



# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

## ***"PROTECCIÓN a la CORROSIÓN de MATERIALES COMPUESTOS de ALUMINIO (Al/SiC-MMCs)"***

### **T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD  
EN METALÚRGIA Y MATERIALES

P R E S E N T A :

**HECTOR HERRERA HERNANDEZ**



Director IPN: Dr. J. Roberto Vargas García.

Co-director USC: Dr. Florian B. Mansfeld.

MÉXICO, D. F.

Diciembre 2007.



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

### ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACION DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 22 Octubre del 2007

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. en su sesión

Ordinaria No 21-10-07 celebrada el día 17 del mes de Octubre 2007 conoció la solicitud

presentada por el(la) alumno(a):

HERRERA HERNANDEZ HECTOR  
Apellido paterno materno nombre

Con registro: B 

9	8	1	2	9	7
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado: **"PROTECCION A LA CORROSION DE MATERIALES COMPUESTOS DE ALUMINIO (Al/SiC-MMCs)"**

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:  
**VER ANEXO**

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor: **DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA**  
Director de Tesis: **DR. FLORIAN B. MANSFELD**

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA**

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Director de Tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA

Aspirante

M. en C. **HECTOR HERRERA HERNANDEZ**



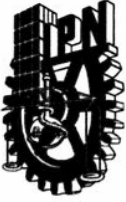
Director de Tesis

DR. FLORIAN B. MANSFELD

Presidente del Colegio

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA  
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCION DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACION



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

### ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACION DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 22 Octubre del 2007

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. en su sesión

Ordinaria No 21-10-07 celebrada el día 17 del mes de Octubre 2007 conoció la solicitud

presentada por el(la) alumno(a):

HERRERA HERNANDEZ HECTOR  
Apellido paterno materno nombre

Con registro: B 

9	8	1	2	9	7
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado: **"PROTECCION A LA CORROSION DE MATERIALES COMPUESTOS DE ALUMINIO (Al/SiC-MMCs)"**

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:  
**VER ANEXO**

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor: **DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA**  
Director de Tesis: **DR. FLORIAN B. MANSFELD**

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA**

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Director de Tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA

Aspirante

M. en C. **HECTOR HERRERA HERNANDEZ**



Director de Tesis

DR. FLORIAN B. MANSFELD

Presidente del Colegio

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA  
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCION DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACION



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de **México, D.F.**, el día **21 de Noviembre del año 2007**, el (la) que suscribe, **Héctor Herrera Hernández** alumno (a) del Programa de **Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales** con número de registro **B981297**, adscrito a la **Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-E.S.I.Q.I.E.** manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de los doctores **Dr. Jorge Roberto Vargas García (ESIQIE-IPN)** y **Dr. Florian B. Mansfeld (USC)** y ceden los derechos del trabajo intitulado "**Protección a la Corrosión de Materiales Compuestos de Aluminio (Al/SiC-MMCs)**", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y de los directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones electrónicas [hectormexico@hotmail.com](mailto:hectormexico@hotmail.com) o [rvargasga@ipn.mx](mailto:rvargasga@ipn.mx) o [mansfeld@usc.edu](mailto:mansfeld@usc.edu). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Héctor Herrera Hernández

---

Nombre y firma

# Contenido

<b>RESUMEN</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	v
<b>LISTA DE TABLAS</b>	x
<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b>	xi
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>II. ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>	5
2.1. Materiales compuestos de matrix metálica (MMCs).	6
2.2. Corrosión en las aleaciones de aluminio.	13
2.3. Métodos de protección en aleaciones de aluminio.	15
2.3.1. Protección por conversión electroquímica (ANODIZADO).	15
2.3.2. Protección por conversión química superficial.	19
2.3.3. Protección con recubrimientos orgánicos y/o pinturas anticorrosivas.	23
2.4. Técnicas electroquímicas para el estudio de los procesos de corrosión.	27
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	36
3.1. Materiales.	36
3.2. Fabricación del material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC).	37
3.3. Análisis estructural y resistencia a la tensión del material Al/SiC-MMC.	39
3.4. Tratamientos de modificación superficial aplicados al material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC).	41
3.5. Evaluación de la resistencia a la corrosión.	44
<b>IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	47
4.1. Análisis microestructural del material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC).	47
4.1.1. Observaciones por Microscopía Óptica.	47
4.1.2. Difracción de Rayos-X.	54

4.2. Evaluación de la resistencia a la tensión del material Al/SiC-MMC.	55
4.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los materiales de aluminio sin protección.	56
4.3.1. Pruebas de polarización potenciodinámica (PTT).	56
4.3.2. Pruebas de espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS).	63
4.4 Tratamientos de modificación superficial.	85
4.4.1. Pre-oxidación.	85
4.4.2. Anodizado en ácido sulfúrico.	92
4.4.3. Pinturas anticorrosivas.	104
4.4.4. Conversión química superficial.	121
<b>V. RESUMEN DE LOS RESULTADOS</b>	135
5.1. Al/SiC-MMC sin protección	135
5.2. Pre-oxidación	136
5.3. Anodizado en ácido sulfúrico	136
5.4. Pinturas anticorrosivas	137
5.5. Conversión química superficial con Ce, Mo o Ce-Mo	137
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	139
<b>VII. RECOMENDACIONES</b>	141
<b>REFERENCIAS</b>	144
<b>PUBLICACIONES</b>	

# Resumen

El estudio de la resistencia a la corrosión de un material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMCs) producido por la tecnología OSPREY (atomización y depositación por rocío) fue caracterizado mediante dos técnicas electroquímicas fundamentales como la polarización anódica potenciodinámica y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en soluciones que contienen cloruros. Las curvas anódicas mostraron que el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y el de picadura ( $E_{\text{pit}}$ ) para el compuesto Al/SiC-MMC coinciden, mientras que los diagramas de impedancia presentaron un segundo arco capacitivo a bajas frecuencias con un aumento de la magnitud de la impedancia  $|Z|$  sin llegar a su límite de la corriente. Estas características se atribuyen al proceso de corrosión por picaduras, el cual es el mecanismo principal para el daño de los materiales compuesto de matriz metálica (MMC) expuestos a soluciones que contienen cloruros. Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirmó la presencia de múltiples picaduras que se originan preferencialmente en la interface Al/SiC debido al fuerte acoplamiento galvánico. Por lo tanto, un tratamiento de protección a la corrosión es requerido para garantizar la vida útil de los materiales Al/SiC-MMCs en la mayoría de las aplicaciones ingenieriles.

En esta investigación la superficie del compuesto Al/SiC-MMCs fue modificada utilizando tratamientos superficiales libres de Cr (por ejemplo, pre-oxidación a 500 °C, conversión química Ce-Mo, anodizado en ácido sulfúrico (SAA) seguido por diferentes métodos de sellado o aplicando recubrimientos con pinturas anticorrosivas base  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  o base solventes orgánicos) para mejorar su resistencia a la corrosión. La efectividad de estos

tratamientos se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en 35 gl/ NaCl a potencial de circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ).

Los espectros EIS y las imágenes de SEM indicaron que los métodos de sellado en agua desionizada a la temperatura de ebullición que tradicionalmente se usan en el anodizado para el aluminio y de sus aleaciones no son muy efectivos en los materiales Al/SiC-MMCs, debido a que las partículas de SiC producen una estructura más porosa en la película anódica, disminuyendo así la capacidad del sellado químico. Sin embargo, su resistencia a la corrosión se mejoró al sellar la película porosa con sales de acetato de níquel en frío o formando multicapas de pinturas rociadas sobre el sustrato de aluminio o también dopando la película de óxido formada a 100 °C por 48h con iones de  $\text{Ce}^+$  y  $\text{Mo}^+$ , mediante tratamientos de inmersión en soluciones en ebullición de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{CeCl}_3$ , seguido de una polarización anódica en 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (proceso conocido como Ce-Mo).



