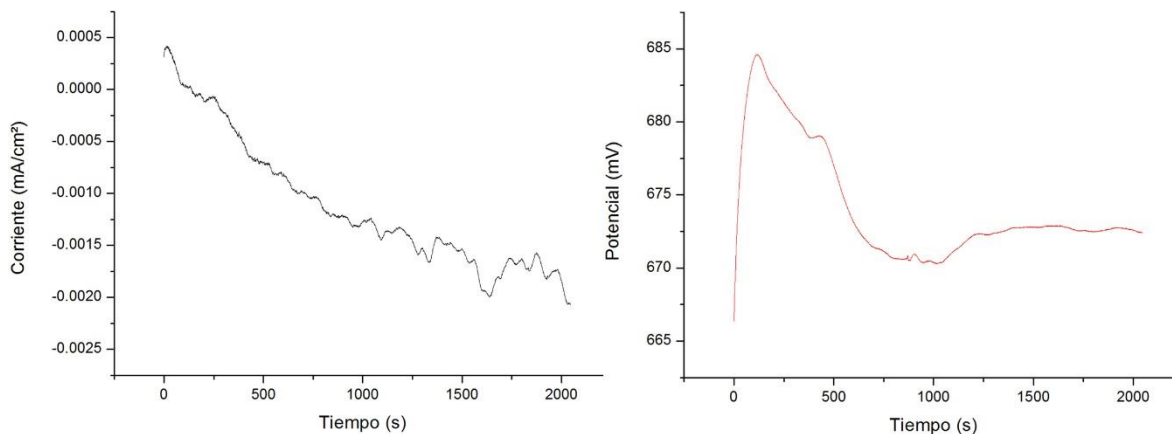


Figura 35 Ejemplo de gráfico de los datos obtenidos con la medida de ruido electroquímico para un tiempo de exposición al medio de estudio dado.

Teniendo los datos con una tendencia en específico se procedía a calcular la desviación estándar de los datos de voltaje y corriente, respectivamente. Después, con las desviaciones estándar se obtuvo la resistencia de ruido.

Finalmente se obtuvo el índice de localización según la **Ecuación 9** y el resultado se comparó en la **Tabla 1**, que aparece en la sección 3.5.2, para saber el tipo de corrosión.

Para obtener la i_{corr} se obtuvo primero la i_{corr} (**Ecuación 11**). Antes de calcular i_{corr} , fue necesario determinar B (**Ecuación 12**) utilizando empíricamente el valor de 120mV para determinar las pendientes de Tafel (ba y bc)

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n} \quad \text{Ecuación 11}$$

Tras los cálculos se obtuvo un valor de B igual a 0.02608V. Una vez obtenido este valor, se utilizó la **Ecuación 11** para obtener las i_{corr} para cada tiempo.

$$B = \frac{ba \cdot bc}{2.3 (ba + bc)} \quad \text{Ecuación 12}$$

Después se obtuvo I_{corr} multiplicando la i_{corr} por el área utilizada en cada sistema.

Para finalizar, se calculó la velocidad de corrosión en mm/año y en mpy.

Se hicieron los cálculos para todos los tiempos de inmersión. Los resultados se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2 Resultados del análisis estadístico de ruido electroquímico para el hierro ARMCO, sin y con *ECAP*, con acabado pulido.

Hierro ARMCO sin <i>ECAP</i>						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr		L.I.	Tipo corr.
			mm/año	mpy		
0	13189.9	1.98E-06	0.0050	0.1976	0.6674	Localizada
24	4752.3	5.49E-06	0.0139	0.5484	0.7440	Localizada
96	6823.7	3.82E-06	0.0097	0.3819	0.9997	Localizada
216	6520.6	4.00E-06	0.0102	0.3997	0.9989	Localizada

Hierro ARMCO con <i>ECAP</i>						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr		L.I.	Tipo corr.
			mm/año	mpy		
0	2.37E+09	1.10E-11	2.79413E-08	1.10E-06	0,8990	Localizada
24	6308.4	4.13E-06	0.0105	0.4131	0,9596	Localizada
96	11258.1	2.32E-06	0.0059	0.2315	0,9972	Localizada
216	8561.7	3.05E-06	0.0077	0.3044	0,4867	Localizada

Se calculó la V_{corr} en todos los sistemas únicamente para tener un valor con el cual comparar los resultados entre sí.

Se observa que los resultados de ruido electroquímico corroboran los resultados obtenidos anteriormente con la prueba de EIS: la velocidad de corrosión del hierro ARMCO sin *ECAP* es muy parecida en magnitud a las velocidades de corrosión del hierro ARMCO con *ECAP*. Siendo la velocidad de corrosión del sistema con *ECAP* un poco inferior al del sistema sin dicho tratamiento.

Los valores de V_{corr} obtenidos pueden ser considerados como velocidades de corrosión alta, pues si se comparan con otro material en el mismo medio agresivo y con las mismas condiciones superficiales, se observa que van de las 5 a las 13 micras por año, cuando otros materiales (como el cobre, que se abordará más adelante) apenas y llegan a perder una micra por año.

Para analizar más de forma gráfica las velocidades de corrosión obtenidas, se realizó un gráfico de la velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión del metal en el electrolito, que se presenta en la **Figura 36**.

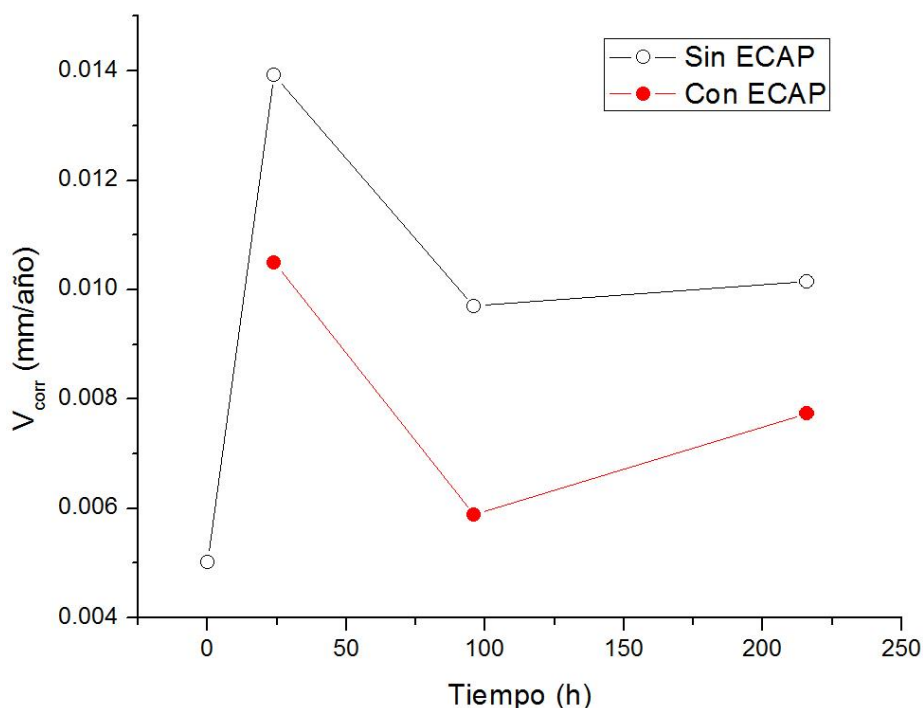


Figura 36 Comparación de la variación de la velocidad de corrosión en mm/año para el hierro ARMCO con acabado pulido.

En la **Figura 36** se observa que el hierro ARMCO sin *ECAP* tiene una tendencia idéntica al hierro ARMCO con *ECAP*. Siendo los valores de velocidad de corrosión inferiores a los del sistema con *ECAP*. Con lo anterior se deduce que en el hierro ARMCO con acabado pulido hay una pequeña mejora de las propiedades de resistencia a la corrosión para el sistema con *ECAP*.

Según el índice de localización, se obtuvo que los sistemas a todos los tiempos de inmersión sufren de corrosión localizada; es decir, hay un ataque selectivo sobre el metal, que se manifiesta por corrosión en áreas pequeñas, especiales o zonas sobre la superficie del metal en contacto con el ambiente; en este caso, el electrolito [39].

5.1.7 Resultados de EN para el hierro ARMCO sin acabado superficial.

Los resultados del análisis estadístico se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3 Resultados del análisis estadístico de ruido electroquímico para el hierro ARMCO, sin y con *ECAP*, con acabado superficial.

Hierro ARMCO sin <i>ECAP</i>						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr mm/año	Vcorr mpy	L.I.	Tipo corr.
0	18558.7	1.4053E-06	0.00970	0.3818	0.1884	Localizada
24	6684.1	3.9018E-06	0.02693	1.0602	0.1574	Localizada
96	2793.6	9.3356E-06	0.06443	2.5366	0.2505	Localizada
216	3024.1	8.6241E-06	0.05952	2.3433	0.9997	Localizada

Hierro ARMCO con <i>ECAP</i>						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr mm/año	Vcorr mpy	L.I.	Tipo corr.
0	372.2	7.01E-05	0.2492	9.8116	0.9917	Localizada
24	449.1	5.81E-05	0.2065	8.1315	0.9994	Localizada
96	714.2	3.65E-05	0.1299	5.1132	0.3603	Localizada
216	249.5	1.05E-04	0.3718	14.6367	0.2000	Localizada

Observando los datos calculados de velocidad de corrosión se aprecia que el sistema del hierro ARMCO con *ECAP* muestra una velocidad de corrosión mucho más elevada que la velocidad de corrosión del mismo material, sin *ECAP*. Como se

comentó, este hecho puede estar relacionado con la presencia de una capa de óxido de mayor espesor en el sistema sin tratamiento *ECAP*.

El tipo de corrosión según el índice de localización también indica que es localizada. Este comportamiento puede deberse a que la solución contiene iones cloruro, que son generadores de picaduras, que es un tipo de corrosión localizada [39].

Para confirmar que las diferencias entre las velocidades de corrosión del material sin *ECAP* y su análogo con *ECAP*, se presenta un gráfico de la velocidad de corrosión (mm/año) de los materiales en función del tiempo de inmersión en la solución corrosiva (**Figura 37**).

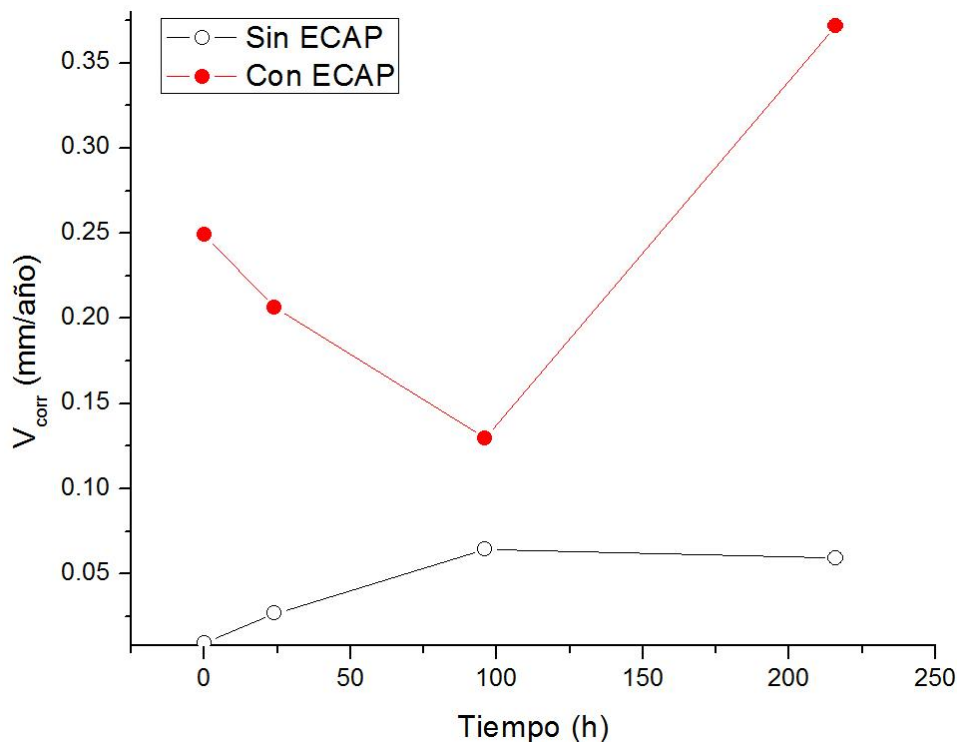


Figura 37 Comparación de la variación de la velocidad de corrosión en mm/año para el hierro ARMCO con acabado superficial.

En el gráfico de la **Figura 37** se observa que las velocidades de corrosión entre el hierro ARMCO sin *ECAP* son completamente diferentes a las de su análogo con *ECAP*. Mientras que el sistema sin *ECAP* muestra una tendencia a estabilizarse, la velocidad de corrosión en el sistema con *ECAP* se va acelerando

Existe una diferencia de aproximadamente 0.05 mm/año entre la mayor velocidad de corrosión del material sin *ECAP* y la menor velocidad de corrosión de su análogo con *ECAP*. Por lo tanto, se concluye que en términos de velocidad de corrosión el tratamiento *ECAP* en el hierro ARMCO es perjudicial, pues aumenta considerablemente la velocidad de corrosión y por ende, habrá mayor pérdida de material en el mismo período de exposición al medio corrosivo.

Finalmente, al comparar los resultados de velocidad de corrosión entre los metales pulidos y sin pulir se observa que los materiales se comportan de manera completamente diferente y esto hace que sea incorrecto compararlos directamente. Estas diferencias se cree que pueden ser debidas a que los sistemas poseen diferencias superficiales como la presencia de una capa de óxidos de mayor espesor para los sistemas sin tratamiento superficial. Además se observa que la técnica de ruido es más sensible a las modificaciones producidas sobre los sistemas sin tratamiento superficial durante el ensayo electroquímico.

Además, cabe destacar que estos ensayos se realizaron a una muestra con unas condiciones específicas de tratamiento *ECAP*. Es decir; variando ciertos parámetros como número o ángulo de los pases, puede ser posible llegar a condiciones que resulten más propicias para frenar los procesos de corrosión; pero eso es un tema para futuros trabajos.

5.1.8 Microanálisis químico con EDS del hierro ARMCO

Para hacer un control de la composición de las muestras ensayadas se realizó un microanálisis químico con EDS (*Electron Dispersion Spectroscopy*) sobre las muestras de hierro ARMCO. Los patrones de difracción se muestran en la **Figura 38**.

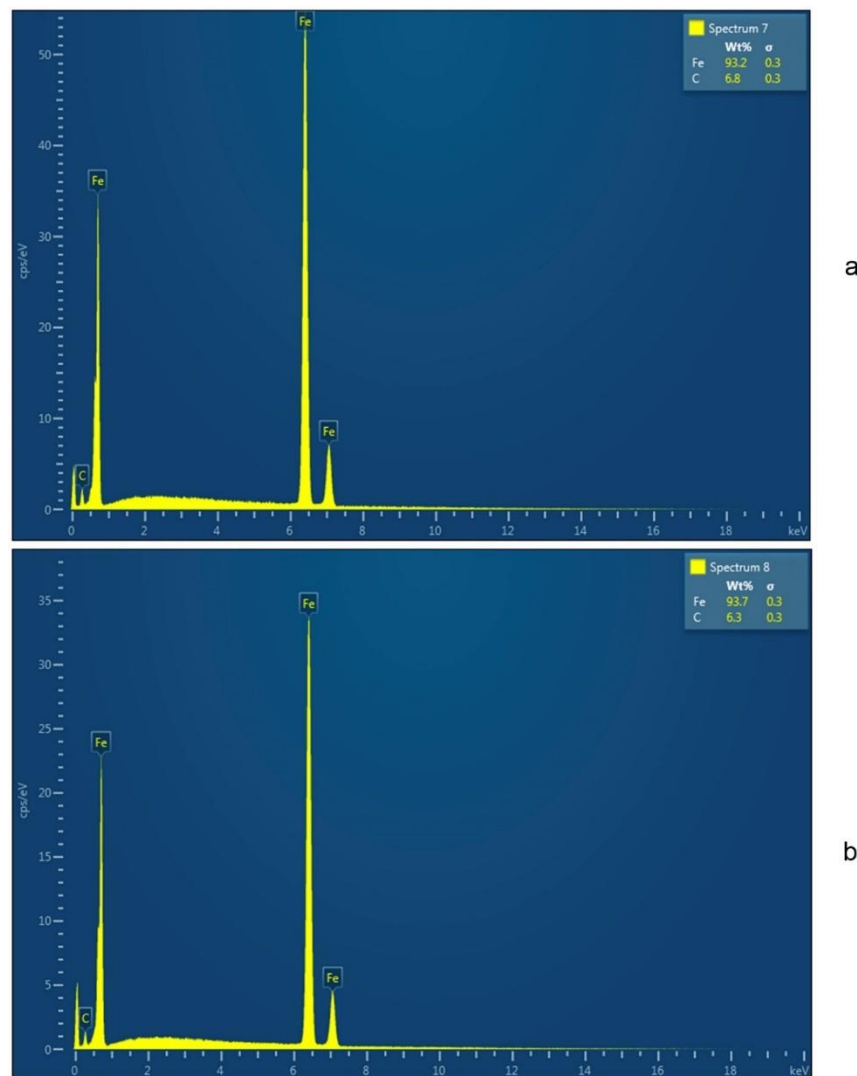


Figura 38 Espectro de EDS del hierro ARMCO a) sin *ECAP* y b) con *ECAP*.

En la **Figura 38** se observa el espectro de rayos X característicos K_{α} , K_{β} y L_{α} para el hierro y un pico de traslape de los rayos x K_{α} y K_{β} del carbono. Ambos presentan

aproximadamente 93% en peso de hierro y el resto de carbono. La presencia de carbono puede estar relacionada con la pasta de diamante que se utilizó en el proceso de pulido o con la propia cinta de grafito que se emplea para fijar la muestra al portamuestras del SEM. Cabe señalar que este tipo de hierro tiene menos de 0.020% de carbono.

5.1.9 Caracterización de óxidos del hierro ARMCO

Después de 216 h de inmersión al medio corrosivo, se secaron las muestras y se rasparon de la superficie los óxidos de hierro obtenidos. La **Figura 39** presenta el difractograma de los productos de corrosión del hierro ARMCO sin *ECAP*, después de ser sometido a 216h de inmersión en el electrolito.

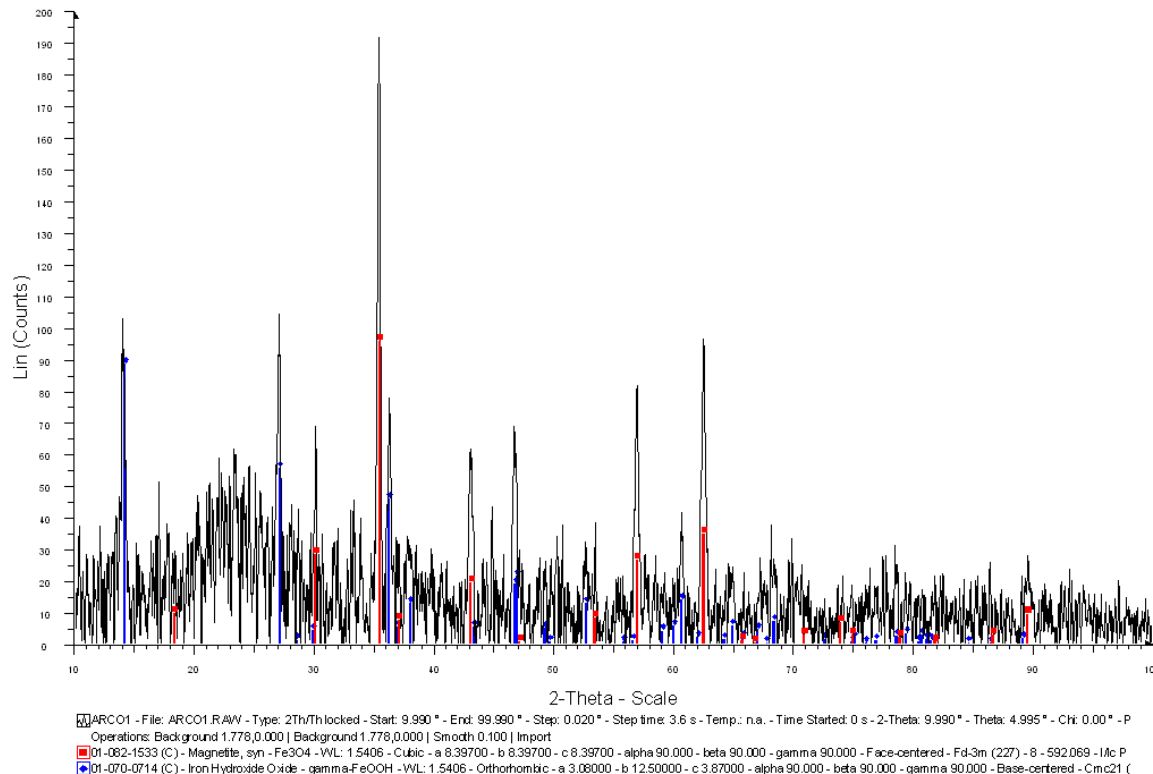


Figura 39 Patrón de difracción de rayos x de los óxidos encontrados en el hierro ARMCO sin *ECAP* con acabado pulido después de 216h de inmersión al medio corrosivo.

Los patrones estándar de difracción de la magnetita (rojo) [40] y del γ -FeOOH (azul) [41] se muestran como barras de colores en la imagen.

Al comparar los patrones estándar de difracción y los obtenidos en la muestra, se observa que se produjo magnetita y oxihidróxido de hierro (óxido de hierro (II) hidratado). Esto se observó también con las tonalidades características de los óxidos sobre la superficie de los electrodos de trabajo (negro y rojo).

Con estos resultados se puede concluir también que la segunda constante de tiempo observada en los gráficos de impedancia se refería a la producción de estos productos de corrosión.

Los óxidos de los otros tres materiales (ARMCO superficial y ARMCO con *ECAP* pulido y sin pulir) no pudieron ser analizados, ya que se perdió la mayor cantidad al lavar el recipiente que contenía las muestras y lo poco que quedó estaba fuera del límite de detección del equipo.

5.1.10 Ángulo de contacto del hierro ARMCO

Después del análisis metalográfico, las muestras usadas para tal fin se desbastaron con lija 4000 para quitar el ataque químico y una vez desbastadas, se usaron para el ángulo de contacto.

En la **Figura 40** se muestran las imágenes obtenidas de la prueba de ángulo de contacto.

Con las imágenes anteriores se calculó con el *software* ADVANCE el ángulo de contacto de la gota con la superficie del metal. Los resultados se muestran en la **Tabla 4**:

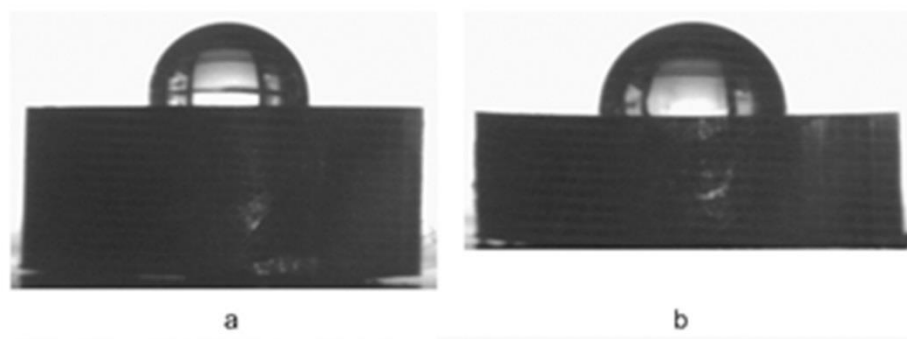


Figura 40 Ángulos de contacto del hierro ARMCO a) sin *ECAP* y b) con *ECAP*.

Tabla 4 Ángulos de contacto del hierro ARMCO

Muestra	Ángulo de contacto (grados)
Hierro ARMCO	94.7
Hierro ARMCO con <i>ECAP</i>	98.4

Un mayor ángulo de contacto significa una menor humedad en la superficie del material y por tanto, menor energía superficial; es decir, el líquido permanecerá como una gota en lugar de empapar la superficie. Esto indica, entonces, qué tan hidrofóbica es la superficie del material de estudio.

La **Figura 40** y la **Tabla 4** muestran los resultados de la prueba de ángulo de contacto. En el hierro ARMCO se observa que el ángulo de contacto en el material sin *ECAP* es menor sólo por un par de grados, lo que indica que éste material es ligeramente menos hidrofóbico (posee mayor energía superficial) que su análogo con *ECAP*. Esto está en concordancia con lo obtenido en las técnicas de EIS y EN para las muestras pulidas, donde el sistema con *ECAP* mostraba un comportamiento frente a los procesos de corrosión ligeramente mejor.

5.2 Cobre FRHC

5.2.1 Caracterización de estructura cristalina del cobre FRHC con XRD

Para determinar si la estructura FCC del cobre puro cambia al utilizar el proceso de *ECAP* para refinar el grano, se utilizó la técnica de difracción de rayos x (XRD).

La **Figura 41** presenta el difractograma obtenido para el cobre FRHC. Se observa que los picos obtenidos con el equipo encajan perfectamente con el patrón estándar

de difracción del cobre [42], por lo tanto, se comprueba que el cobre FRHC sin *ECAP* es puro y no existen otras fases presentes en el material. Con esto también se sabe que el cobre FRHC presenta una estructura cristalina FCC.

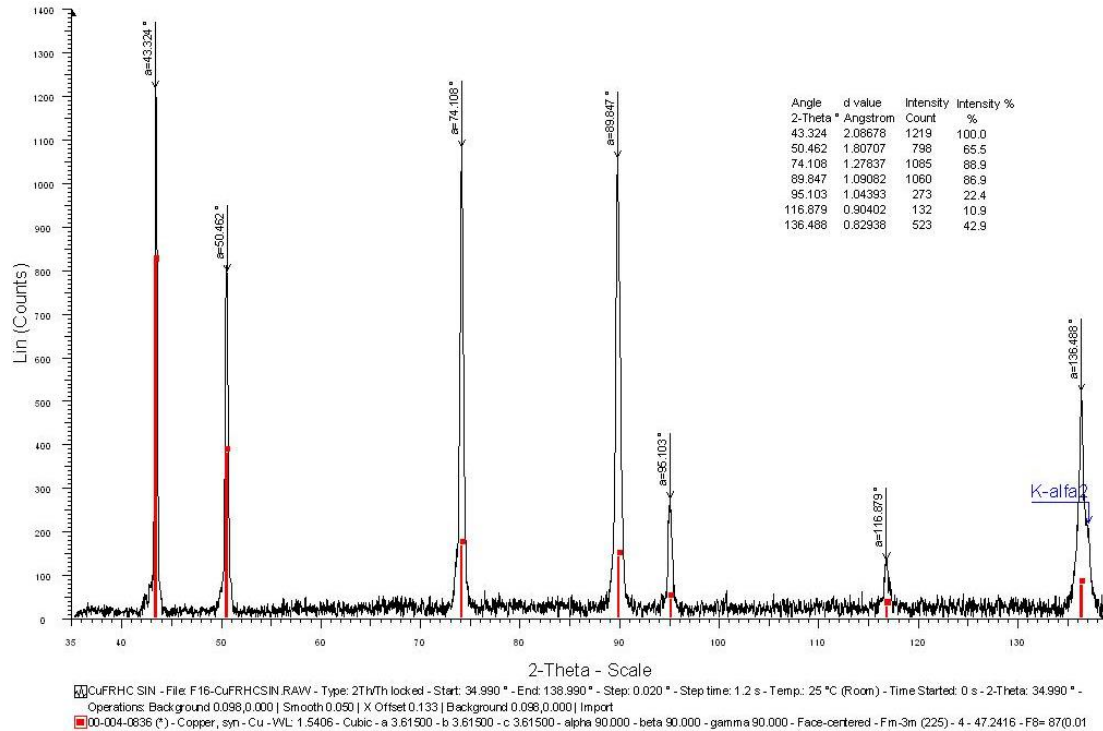


Figura 41 Patrón de difracción de rayos x del cobre FRHC sin *ECAP*.

En comparación, el patrón de difracción del cobre FRHC con *ECAP* se presenta en la **Figura 42**.