# Abstract

In this work the corrosion resistance of aluminum metal matrix composite (Al/SiC-MMC) synthesized by the spray atomization and deposition technology (OSPREY) was investigated using two fundamental electrochemical measurements, potentiodynamic anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in chloride solutions. The results indicate that  $E_{\text{corr}}$  and  $E_{\text{pit}}$  were determined to be identical by polarization curves, while the impedance spectra displayed a second capacitance arc at lower frequencies region and the impedance values increased without reaching DC limit. These features were attributed to pitting corrosion processes that leading the principal failure of MMCs exposed to NaCl solutions. By SEM observation of the cross-sectional view of the pit, it appeared that the pit grows preferentially at the SiC/Al interface due to galvanic coupling. Therefore some corrosion protection needs to be applied to ensure adequate service life of Al/SiC-MMC in most engineering applications.

In this study various surface modification treatments including pre-oxidizing at high temperature, Ce-Mo conversion coatings, sulfuric acid anodizing (SAA) followed by different sealing methods and organic solvent or Zn-phosphate based paint coatings were applied on Al/SiC-MMC to improve the pitting corrosion resistance. Scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to investigate the protective corrosion performance of the surface modification treatments during exposure to 35 g/l NaCl solution at open circuit potential.

EIS spectra and SEM images suggested that the traditional hot sealing methods used in anodizing Al and its alloys were less effective for anodized Al/SiC-MMCs protection because reinforcing particles (SiC) produced a more disorder porous structure of the anodized layer, making poor sealing. However, it was observed that applying several coatings of anticorrosive paint or by doping the oxide film surface with  $\text{Ce}^+$  and  $\text{Mo}^+$  ions during immersion in hot 5mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  and 10mM  $\text{CeCl}_3$  solutions followed by anodic polarization in 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (Ce-Mo Conversion Coating Process) an effective corrosion protection for the composite Al/SiC-MMC.

# Lista de Figuras

No. Fig.	Descripción	página
2.1	Proceso de producción de materiales de aluminio de alto rendimiento (Al-20Si-3Cu-1Mg, PM) usado en la industria japonesa SUMITOMO ELECTRIC.	8
2.2	Producto extruído de Al-20Si-3Cu-1Mg (PM) que muestra ampollamiento superficial después de un tratamiento térmico.	9
2.3	Comparación del proceso OSPREY con rutas convencionales para producir materiales de aluminio para aplicaciones de alto rendimiento.	11
2.4	a) Degradación de la interfase película/sustrato y b) vista transversal de una ampolla evolucionada sobre un recubrimiento orgánico.	25
2.5	Respuesta sinusoidal de un voltaje AC aplicado y una corriente resultante.	29
2.6	Representación gráfica de los resultados de impedancia (EIS) en la forma a) compleja (Nyquist), b) BODE y c) $-Z_{\text{imag}}$ vs. $\log f$ .	30
2.7	Circuito equivalente de Randles para simples procesos de corrosión controlados por reacciones de transferencia de carga o difusión.	32
2.8	Circuito eléctrico equivalente (EEC) de impedancia para un sistema de corrosión por picaduras en aleaciones de aluminio.	32
2.9	Circuito equivalente (EEC) modificado por Mansfeld para aleaciones de aluminio anodizados.	34
2.10	Diagrama típico de EIS y su respectivo circuito equivalente (EEC) para una pintura degradándose en una solución corrosiva en función del tiempo.	35
3.1	Diagrama del proceso de atomización y deposición por rocío (OSPREY) para producir materiales compuestos de aluminio (Al/SiC-MMCs).	38
3.2	Dimensiones de las depósitos de Al/SiC-MMC obtenidos por el proceso OSPREY a diferente relación gas/metal (condición de rociado).	40
3.3	Productos de extrusión de los depósitos de alta densidad "E".	40
3.4	Diagrama esquemático de los instrumentos utilizados en las pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica (PTT) y de impedancia (EIS).	45

3.5	Procedimiento experimental del estudio microestructural, electroquímico y evaluación de la efectividad de los tratamientos de modificación superficial explorados para el material (Al/SiC-MMC).	46
4.1	Depósitos OSPREY rociados a diferentes relaciones gas-metal.	50
4.2	Vista de la sección transversal, distribución de la porosidad y características microestructurales de los depósitos OSPREY rociados a diferentes relaciones gas-metal.	51
4.3	Material de Al-Si (IM390) fundido convencionalmente que muestra defectos internos y una microestructura gruesa.	52
4.4	Sección transversal del depósito "E" que muestra tres regiones diferentes en su morfología microestructural; I) Crecimiento celular dendrítico, II) estructura fina con granos equiaxiales y III) estructura gruesa con tamaños de granos variables.	53
4.5	Difractogramas del material compuesto Al/Si-MMC producido por la tecnología OSPREY; a) Depósitos y b) productos de extrusión.	54
4.6	Curvas de polarización anódica en función de la concentración de cloruros obtenidas a $E_{corr}$ ; a) Material reforzado de aluminio con carburo de silicio (Al/SiC-MMC), b) aleación de comercial de aluminio que no contiene Si (Al7075-T6).	57
Fig. 4.7	Dependencia de $R_{ct}$ ó $R_p$ , $i_{corr}$ , velocidad de corrosión y $E_{pit}$ para los materiales de aluminio en función de la concentración de cloruros. NOTA: La velocidad de corrosión se determinó de acuerdo al criterio de Tafel y a la ley de Faraday (ASTM-G102) [98].	60
4.8	Diagrama de POURBAIX (potencial vs. pH) para el sistema Al-H <sub>2</sub> O.	61
4.9	Corrosión en los materiales de aluminio en la condición de recibido expuestos por 140 días en 35g/l NaCl a temperatura ambiente.	62
4.10	Diagramas de impedancia para materiales de aluminio inmersos en agua destilada (pH= 4.7); a) Al/SiC-MMC, b) IM390 y c) Al7075-T6.	64
4.11	Simulación de la curva experimental 2h de la aleación Al7075-T6 después de 2h de inmersión en agua destilada utilizando el programa COATFIT [95].	65
4.12	Dependencia de los parámetros de impedancia en función del tiempo de exposición para materiales de aluminio inmersos en agua destilada (pH= 4.7).	68