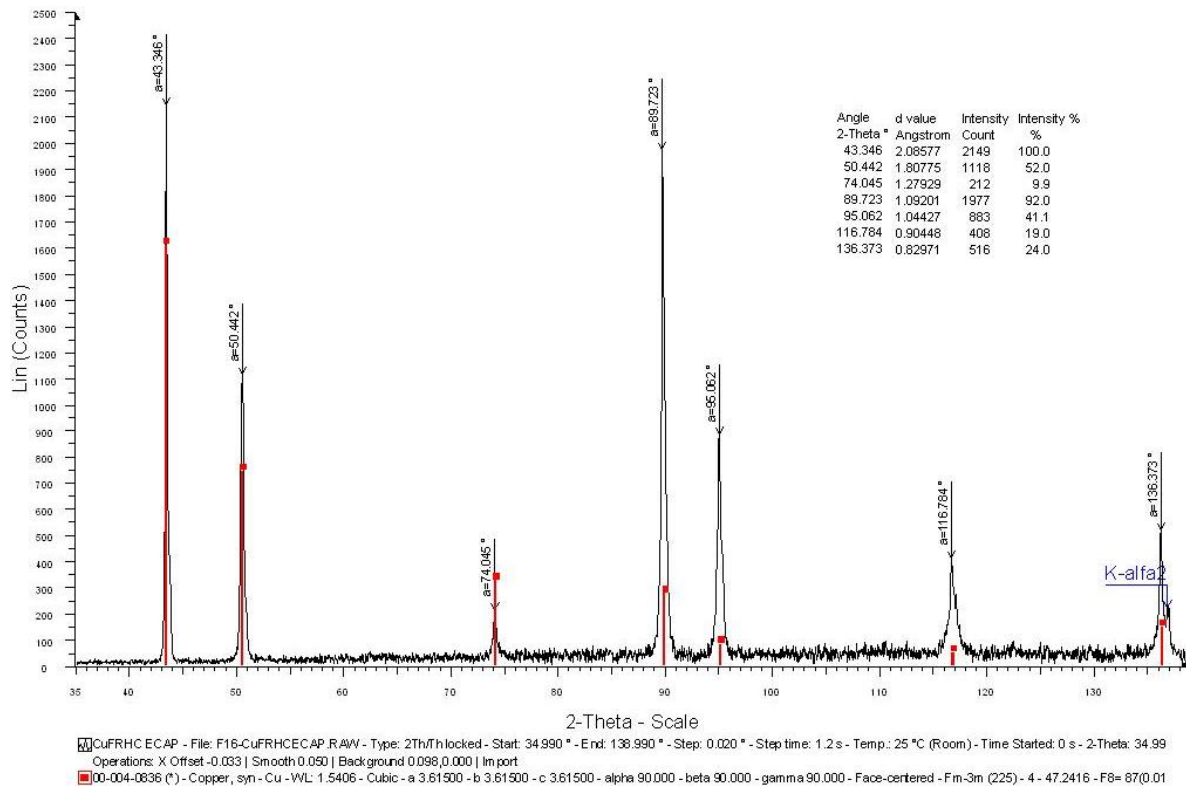


Figura 42 Patrón de difracción de rayos x del cobre FRHC con ECAP

En el difractograma de la **Figura 42** se observa que los picos obtenidos en la prueba se acoplan a la perfección con el patrón de difracción estándar del cobre marcado en color rojo.

Se observa que hay un ligero ensanchamiento en los picos en el difractograma del material con ECAP. Esto se relaciona con la reducción de tamaño cristalino [32,33].

Para corroborar lo anterior se realizó la preparación metalográfica y posterior obtención de imágenes de microestructura, presentadas en las secciones siguientes.

5.2.2 Imágenes del cobre FRHC usando MO.

En la **Figura 43** se presenta la microestructura del cobre FRHC sin ECAP, observada con microscopio óptico.

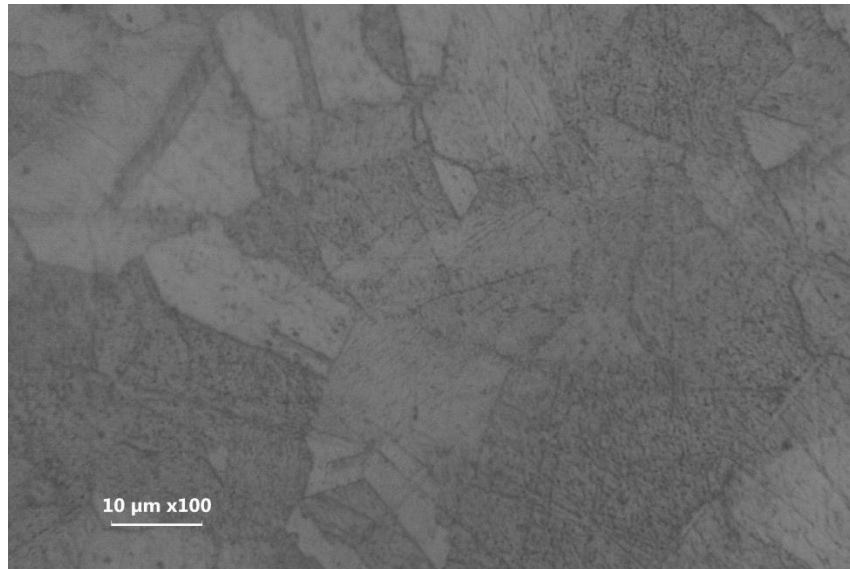


Figura 43 Microestructura del cobre FRHC sin *ECAP* tomada con el objetivo de 100 aumentos.

La superficie del material se atacó químicamente con el reactivo mencionado en la sección 4.3.1 y se tomó la fotografía usando la lente objetivo de 100X. Se observa que el material tiene granos grandes y equiaxiados, con un tamaño mayor a las 10 micras. Los límites de grano son perfectamente revelados y se aprecian ligeras líneas del desbaste, que no fueron completamente eliminadas en el procedimiento de pulido.

Para comparar el efecto del *ECAP* en la microestructura del material, se presenta en la **Figura 44** la microestructura del cobre FRHC con *ECAP*. El procedimiento para obtener la imagen fue exactamente el mismo que el descrito anteriormente.

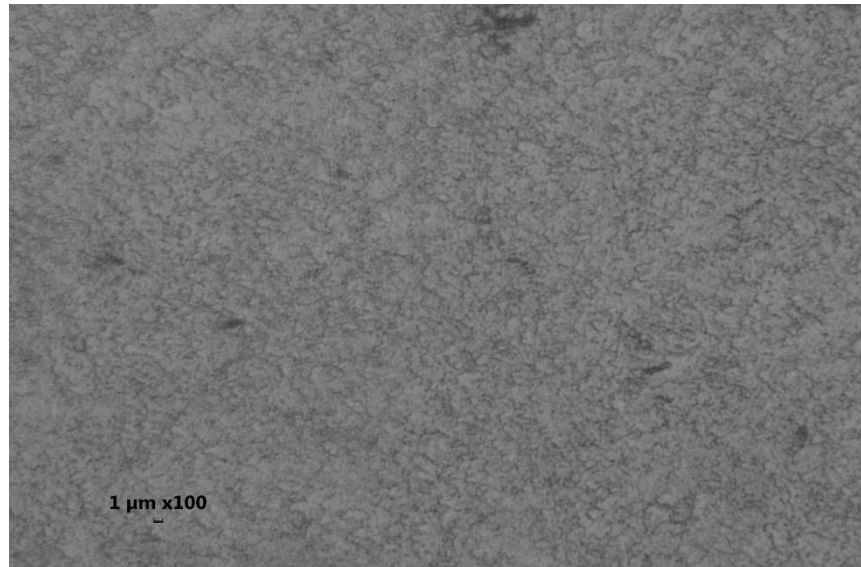


Figura 44 Microestructura del cobre FRHC con *ECAP*.

Se observa que los granos que tiene el material son sumamente pequeños, pues miden una micra o menos. Los granos son equiaxiados y la superficie posee poros y líneas del proceso de desbaste que no fueron completamente eliminadas en el pulido.

Comparando las **Figura 43** y **44**, se observa que aunque las fotografías están tomadas usando la misma magnificación, en el material con *ECAP* los tamaños de grano son un orden de magnitud más pequeños que en su análogo sin *ECAP*. Lo anterior evidencia el efecto que tiene el *ECAP* usado como método para refinar el grano de los metales. El hecho de observar granos de este tamaño también sirve para corroborar que la muestra no ha sufrido recristalización durante el proceso de corte y pulido.

5.2.3 Imágenes del cobre FRHC usando SEM

Para completar el análisis metalográfico, se presentan las imágenes obtenidas con SEM del cobre FRHC sin y con *ECAP*.

Las imágenes fueron tomadas con la misma magnificación para poder compararlas.

En la **Figura 45** se presenta la imagen de SEM del cobre FRHC. En el a) se observa la microestructura típica del cobre y sus aleaciones: presenta granos equiaxiados

cuyo tamaño ronda los 20 micrómetros. Los puntos negros son poros en la superficie. En el inciso b se aprecian los límites de grano del mismo material; se observa que continúan resolviéndose los poros. Finalmente, en el c) a 10000X únicamente se observa la rugosidad de la superficie.

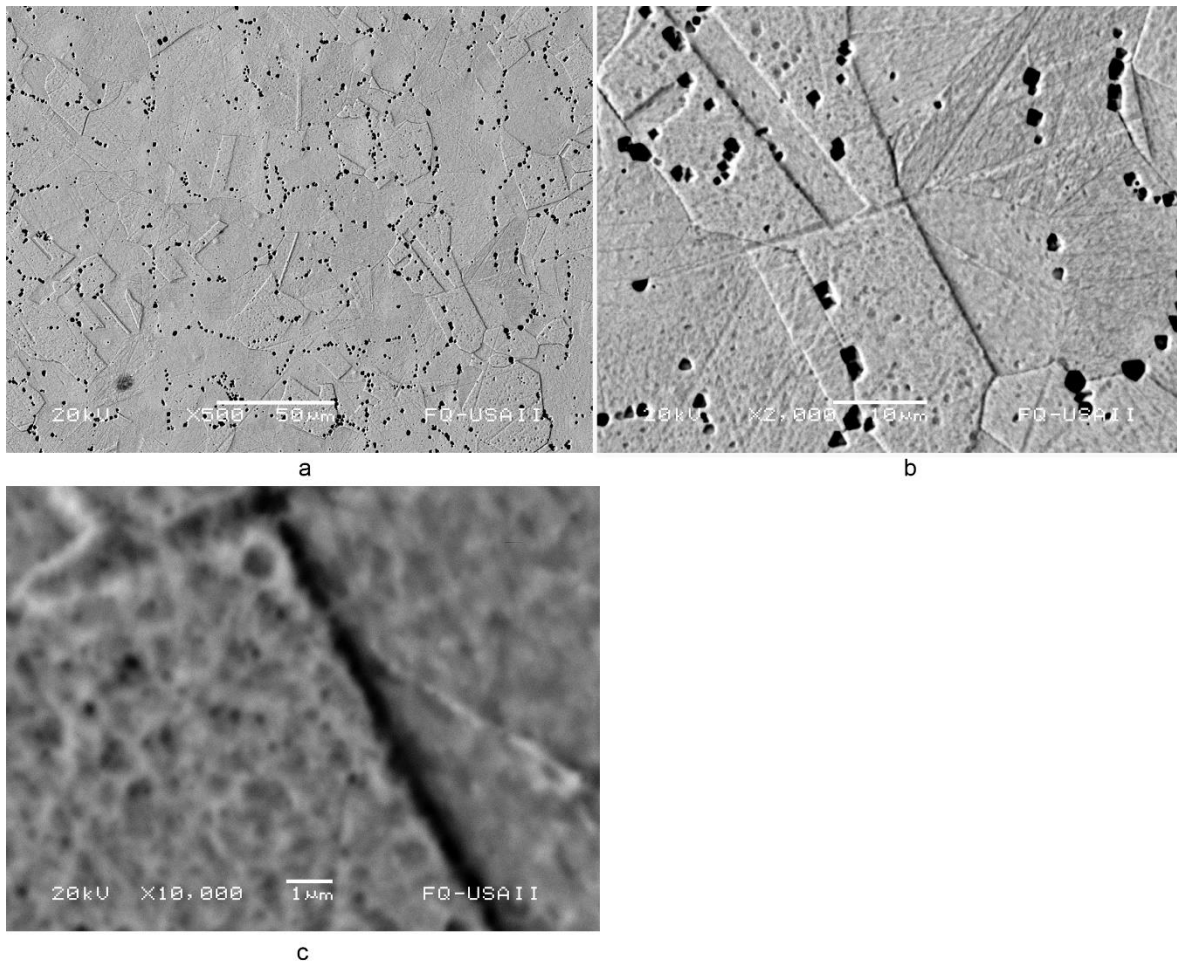


Figura 45 Imágenes de SEM del cobre FRHC sin *ECAP* tomadas con electrones retrodispersados a distintas magnificaciones; 500x a) 2000x b) y 10000x c).

Para comparar la microestructura a un número mayor de magnificaciones, se presentan las imágenes de SEM del cobre FRHC con *ECAP* en la **Figura 46**.

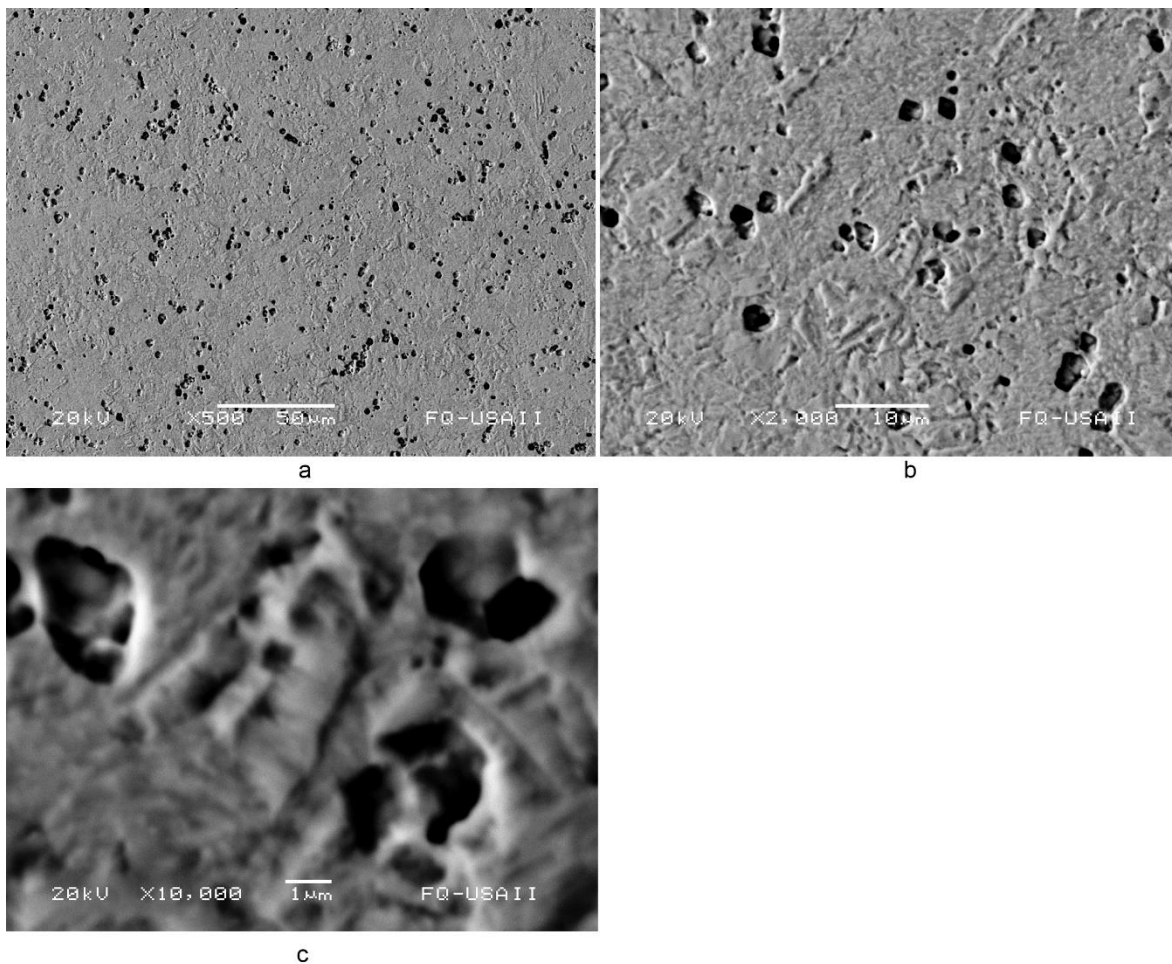


Figura 46 Imágenes de SEM del cobre FRHC con *ECAP*, tomadas con electrones retrodispersados a distintas magnificaciones; 500X a) 2000X b) y 10000X c).

En la **Figura 46.a** se observan una matriz metálica con granos muy pequeños; además, se resuelve la presencia de poros. A 2000X (**Figura 46.b**) aún no se alcanza a definir una morfología concreta de los granos. A esta magnificación queda claro que las zonas oscuras son poros distribuidos homogéneamente por la superficie. A 10000X (**Figura 46.c**) se observa únicamente la rugosidad de la superficie del metal y la presencia de varios poros de un par de micras de diámetro.

Comparando las microestructuras del cobre FRHC sin y con *ECAP* a 500X (**Figura 45.a** y **Figura 46.a**) se aprecian dos microestructuras completamente diferentes donde cambian tanto el tamaño como la morfología de los granos. En el sistema sin *ECAP* los granos son equiaxiales y superan los 10 micrómetros, mientras que en el

sistema con *ECAP* apenas se alcanzan a resolver. El que no se procesó con *ECAP* muestra una microestructura típica del cobre y sus aleaciones; mientras que el que se procesó con *ECAP* tiene una microestructura sin una forma geométrica definida, con tamaño de grano reducido. La diferencia en los tamaños y morfología de grano se aprecia de una forma más clara en las imágenes del inciso (b) de ambas figuras. Sin *ECAP* se observan granos grandes, perfectamente delimitados por el borde de grano, mientras que en el que posee *ECAP* se resuelven granos de morfología aleatoria. Esto se relaciona con el número de pasadas y la ruta seguida en el proceso de *ECAP* [10]; sin embargo, estas variables no están siendo analizadas en este trabajo. Las imágenes del inciso (c) son muy parecidas entre sí, pues a 10000X de magnificación, únicamente se logra ver la rugosidad superficial del material

Como conclusión, en el análisis microestructural del cobre FRHC se observa que el proceso de *ECAP* ha disminuido considerablemente el tamaño de grano en el material y no se presenta recristalización durante el proceso de corte y pulido.

5.2.4 Gráficos de EIS para el cobre FRHC con acabado pulido

Después de las pruebas no destructivas y la caracterización metalográfica del cobre FRHC se obtuvieron los datos de las pruebas electroquímicas, los cuales fueron tratados posteriormente y presentados, en el caso de los resultados de EIS, en los diagramas de Nyquist y Bode que se muestran a continuación.

En la **Figura 47** se presenta el gráfico de Nyquist para el cobre FRHC, sin *ECAP*, con acabado a espejo (pulido).

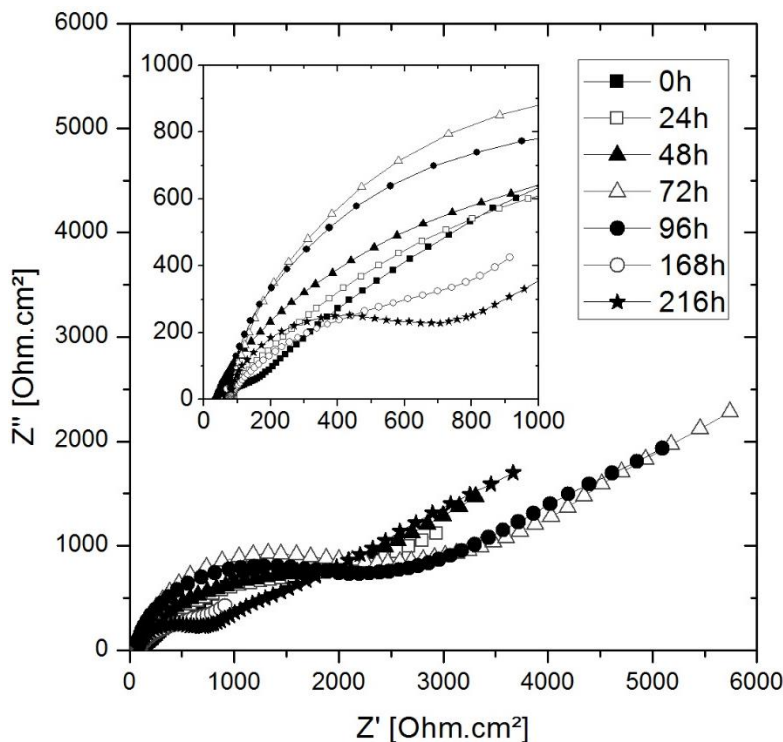


Figura 47 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre FRHC sin ECAP con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

Para este sistema se observa claramente que existen dos arcos en las series desde el tiempo 0 a 96 h. El primer arco capacitivo a alta frecuencia es atribuido a la transferencia de carga del proceso de corrosión; mientras que la señal que comienza a formarse en la zona de media frecuencia representa el transporte de masa como consecuencia de la difusión o el ingreso del electrolito a través de los productos de corrosión [34-36].

Se observa también que el arco de la serie de datos a 0h es considerablemente menor que el arco de las series comprendidas entre las 24 y 96 horas de exposición. Este aumento en diámetro en estas últimas series significa que el proceso de corrosión es más lento y por tanto, el cobre FRHC está siendo protegido de la corrosión por una capa de óxidos [43].

Por otro lado, se aprecia que los arcos capacitivos en la zona de alta frecuencia de las últimas dos series comienzan a disminuir su diámetro al aumentar el tiempo de exposición con el electrolito. Esto puede significar que después de tanto tiempo de

exposición, la resistencia a la corrosión disminuye tanto, que genera que ingrese electrolito a través de la capa de óxidos y luego se adsorban especies en la superficie del metal y por eso se observan los tres semicírculos en estas dos últimas series de datos, o al menos esta es una de las teorías que explican tres constantes de tiempo [35].

En contraparte, se presenta en la **Figura 48** el gráfico de Nyquist para el cobre FRHC con ECAP.

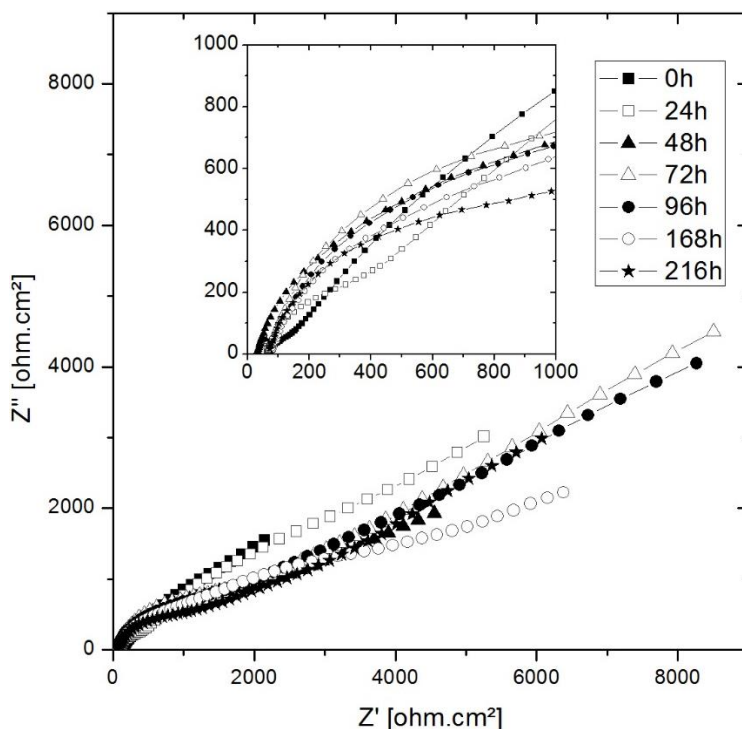


Figura 48 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre FRHC con ECAP con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En el gráfico de la **Figura 48** se observa que a todos los tiempos de inmersión existen únicamente dos procesos: el del arco en la zona de alta frecuencia corresponde a la transferencia de carga del proceso de corrosión; mientras que el que se extiende de la zona de media a la de baja frecuencia se refiere al transporte de masa como consecuencia de la difusión o el ingreso del electrolito a través de los productos de corrosión [42].

Se observa también que el diámetro del primer semicírculo que se encuentra en la zona de alta frecuencia es mucho más grande para la serie de datos de las 0h que los diámetros de las demás series. Esto significa que la resistencia a la transferencia de carga del cobre FRHC con ECAP se degrada paulatinamente con el paso del tiempo de inmersión en el electrolito, hasta alcanzar valores por debajo de los 2 kohm-cm²

Comparando el gráfico de Nyquist del cobre FRHC sin ECAP con el que se procesó con ECAP, se observa que el diámetro de los arcos capacitivos de ambos gráficos disminuyen al aumentar el tiempo de inmersión en el medio corrosivo. Esto puede deberse a que la resistencia a la transferencia de carga disminuye conforme pasa el tiempo; lo que se traduce en que los procesos electroquímicos son más rápidos [25].

Al observar las escalas de ambas figuras se observa que la del cobre FRHC con ECAP es mayor, indicando que el diámetro del semicírculo a media y baja frecuencia será mayor; lo que significa que este material posee un mejor efecto barrera a la entrada de electrolito a través de los óxidos [36].

Continuando con los resultados de EIS se presentan los gráficos de Bode del módulo de impedancia para los dos sistemas con acabado pulido, en la **Figura 49**.

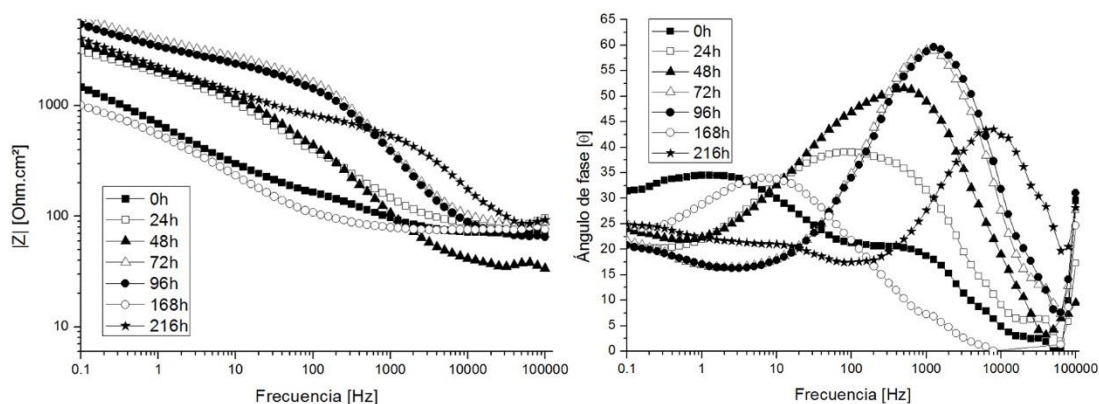


Figura 49 Evolución del gráfico de Bode para el cobre FRHC sin ECAP con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En la **Figura 49** se observa que la mayoría de las series de datos presentan dos constantes de tiempo, pues son visibles dos $\theta_{\text{máx}}$ en el gráfico. Se puede mencionar como ejemplo, la serie de las 96 h de inmersión: en ella se aprecia que existe una frecuencia característica de aproximadamente 1kHz y después presenta una segunda frecuencia característica a los 0.1 Hz, con ángulos de fase de 60° y 20°, respectivamente.

Después, en la serie de 216 h de inmersión en el electrolito se observa que existe una primera constante de tiempo a los 10 kHz con un ángulo de fase de 45°, aproximadamente. La segunda constante de tiempo aparece a los 11 Hz y 20° de ángulo de fase, aproximadamente. Finalmente, una tercera constante de tiempo aparece que una frecuencia característica de 0.2 Hz y un ángulo de fase de 25°, aproximadamente. Esto corrobora lo dicho con anterioridad: hay series que tienen únicamente dos constantes de tiempo; sin embargo, las últimas dos series de tiempo de inmersión poseen tres constantes de tiempo. Analizando la evolución de la señal centrada en altas frecuencias, atribuida a la transferencia de carga del proceso de corrosión, se aprecia que a medida que transcurre el tiempo de exposición se va desplazando hacia la derecha (valores de alta frecuencia); esto indica una aceleración de los procesos asociados a esta constante de tiempo. A medida que se desplaza hacia la derecha va aumentando el máximo de la señal, de tal forma que a las 96 horas alcanza su máximo (60°). De hecho esta es la serie de valores que presenta un mayor módulo de impedancia en todos los rangos de frecuencias.

Centrando el análisis en la variación del módulo de impedancia se observa que, para el sistema a las 24 horas de exposición al medio, el primer proceso (asociado a la transferencia de carga en la interfase metal/electrolito) muestra un módulo de impedancia en torno a los 100 ohm-cm² aproximadamente. En el rango de la baja frecuencia se observa una meseta referente a un segundo evento con un módulo de impedancia que ronda los 1000 y 1100 ohm-cm². Este segundo evento puede ser referido a la corrosión del metal [37].