4.13	Diagramas complejos de impedancia para; a) Al/SiC-MMC, b) IM390 y Al7075-T6 inmersas en agua destilada (pH= 4.7).	69
4.14	Respuesta de impedancia para materiales de aluminio en su condición de recibido inmersos por 7 días en 35 g/l NaCl.	71
4.15	Diagramas de impedancia para el material compuesto Al/SiC-MMC pulido hasta la lija #600 inmersa por 7 días en 35 g/l NaCl.	72
4.16	Dependencia de la capacitancia total ( $C_t$ ) para los materiales de aluminio en su forma de recibido expuestos por varios días en 35 g/l NaCl.	73
4.17	Dependencia de $R_{pit}/F$ en los materiales de aluminio que contienen Si o SiC en función de la concentración de cloruros.	76
4.18	Ejemplo típico de la simulación o ajuste de los datos de impedancia utilizando el programa PITFIT [87] para el material Al/SiC-MMC a 2 días de inmersión en 3.5% NaCl.	77
4.19	Observación por microscopía electrónica de barrido (SEM) del material compuesto Al/SiC-MMC después de 7 días de inmersión en 35 g/l NaCl.	79
4.20	Diagramas de $\log(1/R_{pit}^\circ)$ vs. $\log t$ que predicen la velocidad de propagación de las picaduras en los materiales de aluminio expuestos a diferentes soluciones que contienen cloruros.	81
4.21	Corrosión por picaduras para un PISTÓN de aluminio procesado por MORINSA expuesto por 28 días en 35 g/l NaCl.	81
4.22	Análisis cinético del proceso de corrosión por picaduras en un PISTÓN de aluminio expuesto por 28 días en 35 g/l NaCl; a) y b) dependencia de $C_t$ y $\log R_{pit}/F$ con respecto al tiempo de inmersión, c) velocidad de propagación de picaduras.	83
4.23	Diagramas de impedancia para el material Al/SiC-MMC pre-oxidado a 500°C entre 2-20 horas inmersos en 35 g/l NaCl por 28 días.	86
4.24	Diagramas de impedancia para el material de aluminio fundido IM390 pre-oxidado a 500°C entre 2-20 horas inmersos en 35 g/l NaCl por 28 días.	87
4.25	Corrosión uniforme en muestras pre-oxidadas de aluminio (Al/SiC-MMC o IM390) después de 28 días de exposición en 35 g/l NaCl.	88
4.26	Dependencia de $E_{corr}$ , $C_{dl}^\circ$ y $R_p^\circ$ para materiales pre-oxidados de aluminio que contienen Si o SiC en función del tiempo de pre-oxidación.	90

4.27	Engrosamiento estructural de los materiales de aluminio (Al/SiC-MMCs o IM390) expuestos a 500 °C por tiempos prolongados.	91
4.28	Circuito eléctrico equivalente (EEC) para una película anódica porosa.	93
4.29	Espectros de impedancia con imágenes de SEM de muestras anodizadas sin sellar (SAA-NS) inmersas en 35 g/l NaCl; a) Al7075-T6 y b) Al/SiC-MMC.	94
4.30	Diagramas de impedancia para el material Al/SiC-MMC anodizado y sellado en agua hirviendo (HWS) o en soluciones calientes que contienen Ce (HCES) o acetato de Ni (HNAS) por 60 minutos.	96
4.31	Diagramas de impedancia para la aleación Al7075-T6 anodizada y sellada en agua hirviendo (HWS) o en soluciones calientes que contienen Ce (HCES) o acetato de Ni (HNAS) por 60 minutos.	97
4.32	Diagramas de impedancia para un PISTÓN de aluminio (Al-Si) anodizado en ácido sulfúrico y sellado en acetato de níquel (HNAS) por 60 minutos.	98
4.33	Resultados de impedancia para los materiales de aluminio (Al/SiC-MMC o IM390) anodizados y sellados en Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> a temperatura ambiente por 15 ó 40 minutos.	100
4.34	Resultados de impedancia para las aleaciones de Al con Si o SiC anodizados y sellados en Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> a temperatura ambiente por 15 ó 40 minutos.	102
4.35	Comparación de la apariencia superficial de los materiales de aluminio anodizados después de 28 días de exposición en 35 g/l NaCl con materiales sin protección.	103
4.36	Circuito eléctrico equivalente (EEC) para recubrimientos con pinturas base fosfato de zinc (ZPO <sub>4</sub> ) o mezclas con solventes orgánicos (BTDA-OXA).	105
4.37	Diagramas de impedancia y análisis superficial de materiales de aluminio recubiertos con una pintura anticorrosiva base-ZnPO <sub>4</sub> (TIPO-Ia) expuestos por 28 días en 35 g/l NaCl; a) Al/SiC-MMC y b) IM390.	106
4.38	Diagramas de impedancia y análisis superficial de materiales de aluminio recubiertos con una pintura orgánica base solventes BTDA-OXA (TIPO-Ib) expuestos por 28 días en 35 g/l NaCl; a) Al/SiC-MMC y b) IM390.	107
4.39	a) Degradación de un recubrimiento orgánico (BTDA-OXA) influenciado por un defecto local durante 28 días de inmersión en 35g/l NaCl y b) excelente apariencia superficial del mismo recubrimiento sin defectos superficiales.	110
4.40	Resultados de impedancia y del análisis superficial de materiales Al/SiC-	112

	MMCs recubiertos con pinturas a) TIPO-IIa (PRIMER + PINTURA ZP) y b) TIPO-IIb (PRIMER + PINTURA orgánica BTDA-OXA) expuestos por 28 días en 35 g/l NaCl.	
4.41	Respuesta de impedancia para el sistema de protección TIPO-III aplicado al material compuesto Al/SiC-MMC expuesto por 28 días en 35 g/l NaCl.	114
4.42	a) Diagramas de impedancia (EIS) y b) análisis superficial (SEM) de una resina de poliuretano (MIKB) aplicada en la superficie del material compuesto Al/SiC-MMC anodizado después de 28 días de exposición en 35 g/l NaCl.	115
4.43	Análisis superficial de las pinturas aplicadas en los materiales de aluminio (Al/SiC-MMC y IM390) después de 28 días de inmersión en 35 g/l NaCl.	116
4.44	Dependencia de $E_{corr}$ , $C_c^\circ$ , $C_{dl}^\circ$ , $R_p^\circ$ , $R_{po}^\circ$ y D en función del tiempo de inmersión para materiales de aluminio recubiertos con pinturas anticorrosivas.	119
4.45	Resultados de impedancia y análisis superficial de los materiales de aluminio (Al/SiC-MMC, IM390 y Al7075-T6) tratados en agua hirviendo sin inhibidores por 2h.	122
4.46	Diagramas de impedancia para el material Al/SiC-MMCs pasivado iónicamente con $Mo^+$ expuestos por tiempos prolongados en 35 g/l NaCl.	123
4.47	Diagramas de impedancia para el material Al7075-T6 pasivado iónicamente con $Mo^+$ expuestos por tiempos prolongados en 35 g/l NaCl.	124
4.48	Análisis de la apariencia superficial de los materiales pasivados con $Mo^+$ después de tiempos largos de inmersión en 35 g/l NaCl.	126
4.49	a) y b) Resultados de impedancia y c) apariencia superficial para el material Al/SiC-MMC pasivado con $Ce^+$ después de 7 días de inmersión en 35 g/l NaCl.	128
4.50	a) Resultados de impedancia para el material Al/SiC-MMC pasivado con Ce-Mo inmerso por 7 días en 35 g/l NaCl y b) estimación de los parámetros del circuito utilizando el programa COATFIT [95].	130
4.51	Apariencia superficial de los materiales de aluminio pasivados químicamente con $Ce^{+3}$ , $Mo^{+6}$ o con el proceso Ce-Mo después de 7 días de inmersión en 35g/l NaCl.	133
4.52	Resultados de pruebas de corrosión en los materiales compuestos Al/SiC-MMCs pasivados químicamente con el proceso Ce-Mo después de varios días de inmersión en 35g/l NaCl.	134

# Lista de Tablas

No. Tabla	Descripción	página
3-1	Composición química de los materiales de Al utilizados (% en peso).	36
3-2	Parámetros primarios de operación.	38
3-3	Variables del proceso de anodizado.	42
3-4	Combinación de pinturas anticorrosivas.	42
3-5	Proceso de conversión química superficial Ce-Mo.	43
4-1	Dependencia de la relación gas-metal con la densidad y porosidad promedio de los depósitos OSPREY Al/SiC-MMC.	47
4-2	Comparación de la resistencia a la tensión a temperatura ambiente y temperaturas elevadas (hasta 400°C) del material compuesto Al/SiC-MMC.	55
4-3	Parámetros de impedancia para los materiales Al/SiC-MMCs o IM390 inmersos por 7 días en agua destilada a temperatura ambiente.	65
4-4	Parámetros electroquímicos de impedancia para la aleación Al7075-T6 inmersa por 14 días en agua destilada a temperatura ambiente.	66
4-5	Tiempo estimado de la iniciación de picaduras ( $t_{pit}$ ) para los materiales de aluminio expuestos en soluciones que contienen cloruros.	75
4-6	Resultados del análisis microscópico de la superficie picada después de las pruebas de corrosión por 7 días en 35 g/l NaCl de acuerdo a la norma ASTM [100].	78



# Símbolos y Abreviaturas

## Símbolos

$A_w$	Peso atómico [g/mol]
$A_{\text{corr}}$	Área corroída [cm <sup>2</sup> ]
$A_o$	Área inicial sin corrosión [cm <sup>2</sup> ]
$A_{\text{pit}}$	Área afectada por picaduras [cm <sup>2</sup> ]
$C_{\text{bl}}$	Capacitancia de la película de barrera [F]
$C_c$	Capacitancia del recubrimiento [F]
$C_{\text{dl}}$	Capacitancia de la doble capa eléctrica [F]
$C_p$	Capacitancia de la superficie pasiva [F]
$C_{\text{pit}}$	Capacitancia de la superficie afectada por picaduras [F]
$C_{\text{po}}$	Capacitancia de la película porosa [F]
$C_t$	Capacitancia total [F]
$D$	Área delaminada
$d_{\text{bl}}$	Espesor de la película de barrera [nm]
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosión [mV]
$E_{\text{pit}}$	Potencial en que ocurren las picaduras [mV]
$E_{\text{prot}}$	Potencial de protección [mV]
$f$	Frecuencia [Hz]
$F$	Constante de Faraday [96500 As/mol]
$F$	Fracción del área corroída [%]
$f_{\text{min}}$	Frecuencia mínima [Hz]
$I$	Corriente [A]
$i_c$	Densidad de corriente [A/cm <sup>2</sup> ]
$i_{\text{corr}}$	Densidad de corrosión [A/cm <sup>2</sup> ]
$i_{\text{max}}$	Densidad de corriente máxima [A/cm <sup>2</sup> ]
$K$	Término constante
$n$	Pendiente de la curva $\log  Z $ vs. $\log f$
$P$	Presión del N <sub>2</sub> en la pre-cámara de atomización [Pa]
$R_{\text{ct}}$	Resistencia a la transferencia de carga [ $\Omega$ ]

$R_{bl}$	Resistencia de la película de barrera [ $\Omega$ ]
$R_p$	Resistencia a la polarización [ $\Omega$ ]
$R_{pit}$	Resistencia a las picaduras [ $\Omega$ ]
$R_{po}$	Resistencia de los poros [ $\Omega$ ]
$R_s$	Resistencia a la solución [ $\Omega$ ]
$T$	Temperatura del crisol [ $^{\circ}C$ ]
$t_{pit}$	Tiempo de iniciación de las picaduras [h y/o d]
$V$	Voltaje [V]
$W$	Elemento de difusión o impedancia de Warburg
$ Z $	Valor absoluto de la impedancia
$Z_I$	Impedancia interfacial [ $\Omega$ ]
$z$	Valencia
$Z_{po}$	Elemento de transmisión lineal
$\varepsilon$	Deformación elástica [%]
$\varepsilon$	Constante dieléctrica de la alúmina
$\varepsilon_o$	Constante de la permitividad del medio [ $8.854 \times 10^{-14}$ F/cm]
$\Delta H_f$	Calor latente de fusión [cal/mol]
$\phi_{phz}$	Ángulo de fase [grados]
$\phi_{min}$	Ángulo de fase mínimo [grados]
$\sigma_{UTS}$	Resistencia máxima tensil [Pa]
$\rho$	Densidad [g/l]
$\omega$	Frecuencia radial [rad/s]

## Abreviaturas

AC	Corriente alterna
ALCONOX	Detergente comercial
Al/SiC	Matriz de aluminio reforzada con partículas de carburo de silicio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio (alúmina)
AlOOH	Bohemita
Al7075-T6	Aleación comercial de aluminio base zinc tratada térmicamente
ANALEIS	Paquete de computo para el análisis de los datos de impedancia
ANODAL	Programa de simulación de los datos de EIS para anodizados
BASICS	Programa para el análisis de una corrosión uniforme
BTDA-OXA	Recubrimiento orgánico base solventes (ácido tetracarbocil benzenona con oxidianina)
CeCl <sub>3</sub>	Cloruro de cerio
Ce(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hidróxido de cerio
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nitrato de cerio
CE	Electrodo auxiliar
Ce-Mo	Proceso de conversión química superficial cerio y molibdeno
CNAS-15	Sellado en sales de níquel en frío por 15 minutos
CNAS-40	Sellado en sales de níquel en frío por 40 minutos
COATFIT	Programa de simulación de los datos de EIS para una superficie aislada por un óxido, pintura o una resina de poliuretano
CR	Velocidad de corrosión [ $\mu\text{m}/\text{año}$ ]
CrO <sub>3</sub>	Ácido crómico
DC	Corriente directa
EEC	Circuito eléctrico equivalente
EIS	Espectroscopía electroquímica de impedancia
EPA	Agencia de protección del medio ambiente
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ácido bórico
HCES	Sellado en caliente con sales de cerio
HNAS	Sellado en caliente con sales de níquel
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dicromato de potasio

HWS	Sellado en agua hirviendo
IM	Proceso de fusión convencional
IM390	Aleación de aluminio fundida con alto contenido de silicio (>12%)
MIKB	Resina de poliuretano
MMCs	Materiales metálicos de matriz compuesta.
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de sodio
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Tetramolibdato de sodio
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Acetato de níquel
$\text{NiF}_2$	Fluoruro de níquel
NS	Sin sellado químico
$\text{NiSO}_4$	Sulfato de níquel
OCP	Potencial de circuito abierto
OSHA	Administración del trabajo, seguridad y salud
OSPREY	Proceso de atomización y depositación por rocío
PITFIT	Programa de computo para la evaluación de picaduras.
PM	Metalurgía de polvos
PPT	Técnica de Polarización Potenciodinámica
RE	Electrodo de referencia de Ag/AgCl
REMs	Metales de tierras raras
RS	Técnica de solidificación rápida
SAA	Anodizado en ácido sulfurico
SCE	Electrodo de referencia de calomel
SEM	Miscroscopía electrónica de barrido
Tipo-I	Una aplicación de una simple capa de pintura base metálica u orgánica
Tipo-II	Primer + aplicación de pintura base metálica u orgánica
Tipo-III	Multicapas de pintura
Tipo-IV	Pre-tratamiento de anodizado + multicapas de pinturas o resina de poliuretano
WE	Electrodo de trabajo
Zahner-IMC6	Equipo de impedancia
ZP	Pintura metálica

# Capítulo I

## Introducción

En la actualidad, los tratamientos de modificación superficial han sido uno de los métodos más importantes en la actividad industrial para la protección contra la corrosión y el acabado superficial [1-3]. En la práctica, estos tratamientos se han aplicado eficientemente al aluminio y a sus aleaciones con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras.