La aparición de la tercera constante de tiempo que puede observarse en el sistema de 216 h aún no es comprendida en su totalidad. Diferentes autores la atribuyen a una adsorción de especies en la superficie del metal, mientras que otros hacen referencia a la difusión causada por la presencia de los productos de corrosión [35, 44].

Desde un punto de vista cualitativo se observa que la impedancia global del sistema muestra una tendencia a aumentar en el tiempo salvo para las serie de 168 h, lo que indica que el sistema está ofreciendo mayor resistencia frente a los procesos corrosivos.

En la **Figura 50** se presenta el gráfico de Bode para el cobre FRHC con *ECAP* con acabado pulido.

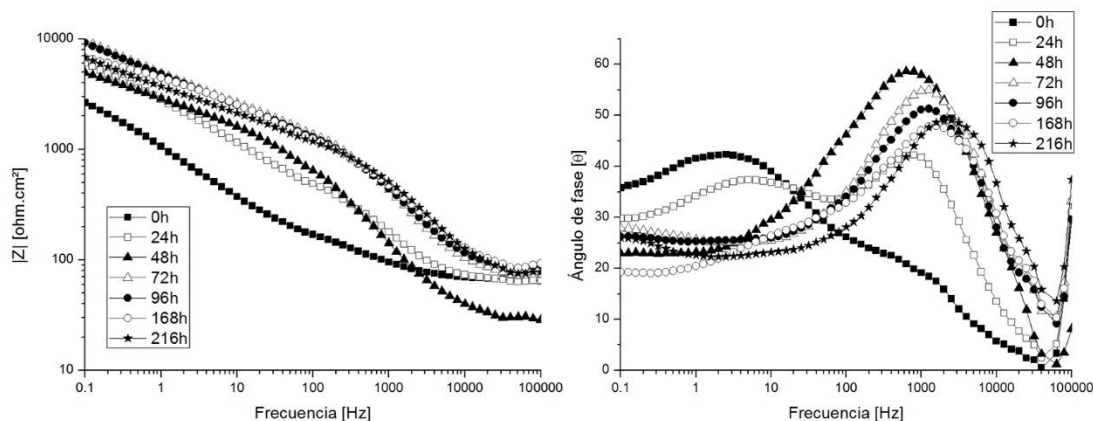


Figura 50 Evolución del gráfico de Bode para el cobre FRHC con *ECAP* con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

Globalmente, el sistema se comporta de una forma más estable que el sistema sin *ECAP*. En el gráfico se observa que únicamente se resuelven dos constantes de tiempo para todas las series. Además, la señal a alta frecuencia comienza a desplazarse hacia valores de mayor frecuencia a medida que aumenta el tiempo de exposición. Al igual que en sistema anterior, se observa un máximo de dicha señal (60°) a las 48 h (un día antes del que presenta el sistema sin *ECAP*). Posteriormente dicha señal comienza a disminuir el valor de ángulo de forma paulatina y menos

drástica que en el sistema anterior. La señal ubicada en el rango de bajas frecuencias para el tiempo cero ($\theta_{\text{máx}}$ aproximadamente a 1 Hz) se desplaza rápidamente hacia la izquierda lo que indica una disminución de la velocidad de los procesos de corrosión sobre la superficie metálica.

En relación al módulo de impedancia global, al igual que antes, se aprecia una tendencia a aumentar con el tiempo de exposición. Además, después de las 24 primeras horas de exposición los valores de impedancia se estabilizan tomando valores en torno a los 5 y 9 kohm-cm². Dichos valores son un poco mayores a los que exhibe el sistema sin *ECAP*.

5.2.5 Gráficos de EIS para el cobre FRHC sin acabado superficial

Para comparar el efecto del pulido en la resistencia a la corrosión, se hizo el análisis con muestras de cobre FRHC sin y con *ECAP*, sólo que sin acabado superficial; es decir, con la superficie tal cual se recibió. En la **Figura 51** se presenta el gráfico de Nyquist para el cobre FRHC sin *ECAP* sin acabado superficial.

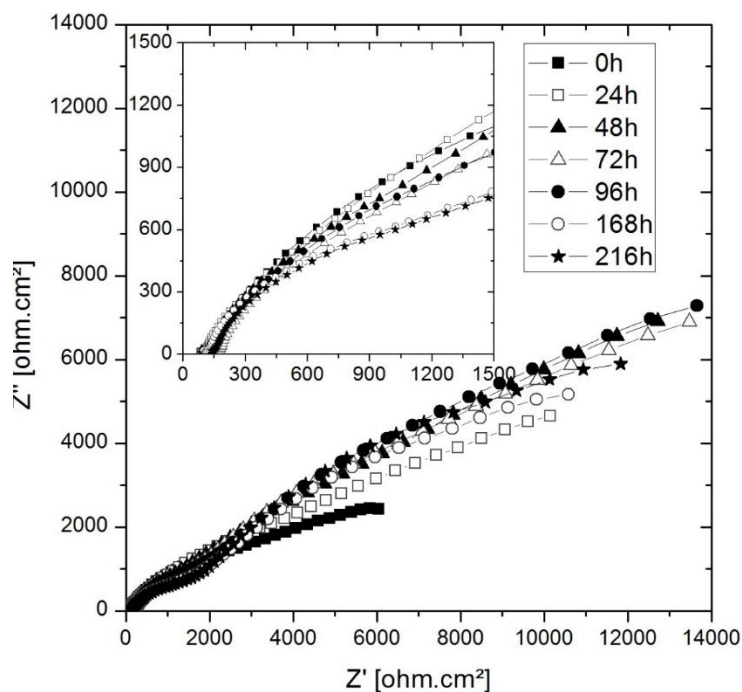


Figura 51 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre FRHC sin *ECAP* sin acabado superficial tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

Se observa que aparecen dos arcos capacitivos que corresponden, como se dijo anteriormente, al proceso de corrosión en la zona de alta frecuencia; mientras que el segundo arco capacitivo aparece como consecuencia de los procesos de corrosión del metal [37]. Se aprecia que el diámetro del arco disminuye al aumentar el tiempo de exposición, lo que indica que la resistencia a la corrosión del sistema va disminuyendo paulatinamente al estar en contacto con la solución corrosiva.

En la **Figura 52** se presenta el gráfico de Nyquist del análogo con *ECAP*.

En este sistema también se observa que existen dos semicírculos capacitivos que corresponden de nuevo, al proceso de transferencia de carga y a la corrosión del metal [37].

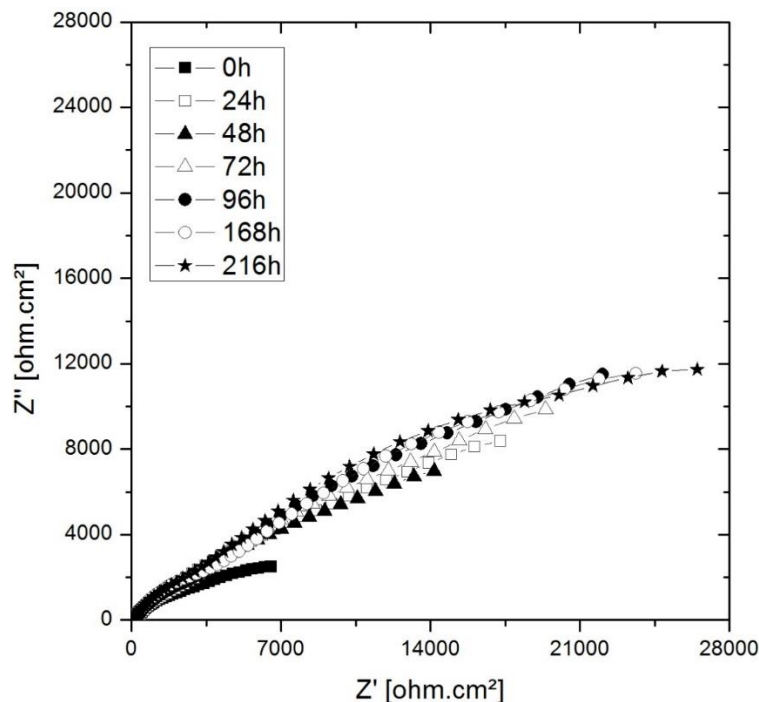


Figura 52 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre FRHC con *ECAP* sin acabado superficial tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

Se aprecia también que el diámetro mayor corresponde al arco capacitivo de las 0 horas de inmersión al electrolito, y que con el paso del tiempo este diámetro disminuye poco a poco, lo que significa que los procesos electroquímicos son más rápidos; es decir, se corroe más rápidamente [43]. Lo anterior se corrobora al

observar que el segundo arco aumenta de diámetro, puesto que aumenta la entrada de electrolito a través de la capa de óxidos.

Como primera impresión parecería que el *ECAP* no produce cambio alguno en la resistencia a la transferencia de carga ni en el comportamiento de los materiales a la corrosión; sin embargo, si se observa la escala de los gráficos anteriores, el material que posee *ECAP* tiene una escala mayor, lo que indica que el valor de resistencia a la transferencia de carga a todos los tiempos de inmersión será mayor (casi el doble) para el material con el tratamiento de refinamiento de grano; es decir, el *ECAP* ayuda a aumentar la resistencia a la corrosión y por ende, disminuir la velocidad de corrosión.

Para profundizar en el anterior análisis, a continuación se presentan los diagramas de Bode de los materiales sin y con *ECAP* (sistemas sin acabado superficial).

En la **Figura 53** se observa que aparecen dos procesos, pues aparecen dos constantes de tiempo. El primero con una frecuencia característica de 10^3Hz y el segundo con frecuencia característica de 10^0 Hz . Al tiempo cero se observa que los dos procesos están traslapados y sólo se presenta una banda distorsionada y poco simétrica. Sin embargo, a partir de las 24 h los semicírculos comienzan a separarse y dan paso a dos señales distintas. A medida que transcurre el tiempo la señal a alta frecuencia se desplaza hacia valores de alta frecuencia (se aceleran los procesos de transferencia de carga) mientras que la señal a baja frecuencia permanece constante tanto en frecuencia característica como en morfología de la señal (estabilización del proceso a baja frecuencia). Este segundo proceso aparece a todos los tiempos de inmersión en un intervalo de frecuencias entre 10^2 y 10^3 Hz [37].

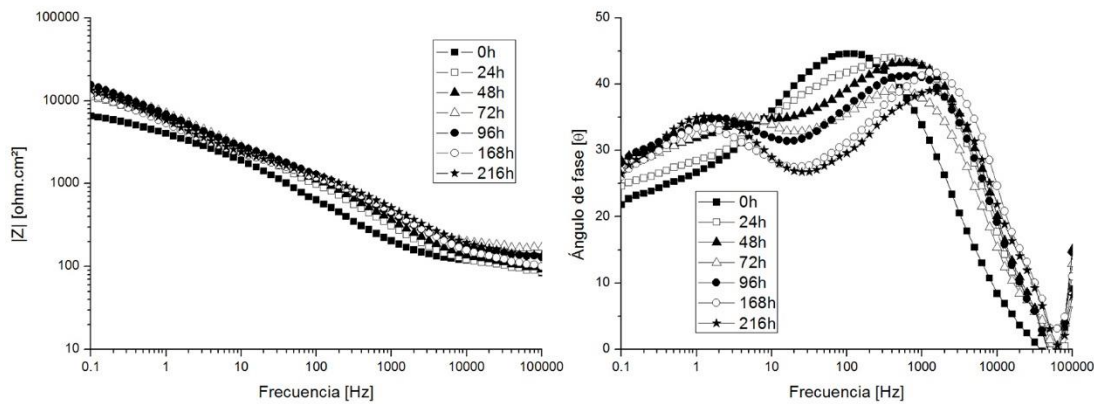


Figura 53 Evolución del gráfico de Bode del cobre FRHC sin *ECAP* y sin acabado superficial, tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

Se observa que el valor del módulo de impedancia de los procesos de transferencia de carga en la interfase metal/electrolito ronda los 100ohm.cm^2 , como se mencionó con anterioridad. El valor del módulo de impedancia del sistema global se estabiliza en valores cercanos a los 1000ohm.cm^2 , una vez transcurren las primeras 24 horas de ensayo.

En la **Figura 54** se muestra el gráfico de Bode del cobre FRHC con *ECAP* y sin acabado superficial.

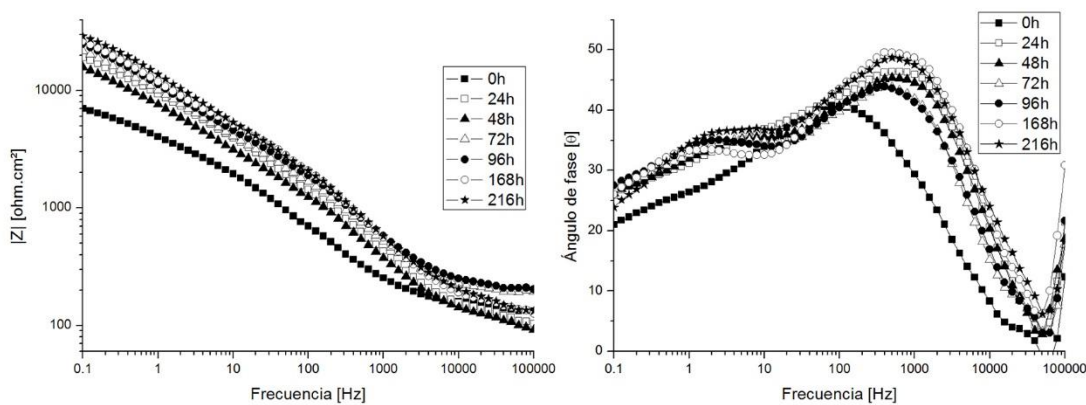


Figura 54 Evolución del gráfico de Bode del cobre FRHC con *ECAP* sin acabado superficial, tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En la **Figura 54** se observa que existen dos constantes de tiempo con la misma asignación explicada para el sistema anterior. También se puede observar que el ángulo de fase de la señal localizada a alta frecuencia aumenta al aumentar el tiempo de inmersión ($\theta_{\text{máx}} \approx 50^\circ$). En este caso la señal centrada a bajas frecuencias sufre un ligero desplazamiento hacia la derecha, lo que se traduce en un ligero aumento de los procesos relacionados con la formación de la capa de óxidos. Al observar la parte del módulo de impedancia se observa que los valores globales del sistema van aumentando a medida que aumenta el tiempo de exposición y llegando a valores próximos a los 2 kohm-cm² para el sistema a 216 horas de ensayo. Como se ha explicado antes, el primer proceso puede deberse al transporte de carga en la interfase metal/electrolito y el segundo, se refiere a la corrosión del metal debido a su contacto con el electrolito [37]. Si se comparan los módulos de impedancia para los dos sistemas se observa que el sistema con *ECAP* muestra un valor un poco más elevado; es decir muestra mayor resistencia global a los procesos de corrosión.

Llama la atención que en este sistema metálico, el módulo global del sistema a tiempo cero presenta valores muy parecidos (aproximadamente 500 ohm-cm²) para los sistemas sin acabado superficial, sin importar si se hayan tratado con *ECAP* o no. Esto indica que la superficie inicial es prácticamente igual para los dos sistemas (mismo espesor de capa de óxidos). En los sistemas pulidos hay más variación: el sistema sin *ECAP* muestra un valor inicial de módulo de impedancia cercano a 1 kohm-cm², mientras que el sistema con *ECAP* está próximo a 2 kohm-cm².

5.2.6 Resultados de EN con acabado pulido para el cobre FRHC

Con el propósito de corroborar lo que se obtuvo con los resultados de la prueba de impedancia, se presentan también los resultados de ruido electroquímico del cobre FRHC con acabado pulido.

Los datos se trataron estadísticamente en una hoja de cálculo de *Microsoft Excel*, siguiendo el procedimiento descrito en la **Sección 5.1.6**. El único cambio a considerar es en los cálculos de velocidad de corrosión pues, además de cambiar el área, se cambiaron también los valores del peso molecular y la densidad del hierro, por la del cobre.

En la **Tabla 5** se presentan los resultados obtenidos para el cobre FRHC con acabado pulido.

Tabla 5 Resultados del análisis estadístico de ruido electroquímico para el cobre FRHC con acabado pulido.

Cobre FRHC sin ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr		L.I.	Tipo corr.
			mm/año	mpy		
0	268917	9.70E-08	0.0006	0.0217	0.9921	Localizada
24	699158	3.73E-08	0.0002	0.0084	0.3602	Localizada
96	280284.9	9.30E-08	0.0005	0.0208	0.9997	Localizada
216	3611298.3	7.22E-09	4.11E-05	0.0016	0.8260	Localizada

Cobre FRHC con ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr		L.I.	Tipo corr.
			mm/año	mpy		
0	128804.3	2.02E-07	0.0012	0.0454	0.9583	Localizada
24	424662.9	6.14E-08	0.0003	0.0138	0.5357	Localizada
96	134587.2	1.94E-07	0.0011	0.0434	0.7340	Localizada
216	272529.7	9.57E-08	0.0005	0.0214	0.0744	Mixta

Comparando las velocidades de corrosión que se obtuvieron con el análisis estadístico, se observa que la velocidad de corrosión aumenta de forma considerable para el sistema del cobre FRHC con ECAP. Esta información complementa lo que se analizó cualitativamente en la parte de EIS. Por lo tanto, el efecto del ECAP en el cobre FRHC con acabado pulido no produce mejoría respecto a los procesos normales de corrosión que este metal presenta.

Según los índices de localización, el tipo de corrosión que domina en el sistema de cobre FRHC sin y con ECAP es la localizada, que como se explicó antes, se refiere

a la corrosión en zonas o áreas específicas de la superficie expuesta y que puede deberse a la presencia de los iones cloruro en la solución [39].

Se observa que el sistema *ECAP* presenta un tipo de corrosión mixta después de 216 horas de ensayo. La corrosión mixta es una combinación de corrosión localizada y uniforme y es más beneficiosa que la pura localizada. Esta pudo aparecer debido a que después de tanto tiempo de inmersión, el metal comenzó a corroerse de forma generalizada en toda la superficie al tiempo que permanece el efecto de la corrosión localizada.

Los resultados de velocidad de corrosión en mm/año de la **Tabla 5** fueron graficados en función del tiempo de inmersión al medio corrosivo y se obtuvo la gráfica que se presenta en la **Figura 55** para poder realizar un análisis más visual del efecto del *ECAP* en la resistencia de ruido, según el tiempo de inmersión.

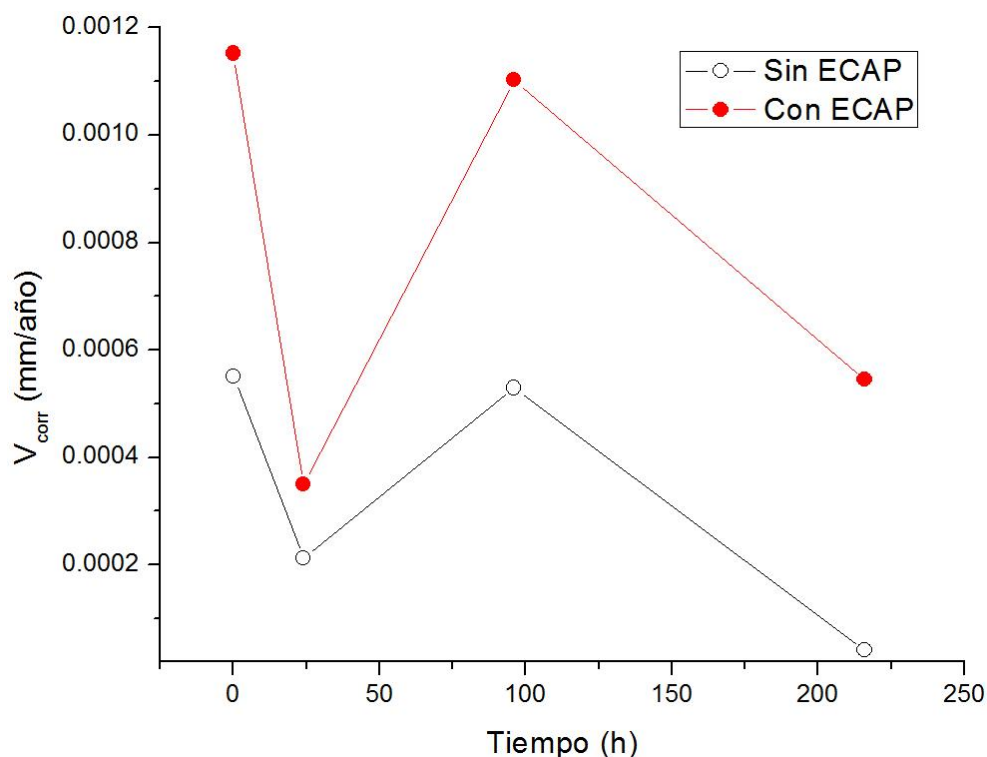


Figura 55 Comparación de la variación de la velocidad de corrosión en mm/año para el cobre FRHC con acabado pulido.

Como se observa en la **Figura 55**, las velocidades de corrosión para todos los tiempos de inmersión al medio corrosivo son mayores en el cobre FRHC con *ECAP* que en su análogo sin *ECAP*. Sin embargo, ambos sistemas muestran una tendencia a la disminución de los valores de velocidad de corrosión a medida que aumenta el tiempo de exposición al medio agresivo.

5.2.7 Resultados de EN sin acabado superficial para el cobre FRHC.

Se presentan a continuación los resultados del análisis estadístico para el cobre FRHC con acabado superficial, para poder ser comparados con los obtenidos para su análogo con acabado pulido.

Los cálculos, como se dijo anteriormente, fueron casi idénticos a los explicados en la sección 5.1.6, con la excepción del cambio del peso molecular y densidad del hierro, por el del cobre.

En la **Tabla 6** se presentan los resultados del análisis estadístico de los datos obtenidos con la medida de ruido electroquímico para el cobre FRHC sin y con *ECAP*, con acabado superficial.

Tabla 6 Resultados del análisis estadístico de ruido electroquímico para el cobre FRHC con acabado pulido.

Cobre FRHC sin ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr mm/año	Vcorr Mpy	L.I.	Tipo corr.
0	25748	1.01E-06	0.0091	0.3569	0.515	Localizada
24	38768.5	6.73E-07	0.0060	0.2370	0.9897	Localizada
96	50657	5.15E-07	0.0046	0.1814	0.799	Localizada
216	32210.2	8.10E-07	0.0072	0.2853	0.7527	Localizada

Cobre FRHC con ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr mm/año	Vcorr Mpy	L.I.	Tipo corr.
0	18265.4	1.43E-06	0.0128	0.5031	0.8701	Localizada
24	178465.2	1.46E-07	0.0013	0.0515	0.8222	Localizada
96	138710.5	1.88E-07	0.0017	0.0663	0.9949	Localizada
216	232531.2	1.12E-07	0.0010	0.0395	0.0276	Mixta

En la **Tabla 6** se observa que el cobre FRHC tratado mediante la técnica *ECAP*, presenta una mejora en su resistencia a la corrosión respecto al material de referencia. La velocidad de corrosión al tiempo cero es mayor para el material con *ECAP*. Sin embargo, a medida que el tiempo de ensayo avanza, la velocidad de corrosión del material con *ECAP* disminuye 3 unidades con respecto al análogo sin *ECAP*.

El tipo de corrosión que impera en los sistemas es la corrosión localizada, que como se mencionó con anterioridad, puede deberse a la presencia de cloruros en la solución. Además, al igual que pasó en el sistema pulido, se presenta corrosión mixta (combinación de uniforme y localizada) en la última serie de datos del cobre FRHC con *ECAP* (216 horas de ensayo). Esto pudo deberse a que luego de tanto

tiempo de inmersión, se corroe en su totalidad la superficie expuesta al electrolito, mientras que las primeras zonas que fueron atacadas continúan siendo dañadas.

Como análisis complementario de la **Tabla 6**, se presenta la gráfica de las velocidades de corrosión en mm/año para el material sin y con *ECAP*, a todas las horas de inmersión (**Figura 56**).

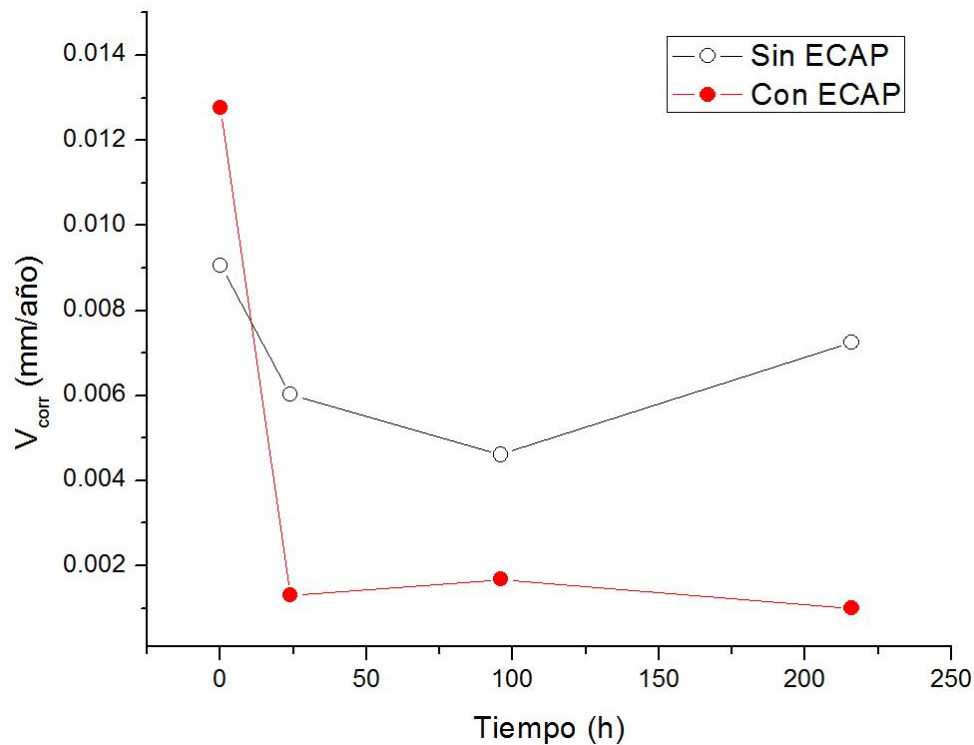


Figura 56 Comparación de la variación de la velocidad de corrosión en mm/año para el cobre FRHC con acabado superficial.

En la **Figura 56** se observa que la velocidad de corrosión en mm/año del cobre FRHC con *ECAP* es menor que el análogo sin *ECAP*, lo que corresponde a los mismos resultados obtenidos con la prueba de EIS.

Por lo tanto, después de las pruebas electroquímicas realizadas es posible decir que el tratamiento *ECAP* sobre cobre FRHC con acabado superficial es benéfico, pues disminuye la velocidad de corrosión en comparación al sistema de referencia.

Sería conveniente poder comparar los materiales con superficie pulida y superficie sin pulir, pero debido a que existen diferencias de rugosidad superficial y espesores de la capa de óxido sumamente importantes. Además, la sensibilidad del refinamiento de grano a la temperatura ambiental, puede producir alteraciones microestructurales debido a que la temperatura de recristalización del cobre severamente deformado puede estar muy cerca de la temperatura ambiente [10]. Teniendo estos factores en consideración, no es tan factible hacer una comparación directa entre estos sistemas con diferente acabado.

5.2.8 Microanálisis químico con EDS del cobre FRHC

Después de obtener las imágenes con el microscopio óptico, estas mismas muestras se utilizaron para hacer el microanálisis químico con EDS.

Cabe recordar que las muestras fueron pulidas primero con pasta de diamante de 4 micras.

La finalidad del microanálisis consiste en corroborar la composición de los materiales utilizados en este ensayo.

En la **Figura 57** se presentan los espectros de EDS para el cobre FRHC sin y con *ECAP*.