El aluminio puro es un material ligero, atractivo, no-tóxico y muy reactivo que se oxida con facilidad al contacto con el medio ambiente formando en su superficie una película delgada de óxido (~ 5 nm). Esta película protege al metal base de un ataque corrosivo debido a su alta resistencia a la transferencia de electrones [4]. Sin embargo, el aluminio puro carece de propiedades mecánicas, por lo que se han desarrollado una gran variedad de aleaciones con cobre (Cu), silicio (Si), magnesio (Mg), zinc (Zn), manganeso (Mn) o partículas de carburo de silicio (SiC) (silicon carbide metal matrix composites: Al/SiC-MMCs) para incrementar su resistencia mecánica. Estas aleaciones no son muy resistentes a la corrosión debido a la incorporación de los elementos aleantes que afectan la habilidad de formar una película de óxido homogénea, densa y con buena adherencia [5]. En los materiales compuestos de matriz metálica (Al/SiC-MMCs), así como en otras aleaciones comerciales de aluminio la película de óxido es muy delgada, discontinua y frágil. A pesar de su baja resistencia a la corrosión, los materiales compuestos de matriz metálica (Al/SiC-MMCs) son excelentes candidatos para reemplazar a varios de los materiales fundidos base aluminio y/o algunos aceros comerciales

comúnmente usados en la industria automotriz, debido a sus elevadas propiedades mecánicas [6].

El comportamiento electroquímico del aluminio y de sus aleaciones ha atraído la atención de muchos investigadores. En términos de corrosión, la adición de elementos aleantes incrementa significativamente la susceptibilidad a la corrosión, en particular por picaduras [7]. Por lo que, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio depende en gran parte de su composición química y/o de la cantidad de precipitados de segunda fase, que las hace menos resistentes que el Al comercialmente puro (99.5 – 99.79%). Particularmente en los materiales Al/SiC-MMCs su baja resistencia a la corrosión está asociada al acoplamiento galvánico entre la matriz de aluminio y las partículas de carburo de silicio (SiC) [8], sin embargo, existe poca información acerca del comportamiento electroquímico de estos materiales.

Una alternativa para disminuir el problema de corrosión en las aleaciones de aluminio o en los materiales Al/SiC-MMCs es la aplicación de tratamientos de modificación superficial. Hay una gran cantidad de tratamientos superficiales para proteger a las aleaciones de aluminio contra la corrosión. Los más utilizados industrialmente son el anodizado en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y en ácido crómico ( $CrO_3$ ), siendo éste último, el más empleado en aleaciones aeronáuticas. También se emplea con frecuencia el cromado y la aplicación de pinturas a base de Cr [2,9-11]. En general, los tratamientos superficiales base-Cr se han utilizado por más de 40 años como métodos de protección contra la corrosión en aleaciones de aluminio en una amplia gama de ambientes corrosivos [12]. Sin embargo, su empleo se ha restringido debido a los riesgos ambientales y de salud que representa el ión contaminante  $Cr^{6+}$  [13]. Por estas

razones las investigaciones están enfocadas al reemplazo de los tratamientos base-Cr por otros tratamientos alternativos no-tóxicos [1,3,12].

En la búsqueda de alternativas al uso del Cr, recientemente en la literatura se menciona un tipo de anodizado basado en una mezcla de ácidos sulfúrico-bórico, el cual muestra ser comparable al anodizado crómico [14]. Moutalier y col. propusieron otra mezcla para el anodizado en ácido sulfúrico formada por especies de molibdeno y permanganatos como inhibidores a la corrosión [15,16]. En los 90's, encontraron que la adición de sales de níquel [ $\text{NiF}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  ó  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ] en el agua de sellado a temperaturas cercanas al punto de ebullición mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio anodizadas [17,18]. Desafortunadamente, en terminos industriales es complicado mantener baños hirviendo por períodos largos de trabajo ya que ello representa un costo elevado de energía. Por lo que se ha recomendado sellar las películas anódicas formadas en las aleaciones de aluminio con sales de sulfato de níquel en frío o simplemente recubriendo el anodizado con multicapas de pinturas base  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)$  o resinas de poliuretano como refuerzo [18-20].

También se han probado como inhibidores de la corrosión cloruros de metales de tierras raras (REMs) como el  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$  y  $\text{PrCl}_3$  (en concentraciones de 1000 ppm a temperatura ambiente), estos se consideran no-tóxicos [12,21,22]. Pero el más empleado de los REMs es el Ce, ya que reduce la interacción galvánica entre la matriz de Al y las partículas de segunda fase precipitadas por la formación de un óxido/hidróxido de  $\text{Ce}^{3+}$ . Hamdy y col. [23] estudiaron el efecto de los tratamientos con Ce en el comportamiento de la corrosión del compuesto de aluminio (AA6061 T6-10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en 3.5% NaCl. Sus resultados demostraron que la inmersión prolongada por 30 días en una solución de Ce mejoró su resistencia a la

corrosión por picaduras. Mansfeld y col. [24] aplicaron baños acuosos en ebullición de sales de Ce produciendo películas protectoras en menor tiempo, tan eficaces como las que se obtienen con el proceso de cromado tradicional. El más destacado de estos, es un proceso basado en inmersiones en soluciones hirviendo que contienen sales de Ce seguido por un tratamiento electrolítico en una solución de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Este proceso está referido como el proceso Ce-Mo [3,23,25-27] y ha sido el tratamiento más usado por muchos investigadores en la actualidad.

Tomando en consideración lo anterior, en este trabajo se investigan diferentes tratamientos de modificación superficial libres de Cr para brindar protección contra la corrosión al material Al/SiC-MMC. Estos tratamientos incluyen pre-oxidación a elevadas temperaturas, anodizado en ácido sulfúrico (SAA) seguido por diferentes tratamientos de sellado, conversión química superficial con Ce-Mo o simplemente utilizando recubrimientos con pinturas anticorrosivas base  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)$  o base solventes orgánicos. En la literatura no hay referencia de que estos tratamientos se hayan aplicado a materiales compuestos de aluminio (Al/SiC-MMCs) obtenidos por el proceso OSPREY. Por lo tanto, el interés principal de esta investigación es determinar si alguno de estos tratamientos que comúnmente se han aplicado a las aleaciones comerciales de aluminio pueden proteger a los materiales Al/SiC-MMCs.



# Capítulo II

## Antecedentes Teóricos

En la actualidad el aluminio y sus aleaciones están teniendo una fuerte demanda en aplicaciones de alto rendimiento, por ejemplo la industria automotriz requiere de materiales avanzados de aluminio para incrementar la eficiencia de los automóviles. Su baja densidad y su extraordinaria resistencia natural a la corrosión las hace ser un material muy ventajoso sobre las aleaciones tradicionales ferrosas de acero y hierro colado, así como su relativo bajo costo en relación con las de base titanio o magnesio. El aluminio puro posee poca resistencia mecánica, por lo cual se usa con otros elementos formando aleaciones, mejorando así sus propiedades mecánicas, y de este modo, ofreciendo a la industria una variedad amplia de combinaciones de resistencia mecánica, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión [12,17,26].

Por mucho tiempo, algunas partes de motor han sido fabricadas por métodos convencionales de fusión utilizando aleaciones de aluminio con alto contenido de silicio (>12%), Al-Si. Sin embargo, estas aleaciones tienen baja resistencia al desgaste, debido al exceso inherente de enormes partículas frágiles (>150  $\mu\text{m}$ ) de Si primario segregadas (en forma de agujas) aleatoriamente en la matriz de aluminio [28]. Por otro lado, los estudios acerca de las propiedades de las aleaciones de Al reforzadas con partículas cerámicas [29] muestran que la adición de partículas de SiC mejoran las propiedades al desgaste de estas aleaciones.

## 2.1. Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)

Hoy en día se fabrican una gran cantidad de materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) por tecnologías avanzadas con el interés de mejorar el rendimiento de los materiales metálicos, disminuir costos de producción y mantener un equilibrio ecológico, estos materiales están desplazando gradualmente a los aceros comerciales por sus características únicas e incomparables. Por ejemplo, los materiales compuestos de aluminio reforzados con partículas de carburo de silicio (Al/SiC-MMCs) tienen baja densidad, bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas y excelente resistencia al desgaste, que hacen un material ideal para aplicaciones novedosas. En la industria automotriz el uso de aleaciones de aluminio en partes para motor y de la estructura han reducido el peso específico de los vehículos que como consecuencia el consumo del aceite es menor, la emisión de partículas contaminantes disminuye aproximadamente en un 30%, y hay mayor rendimiento del combustible, comparado con aquellos automóviles fabricados con estructuras de acero. También se han visto grandes beneficios en naves espaciales, aviones, trenes ligeros, transportaciones marinas, materiales para construcción, contenedores de bebidas y alimentos, entre otros [30-32]. Por lo tanto, en esta investigación se presentan resultados del mejoramiento de las propiedades estructurales, y mecánicas de una aleación comercial de aluminio fundida “IM390” (Al-17Si-4.5Cu-0.6Mg) muy utilizada en la industria automotriz para fabricar partes para motor, la cual fue reemplazada exitosamente por un compuesto (Al/SiC-MMC) producido por el proceso de atomización y deposición por rocío (OSPREY).

Las piezas fundidas están limitadas por la cantidad de Si, adiciones mayores del 12% de Si resulta en una microestructura gruesa con partículas frágiles de Si en forma de agujas

(>150  $\mu\text{m}$ ). Además es común observar en estos materiales fases eutécticas con precipitados secundarios sobre el límite de grano, porosidad y defectos superficiales que son característicos de procesos solidificados lentamente ( $10^2$   $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ). Estas irregularidades en la estructura provocan un debilitamiento en las propiedades mecánicas y son sitios favorables a la iniciación de picaduras. Debido al tamaño de los cristales de Si estos materiales no pueden ser maquinados, forjados, laminados o extruídos en caliente por que incrementan su dureza durante el tratamiento mecánico y llegan a fracturarse. Precisamente por esto, es difícil producir por fundición convencional aleaciones de Al-Si con un contenido de Si superior al 17% en peso, presentando una drástica reducción en resistencia debido al engrosamiento de las partículas primarias de Si.

Los procesos de solidificación rápida (> $10^5$   $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) como la metalurgia de polvos (PM) o atomización y depositación por rocío (OSPREY) evitan la formación de cristales gruesos de Si alargados y la fase eutéctica. Los primeros materiales de aluminio con alto contenido de silicio (~20 %) se empezaron a producir en Japón por la compañía Sumitomo Electric Industries, Ltd, tal como se muestra la Fig.2.1. [33]. Un grupo de investigadores de la Universidad de Delf en Holanda [30,34] caracterizaron estos productos de extrusión y encontraron una estructura fina con partículas de Si (<10  $\mu\text{m}$ ) distribuidas uniformemente en la matriz de aluminio con formación de compuestos intermetálicos. El incremento de la resistencia tensil de 280 a 320 MPa se debe a la modificación microestructural, pero al aplicarles un tratamiento térmico de solución a 470  $^{\circ}\text{C}$  por 2h y enfriado rápidamente en agua, las muestras resultaron con defectos superficiales (ampollamiento). Esto se debe a la alta reactividad de las partículas de aluminio al contacto con las diversas atmósferas encontradas en las etapas del procesamiento hasta

llegar a su consolidación, es decir que durante la atomización, manejo o almacenamiento de las partículas en polvo, éstas reaccionan con la humedad del medio ambiente adsorbiendo moléculas de agua y oxígeno a temperatura ambiente.

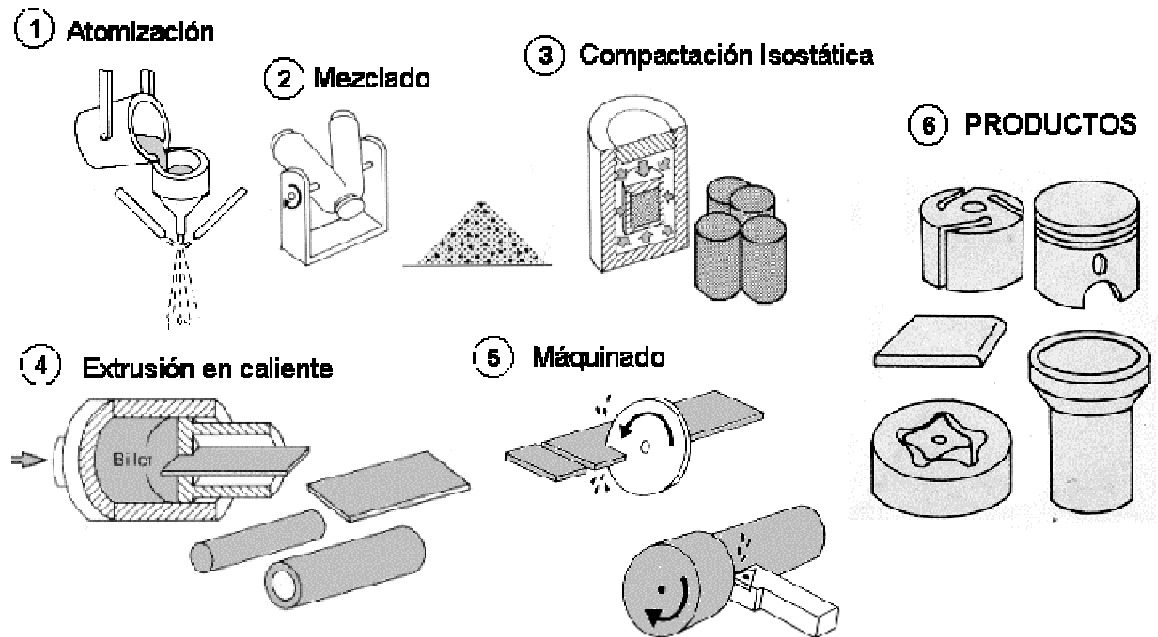


Fig. 2.1.—Proceso de producción de materiales de aluminio de alto rendimiento (Al-20Si-3Cu-1Mg, PM) usado en la industria japonesa SUMITOMO ELECTRIC.

Entonces la superficie de las partículas se recubren de un óxido amorfo [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{MgO-Mg}(\text{OH})_2$ ] seguido de una mezcla de  $\text{H}_2\text{O/O}_2$  con hidrógeno atómico adsorbido químicamente, que al consolidarlos hasta el producto final no se eliminan y quedan atrapados en la estructura sin que se note. Los productos en estas condiciones durante su servicio a alta temperatura o la aplicación de un tratamiento térmico en solución ( $>400\text{ }^\circ\text{C}$ ) presentarán ampollamiento como se muestra en la Fig.2.2. Estos defectos superficiales son

causados por las altas presiones que se desarrollan durante la descomposición de los hidratos que desprenden hidrógeno gaseoso.



Fig. 2.2.— Producto extruído de Al-20Si-3Cu-1Mg (PM) que muestra ampollamiento superficial después de un tratamiento térmico.