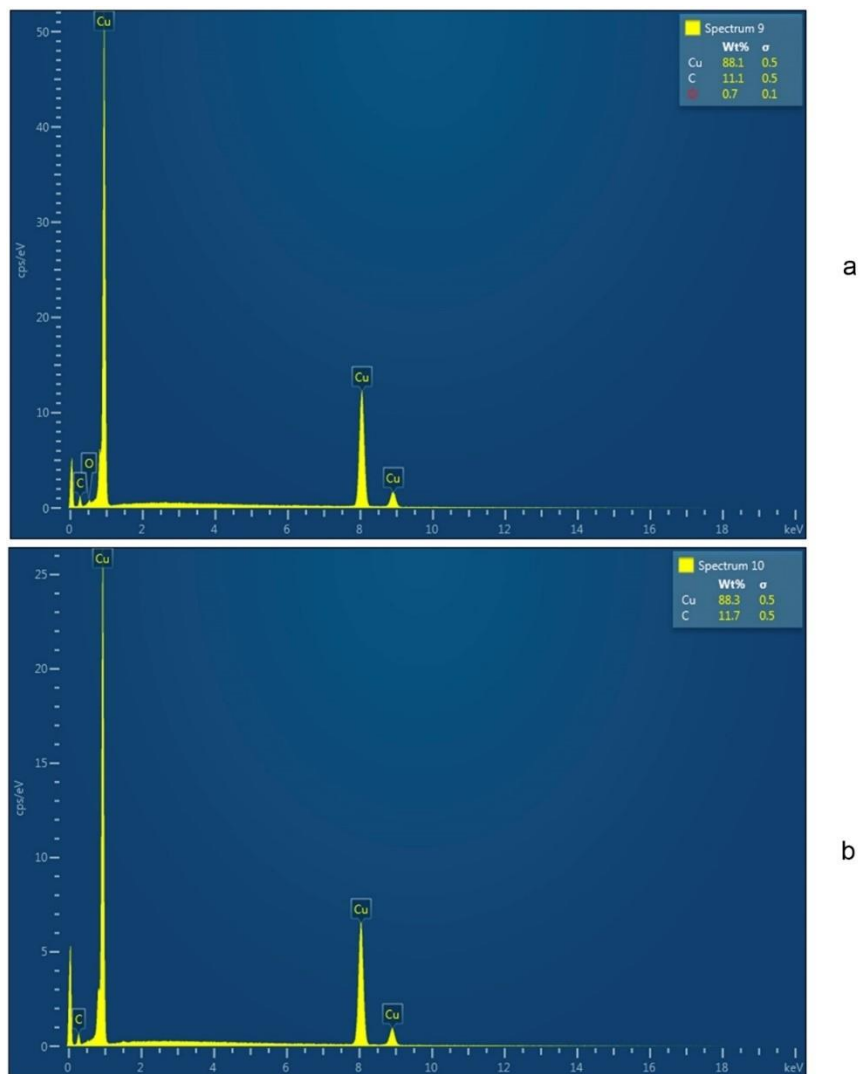


Figura 57 Espectro EDS del cobre FRHC a) sin *ECAP* y b) con *ECAP*.

El espectro del inciso a) presenta el pico de traslape del oxígeno. Esta señal puede ser el resultado de la presencia de una capa de óxidos nativos sobre la superficie del metal (pátina). Fuera de esto, ambos presentan los rayos x característicos K_{α} , K_{β} y L_{α} para el cobre y el pico de traslape del carbono por la pasta de diamante o de la propia cinta de grafito que se emplea para fijar la muestra al portamuestras del SEM. El porcentaje en peso del cobre es pequeño debido a que el cobre FRHC al ser obtenido mediante refinación en fuego es menos puro (tiene mayor cantidad de impurezas). Además, el microanálisis por EDS es un análisis semicuantitativo, por

lo cual los porcentajes en peso son únicamente cercanos al porcentaje en peso real que posee el material, de los elementos.

Finalmente, y como cabía de esperar con esta técnica se observó que la composición del cobre FRHC se mantiene aun con el proceso de *ECAP*.

5.2.9 Caracterización de óxidos del cobre FRHC

Después de 216 h de inmersión al medio corrosivo, las muestras fueron retiradas y secadas. Sin embargo, debido a que los óxidos de cobre se adhieren a la superficie [45], éstos tuvieron que ser mandados a analizar con todo y el sustrato de cobre metálico.

La **Figura 58** presenta el difractograma de la muestra de óxidos del cobre FRHC sin *ECAP* con superficie pulida a espejo.

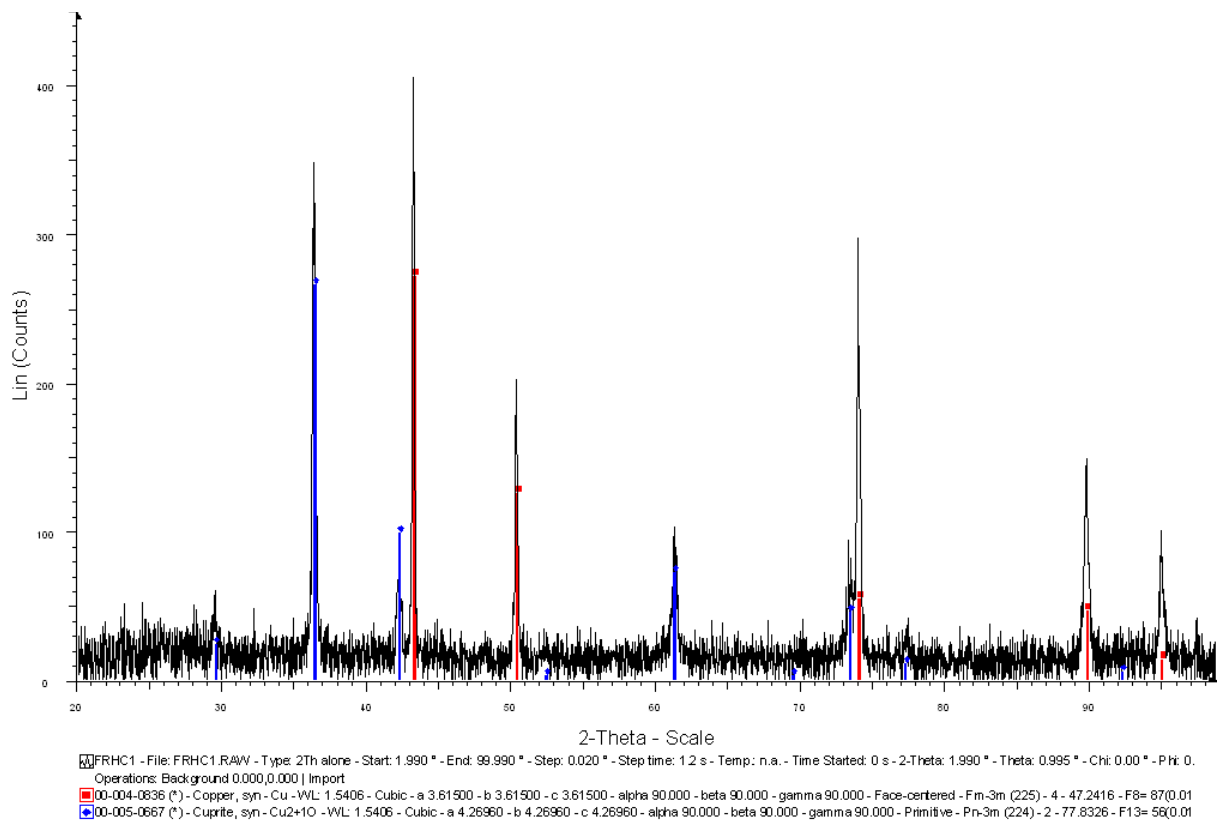


Figura 58 Patrón de difracción de óxidos del cobre FRHC sin *ECAP* con superficie pulida a espejo, después de 216 h de inmersión al medio corrosivo.

En el difractograma de la **Figura 58** se observa que aparecen los picos del cobre puro, cuyo patrón estándar de difracción se muestra en la imagen con barras de color rojo [42]. La aparición del cobre puro se debe, como se mencionó antes, a que los óxidos se quedaron adheridos a la superficie y se mandó a analizar el producto de corrosión con todo y la base metálica.

Por otro lado, se observa también la aparición de otros picos en el difractograma, que corresponden a la perfección con el patrón estándar del óxido de cobre (I) (cuprita, en azul) [46]. La cuprita se produce cuando existen ambientes húmedos y por ello, tras los ensayos de electroquímica, aparece una capa de óxido de cobre sobre la muestra.

En la **Figura 59** se muestra el difractograma de óxidos de cobre FRHC con ECAP y superficie pulida.

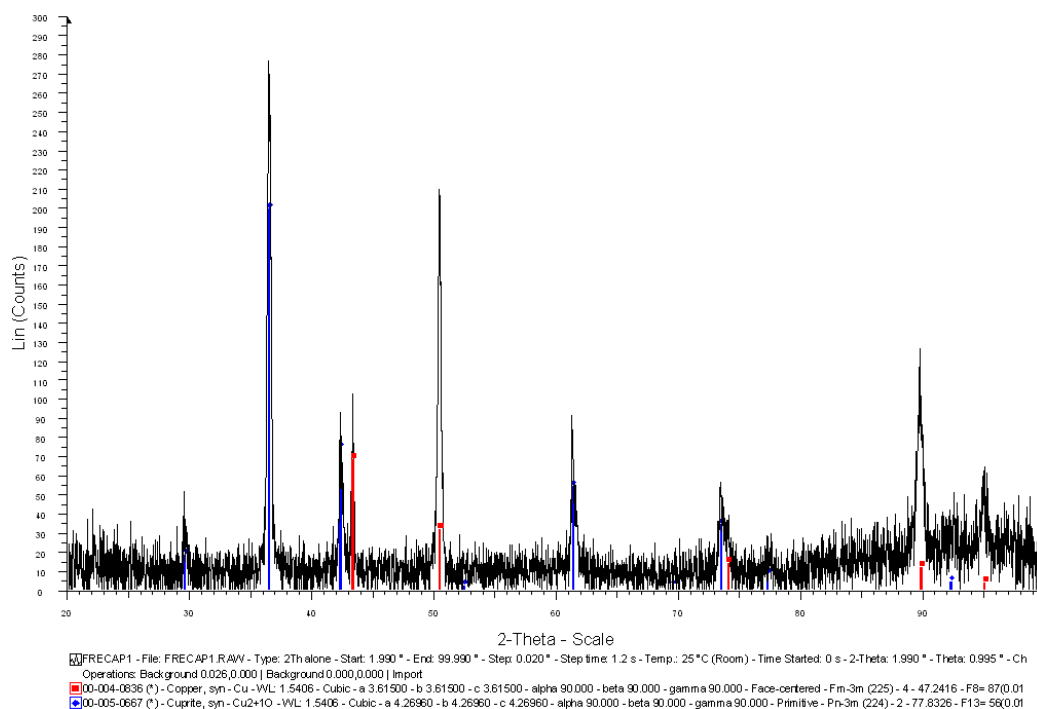


Figura 59 Patrón de difracción de óxidos del cobre FRHC con ECAP con superficie pulida a espejo.

Se observa que las señales detectadas (picos color negro) cuadran con los patrones estándar de difracción del cobre (en rojo) y de la cuprita (en azul).

Para observar si existe alguna diferencia en los productos de corrosión obtenidos en los sistemas pulidos y sin pulir, se presentan a continuación los difractogramas del cobre FRHC sin y con *ECAP* sin acabado superficial.

En la **Figura 60** se observa el difractograma del cobre FRHC sin *ECAP* sin acabado superficial. En él se detectó que los picos más significativos corresponden a la respuesta del cobre. El difractograma se comparó con su patrón estándar de difracción marcado con barras rojas. Esta aparición del cobre se debe a la presencia del sustrato bajo la capa adherida de los productos de corrosión.

Por otro lado, el patrón estándar de difracción de la cuprita, marcado con barras azules, se ajusta a los demás picos obtenidos. Es decir al igual que en el sistema pulido, el producto de corrosión más significativo es el óxido de cobre (I).

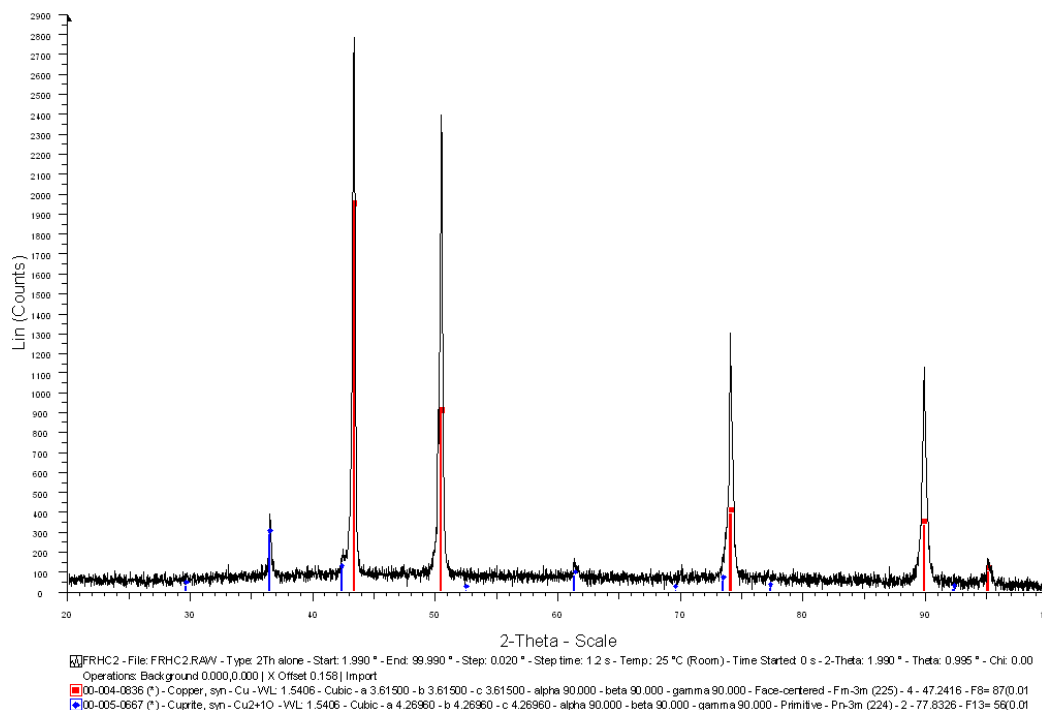


Figura 60 Patrón de difracción de la superficie del cobre FRHC sin *ECAP* sin acabado superficial.

Finalmente, se presenta el patrón de difracción de su análogo con *ECAP* en la **Figura 61**.

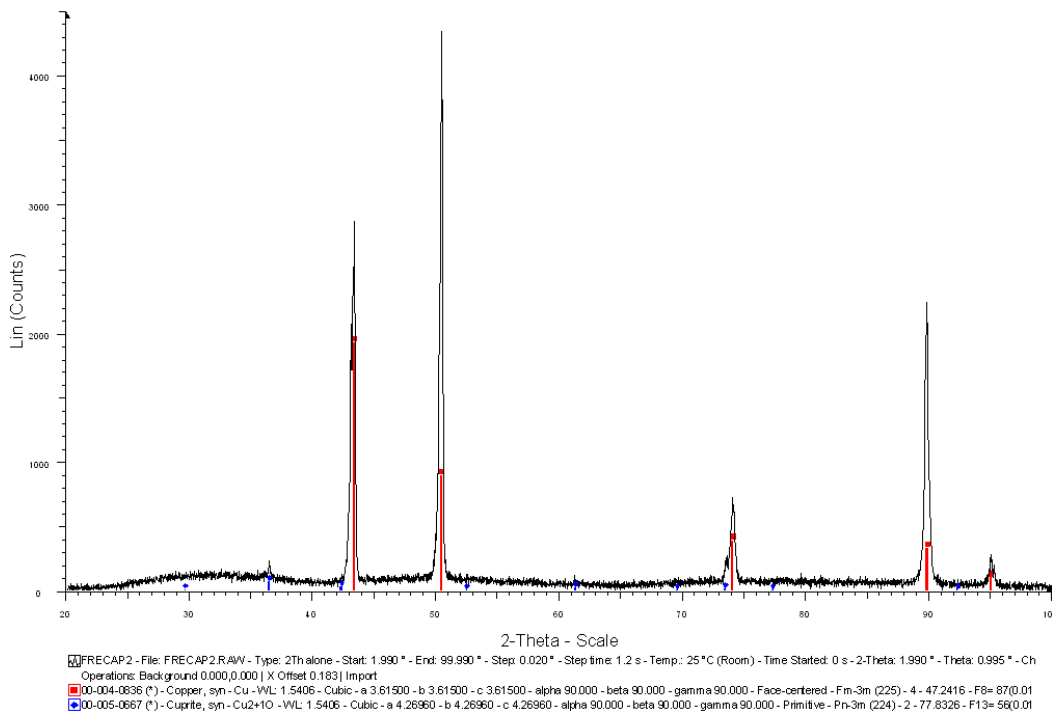


Figura 61 Patrón de difracción de la superficie del cobre FRHC con ECAP con acabado superficial.

Al igual que en los anteriores casos, en la **Figura 61** se detecta la presencia del sustrato de cobre (rojo) y picos que corresponden a la cuprita (azul).

Debido a que la técnica de XRD sirve únicamente para la identificación de compuestos cristalinos por patrones de difracción característicos, es imposible saber si se produjo mayor o menor cantidad de cuprita en las muestras. Sin embargo, a grandes rasgos se puede asegurar que todas las muestras de cobre se oxidaron produciendo cuprita en la superficie como producto de corrosión.

5.2.10 Ángulo de contacto del cobre FRHC

Para comprobar la hidrofobicidad de las muestras de cobre FRHC sin y con ECAP, se realizó la prueba de ángulo de contacto utilizando las muestras que se ocuparon para las pruebas de caracterización de microestructura. Las muestras sólo fueron sometidas a desbaste con lija 4000 para eliminar el ataque químico.

En la **Figura 62** se muestran las fotografías tomadas con el equipo de ángulo de contacto, para calcular el ángulo de contacto.

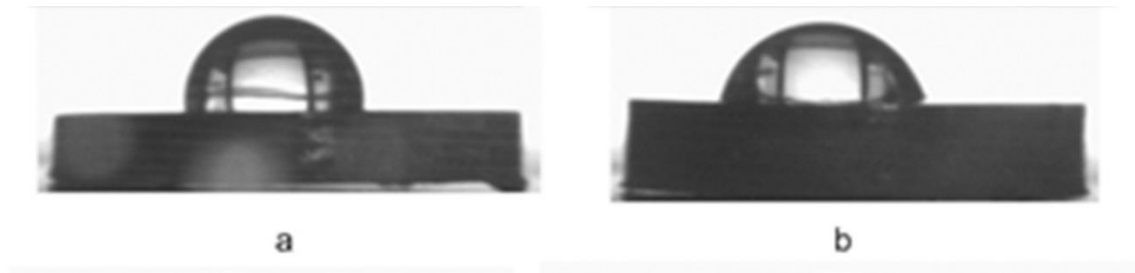


Figura 62 Ángulos de contacto para a) cobre FRHC sin *ECAP* y b) cobre FRHC con *ECAP*.

Se observa que el ángulo de contacto de la burbuja de agua con el sustrato metálico es mayor en el cobre FRHC sin *ECAP* que en su análogo con *ECAP*; por lo tanto, la energía superficial del sistema con *ECAP* es mayor que la del sistema sin *ECAP*.

Para corroborar lo anterior, se presentan en la **Tabla 7** los ángulos de contacto obtenidos para ambos materiales.

Tabla 7 Ángulos de contacto del cobre FRHC sin y con *ECAP*.

Muestra	Ángulo de contacto (grados)
Cobre FRHC	99.8
Cobre FRHC con <i>ECAP</i>	77.9

En la **Tabla 7** se observa que en efecto, el cobre FRHC presenta un mayor ángulo de contacto y por ende, una menor humedad.

Con base en los resultados obtenidos en esta prueba, se espera que el cobre FRHC con *ECAP* reaccione con mayor facilidad al medio, al ser más susceptible a humedecerse y se oxidará rápidamente. Esto se corrobora con los resultados obtenidos en la sección de pruebas electroquímicas con acabado pulido.

Las muestras con acabado superficial no pudieron ser analizadas puesto que las muestras son cilíndricas y la gota resbala al caer sobre la superficie, ocasionando que no se pueda medir un ángulo de contacto entre la gota y la superficie.

5.3 Cobre electrolítico

El cobre electrolítico fue sometido a las mismas pruebas de caracterización anteriormente mencionadas, donde se obtuvieron los resultados siguientes.

5.3.1 Caracterización de estructura cristalina del cobre electrolítico con XRD

Los resultados obtenidos de la caracterización de estructura cristalina del cobre electrolítico mediante XRD se presentan a continuación en la **Figura 63**.

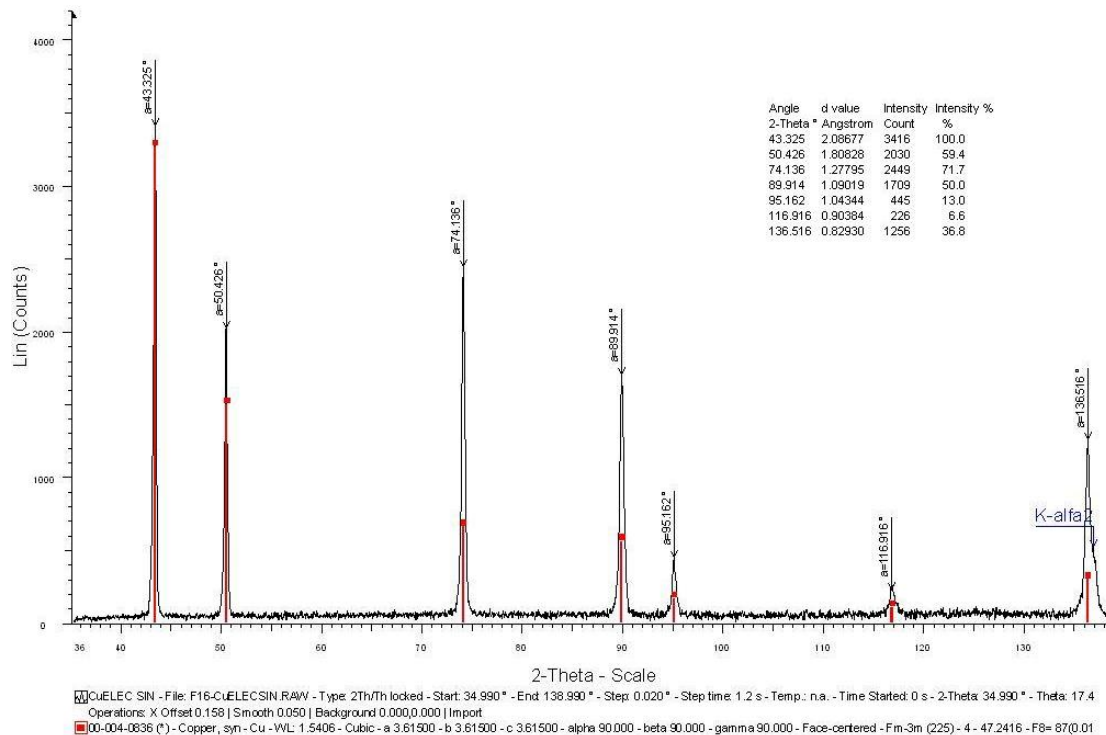


Figura 63. Patrón de difracción de rayos x del cobre electrolítico sin ECAP.

En el difractograma se observa que en efecto, el material de estudio es cobre, pues el patrón estándar de difracción del cobre [42], marcado en rojo, se acopla perfectamente con los picos obtenidos en la muestra y el difractograma no muestra indicio de ninguna banda de difracción más.

El difractograma del cobre electrolítico con *ECAP* se presenta en la **Figura 64**.

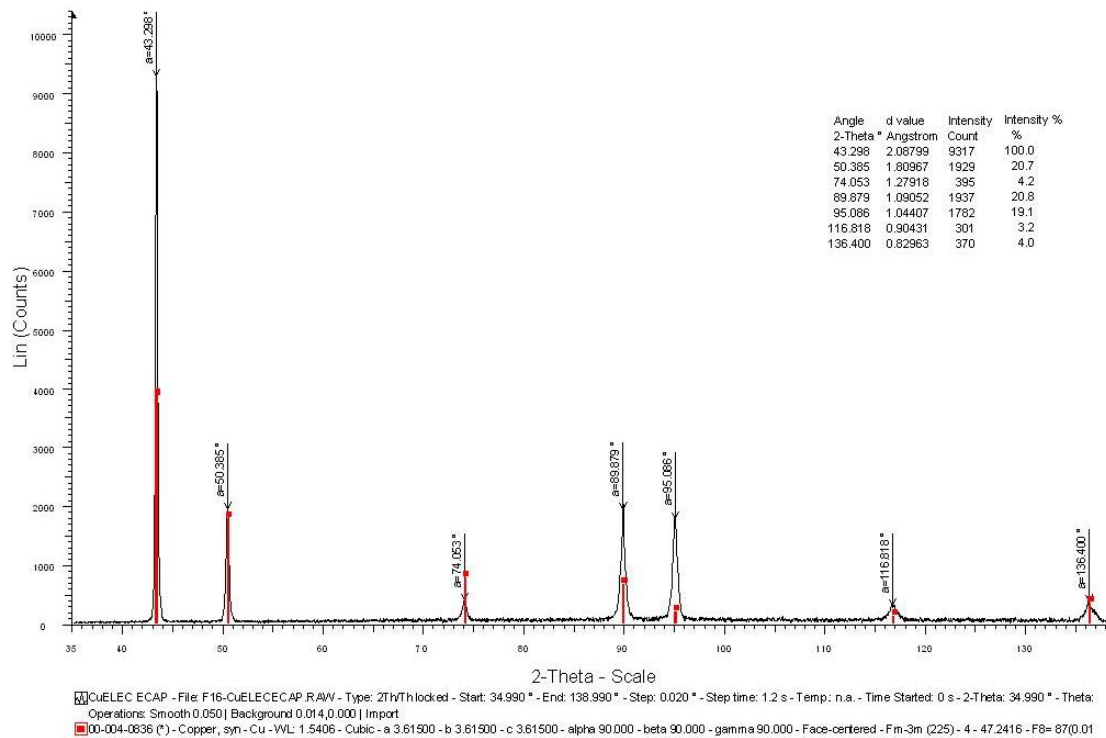


Figura 64 Patrón de difracción de rayos x del cobre electrolítico con *ECAP*.

Se observa que el estándar de cobre, marcado con líneas rojas en la imagen, también se acopla con los picos obtenidos para la muestra.

En la misma imagen (**Figura 64**) se aprecia que los picos de señal se han hecho más intensos y un poco más anchos que los obtenidos en el difractograma del material sin *ECAP*. Esto puede relacionarse con la reducción del tamaño cristalino de la muestra [32,33].

Para corroborar lo anterior, se realizó el análisis microestructural que se presenta en secciones posteriores.

5.3.2 Imágenes del cobre electrolítico usando microscopio óptico

Después del proceso de preparación metalográfica se observó al microscopio óptico la microestructura revelada.

En la **Figura 65** se presenta la microestructura del cobre electrolítico sin *ECAP*. Se observa que a 5X ya se resuelven los límites de grano. También se aprecian poros en la superficie del metal.

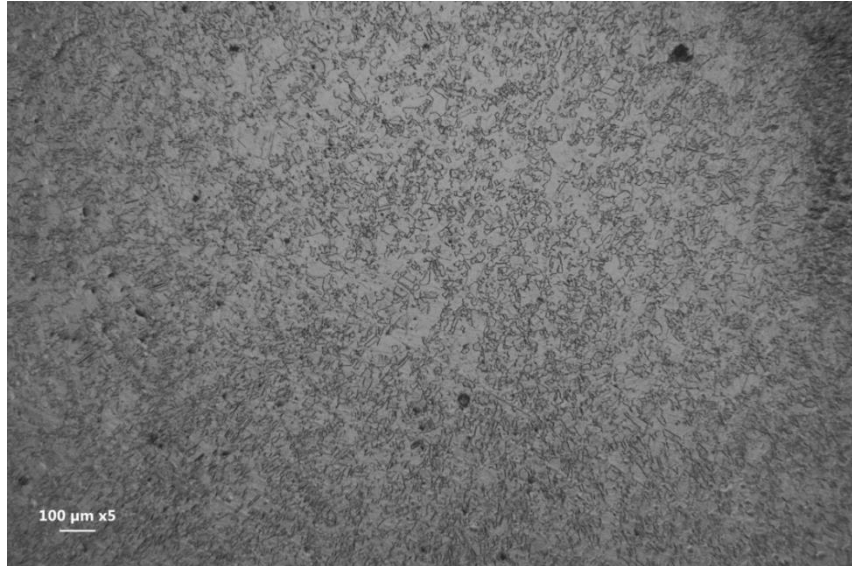


Figura 65 Microestructura del Cu Electrolítico sin *ECAP*.

La microestructura es homogénea; es decir, los tamaños de grano son similares y la disposición de los granos es equiaxiada.

En comparación con este material, se muestra en la **Figura 66** la microestructura de su análogo con *ECAP*. En el microscopio óptico a 100X, no se resuelven bien los límites de grano en el material. Lo que sí se observa es heterogeneidad en la microestructura. Esta heterogeneidad es debida a que existen granos con tamaño nanométrico que coexisten en una matriz de material *UFG* [10].

También se aprecia que el material ha comenzado a recrystalizar, pues aparecen granos con un tamaño de grano mucho más grande ($>3 \mu\text{m}$) que el del resto que conforma la matriz metálica ($<1 \mu\text{m}$).



Figura 66 Microestructura del Cu Electrolytíco con *ECAP*.