Las propiedades mecánicas también se modifican por incrementos de esfuerzos residuales en el límite de grano produciendo altas deformaciones plásticas locales debido a la acumulación excesiva del hidrógeno atómico, entonces en estos sitios se origina el agrietamiento intergranular inducido por hidrógeno [35-37]. Por lo tanto, la evolución de hidrógeno es particularmente peligroso en las aleaciones de aluminio (PM) que son tratadas térmicamente o trabajadas a temperaturas mayores de 400 °C tales como Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Zn y Al-Si. Es necesario llevar a cabo una etapa de desgasificación previamente a la consolidación del producto final para eliminar el vapor de agua y el hidrógeno absorbido, y así evitar daños superficiales. Pero una desventaja de este tratamiento es que una insuficiente desgasificación produce el ampollamiento de la superficie. Largos tiempos de exposición (>3h) a 500 °C provocan que la microestructura se engruese y se perjudiquen las propiedades mecánicas del producto, es claro que la calidad del producto final dependerá de las condiciones de la desgasificación. Duszczuk y col. [38] desgasificaron muestras de Al-20Si-3Cu-1Mg (PM) y Al-20Si-5Fe-2Ni (PM) desde 200-500 °C a cada 100 °C por 1h, 3h y 6h, respectivamente, y encontraron las condiciones óptimas del proceso de desgasificación.

Después del tratamiento térmico T6 los productos de extrusión no presentaron ampollamiento y se mejoraron las propiedades mecánicas al desgasificar a 400 °C por 1h ( $\sigma_{UTS}$ = 370 MPa y  $\epsilon$ = 3.9%), pero a 300 °C/1h la superficie resultó ampollada por la insuficiente desgasificación que provocó deficiencias en la resistencia mecánica ( $\sigma_{UTS}$ = 345 MPa y  $\epsilon$ = 2.5%). Mientras tanto, un incremento en la temperatura de desgasificación (500°C/1h) afecta las propiedades mecánicas debido al engrosamiento inherente de la estructura sin presentar defectos superficiales. Entonces es recomendable incluir una etapa de desgasificación (400 °C por 1h) en el procesamiento de los materiales de Al-Si (PM) para eliminar gases atrapados en su estructura y mejorar la resistencia mecánica del producto final.

Pero es necesario considerar el alto costo de producción por las multi-etapas que involucra el proceso de metalurgia de polvos (PM) y los problemas asociados con la reactividad de las partículas metálicas con el medio ambiente durante las etapas de atomización, almacenamiento, transporte, etc. La búsqueda de nuevos procesos ponen a la vanguardia al proceso “OSPNEY” para minimizar los problemas de oxidación y contaminación de las partículas metálicas por medio de una operación integrada (atomización y depositación en un solo paso), en el cual las partículas solo coexisten en forma líquida por pocos mili-segundos y la cantidad de oxígeno adsorbido (<50 ppm) resulta mucho menor que los procesos convencionales de metalurgia de polvos (PM ~2000 ppm). La ruta directa del metal líquido-depositación de preformas a la extrusión de perfiles resulta en un gran beneficio económico por la reducción de etapas en el procesamiento comparado con la técnica convencional de metalurgia de polvos (PM), la Fig.2.3 muestra la comparación de los procesos de producción de materiales de aluminio.

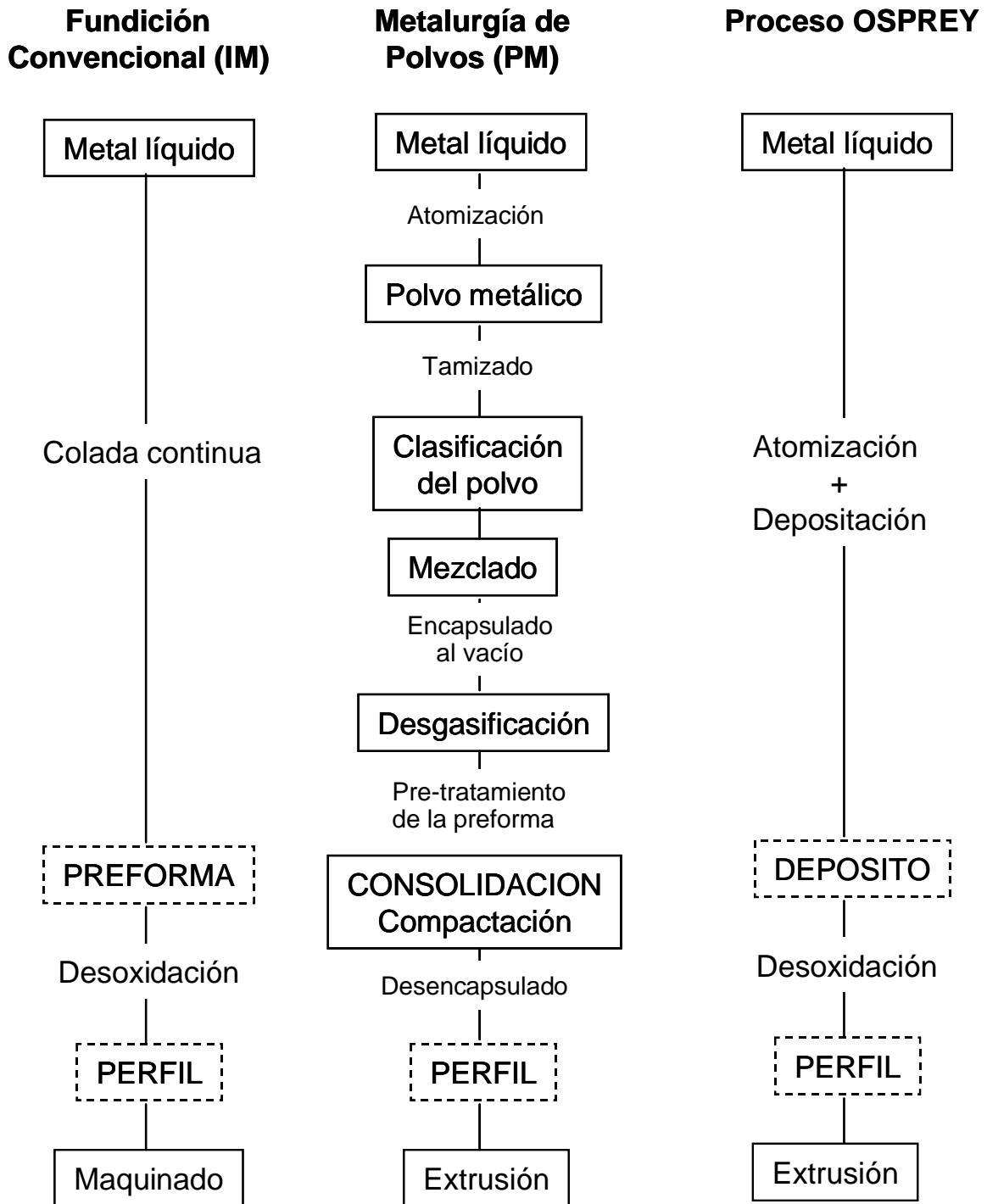


Fig. 2.3.— Comparación del proceso OSPREY con rutas convencionales para producir materiales de aluminio para aplicaciones de alto rendimiento.

Por ejemplo las etapas de desgasificación y un pre-tratamiento mecánico en caliente para remover la película de óxido son etapas innecesarias, porque una simple operación de extrusión puede eliminar la porosidad de 1 a 3% en los depósitos seguido de un forjado, maquinado, laminado, etc. para obtener un producto metalúrgicamente uniforme de alta calidad. Los beneficios del proceso OSPREY se deben al uso de la técnica de solidificación rápida (RS) que generan estructuras finas y homogéneas caracterizadas por pequeños tamaños de grano con precipitados primarios finos distribuidos perfectamente. La técnica RS permite que más cantidad de los elementos de aleación sean disueltos en el aluminio que en los procesos convencionales de fusión (IM) creando nuevas y novedosas composiciones.