Comparando estas dos imágenes se puede comprobar el efecto del *ECAP* en la microestructura del cobre electrolytíco. El proceso *ECAP* disminuye el tamaño de grano drásticamente. Sin embargo, parece que la energía acumulada en la estructura deformada induce el proceso de recristalización en las muestras pulidas a temperatura cercana a la temperatura ambiental. Para complementar dicho análisis, también se obtuvieron imágenes en SEM.

5.3.3 Imágenes del cobre electrolytíco usando SEM

Para observar con más magnificaciones la microestructura de los materiales a estudio, se utilizó la técnica de caracterización de SEM. Para fines comparativos, las fotografías se tomaron a las mismas magnificaciones.

En la **Figura 67** se muestran las imágenes de SEM con electrones retrodispersados, del cobre electrolytíco sin *ECAP* con acabado pulido.

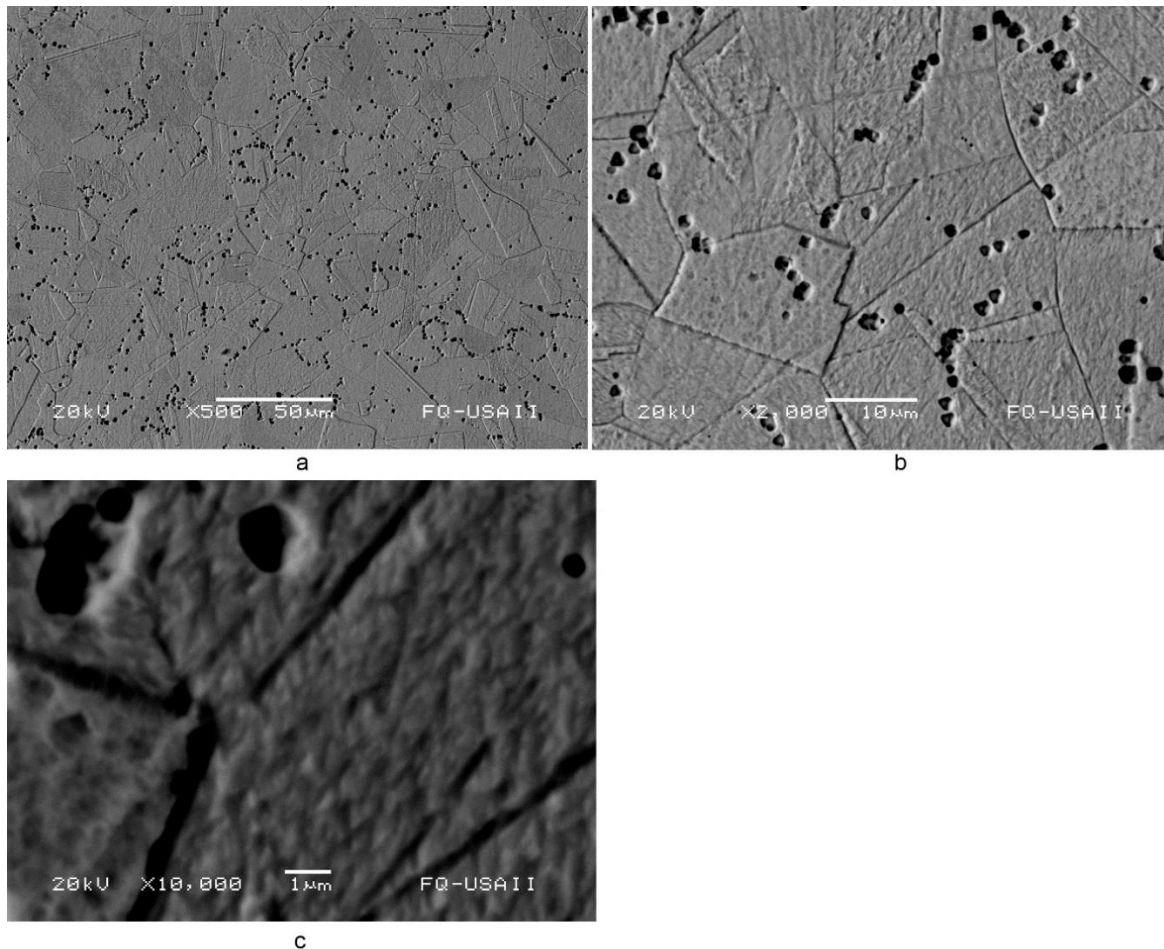


Figura 67 Imágenes de SEM con electrones retrodispersados del cobre electrolítico sin *ECAP* a distintas magnificaciones; 500x a) 2000x b) y 10000x c).

En la **Figura 67.a**, se observan límites de grano y microestructura característica del cobre electrolítico. En ella se aprecia la presencia de granos grandes, de un tamaño aproximado de 10 micras. Los puntos negros que se distribuyen homogéneamente en la superficie del material se relacionan con la presencia de pequeños poros. A 2000X (**Figura 67.b**) se resuelven más detalladamente tanto los límites y morfología de los granos como la presencia de poros. Finalmente, a 10000X (**Figura 67.c**) se observa la rugosidad del material en una zona donde se aprecia la presencia de los límites de tres granos distintos.

La microestructura del análogo con *ECAP* a distintas magnificaciones: 500X a), 2000X b) y 10000X c) se observa en la **Figura 68**.

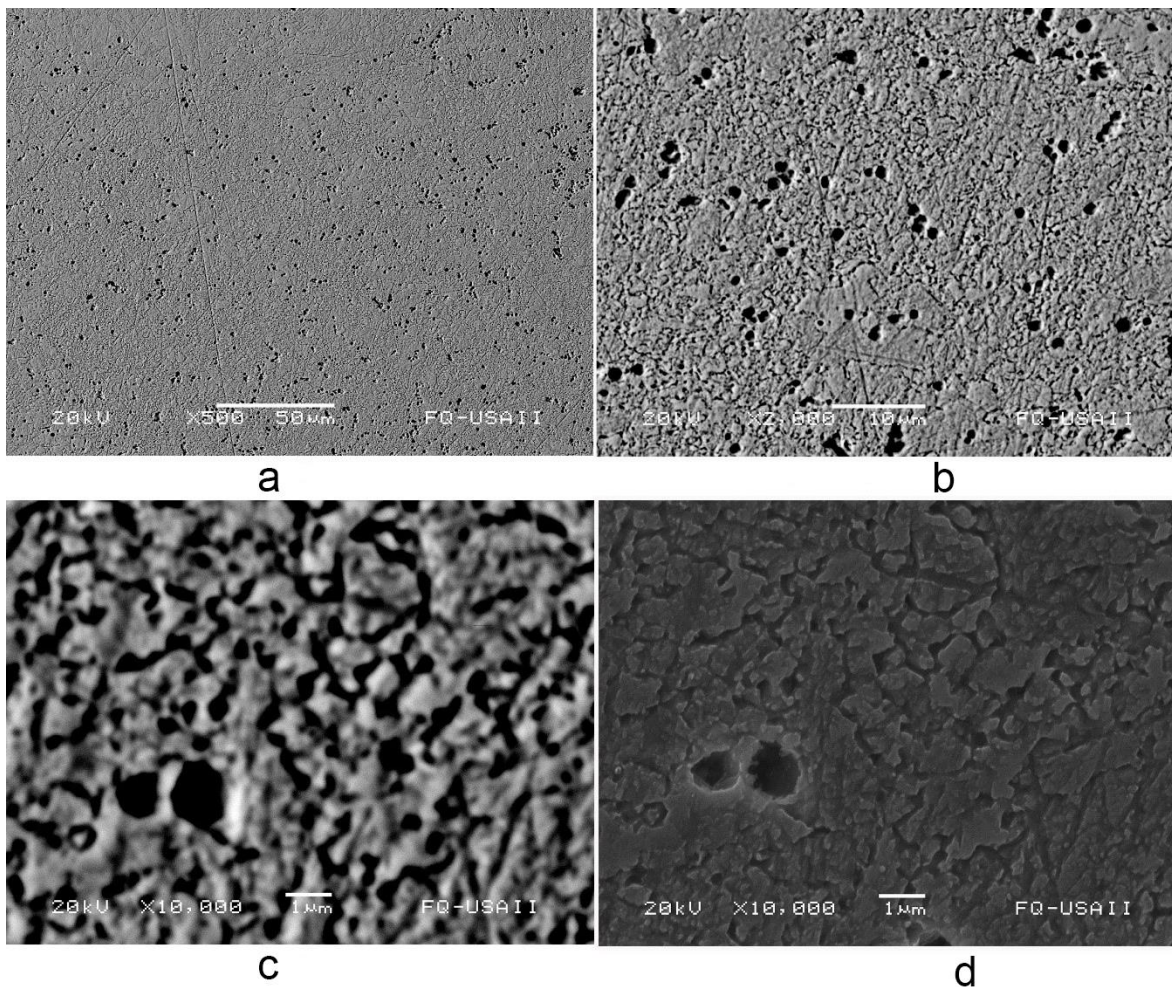


Figura 68 Imágenes de SEM con electrones retrodispersados del cobre electrolítico con *ECAP* a distintas magnificaciones; 500X a) 2000X b) y 10000X c). y 10000X (electrones secundarios) d).

A 500X (**Figura 68.a**) se observa que los límites de grano no se resuelven; sólo se observa la matriz metálica con una presencia homogénea de poros en toda la superficie. La imagen fue tomada con electrones retrodispersados. A 2000X (**Figura 68.b**) se comienza a apreciar la morfología heterogénea de los granos; además, se observa que hay granos que comienzan a recrystalizar, pues se aprecia que su tamaño es considerablemente más grande que la mayoría de los granos circundantes. En las imágenes **Figura 68.c** y **Figura 68.d** se presenta la microestructura de la muestra a 10000X; donde la imagen de la **Figura 68.c** fue tomada con electrones retrodispersados, mientras que la imagen **Figura 68.d** se

tomó con electrones secundarios. En ambas imágenes se resuelven perfectamente los límites de grano a 10000X. La imagen tomada con electrones retrodispersados (**Figura 68.c**) proporciona valiosa información relativa a la composición; donde la intensidad de la señal varía proporcionalmente en función del número atómico de la muestra. En este caso se aprecia una respuesta con la misma intensidad sobre las zonas ocupadas por los granos y zonas más oscuras sobre los bordes de grano. Finalmente, en la **Figura 68.d**, se observa la misma imagen del inciso c pero tomada con electrones secundarios. Esta señal está conformada con electrones secundarios de muy baja energía (por debajo de 5 eV) que deben encontrarse muy cerca de la superficie y sobretodo proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra. En este caso se aprecia una morfología poligonal de los granos del cobre electrolítico, con tamaños iguales o menores a una micra. Además se confirma la presencia de poros sobre la superficie, pues se aprecia la apariencia de profundidad.

En las **Figuras 67 y 68** se observa con mayor claridad el efecto del *ECAP* en la disminución del tamaño de grano en la matriz metálica. Aunque, al igual que los otros dos casos se ha disminuido el tamaño de grano; para el cobre electrolítico, se observa que los granos refinados presentan una microestructura definida después del proceso de *ECAP*. Además en este caso se aprecia que el sistema sufre recristianización tras el proceso de pulido, pues aparecen granos de mayor tamaño que el resto de la matriz.

Comparando las imágenes del inciso a de ambas figuras se observa que existe una diferencia considerable entre la superficie a 500X del material sin *ECAP* con su análogo con *ECAP*, pues mientras en uno se resuelven granos de entre 10 y 20 micras, en el otro se resuelven únicamente poros en la superficie, sin poder identificar límites de grano. Esto indica que el tamaño los granos ha disminuido drásticamente durante el proceso *ECAP*, mientras el tamaño de los poros permanece casi constante. A 10000X mientras en el material sin *ECAP* se aprecia únicamente la rugosidad de la superficie, en el otro se observan granos diminutos, de tamaño aproximado a 1 μ m.

Una vez observado el efecto del *ECAP* en la microestructura; en las secciones siguientes se analizará el efecto del *ECAP* en la resistencia a la corrosión de los materiales a estudio.

5.3.4 Gráficos de EIS para el cobre electrolítico con acabado pulido

Para observar el efecto del *ECAP* en la resistencia a la corrosión del cobre electrolítico, se utilizó en primera instancia la técnica de EIS.

Las horas señaladas en todos los casos corresponden con las horas de inmersión al medio corrosivo.

En la **Figura 69** se presenta el gráfico de Nyquist para el cobre electrolítico, sin *ECAP*, y con acabado pulido.

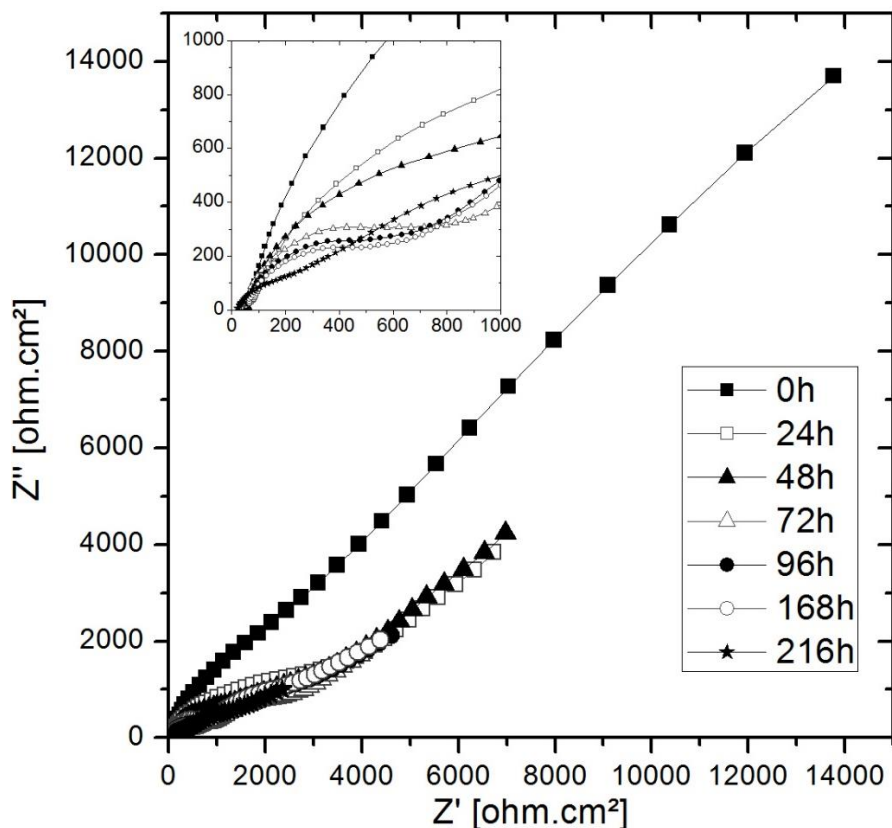


Figura 69 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre electrolítico sin *ECAP* con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo

En la **Figura 69** se observa que para la mayoría de series aparece un primer proceso a frecuencias altas en forma de un arco capacitivo y que después, a frecuencias más bajas, aparece un segundo proceso. Este comportamiento queda más claro en el zoom de la **Figura 69**. El primer proceso es relacionado con los procesos que tiene lugar en la interfase metal/electrolito; mientras que el segundo arco puede relacionarse con procesos relativos a la capa de óxidos del metal. En algunos casos se alcanza a determinar la presencia de una tercera constante de tiempo que puede estar relacionada con el ingreso de agua en la capa de óxidos **[34-36]**.

El diámetro del arco capacitivo de la región de alta frecuencia guarda una relación inversamente proporcional con el tiempo de inmersión. Esto significa que la resistencia a la corrosión del metal se degrada con el aumento del tiempo de inmersión.

Por otro lado, en la serie de 0 horas se observa la mitad de un semicírculo a alta frecuencia que corresponde a la combinación entre la resistencia de carga y a la capacitancia de la doble capa **[36]**. Después se observa una línea recta a 45° que refleja el proceso de difusión anódica de la superficie del cobre hacia el volumen de la solución y el proceso de difusión catódica del oxígeno disuelto del volumen de la solución hacia la superficie del cobre **[45]**. A partir de las 24 horas de exposición se observa que el sistema evoluciona desde un proceso controlado por fenómenos difusivos (línea con pendiente 45°) a control por transferencia de carga (semicírculo).

Para comparar el efecto del *ECAP* en el cobre electrolítico, se presenta en la **Figura 70** el diagrama de Nyquist del cobre electrolítico con *ECAP* y con acabado pulido.

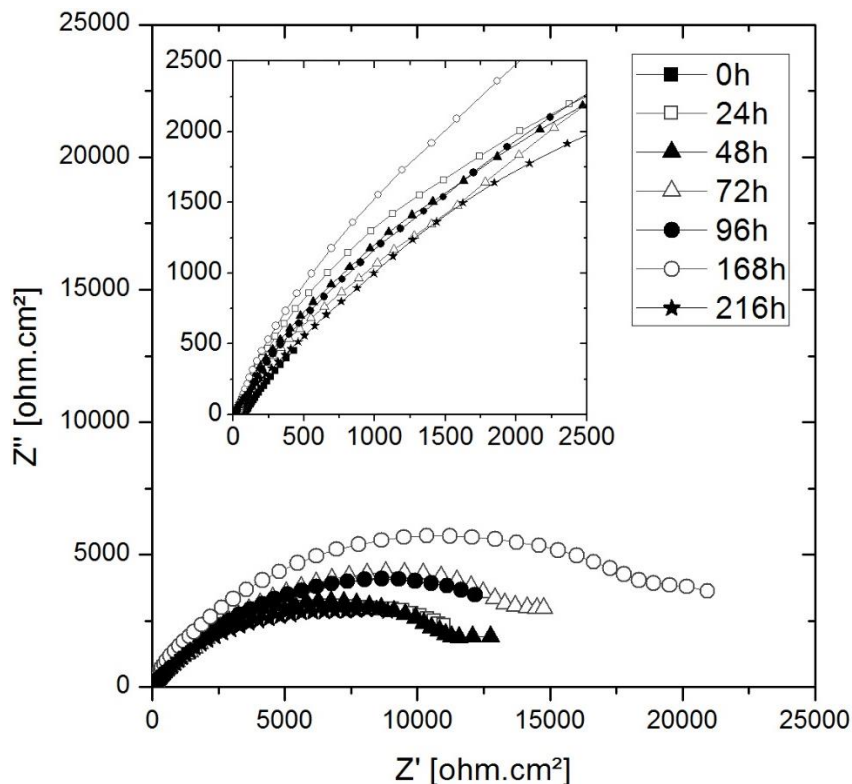


Figura 70 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre electrolítico con *ECAP* con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En la **Figura 70** se observan dos arcos capacitivos. El primero a alta frecuencia, se refiere a la resistencia a la transferencia de carga; mientras que el segundo puede referirse al ingreso de electrolito a la capa de óxidos [35].

Se aprecia que el diámetro del arco va aumentando en función del tiempo de inmersión; lo que indica que el proceso electroquímico es más lento, como resultado de una mayor resistencia a la transferencia de carga y a los procesos de corrosión [35,43].

Para complementar el estudio a continuación se presentan los gráficos de Bode de los sistemas en estudio; cobre electrolítico sin y con tratamiento *ECAP*.

En la **Figura 71** se presenta el diagrama de Bode de módulo de impedancia y ángulo de fase para el cobre electrolítico sin tratamiento de *ECAP*.

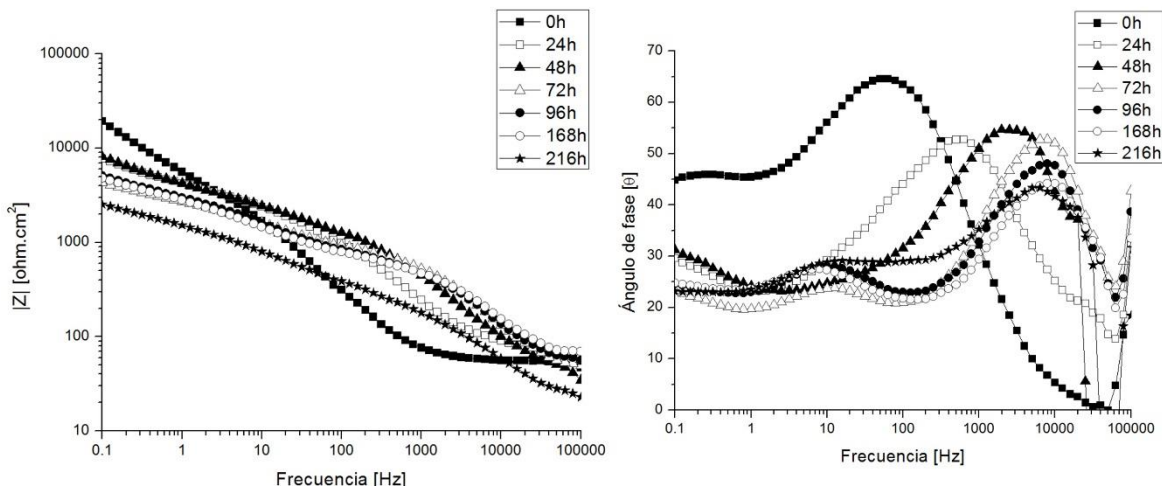


Figura 71 Evolución del gráfico de Bode para el cobre electrolítico sin *ECAP* con acabado a pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

Respecto al ángulo de fase del sistema de cobre electrolítico sin *ECAP* (**Figura 71.b**) se observa que en algunas series de puntos existen tres constantes de tiempo, pues aparecen tres bandas con ángulos de fase máximos centrados en distintos intervalos de frecuencias. La señal situada a alta frecuencia (100 Hz a tiempo cero 7000 Hz tras 216 horas de ensayo) va desplazándose hacia la derecha (región de altas frecuencias) y disminuyendo el valor del máximo (θ_{max} de 65° a 40°) al aumentar el tiempo de exposición al medio corrosivo, lo que indica una aceleración de los procesos de transferencia de carga relativos a la interfase metal/electrolito que el electrolito ingresa a través de los óxidos con mayor facilidad [36]. Esta misma tendencia se pone de manifiesto en la señal centrada en bajas frecuencias (0,1 Hz a tiempo cero 10 Hz tras 216 horas de ensayo) y relacionada con los procesos de la capa de óxidos. A partir de las 24 horas de exposición al medio se aprecia una tercera constante de tiempo que puede estar relacionada con la entrada de agua en la capa de óxidos. Dicho proceso también se puede relacionar con la difusión de especies adsorbidas en la superficie del metal [43] o por los productos de corrosión [44].

En relación al comportamiento de la señal del módulo de impedancia se observa que la resistencia global del sistema va disminuyendo a medida que aumenta el

tiempo de exposición al electrolito. De tal forma, al comienzo del ensayo se tiene un valor de módulo 20 kohm-cm^2 , mientras que tras 216 horas de ensayo la resistencia global del sistema presenta un módulo de impedancia de 2.5 kohm-cm^2 ; lo que significa casi un orden de magnitud de diferencia. Este hecho es indicativo de un claro deterioro del sistema en el medio a estudio

El gráfico de Bode para el sistema análogo con *ECAP* se presenta en la **Figura 72**.

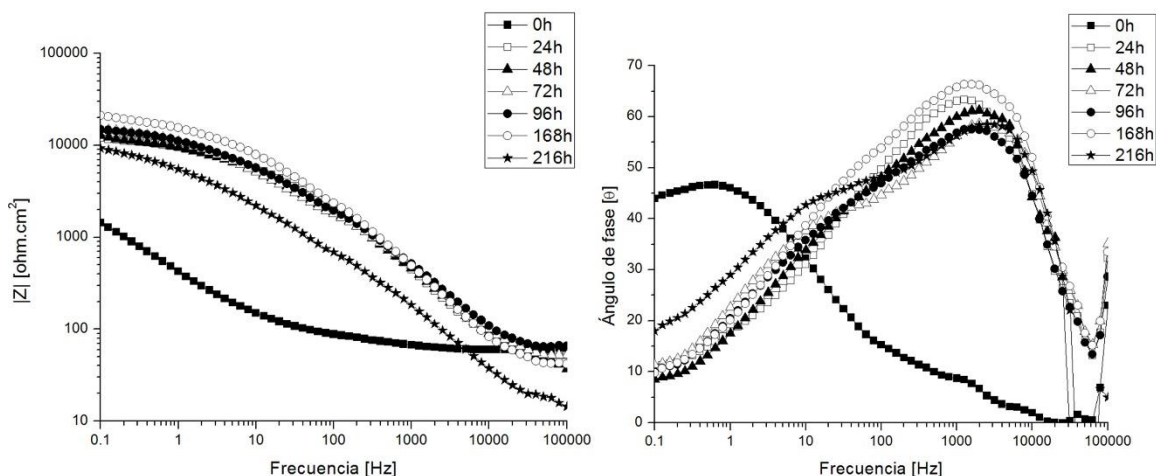


Figura 72 Evolución del gráfico de Bode para el cobre electrolítico con *ECAP* con acabado pulido tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En este caso, en las señales de ángulo de fase, llama la atención el comportamiento tan distinto de la señal a tiempo cero. En esta serie se presentan dos bandas características; la primera situada a alta frecuencia (1000Hz) y relacionada con los procesos de transferencia de carga en la interfase y una segunda centrada en torno a 1 Hz que se asocia a la capa de óxidos del metal. Desde las 24 horas de ensayo se observa que la señal situada a alta frecuencia casi alcanza su valor máximo de ángulo de fase cercano a 60° ; Además este valor permanecerá muy estable durante todo el ensayo. Por otro lado, la frecuencia característica de esta señal se desplazará hasta los 2000 Hz a las 24 horas y apenas se moverá durante todo el tiempo que duró en ensayo. La señal centrada a baja frecuencia, apenas sufre cambios ni de frecuencia característica (20 Hz) ni de valor de ángulo máximo, desde las 24 hasta las 216 horas de ensayo. En la serie de 216 horas se aprecia que la

frecuencia característica se desplaza hacia las bajas frecuencias (10 Hz) lo que es indicativo de que se están ralentizando los procesos relativos a la capa de óxidos y el comportamiento del sistema se está estabilizando.

Analizando la evolución del módulo de impedancia del sistema global se observa un comportamiento totalmente contrario al exhibido por la pieza sin *ECAP*. Inicialmente el módulo de impedancia presenta valores cercanos a 1 kohm-cm², mientras que a los 216 horas el módulo de impedancia se eleva hasta valores cercanos a 10 kohm-cm², lo que implica un aumento cercano a un orden de magnitud. Cabe destacar que este no es el valor de impedancia máximo exhibido por este sistema; a las 168 horas se alcanzan un módulo de 20 kohm-cm².

Este comportamiento es indicativo de una mejor protección a la corrosión que el análogo sin *ECAP* de la **Figura 71**. Por lo tanto, el cobre electrolítico con ECAP y con superficie pulida muestra una mejor resistencia a la corrosión que su análogo sin *ECAP*, probablemente debido a un aumento del efecto barrera que impide el ingreso de electrolito a la superficie metálica, a través de la capa de óxidos [36].

5.3.5 Gráficos de EIS para el cobre electrolítico sin acabado superficial.

Para analizar lo que sucede cuando el material no es sometido al tratamiento de pulido, ya que en las imágenes de las micrografías obtenidas (microscopio óptico y SEM) se observa el inicio del proceso de recristalización del sistema de cobre electrolítico, se presentan los resultados de EIS del cobre electrolítico sin y con ECAP y sin acabado superficial.

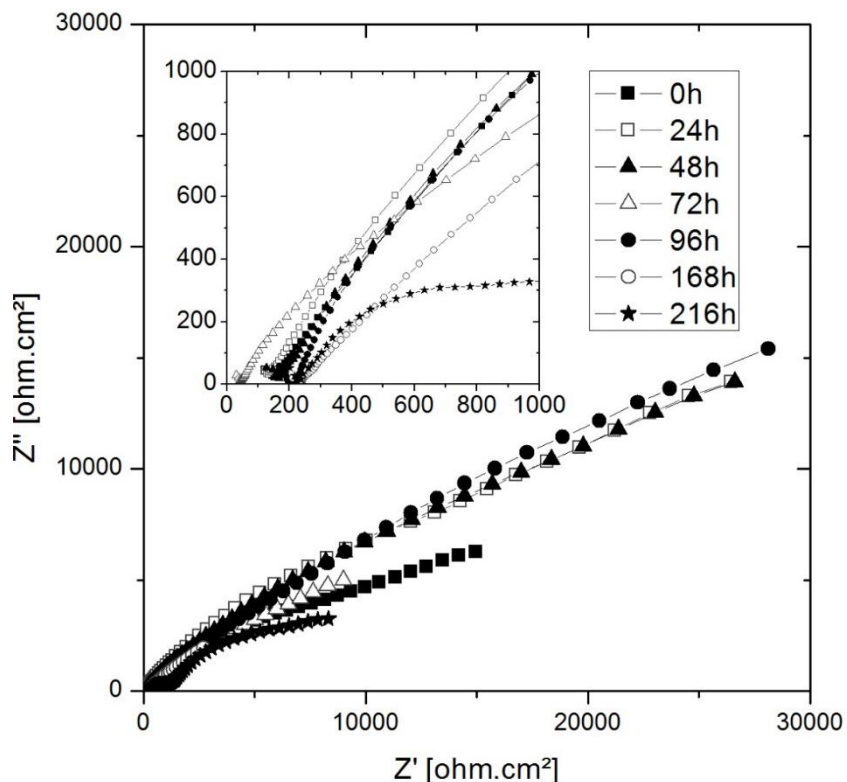


Figura 72 Gráfico de Nyquist del cobre electrolítico sin *ECAP* con acabado superficial.

En la **Figura 72** se observa el comportamiento del cobre electrolítico sin *ECAP*. Las señales ahí graficadas son el resultado de la convolución de varios procesos con frecuencias características similares. En la serie de 216 horas es más perceptible la presencia de dos arcos capacitivos: el primer arco capacitivo se refiere a la resistencia a la transferencia de carga; mientras que el segundo arco hace referencia a los procesos relativos a la capa de óxidos [34-36]. En estos sistemas metálicos, la justificación de la presencia de un tercer arco aún no está clara; algunos autores consideran que es el resultado de los fenómenos de difusión de especies adsorbidas en la superficie del metal [35], mientras que otros lo atribuyen a la difusión causada por la presencia de los productos de corrosión [44].

En la **Figura 72**, también se observa que el diámetro del semicírculo disminuye a medida que transcurre el tiempo de inmersión, lo que indica que la resistencia a la transferencia de carga también disminuye [43].

En comparación, se muestra en la **Figura 73** el gráfico de Nyquist del sistema análogo con tratamiento *ECAP* y sin acabado superficial.

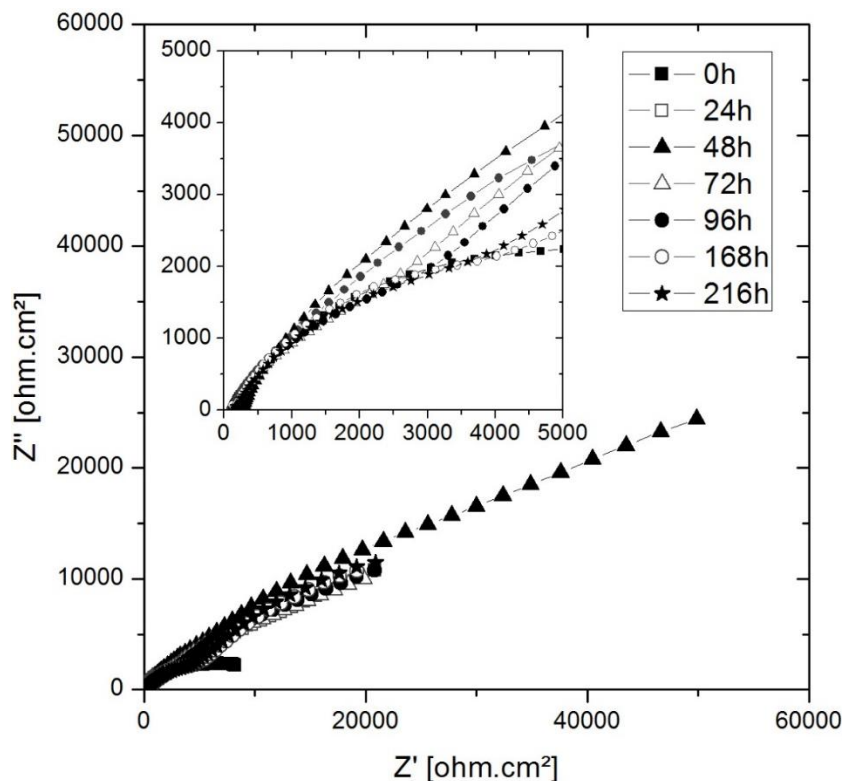


Figura 73 Evolución del gráfico de Nyquist del cobre electrolítico con *ECAP* y sin acabado superficial, tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En este caso se observa que este sistema aumenta su resistencia a la corrosión a través del tiempo (aumenta el diámetro del arco capacitivo) en comparación con el análogo sin *ECAP*. A las 48 horas de ensayo se aprecia un aumento significativo de la resistencia que va disminuyendo paulatinamente a partir de las 72 horas. Cabe destacar, que a pesar de esta disminución el sistema siempre presentará valores de resistencia superiores a los exhibidos a tiempo cero. Por lo tanto, con estos resultados se puede asegurar que el tratamiento *ECAP*, tanto en muestras pulidas (que presentaban indicios de procesos de recristalización) como en el sistema sin tratamiento superficial, ayuda a aumentar la resistencia a los procesos de corrosión del cobre electrolítico, a diferencia del comportamiento que muestra el sistema sin tratamiento *ECAP*.

Un análisis más detallado se realizará a partir de los gráficos de Bode de ambos sistemas.

En la **Figura 74** se muestra el gráfico de Bode del cobre electrolítico sin *ECAP* y sin acabado superficial.

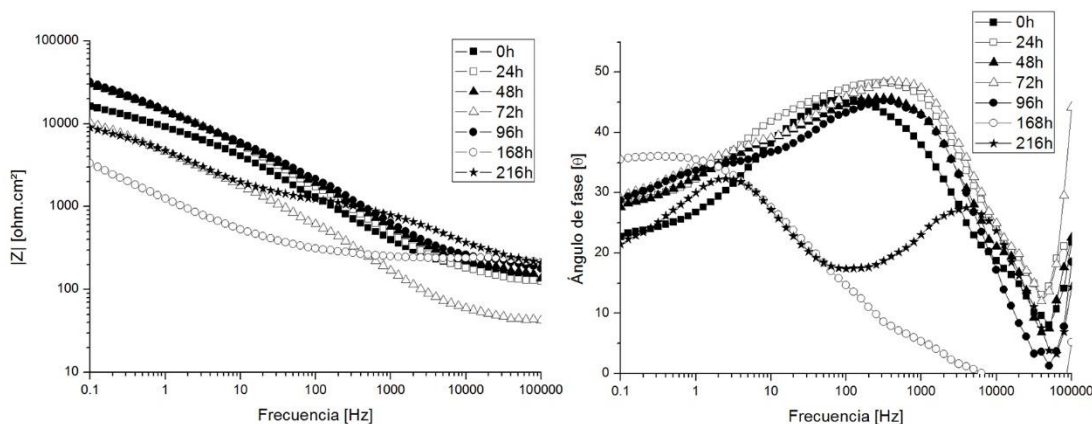


Figura 74 Evolución del gráfico de Bode del cobre electrolítico sin *ECAP* y sin acabado superficial, tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En la **Figura 74.b** se muestra la evolución de la señal relativa al ángulo de fase; Desde el tiempo cero hasta las 168 horas se observa una única señal característica en el espectro de ángulo de fase. Dicha señal no tiene simetría, lo que indica una superposición de dos constantes de tiempo con frecuencias características muy cercanas; tan cercanas que el equipo no es capaz de mostrarla por separado. A las 216 horas se observa la presencia de dos señales simétricas; es decir, a medida que el experimento evolucionaba en el tiempo las señales correspondientes a los procesos característicos del sistema se fueron separando paulatinamente. De tal forma, que la serie de puntos a 216 h presenta una señal centrada en la región de alta frecuencia (2000 Hz) relacionada con los procesos de transferencia de carga de la interfase metal/electrolito y otra señal centrada en la baja frecuencia (2 Hz) que se relaciona con los procesos relativos a la capa de óxidos. Además, se aprecia que desde las 48 horas la señal situada a baja frecuencia se va desplazando hacia valores de menor frecuencia lo que indica una ralentización de los procesos relativos a la capa de óxidos.

En relación a la evolución del módulo de impedancia (**Figura 74.a**) se observa que el módulo de la impedancia global del sistema a tiempo cero, ronda valores cercanos a 20 kohm-cm². Si comparamos estos valores con los del sistema pulido, se observa que este sistema a tiempo cero presenta un módulo de impedancia en un orden de magnitud mayor; esto puede estar relacionado con la presencia de una capa de óxidos (dado que a este sistema no se le realizó ningún tipo de acabado superficial; es decir no se retiró la capa de óxidos nativa generada como resultado de la reacción del metal con la atmósfera) que están protegiendo al sistema desde un tiempo inicial. A medida que transcurre el tiempo de ensayo, el comportamiento se hace más errático; A las 48 horas se observa un máximo del valor de módulo de impedancia (30 kohm-cm²) que irá descendiendo, a valores inferiores a los del tiempo cero (3.5 kohm-cm²) a medida que el tiempo de exposición al electrolito aumenta. Al final del ensayo, el módulo de impedancia del sistema global tendrá un valor cercano a 10 kohm-cm².

El gráfico de Bode para el sistema análogo del cobre electrolítico con *ECAP* y sin tratamiento superficial se presenta en la **Figura 75**.

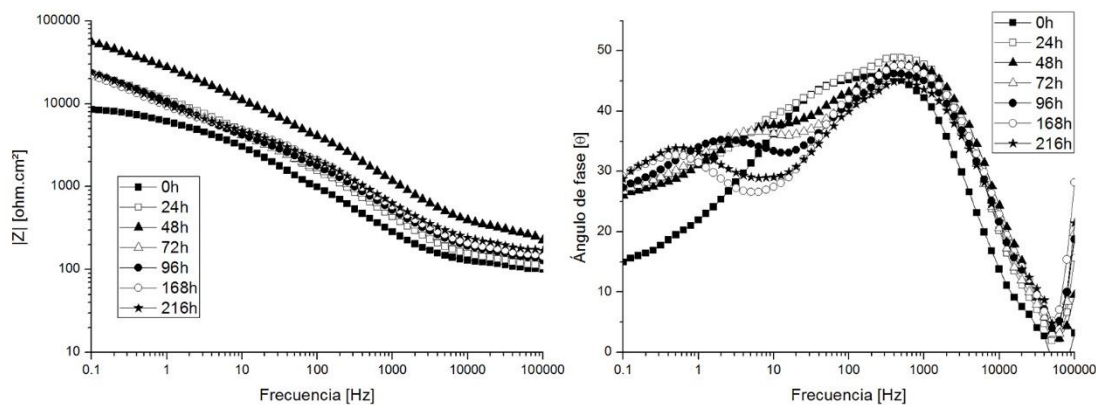


Figura 75 Evolución del gráfico de Bode del cobre electrolítico con *ECAP* y sin acabado superficial, tras 216 horas de exposición al medio agresivo.

En la **Figura 75.b** se presenta la evolución de la señal del ángulo de fase en función del tiempo de exposición. En el rango de frecuencias analizado, claramente se observa la presencia de dos señales relacionadas con sendas constantes de

tiempo. A tiempo cero dichas señales, aparecen superpuestas debido a que su frecuencia característica es muy cercana. Después de 48 h de inmersión en el electrolito dichas señales comienzan a separarse; de tal modo que tendremos una señal centrada en el rango de alta frecuencia que apenas sufre cambios ni en el valor de frecuencia característica (1000 Hz) ni en el valor del ángulo de fase máximo (45° - 50°). Por la contra, la señal centrada en baja frecuencia se irá desplazando hacia la izquierda (baja frecuencia) a medida que el tiempo de exposición al medio aumenta (de 20 Hz a 0.5 Hz). Este comportamiento está relacionado con una ralentización de los procesos relativos a la capa de óxidos y a una estabilización de los procesos de corrosión del sistema.

Analizando la evolución del módulo de fase, se observa que a tiempo cero el módulo de impedancia del sistema global toma valores cercanos a los 10 kohm-cm². Un valor parecido se obtiene en el sistema del cobre electrolítico sin *ECAP* y sin tratamiento superficial, que se puede relacionar con la presencia de una capa superficial de óxidos nativos protectores (pátina). Este hecho nos indica que ambos sistemas, tanto el sometido a *ECAP* como el que no, parten de un estado inicial semejante. A medida que transcurre el tiempo de ensayo el sistema alcanza un máximo de módulo de impedancia a las 48 horas (\approx 60 kohm-cm²). Posteriormente, el módulo de impedancia disminuye y se estabiliza en un valor de 25 kohm-cm², desde las 72 horas hasta el final del ensayo (216 h). Este comportamiento nos indica que el sistema se ha estabilizado en relación a los procesos de corrosión; es decir la capa de óxidos está mostrando un comportamiento protector del sistema metálico.

Si se compara estos valores de módulo de impedancia global del sistema sin *ECAP* respecto a los del sistema con *ECAP* (sin tratamiento superficial); se observa que el módulo de impedancia del sistema con *ECAP* es mayor que el del sistema sin *ECAP*. Por lo que el tratamiento ECAP parece que ligeramente muestra mejores propiedades protectoras frente a la corrosión que el sistema análogo sin *ECAP*.

Si se compara lo que ocurre en el sistema con acabado superficial con pulido, se aprecia que en este caso el tratamiento con *ECAP* muestra un comportamiento

claramente mejor que el análogo sin *ECAP*, pero en este caso no se puede olvidar que el proceso de recristalización se ha iniciado en el interior del sistema metálico. Esto puede estar relacionado con que un tamaño de grano un poco mayor puede mejorar el desempeño del sistema frente a procesos de corrosión; por lo tanto, es necesario estudiar diversos sistemas con distintos parámetros de *ECAP* (menor número de pasadas) para con ello encontrar la configuración óptima para lograr aplicaciones protectoras frente a procesos de corrosión.

Para analizar de forma más completa el comportamiento electroquímico de estos sistemas se presentan los resultados de las mediciones de ruido electroquímico.

5.3.6 Resultados de EN con acabado pulido para el cobre electrolítico

Una vez obtenidos los datos de las mediciones de ruido electroquímico, éstos fueron analizados estadísticamente, para después obtener las resistencias de ruido y conocer el tipo de corrosión que domina en el sistema, mediante el empleo del índice de localización.

Los cálculos fueron realizados de la misma forma que en la sección 5.1.6.

En la **Tabla 8** se presentan los resultados obtenidos después del análisis estadístico de las medidas de ruido para el cobre electrolítico sin y con *ECAP* con acabado pulido.

Tabla 8 Resultados del análisis estadístico de ruido electroquímico para el cobre electrolítico con acabado pulido.

Cobre Electrolítico sin ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr		L.I.	Tipo corr.
			mm/año	mpy		
0	141400	1.84E-07	0.0010	0.0413	0.3985	Localizada
24	108966.4	2.39E-07	0.0014	0.0536	0.7674	Localizada
96	91484.5	2.85E-07	0.0016	0.0639	0.9787	Localizada
216	95209126.8	2.74E-10	1.56E-06	0.0001	0.9362	Localizada

Cobre Electrolítico con ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr		L.I.	Tipo corr.
			mm/año	mpy		
0	234583.2	1.11E-07	0.0006	0.0249	0.0547	Mixta
24	197258.2	1.32E-07	0.0008	0.0296	0.8593	Localizada
96	117562.5	2.22E-07	0.0013	0.0497	0.9476	Localizada
216	1.85E+08	1.41E-10	8.02E-07	3.16E-05	0.7690	Localizada

Se observa que la velocidad de corrosión es menor a todos los tiempos de inmersión, en el cobre con *ECAP*, lo que corrobora la capacidad del *ECAP* para aumentar la resistencia a la corrosión en el cobre electrolítico pulido. Este comportamiento se observa gráficamente en la **Figura 76**.

Por otro lado, se observa que el tipo de corrosión, en la mayoría de los casos, es localizada; es decir, se presenta en zonas o áreas preferenciales de la superficie expuesta al electrolito. A las 0 h del material con *ECAP* se presenta corrosión mixta; es decir, que la corrosión se presenta tanto en toda la superficie del material como en zonas preferenciales. Esto puede deberse a que el material posee poros, como

se observó en las imágenes de SEM de la **Figura 68** y esta irregularidad en la superficie promueve el desarrollo de corrosión localizada; mientras que la corrosión generalizada se presenta por el contacto de toda la superficie con el electrolito. Por la contra, el material sin *ECAP* siempre presenta corrosión localizada.

Llama la atención que tras 216 horas de ensayo la I_{corr} de ambos sistemas disminuye hasta valores e magnitudes de 10^{-07} . Lo que indica una disminución de los procesos de corrosión

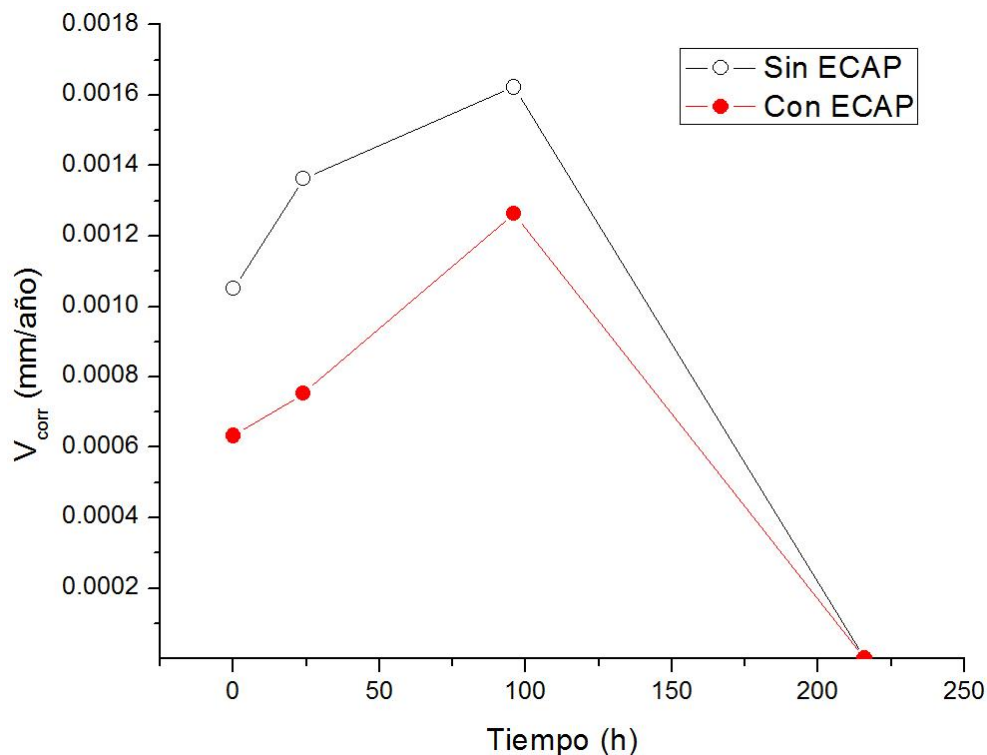


Figura 76 Evolución en función del tiempo de la velocidad de corrosión del cobre electrolítico con tratamiento superficial en mm/año.

En la **Figura 76** se observa que la velocidad de corrosión en mm/año del cobre electrolítico con *ECAP* es menor en todos los tiempos de inmersión, lo que corrobora lo dicho anteriormente en el análisis de EIS del cobre electrolítico con superficie pulida.

Para complementar el análisis del comportamiento del cobre electrolítico sin y con *ECAP* sin acabado superficial, a continuación se presentan los resultados de EN.

5.3.7 Resultados de EN sin acabado superficial para el cobre electrolítico

Los cálculos realizados son los mismos que los presentados en la sección 5.1.6.

En la **Tabla 9** se resumen los resultados obtenidos luego del análisis estadístico de las mediciones de ruido.

Tabla 9 Resultados del análisis estadístico de ruido electroquímico para el cobre electrolítico sin acabado superficial.

Cobre Electrolítico sin ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr	L.I.	Tipo corr.	
			mm/año	mpy		
0	66,242	3,94E-04	1,3888	54,6763	0,1551	Localizada
24	161,7775	1,61E-04	0,5687	22,3880	0,9962	Localizada
96	100,3423	2,60E-04	0,9168	36,0951	0,2245	Localizada
216	12,9966	2,01E-03	7,0784	278,6781	0,9998	Localizada

Cobre Electrolítico ECAP						
Tiempo (h)	Rn (ohm)	Icorr (A)	Vcorr	L.I.	Tipo corr.	
			mm/año	Mpy		
0	32,1703	8,11E-04	7,2557	112,5842	0,4684	Localizada
24	178,6102	1,46E-04	1,3069	20,2781	0,0996	Mixta
96	130,8091	1,99E-04	1,7844	27,6882	0,8485	Localizada
216	147,4801	1,77E-04	1,5827	24,5583	0,6766	Localizada

El tipo de corrosión es localizada en la mayoría de los casos; es decir, existe corrosión únicamente en zonas preferenciales de toda la superficie expuesta al electrolito. Sin embargo, a las 24 h el cobre electrolítico con ECAP se obtuvo que el tipo de corrosión fue mixta; es decir generalizada (en toda la superficie) y localizada.

La corrosión localizada, por su parte, puede deberse a la presencia de imperfecciones superficiales como poros o presencia de grasa en la superficie.

Respecto a los cálculos de la velocidad de corrosión se aprecia que el sistema sin *ECAP* presenta un comportamiento errático; a tiempos cortos muestra un mejor comportamiento mientras que a 216 horas de exposición se dispara el valor de la velocidad de corrosión. Por la contra, El sistema con *ECAP* siempre muestra un comportamiento con tendencia a que los valores de velocidad vayan disminuyendo en función del tiempo de exposición al medio. A las 216 horas el sistema con *ECAP* presenta un claro mejor comportamiento que el sistema sin *ECAP* y sin tratamiento superficial

Comparando los resultados de EN de los sistemas con (acabado pulido espejo) se observa, que a largo plazo, los sistemas sometidos al tratamiento *ECAP* presentan un mejor comportamiento frente a los procesos de corrosión; es decir, son sistemas más protectores.

Para observar más claramente la tendencia de la velocidad de corrosión en la **Figura 77** se presenta la evolución de la velocidad de corrosión en mm/año.

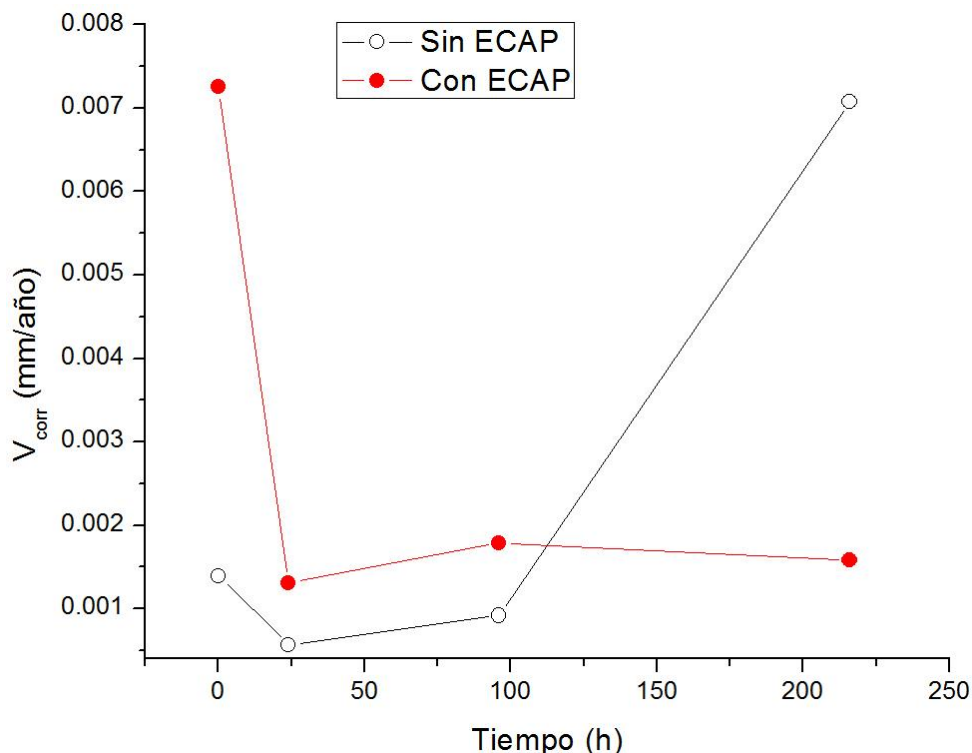


Figura 77 Evolución en función del tiempo de la velocidad de corrosión en mm/año del cobre electrolítico sin tratamiento superficial.

En la **Figura 77** se observa que la velocidad de corrosión es mayor en casi todos los tiempos de inmersión, en el material con *ECAP*; Sin embargo, el sistema sin *ECAP* a 216 horas muestra un aumento drástico de dicho valor. Por lo tanto, como se dijo con anterioridad, el *ECAP* tiene repercusiones positivas en la resistencia a la corrosión del material sin tratamiento superficial a largo plazo.

Para acabar con el análisis del comportamiento electroquímico del cobre electrolítico se procede a simulación de los resultados mediante el uso de circuitos equivalente, para con ello poder realizar un análisis cuantitativo del comportamiento de dicho sistema.

5.3.8 Simulación de resultados de EIS

El cobre electrolítico fue el material cuyo comportamiento tuvo mejor desempeño en lo relativo a la resistencia frente a la corrosión (se observa más claro el fenómeno

sin y con *ECAP*) y por ello fue que se decidió utilizar para un análisis más detallado, mediante el modelado a través del empleo de circuitos equivalentes.

El ajuste por circuitos equivalentes se realizó con el *software* Zview©.

Los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste se muestran en la **Figura 78**.

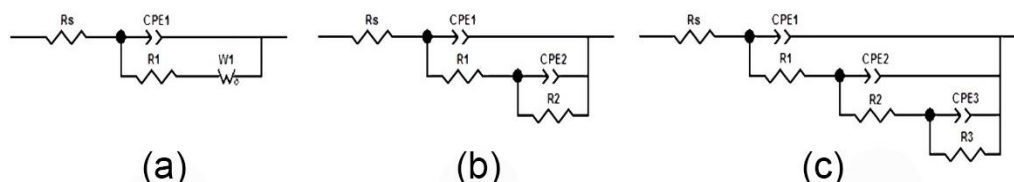


Figura 78. Circuitos equivalentes utilizados para los ajustes.

En el circuito del inciso (a), R_s representa la resistencia de la solución; CPE1 representa la capacitancia de la capa de óxidos porosa; R_1 se refiere a la resistencia de la capa de óxidos porosa y W_1 se refiere a la impedancia de Warburg.

Para el circuito del (b) R_s corresponde a la resistencia de la solución; CPE1 a la capacitancia de la capa de óxidos porosa; R_1 a la resistencia de la capa de óxidos porosa; CPE2 a la doble capa y R_2 a la resistencia a la transferencia de carga.

Finalmente, en el circuito del inciso © únicamente se agregó al circuito del inciso b una capacitancia en serie con R_2 , CPE3, que representa la capacitancia del óxido compacto y la resistencia en paralelo con CPE, R_3 , representa la resistencia al transporte de iones cloruro [48].

El circuito del inciso (a) se utilizó únicamente para representar el comportamiento al tiempo cero del cobre electrolítico sin *ECAP* pulido. El circuito del inciso (c) se utilizó para los demás tiempos de inmersión del cobre electrolítico sin *ECAP* que mostraron la presencia de tres constantes de tiempo. Finalmente, el circuito del inciso (b) se utilizó para todos los demás datos (electrolítico con *ECAP* pulido y electrolítico sin y con *ECAP* sin pulir).

Para comprobar que los circuitos propuestos ajustan con los datos experimentales, se presenta en la **Figura 79** un ejemplo de ajuste en los gráficos.

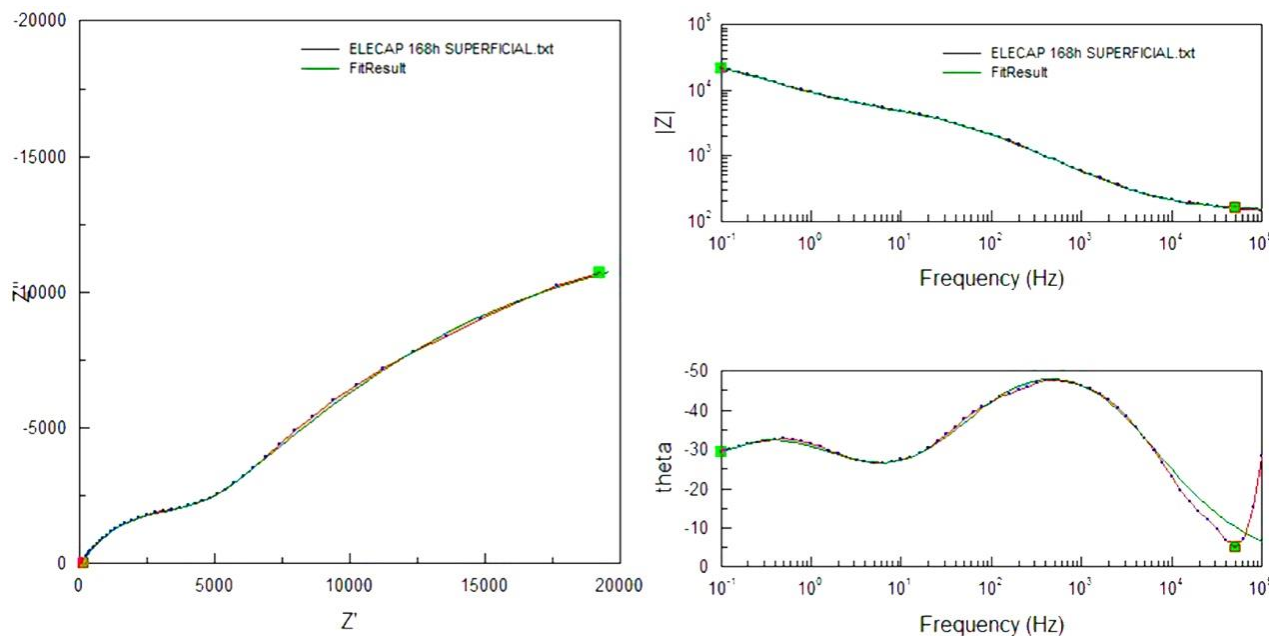


Figura 79 Calidad del ajuste de los gráficos de Nyquist y Bode tras el proceso de simulación de datos experimentales mediante circuitos equivalentes.

En la **Figura 79** se observa que el ajuste con circuitos equivalentes (marcado en verde) modela correctamente a las series de datos experimentales obtenidas; por lo tanto, se asegura la calidad del ajuste de los circuitos seleccionados.

Finalmente, los datos obtenidos para cada uno de los componentes de los circuitos se graficaron.

En la **Figura 80** se presenta la resistencia de la capa de óxidos en función del tiempo de inmersión al medio corrosivo. Se observa que a tiempo cero la capa de óxidos con mayor poder protector fue la del cobre electrolítico sin *ECAP* y sin acabado superficial, que está relacionado con la presencia de una capa de óxidos nativos protectora. La presencia de esta pátina es el resultado de la interacción entre la atmósfera y el metal antes de los ensayos electroquímicos. Los sistemas de cobre electrolítico pulidos presentan una menor resistencia debido a que esa capa se retiró completamente durante el proceso de pulido. Es altamente probable que en las muestras pulidas se comenzara a regenerar esa capa de óxidos; pero dicha capa

nunca obtuvo el espesor del de las muestras sin tratamiento superficial, por lo que la capacidad protectora será menor.

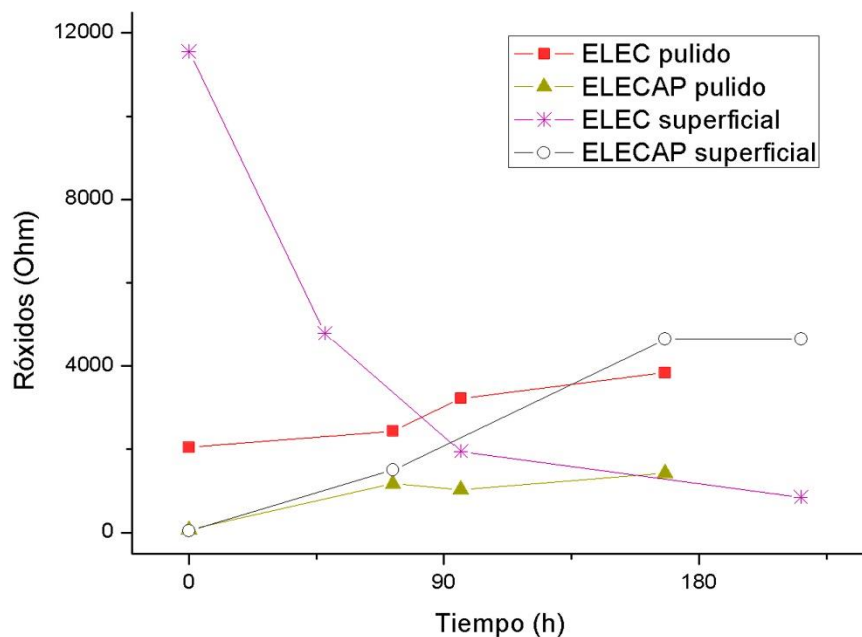


Figura 80 Gráfico de la resistencia de la capa de óxidos en función del tiempo de inmersión para el cobre electrolítico. ELEC se refiere al cobre electrolítico; ELECAP al cobre electrolítico con *ECAP*.

Además, se observa que salvo el sistema del cobre electrolítico sin *ECAP* sin acabado superficial, todos los demás sistemas muestran una tendencia al aumento de la resistencia de la capa de óxidos. De todos ellos, el sistema que muestra mayor tendencia al alza es el cobre electrolítico con *ECAP* sin acabado superficial (sin recristalización).

En la **Figura 81** se presenta la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión al medio corrosivo.

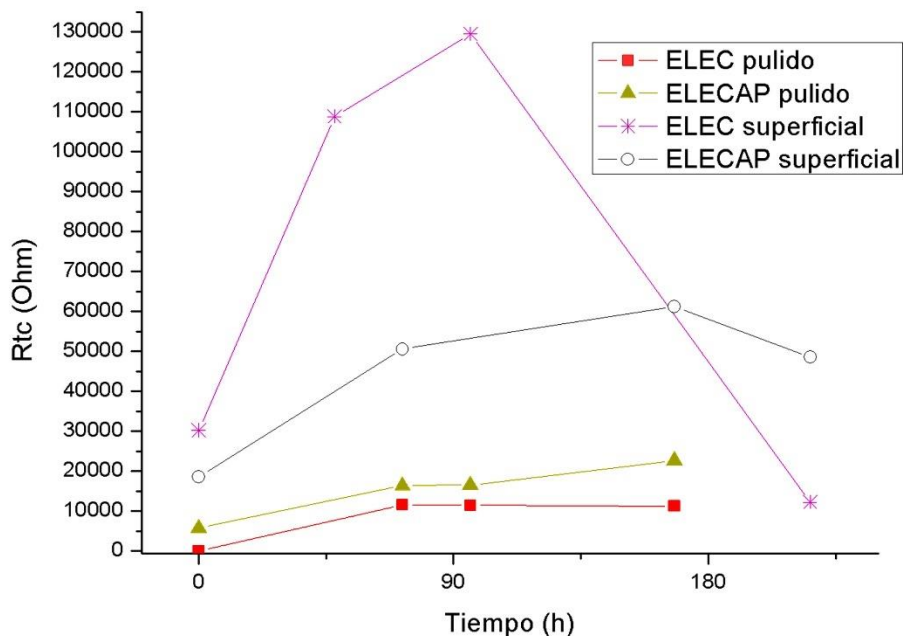


Figura 81 Gráfico de la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión para el cobre electrolítico. ELEC se refiere al cobre electrolítico; ELECAP al cobre electrolítico con *ECAP*.

El parámetro de resistencia a la transferencia de carga es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Es decir; cuanto mayor su valor menor la velocidad de corrosión. En la gráfica se observa que, a cortos tiempos de exposición, los sistemas sin tratamiento superficial son los que presentan mayor resistencia, quizá relacionado con la presencia de una capa de óxidos de mayor espesor. Los sistemas pulidos presentan menores valores de resistencia, pero su tendencia es siempre al alza. De los sistemas pulidos, el que presenta mejor comportamiento es el sistema con *ECAP*; mientras que en los sistemas sin tratamiento superficial se exhiben dos comportamientos. A tiempo inicial el sistema sin *ECAP* es claramente el mejor pero a las 216 horas será el sistema tratado con *ECAP* el que presente el mejor comportamiento de todos los sistemas. Por lo tanto, parece que el tratamiento *ECAP* es beneficioso en ambos sistemas sin importar el acabado superficial a largos periodos de exposición.

En el gráfico de la capacitancia de la capa de óxidos en función del tiempo de inmersión (**Figura 82**) muestra que los cobres con *ECAP* con y sin pulir y el cobre

sin ECAP y sin pulir, se comportan de forma casi idéntica después de las 72 h de inmersión. Además, se observa que los valores de capacidad permanecen prácticamente sin variación durante el proceso de exposición al medio, con valores que oscilan entre $1.2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $7.2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esto pone de manifiesto la estabilidad de la capa de óxido/hidróxidos presente sobre el sustrato de cobre.

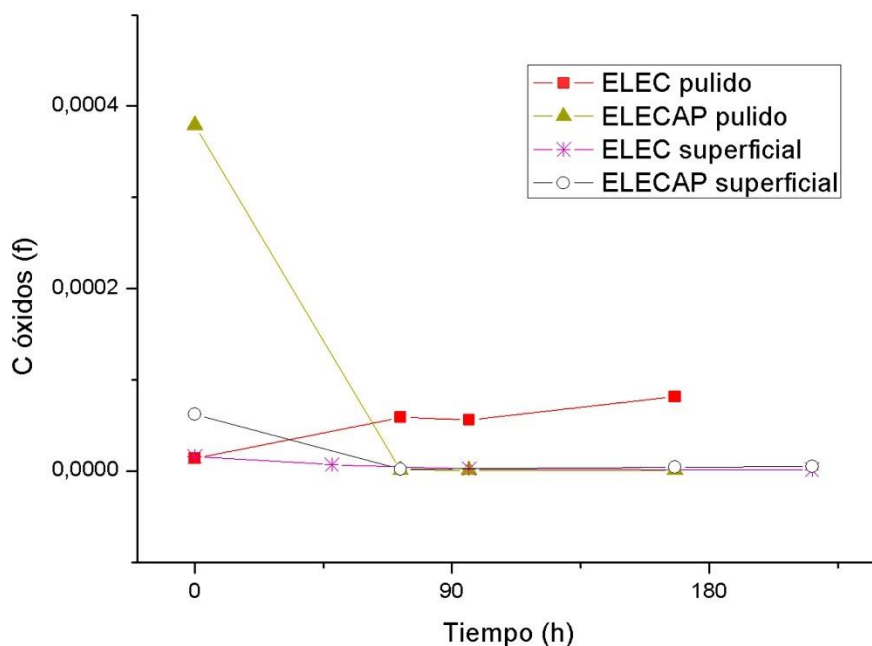


Figura 82 Gráfico de la capacitancia de la capa de óxidos en función del tiempo de inmersión para el cobre electrolítico. ELEC se refiere al cobre electrolítico; ELECAP al cobre electrolítico con ECAP.

El cobre pulido sin ECAP, por su parte, presenta la mayor capacitancia de los 4 materiales. La capacitancia de los óxidos se entiende como la absorción del electrolito en la capa de óxidos; por lo que a través del tiempo de inmersión esta capacitancia tenderá a ser igual a la del electrolito, pues la capa de óxidos se empapa del electrolito y por tanto, disminuye su capacidad protectora. Así, la capacidad protectora de la capa de óxidos en el cobre pulido sin ECAP, se está viendo afectada por la entrada de electrolito en la capa de óxidos.

Por otro lado, la capacitancia de la doble capa está ligada a la resistencia a la transferencia de carga; pues ésta se genera cuando en la interfase aparece la

migración de electrones e iones al seno de la solución corrosiva. Esta transferencia de carga se debe a la porosidad de los óxidos que recubren la superficie del metal desnudo y por lo tanto, generan que el electrolito entre en contacto con el metal. Si la Cdl es alta existe una alta transferencia de carga y por lo tanto, mayor velocidad de corrosión. En cambio, si el valor de Cdl tiende a ser pequeño, indica que existe una barrera física que impide la transferencia de carga del sustrato con el electrolito [49]. Además, La capacidad de la doble capa está directamente relacionada con la superficie activa en la que tiene lugar el proceso de corrosión; es decir, el área del sustrato metálico en contacto con el electrolito.

En la **Figura 83** se presenta el gráfico de la capacitancia de la doble capa (*double layer*, d.l.) en función del tiempo de inmersión. Se observa que la menor capacitancia a través del tiempo de inmersión la posee el cobre electrolítico pulido con ECAP y que después de él, se encuentran los materiales con acabado superficial. De todos los sistemas analizados el sistema de cobre electrolítico pulido y sin ECAP es el sistema que presenta mayores valores de capacidad y por lo tanto mayor área activa.

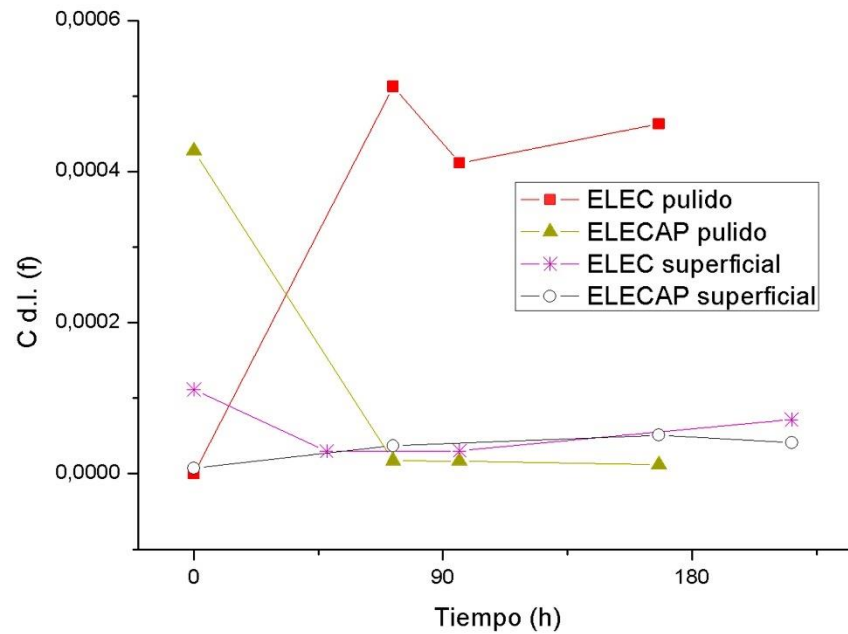


Figura 83 Gráfico de la capacitancia de la doble capa en función del tiempo de inmersión para el cobre electrolítico. ELEC se refiere al cobre electrolítico; ELECAP al cobre electrolítico con *ECAP*.

Después de la caracterización electroquímica, se realizaron otras pruebas para observar el efecto del *ECAP* en el cobre electrolítico.

5.3.9 Microanálisis químico con EDS del cobre electrolítico

La prueba de EDS se realizó con el único propósito de saber si la composición del material correspondía con el material analizado. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la **Figura 84**.

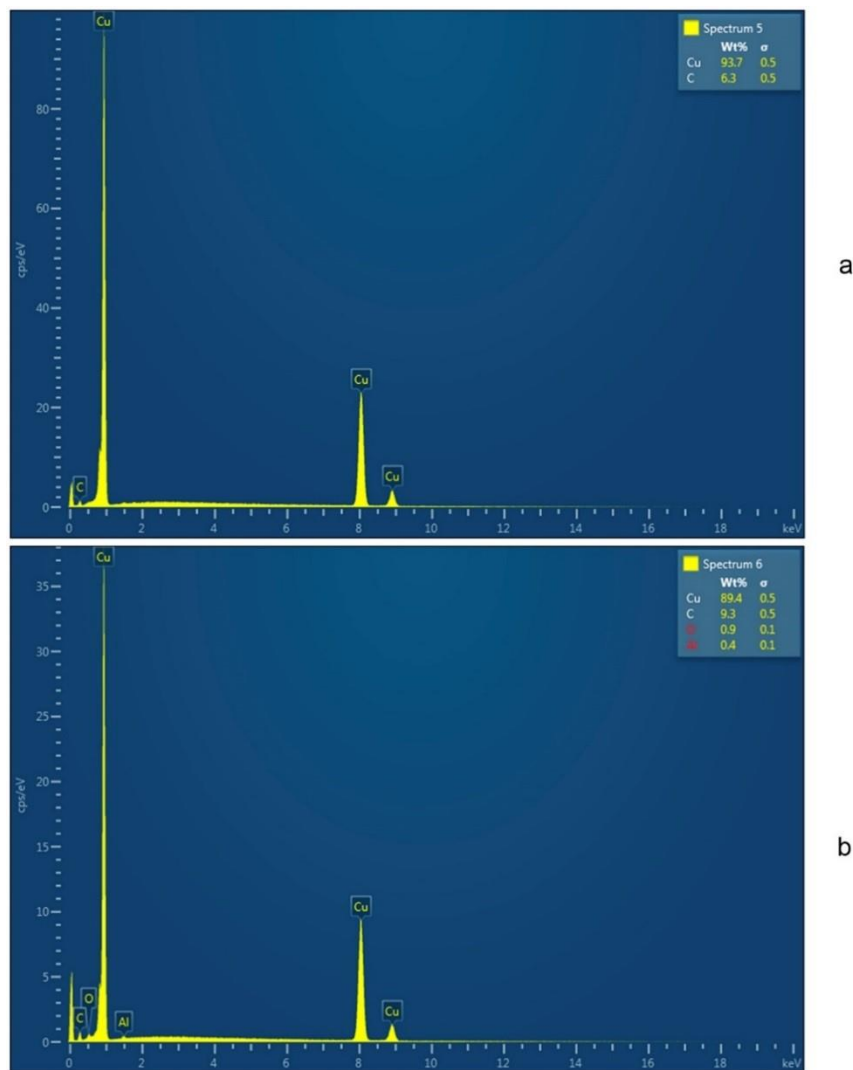


Figura 84 Espectro EDS del cobre electrolítico a) sin *ECAP* y b) con *ECAP*.

En ambos espectros aparecen los rayos característicos K_{α} , K_{β} y L_{α} para el cobre; así como el pico de traslape de los rayos x característicos del carbono. Además, en la figura del material con *ECAP* (inciso b), aparece un pico de traslape de los rayos x característicos K_{α} y K_{β} del aluminio (ambos rondan los 1.5 keV); así como el pico suma K_{α} y K_{β} del oxígeno (ambos en 0.5 keV). El porcentaje en peso del cobre ronda el 90% en ambos materiales. La aparición de aluminio y oxígeno en el espectro del inciso b puede estar relacionada con la presencia de una capa de óxido sobre la superficie y como consecuencia del empleo de alúmina (Al_2O_3) como agente de pulido. Las cuentas de carbono pueden estar relacionadas con la propia cinta de

montaje (cinta de grafito) que se emplea para sujetar la muestra en el portamuestras del equipo.

5.3.10 Caracterización de óxidos del cobre electrolítico

Después de 216 h de inmersión al medio corrosivo, las muestras se secaron para posteriormente realizar un análisis de difracción de rayos X. Al igual que en el caso del cobre refinado al fuego, debido a la gran adhesión de la capa de óxidos con el sustrato metálico, la difracción se le realizó a todo el conjunto: matriz metálica y capa de óxidos.

El difractograma de la superficie del cobre electrolítico sin *ECAP* se muestra en la **Figura 85**.

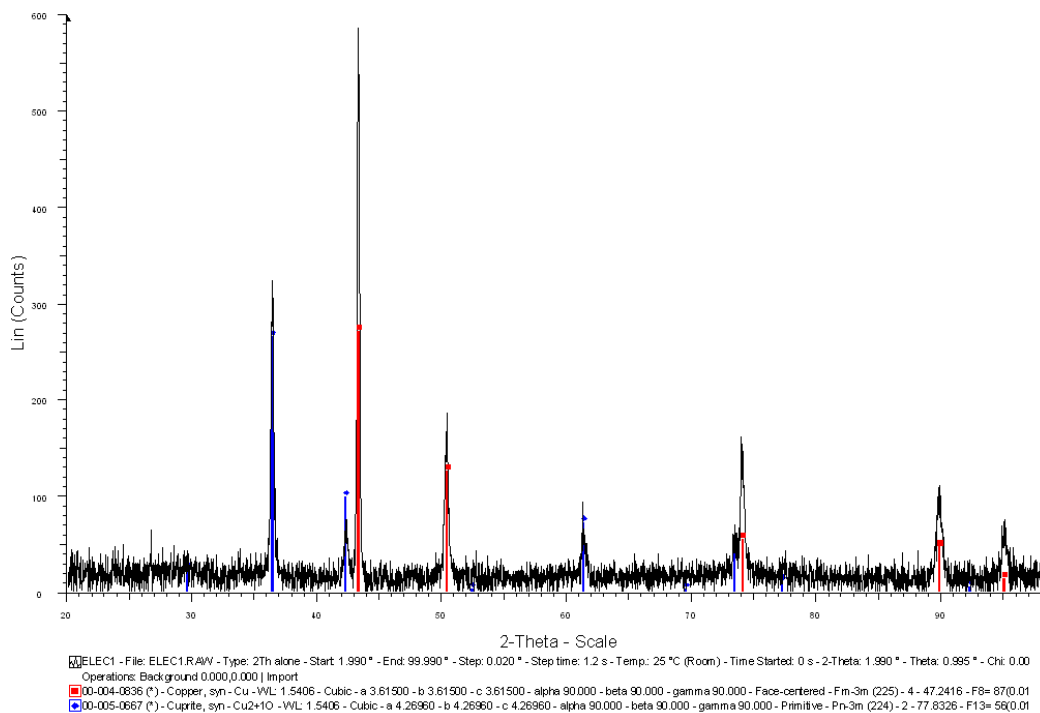


Figura 85 Difractograma de la superficie del cobre electrolítico sin *ECAP* con superficie pulida a espejo con los patrones de difracción característicos.

En la **Figura 85** se observa que aparece el patrón estándar de difracción del cobre (barras color rojo). Esto se debe a que los productos de corrosión fueron analizados estando todavía adheridos al sustrato metálico que en este caso es el cobre. Se observa también que aparecen picos que corresponden a la cuprita, pues estos

picos encajan perfectamente con el patrón de difracción estándar de dicho óxido (barras color azul). Así, se encontró que únicamente se produjo cuprita en la superficie del cobre electrolítico sin *ECAP* con superficie pulida. Cabe destacar la intensidad de las señales de cuprita.

En comparación a lo anterior, se muestra en la **Figura 86** el análogo con *ECAP*.

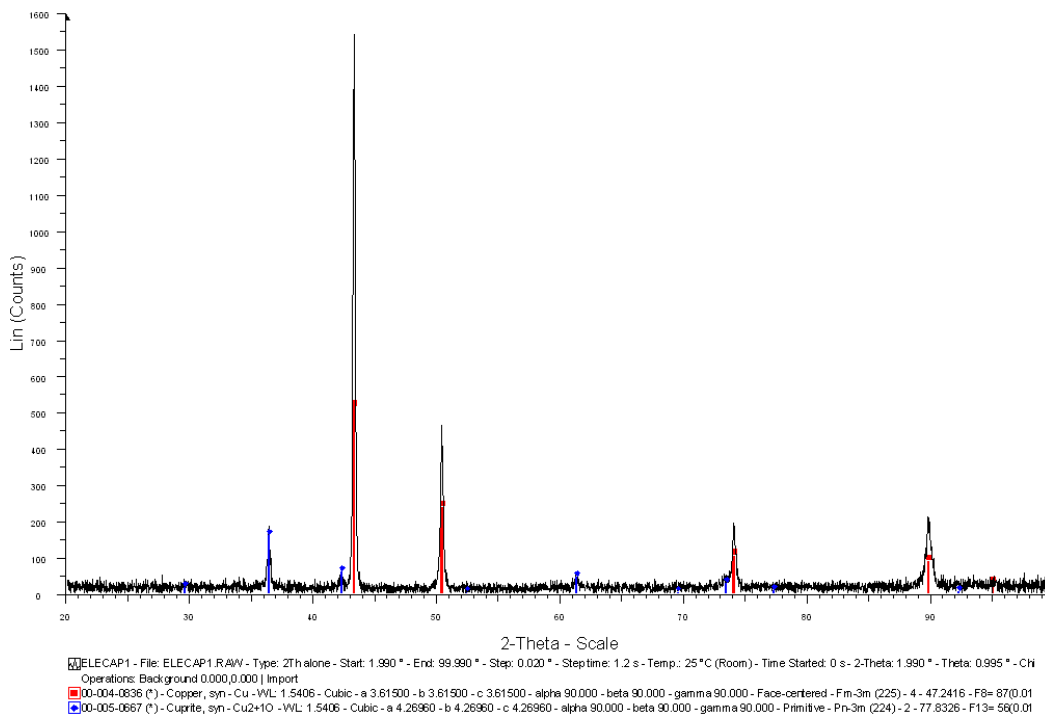


Figura 86 Patrón de difracción de óxidos del cobre electrolítico con *ECAP* con superficie pulida a espejo.

En la **Figura 86** se presenta tanto el patrón de difracción del cobre como el difractograma de la muestra. En este caso también se presentan picos que corresponden con el estándar de cuprita; por lo que se obtiene que el óxido formado mayoritariamente después del proceso de corrosión es el Cu_2O . Cabe destacar, que este óxido constituye una de las pátinas estables del cobre.

Para observar si hay cambios en los productos de corrosión obtenidos si la superficie no es sometida a pulido (en este caso se produce recristalización), se presentan los gráficos del cobre electrolítico tanto con *ECAP* como sin dicho tratamiento y sin acabado superficial.

En la **Figura 87** se muestra el difractograma del cobre electrolítico sin *ECAP* y sin acabado superficial.

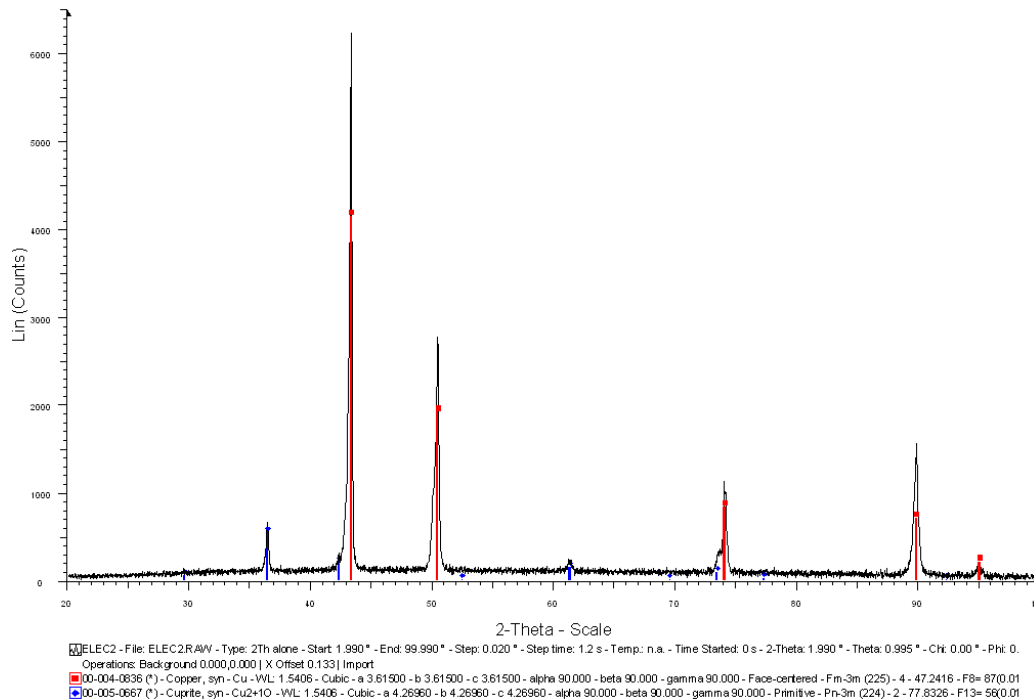


Figura 87 Patrón de difracción de la superficie del cobre electrolítico sin *ECAP* y sin acabado superficial.

Se observa que tal como se explicó antes, aparece el cobre en los patrones de difracción obtenidos. También se observa que aparece nuevamente la cuprita como producto mayoritario de los procesos de corrosión después de ensayo de EIS y EN.

Finalmente se presenta el difractograma del material análogo con *ECAP* en la **Figura 88**.

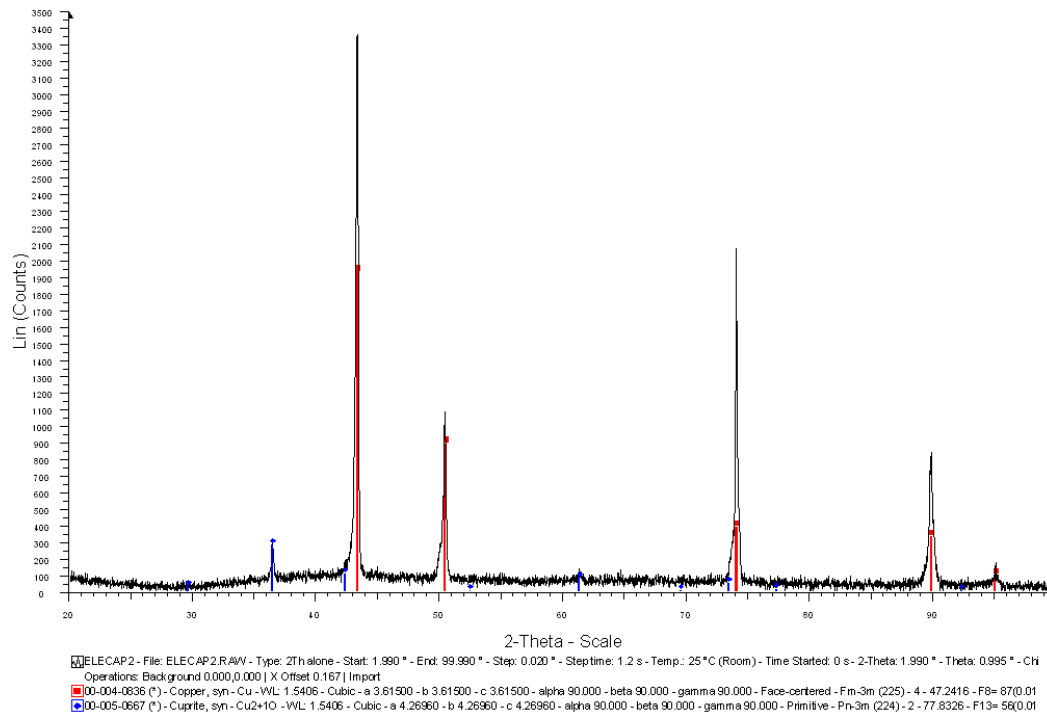


Figura 88 Patrón de difracción de la superficie del cobre electrolítico con *ECAP* y sin acabado superficial.

En la **Figura 88** se observa que aparece nuevamente la matriz metálica de cobre en el patrón de difracción, debido a que las muestras de óxido no se desprendieron de la superficie metálica para no dañarla. Por otro lado, se observa que los demás picos obtenidos corresponden con el patrón estándar de la cuprita, por lo que este óxido fue el único que se obtuvo en la superficie expuesta al electrolito.

En conclusión, en el cobre electrolítico no existe una diferencia en los productos de corrosión obtenidos después de someterlo al medio corrosivo: con acabado pulido sin y con *ECAP* y con acabado superficial sin y con *ECAP* se obtuvo cuprita como producto de corrosión. Cabe destacar que en este caso las señales de la cuprita son menos intensas que para el sistema sin *ECAP*.

En conclusión, en el cobre electrolítico no existe una diferencia sobre la naturaleza de los productos de corrosión obtenidos después de someterlo al medio corrosivo. Es decir; se obtuvo el mismo tipo de producto de corrosión en todos los sistemas

(cuprita): con acabado pulido sin y con *ECAP* y con acabado superficial sin y con *ECAP*.

5.3.11 Ángulo de contacto del cobre electrolítico

Después del proceso de caracterización de la microestructura (Microscopía Óptica, SEM) las muestras fueron pulidas de nuevo para eliminar el ataque químico y finalmente se realizó sobre la misma muestra el ensayo de ángulo de contacto. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

En la **Figura 89** se muestran los ángulos de contacto obtenidos para el cobre electrolítico sin y con *ECAP*, respectivamente.

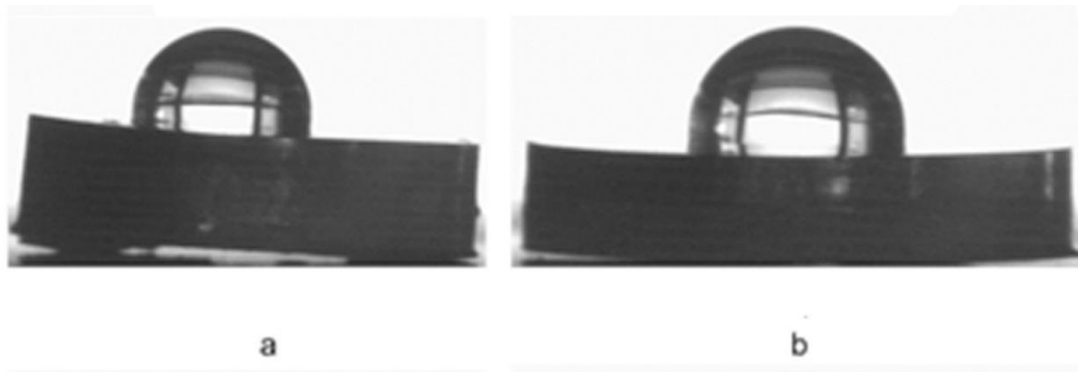


Figura 89 Ángulos de contacto obtenidos para el cobre electrolítico a) sin *ECAP* y b) con *ECAP*

En la **Tabla 10** se presentan los ángulos calculados con el *software* del equipo.

Tabla 10 Ángulos de contacto de los materiales en estudio.

Muestra	Ángulo de contacto (grados)
Cobre electrolítico	104.3
Cobre electrolítico con <i>ECAP</i>	103.0

El ángulo de contacto mayor a 90° indica que el material posee una energía superficial grande, por lo que presentará una menor humedad en la superficie.

Comparando los ángulos de contacto del cobre electrolítico sin y con *ECAP* se observa que ambos sistemas poseen un ángulo de contacto muy parecido y con valores mayores a 90° ; lo que indica que ambos son sistema hidrofóbicos.

El hecho de que los valores de ángulo de contacto sean tan parecidos es un indicativo de que ambos sistemas poseen una energía superficial muy parecida a pesar de que uno de los sistemas se sometió al proceso de *ECAP*. Este hecho puede estar relacionado con el proceso de recristalización que se pudo apreciar durante la caracterización de la microestructura de los sistemas a estudio.

6. Resumen

En la **Tabla 11** se muestran, a manera de resumen, los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización empleadas. De esta forma resulta más fácil realizar una comparación del efecto del *ECAP* en los materiales de estudio; así como observar el efecto del acabado superficial (pulido o sin pulir) en los resultados de caracterización electroquímica.

Tabla 11. Resumen de resultados de las técnicas de caracterización empleadas.

Hierro ARMCO									
	Estr. Crist.	Tamaño grano (μm)	Observación EIS pulido	Observación EIS sin pulir	V_{corr} pulido (mm/año)	V_{corr} sin pulir (mm/año)	Óxidos	Ángulo contacto	Hidrofóbico / Hidrofílico
Sin ECAP	BCC	≈ 100	Comportamiento electroquímico similar.	ECAP no produce mejoría en la resistencia a la corrosión.	0.0097	0.0401	$\text{Fe}_3\text{O}_4/$ γFeOOH	94.7	Hidrofóbico
Con ECAP	BCC	≈ 1			0.0080	0.2394	-	98.4	Hidrofóbico
Cobre FRHC									
	Estr. Crist.	Tamaño grano (μm)	Observación EIS pulido	Observación EIS sin pulir	V_{corr} pulido (mm/año)	V_{corr} sin pulir (mm/año)	Óxidos	Ángulo contacto	Hidrofóbico / Hidrofílico
Sin ECAP	FCC	≈ 10	ECAP no produce mejoría en la resistencia a la corrosión.	ECAP produce mejoría en la resistencia a la corrosión.	0.0003	0.0067	Cu_2O	99.8	Hidrofóbico
Con ECAP	FCC	Entre 1 y 5			0.0008	0.0042	Cu_2O	77.9	Hidrofílico
Cobre electrolítico									
	Estr. Crist.	Tamaño grano (μm)	Observación EIS pulido	Observación EIS sin pulir	V_{corr} pulido (mm/año)	V_{corr} sin pulir (mm/año)	Óxidos	Ángulo contacto	Hidrofóbico / Hidrofílico
Sin ECAP	FCC	≈ 10	ECAP produce mejoría en la resistencia a la corrosión.	ECAP produce ligeras propiedades protectoras	0.0010	0.0025	Cu_2O	104.3	Hidrofóbico
Con ECAP	FCC	$1 < 1$			0.0007	0.0030	Cu_2O	103.0	Hidrofóbico

7. Conclusiones

Como sección final de este trabajo se presentan las conclusiones generales del trabajo.

7.1 Conclusiones generales

1. El *ECAP* no genera cambios de estructura cristalina. En la caracterización por XRD se obtuvo que los materiales sin y con *ECAP* tenían la misma estructura cristalina (BCC para el hierro y FCC para el cobre).
2. El tamaño y la morfología del grano se modifican al someter el material a *ECAP*; es decir, la microestructura se modifica.
3. En el hierro se produce Fe_3O_4 y γ -FeOOH; mientras que en tanto en el cobre FRHC como en el cobre electrolítico se obtuvo cuprita, como producto de corrosión.

7.2 Conclusiones del hierro ARMCO.

Después del análisis realizado en la sección 5.1, se obtuvieron las conclusiones presentadas a continuación.

1. Con EIS se observó que el *ECAP* tiene un ligero efecto benéfico sobre la resistencia a la corrosión del metal pulido; es decir, el material muestra un comportamiento más estable aunque los módulos de impedancia globales son muy parecidos. En el caso del material sin acabado superficial el sistema sin *ECAP* muestra valores de módulo de impedancia mayores, quizás relacionados con una capa de óxido nativo de mayor espesor que el sistema con *ECAP*.
2. Con EN se observó que la velocidad de corrosión del material con *ECAP* es idéntica en magnitud a su análogo sin *ECAP*, corroborando lo obtenido en la técnica de EIS. Además, se obtuvo que el tipo de corrosión que domina en el sistema es la corrosión localizada. En el caso del sistema sin acabado superficial la velocidad de corrosión será menor para el sistema sin *ECAP*.

7.3 Conclusiones del cobre FRHC.

Después del análisis realizado en la sección 5.2, se obtuvieron las conclusiones presentadas a continuación.

1. Con EIS se observó que en el sistema pulido con *ECAP* se estabiliza el comportamiento del metal frente a los procesos de corrosión y se produce un ligero aumento de los valores del módulo de impedancia. Los sistemas de *ECAP* sin tratamiento superficial tienden a beneficiar más notoriamente la resistencia a la corrosión del metal; es decir, fomenta que el material se corroa más lentamente.
2. Con EN se observó que la velocidad de corrosión del material pulido con *ECAP* es mayor que la de su análogo sin *ECAP*. Además, se obtuvo que el tipo de corrosión que domina en el sistema es la corrosión localizada, aunque también presenta corrosión mixta después de un largo período de exposición al medio corrosivo. En relación a los sistemas sin acabado superficial, se observó que la velocidad de corrosión del material con *ECAP* es menor que la de su análogo sin *ECAP*, corroborando lo obtenido en la técnica de EIS. Además, se obtuvo que el tipo de corrosión que domina en el sistema es la corrosión localizada; mientras que la corrosión mixta se presenta después de un largo período de exposición al medio corrosivo.
3. El tratamiento con *ECAP* promueve que el material presente un ángulo de contacto menor que su análogo sin *ECAP*, lo que indica una mayor energía superficial y un aumento en la humedad de la superficie.

7.4 Conclusiones del cobre electrolítico.

Después del análisis realizado en la sección 5.3, se obtuvieron las conclusiones presentadas a continuación.

1. Con EIS se observó que el *ECAP* mejora la resistencia a la corrosión del metal. Además, también se observó una mejora en los sistemas sin tratamiento superficial.

2. Con la simulación mediante circuitos equivalentes se obtuvo que debido a la capa de óxidos nativa en los sistemas sin pulir, éstos presentan mayor capacidad protectora. También se observó que el *ECAP* promueve que la resistencia a la corrosión aumente en los sistemas, después de largos períodos de exposición al medio. Además, se observó que la capa de óxido/hidróxidos del cobre es estable a lo largo del tiempo de inmersión. Finalmente, se obtuvo que de los cuatro sistemas, el cobre sin *ECAP* y sin pulir tiene una mayor área activa, por poseer una mayor capacitancia en la doble capa.
3. Con EN se observó que la velocidad de corrosión del material pulido con *ECAP* es menor que la de su análogo sin *ECAP*, corroborando lo obtenido en la técnica de EIS. Además, se obtuvo que el tipo de corrosión que domina en el sistema es la corrosión localizada. En relación al material sin acabado superficial, se observó que la velocidad de corrosión del material con *ECAP* es mayor que la de su análogo a cortos periodos de exposición al medio en estudio. Sin embargo, es el que presenta menor velocidad de corrosión a las 216 horas de ensayo, corroborando lo obtenido en la técnica de EIS. Además, se obtuvo que globalmente el tipo de corrosión que domina el sistema es la corrosión localizada. Sin embargo, en el caso del sistema con *ECAP* al inicio del ensayo domina la corrosión del tipo mixto debido a la presencia de la capa de óxidos nativos protectores.
4. Los ángulos de contacto del cobre electrolítico pulido presentan valores muy semejantes tanto para el sistema con *ECAP* como para el que no se trató con este método. Esto indica que ambos sistemas tendrá una energía superficial muy parecida. Este hecho puede ser consecuencia del proceso de recristalización que se puso de manifiesto en la caracterización microestructural de ambos sistemas.

8. Sugerencias para futuros trabajos

Después del desarrollo experimental y análisis que se presentó, se observó que el tema puede tener mejoras o futuros cambios para seguir generando información sobre estos tres materiales con grano refinado. Estas mejoras o sugerencias se enlistan a continuación.

1. A pesar de que se ha registrado cierta mejora en las propiedades electroquímicas de los materiales, es necesario realizar un estudio más detallado para poder relacionar los parámetros del proceso de *ECAP* (número de pases y ruta) con las mejoras de los procesos de corrosión del sistema.
2. Mantener las probetas en refrigeración para así evitar que recristalicen; pues la temperatura de recristalización de estos materiales es muy cercana al valor de temperatura ambiental.
3. Proponer otro montaje experimental para las medidas de ruido y/o impedancia que disminuyan la presencia de crevices o algún otro factor que pueda generar una medición errónea.
4. Realizar un análisis más exhaustivo de ruido electroquímico (con otro método de análisis de los mencionados en el marco teórico) para obtener mayor información del proceso de corrosión localizada en los materiales.
5. Realizar ensayos de otras técnicas electroquímicas, como curvas de polarización para obtener las pendientes de Tafel que ayuden a realizar un cálculo más certero de las velocidades de corrosión; así como R_p para comparar estos resultados con los resultados de R_n .
6. Realizar pruebas de otras técnicas de caracterización, como espectroscopía Raman para analizar en qué sistema se produce mayor cantidad de óxidos y así soportar aún más lo obtenido con las técnicas electroquímicas; así como medidas de rugosidad para observar las diferencias de rugosidad que existan en los materiales y analizar su efecto en la resistencia a la corrosión.

9. Anexos

Los resultados experimentales del cobre electrolítico fueron presentados en el congreso europeo ECASIA 2017 en la modalidad de cartel. En la **Figura 90** se presenta la constancia de participación.

POSTER SESSION #1

P01.103-CAT456 ● X-THE ROLE OF RUTHENIUM ON CARBON-SUPPORTED PtRu CATALYSTS FOR ELECTROCATALYTIC GLYCEROL OXIDATION UNDER ACIDIC CONDITIONS
C. Kim (Korea Research Institute of Chemical Technology)
B.T. Yoon / T.W. Kim / H.J. Kim / S.Y. Jeong

P02.004-CER426 ● FERROELECTRIC AND PHOTOELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS IN LEAD-FREE Ba(Ti_{0.95}Sn_{0.025}Nb_{0.025})₂O₇ CERAMICS
K. Taïbi (LCT-USTHB, Algiers, Algeria)
N. Haddadou / N. Benssemma

P01.026-COR168 ● EVALUATION OF CORROSION INHIBITION OF THE MILD STEEL IN 1 M HCl USING SOME INORGANIC PHOSPHATES GLASSES
B. Abdalkbir (Mohammed V University, Rabat, Morocco)
E. Mouloud / G. Abdallah

P01.027-COR195 ● ECO-FRIENDLY NATURAL EXTRACTS FOR A SUSTAINABLE CONSERVATION OF IRON-BASED ALLOYS
M.P. Casaleto (Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati - Palermo, Italy)
V. Figà / A. Privitera

P01.028-COR202 ● ON THE INFLUENCE OF THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING PROCESSES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTIC COPPER
A. Covello (CENSA, México, Mexico)
E. Mota / J.M. Cabrera / A. Barba / R.G. Valdez / M.A. Hernández

P01.030-COR290 ● CORROSION OF CHALCOGENIDE GLASSES IN BASIC AQUEOUS SOLUTIONS
J. Conde Garrido (Univ. Buenos Aires, Argentina)
J.M. Silveira / O. Cuellar Rodríguez / M.A. Ureña

P01.031-COR375 ● CORROSION AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY-GRAPHENE NANOCOMPOSITE COATINGS FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY
M. Grabalný (Motor Transport Institute, Warsaw, Poland)
M. Kalka / L. Stobinski

P01.104-COR461 ● COMBINED ECSTM AND EBSD STUDY OF THE EFFECT OF GRAIN BOUNDARY TYPE ON INTERGRANULAR CORROSION OF COPPER
M. Bettayeb (CNRS - Chimie ParisTech, Paris, France)
V. Maurice / P. Marcus / L. Klein / L. Lapeire / K. Vorbakken

P01.032-CUL191 ● SURFACE AND MICROSTRUCTURAL ANALYSES OF A ROMAN QUADRANTES DATING BACK TO 1st CENTURY AD
A. De Ruggiero (Univ. Rome, Italy)
S. Kaciulis / A. Mezzi / R. Montanari / A. Varone / R. Volterr

P01.033-CUL302 ● NANOCARRIERS SYSTEMS FOR A SUSTAINABLE PRESERVATION AND CONSERVATION OF CULTURAL HERITAGE
M.P. Casaleto (Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati - Palermo, Italy)
V. Figà / A. Mazzaglia / A. Privitera / M.L. Testa / R. Zagami

P01.034-CUL393 ● CHARACTERIZATION OF ANCIENT POTTERY FROM BAN PONG MANOW, THAILAND
P. Daranatanana (Royal Thai Army Chemical Department, Bangkok, Thailand)
K. Won-In

P01.035-LIF310 ● CHARACTERISATION OF COFFEE SAMPLES BY ToF-SIMS
G. Ferraz Trindade (Univ. Surrey, Guildford, UK)
L.F.S. Rosa / E.M.S. Rosa / C.E.L. Dos Santos / J.F. Watts

Figura 90. Constancia de participación en el congreso ECASIA 2017 modalidad poster.

En la **Figura 91** se muestra el *abstract* del trabajo escrito presentado en el congreso.

P01.028-COR202

ON THE INFLUENCE OF THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING PROCESS ON
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTIC COPPER

A. Covelo¹, E. Mota¹, J.M. Cabrera², A. Barba¹, R.G. Valdez¹, M.Á. Hernández¹

¹Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), Dpto. de Materiales y Manufactura, Facultad de Ingeniería, UNAM - Ciudad De México (Mexico), ²Department of Materials Science and Metallurgical Engineering ETSEIB, Universidad Politecnica de Catalunya - Barcelona (Spain)

Over the past few years a great number of investigations were carried out to improve the mechanical properties of traditional metals applying the Equal-Channel Angular Pressing process, ECAP [1, 2]. However, many unanswered questions concerning electrochemical behaviour must be studied and thus, clarified. For this reason, the objective of this work is to analyse the effects of the ECAP process on the electrochemical properties of electrolytic copper using different surface finishes (as received and polished finish with 1 μm) in a dissolution of 0.01 % NaCl and 0.1 M Na₂SO₄. For this purpose samples of electrolytic copper with eight passes of ECAP were tested using electrochemical noise (EN) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical results indicate that samples with and without ECAP process showed two time constants; the first process at high-frequency (10^5 - 10^1 Hz) is associated to the electrochemical response of the rusted sample whereas the second process, located between 10^1 - 10^{-1} Hz, is ascribed to the oxide-reduction process of copper. At the as received condition, samples with ECAP showed high impedance modulus around 2×10^4 ohm-cm² at the end of the testing (216 hours) while samples without ECAP exhibited 9×10^3 ohm-cm². On the other hand, polished samples exhibited lower impedance resistances with and without ECAP, which rapidly decreased their corrosion resistance as a function of time. In addition, morphological characterization in conjunction with X-ray analysis and Differential Scanning Calorimetry (DSC) demonstrated that samples subjected to the ECAP process suffered a modification of their thermal properties even though their crystalline structure did not change. As expected, microstructure of the ECAP samples revealed an average grain size in the order of nanometres.

Thanks/Acknowledgement

A. Covelo acknowledges PAPIME PE100916, DGAPA, UNAM, 2016, Mexico

References

- [1] H. Gleiter. Prog Mater Sci 33,223–315 (1989).
- [2] J. M. Cabrera, B. R. Rodriguez. Scientia et technica. 38 (1) 165-169 (2008).

Figura 91. Abstract del trabajo escrito presentado en ECASIA 2017.

10. Referencias

- [1] Ruslan, Z, Terence, G. *Principles of equal-channel angular pressing as processing tool for grain refinement*. Progress in Materials Science. 2006;51(7): 881-981.
- [2] Terence, G. *The Principles of grain refinement in equal-channel angular pressing*. Materials Science and Engineering. 2007;A462(1-2): 3-11.
- [3] Yoshinori Iwahashi, Jingtao Wang, Zenji Horita, Minoru Nemoto and Terence G. Langdon. *Principle of equal-channel angular peessing for the processing of ultra-fine grained materials*, Scripta Materialia, Vol. 35, No. 2, pp. 143-146,1996
- [4] Song, D, Ma, A, Jinang, J, Lin, P, Yang, D. *Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2009;19(5): 1065-1070
- [5] The balance. Learn about the common uses of copper. <https://www.thebalance.com/copper-applications-2340111> (consultado 2 mayo 2017)
- [6] Aksteel international. 1. AKSteel International. [Online]. Available from: <http://www.aksteel.es/1-productos/0-hierro-puro/> [Consultado 2 Mayo 2017].
- [7] Segal VM, Reznikov VI, Drobyshevskiy AE, Kopylov VI. *Plastic working of metals by simple shear*. Russian Metall 1981;1:99.
- [8] Valiev RZ, Krasilnikov NA, Tsenev NK. *Plastic deformation of alloys with submicro-grained structure*. Mater. Sci. Eng. 1991;A137:35.
- [9] Berbon PB, Furukawa M, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Influence of pressing speed on microstructural development in equalchannel angular pressing*. Metall. Mater. Trans. 1999;30A:1989
- [10] Higuera, O.F. Tesis doctoral: Relación microestructura y propiedades de cobre sometido deformación plástica severa mediante presión en canal angular de sección constante. España: Universidad Politécnica de Catalunya; 2013.

[11] European copper institute. 1. European Copper Institute A Copper Alliance Member. [Online]. <http://admin.copperalliance.eu/docs/librariesprovider5/pub-122---high-conductivity-copper-for-electrical-engineering/pub-122-02-high-conductivity-copper.pdf?sfvrsn=2> [Consultado el 2 mayo 2017].

[12] Newton, J., Wilson, C. **Metallurgy of Copper**. New York: John Wiley and Sons, Inc.; 1942

[13] Sciencing. 1. The effects of oxidation on copper. [Online]. Available from: <http://sciencing.com/effects-oxidation-copper-8613905.html> [Accessed 2 May 2017].

[14] Chang, R. **Química**, 10a edición, McGraw Hill, México (2010)

[15] European Federation of Corrosion, **Corrosion Education Manual**. (3rd edition) The Institute of Materials, Michigan; 1992

[16] E. García O. J. Uruchurtu y J. Genescá, *Efecto de los componentes del agua de mar durante el fenómeno de corrosión por picaduras del cobre*. Revista de Metalurgia, Vol 31, No. 5 (1995).

[17] Ávila, J, Genescá, J. **Termodinámica y cinética de los procesos de corrosión**. México: FQ, UNAM; 1997.

[18] Chang, B, Park, S. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Ann. Rev. Anal. Chem.; 2010.

[19] Cottis, R, Turgoose, S. **Electrochemical Impedance and Noise**. USA: NACE International; 1999.

[20] Vázquez, J.L. Tesis de master: Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. España: Universidad Politécnica de Valencia; 2007.

- [21] Genescá, J. **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**. México, FQ, UNAM, 2001
- [22] Galamba, R. A. Tesis doctoral: Estimativa da absorçao de agua em revestimentos orgânicos por impedancia electroquímica: influencia de parâmetros da soluçao de imersão e um novo modelo. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Técnico Superior, Portugal, 2009
- [23] Zia, A.I, Mukhopadhyay, S. **Electrochemical Sensing: Carcinogens in Beverages**. Switzerland: Springer International Publishing; 2016.
- [24] Botana, F., Bárcena, M.M., Aballe, A., **Ruido Electroquímico Métodos de Análisis**. 1ª edición. España: SEPTEN EDICIONES; 2002.
- [25] Askeland, D. et al. **Ciencia e ingeniería de materiales**, 6ª edición, Cengage Learning, México, 2012
- [26] Goldstein, J, Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., **Scanning Electron Microscopy and x-ray Analysis**, 3rd edition, Springer, 2003
- [27] González, G., Noguez, E., **Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos x característicos**, FQ, UNAM, 2009
- [28] Zisman, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. USA, 1964. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ba-1964-0043.ch001> (consultado 2 mayo 2017)
- [29] Donaldson, E. C., Waqi, A. **Wettability**, Gulf Publishing Company, USA, 2008
- [30] Muñoz, J.A. Tesis doctoral: Propiedades mecánicas y microestructurales del hierro ARMCO sometido a severa deformación plástica mediante presión en canal angular de sección constante (ECAP). España: Universidad Politécnica de Catalunya; 2016
- [31] Swanson et al., **Natl. Bur. Stand.** (US), circ. 539, volume IV, page 3 (1955)

- [32] T. Khelfa, M. A. Rekik, M. Khitouni, J. M. Cabrera-Marrero, *Structure and microstructure evolution of Al-Mg-Si alloy processed by equal-channel angular pressing*. Int. J Adv Manuf Technol, DOI 10.1007/s00170-017-0282-5
- [33] Krill, C. E., Birringer, R., *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*. Philosophical Magazine 77(1998)3;621-640
- [34] Song, D., Ma, A., Jiang, J., Lin, P., Yang, D., Fan, J., *Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution*. Corrosion Science. 2010;52:481-490
- [35] Medhashree, H., Shetty, A., *Electrochemical corrosion study of Mg-Al-Zn-Mn alloy in aqueous ethylene glycol containing chloride ions*. J Mater Res. Technol. 2017; 6(1): 40-49
- [36] Dinodi, N., Shetty, A.N., *Alkyl carboxylates as efficient and green inhibitors of magnesium alloy ZE41 corrosion in aqueous salt solution*. Corrosion Science (2014)
- [37] Calderón-Gutierrez, J., Bedoya-Lora, F., *Barrier property determination and lifetime prediction by electrochemical impedance spectroscopy of a high performance organic coating*, Dyna, year 81, no. 183, pp. 97-106, 2014
- [38] Ángeles, Ma., Niklas, A., Conde, A., Méndez, S., Sertucha, J., Damborenea, J. J., *Comportamiento frente a la corrosión de fundiciones con grafito laminar y esférico parcialmente modificadas con silicio en NaCl 0,03M*. Revista de Metalurgia 50(4). Revista de Metalurgia 50(4), Octubre–Diciembre 2014, e032. ISSN-L: 0034-8570 doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.032>
- [39] Valdez, B. **Tecnología en la UABC**, México, Porrúa; 2006
- [40] Swanson et al., **Natl. Bur. Stand.** (US), Mon. 25, volume III, page 31 (1967)
- [41] Airong Liua,b , Jing Liua,b , Bingcai Pana,c ,Wei-xian Zhang, *Formation of Lepidococite (γ -FeOOH) from Oxidation of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in the Oxygenated Water*. RSC Adv., 2014,4, 57377-57382

- [42] Swanson et al., **Natl. Bur. Stand.** (U.S.), Circ. 539, volume I, page 15 (1953)
- [43] Guang-Ling Song, Zhenqing Xu, *Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg*. Corrosion Science 63(2012): 100-112.
- [44] Bonora, P.L., Deflorian, F., Fedrizzi, L., *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion*. Electrochimica Acta 41(1996): 1073-1082
- [45] Sadawy, M.M., Ghanem, M., *Grain refinement of bronze alloy by equal-channel angular pressing (ECAP) and its effect on corrosion behavior*. Defense Technology. 2016;12:316-323
- [46] Swanson et al., **Natl. Bur. Stand.** (U.S.), Circ. 539, volume I, page 23 (1953)
- [47] Hu, J., Zeng, D., Zhang, Z., Shi, T., Song, G., Guo, X., *2-hydroxy-4methoxy-acetophenone as an environmental-friendly corrosion inhibitor for AZ91D magnesium alloy*, Corrosion Science 74(2013)35:43
- [48] Tiginyanu, I., Topala, P., Ursaki, V., **Nanostructures and thin films for multifunctional applications**. Nanoscience and Technology, Springer International Publishing, Switzerland, 2016
- [49] Ruiz, D. Tesis de licenciatura: Interpretación y correlación entre mediciones de ruido e impedancia electroquímica en recubrimientos híbridos sol gel en aleaciones de aluminio AA2024-T3. México: FI UNAM; 2013