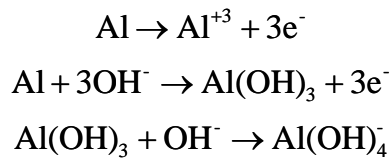
Además, este proceso provee excelente resistencia a los materiales de aluminio mediante la inyección de partículas cerámicas como material de refuerzo (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, fibras, etc.) dentro de las partículas atomizadas que después son depositadas en caliente para consolidar un depósito 100% denso. Es por esto que el proceso de atomización y deposición por rocío “OSPREY” fue diseñado para producir materiales de aluminio con propiedades atractivas que no pueden obtenerse por otras rutas convencionales (IM) o que presentan dificultades técnicas y altos costos de producción (PM) [29,38-40]. Lavernia y col. [41,42] de la Universidad de Irvine California-UCI se dieron cuenta de los beneficios del proceso de atomización y deposición por rocío en la fabricación de materiales compuestos de alto rendimiento, por lo tanto prepararon un nuevo material de aluminio reforzado con partículas de SiC muy resistente a elevadas temperaturas con la finalidad de reemplazar al material fundido IM390 (Al-17Si-4.5Cu-0.6Mg), que tradicionalmente se utiliza para partes de motor [34,32,42,43].



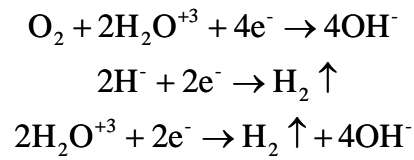
## 2.2. Corrosión en las aleaciones de aluminio

Cuando la superficie del aluminio puro se expone a un medio acuoso alcalino se lleva a cabo un proceso de oxidación mediante reacciones electroquímicas que ocurren rápidamente sobre la interfase aluminio-electrolito, como las que se muestran a continuación;

### Reacciones ANÓDICAS



### Reacciones CATÓDICAS



El óxido protector de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) cristaliza en un sistema romboédrico y presenta varios estados de oxidación dependiendo de las condiciones del medio corrosivo, por ejemplo en un ambiente húmedo un proceso de hidratación se lleva a cabo espontáneamente resultando un compuesto conocido como bohemita ( $\text{AlOOH}$ ) sobre la superficie del óxido, pero a tiempos largos de exposición la bohemita adsorbe humedad y se transforma en bayerita ( $\text{AlOH}_3$ ). La película de óxido es no estequiométrica, pero es una mezcla ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOH}_3$ ) inmune en soluciones aereadas en el rango de pH entre 4 y 9, mientras que fuera de estas condiciones el óxido es soluble y se presenta la corrosión uniforme [44-46]. Sin embargo, esta cualidad del aluminio en formar un recubrimiento resistente a la corrosión se ve afectada por elementos de aleación, impurezas, segregación, porosidad, partículas de refuerzo o defectos microestructurales presentes en la superficie del metal base, ya que la película de óxido sobre estos sitios puede no existir o ser muy delgada, afectando así su resistencia a la corrosión. En el caso de los materiales Al/SiC-MMCs o aleaciones comercialmente fundidas de Al-Si como

la IM390 la presencia de SiC o Si más elementos de aleación provocan un incremento en la resistencia mecánica por dispersión de partículas de segunda fase con precipitación de compuestos intermetálicos, pero estos sitios son electroquímicamente muy activos y actúan como cátodos con respecto a la matriz de aluminio (ánodo). La exposición prolongada en soluciones que contienen cloruros (Cl<sup>-</sup>) en presencia de oxígeno la matriz metálica presenta picaduras debido al rompimiento local de la película de óxido natural. La adsorción de aniones agresivos de Cl<sup>-</sup>, permiten que las picaduras se inicien en la interfase Si/Al<sub>matriz</sub> o alrededor de las partículas de refuerzo (SiC) [5,17,24,47]. Una vez que la picadura se ha iniciado crece rápidamente debido a la acumulación de Cl<sup>-</sup> en forma de Al<sub>3</sub>Cl dentro de las picaduras que mantienen un ambiente ácido (pH= 3-4) y aceleran la reacción de disolución del metal ( $Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+$ ) resultando casi imposible detenerlas, es por esto que la corrosión por picaduras en las aleaciones de aluminio es uno de los mayores problemas para aplicaciones industriales [48].

Por lo tanto, para obtener más información de la cinética del proceso de corrosión por picaduras en los materiales de aluminio que contienen precipitados de segunda fase (IM390 o Al/SiC-MMCs) sin protección en soluciones que contienen cloruros, en esta investigación se realizó un monitoreo continuo por impedancia basándose en un circuito eléctrico equivalente (EEC) y por observación visual de cambios en la superficie durante el tiempo de inmersión. También se utilizó la técnica de polarización potenciodinámica para determinar la susceptibilidad a las picaduras de los materiales sin protección en soluciones aeradas que contienen diferente concentración de cloruros en términos del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), potencial de picaduras ( $E_{pit}$ ) y velocidad de corrosión (CR).

### **2.3. Métodos de protección en aleaciones de aluminio**

La protección superficial significa una separación del material metálico y el medio de ataque por una o varias capas intermedias, esto se puede conseguir mediante la aplicación de recubrimientos orgánicos, películas de óxido, aplicación de pinturas anticorrosivas y/o recubrimientos en combinación. Así pues, las aleaciones de aluminio, en particular las de alto contenido de Si o que contienen partículas de SiC necesitan ser aisladas del medio ambiente para evitar que sean dañadas por la corrosión localizada. La preservación del medio ambiente y de los riesgos de salud que representan los tratamientos de modificación superficial anticorrosivos que utilizan soluciones con  $\text{Cr}^{6+}$  o pinturas base Cr-Pb han obligado a la búsqueda intensa de otros tratamientos alternativos con sustancias no-tóxicas para mejorar el rendimiento de los productos fabricados a partir de la aleación comercial IM390 o del material compuesto de aluminio Al/SiC-MMC. Los métodos de protección más apropiados para esta clase de aleaciones libres de  $\text{Cr}^{6+}$  y que cumplen con las normas ambientales son anodizado en ácido sulfúrico (SAA), conversión química superficial con Ce-Mo y la formación de recubrimientos a alta temperatura o mediante la aplicación de pinturas anticorrosivas base  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  o base solventes orgánicos.

#### **2.3.1. Protección por conversión electroquímica (ANODIZADO)**

El anodizado es un proceso utilizado industrialmente para modificar la superficie del aluminio y sus aleaciones. Este proceso consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales, éstas se obtienen mediante la aplicación de una corriente constante en un baño electrolítico

que puede ser neutro o ácido [14,16]. El ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), el ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) y el ácido crómico ( $CrO_3$ ) son los electrolitos más usados en las prácticas industriales, siendo éste último, el más empleado en aleaciones aeronáuticas por la formación de películas de óxido con buenas propiedades anticorrosivas. Sin embargo, su empleo está siendo restringido por regulaciones ambientales debido a que el catión  $Cr^{6+}$  es considerado altamente contaminante y con propiedades cancerígenas [1,23].

Anodizando en ácido sulfúrico se forman películas gruesas y extremadamente adherentes con una textura superficial brillante o mate. Esto se consigue polarizando anódicamente en presencia de  $H_2SO_4$  de manera tal que se produzca un campo eléctrico suficiente para movilizar los iones  $O^{2-}$  y  $Al^{+3}$  (oxidación), a través de la película de óxido y aumentar su espesor. El grosor de esta película (en micras) dependerá en gran medida de la densidad de corriente, concentración del ácido sulfúrico y de la disolución del óxido por el electrolito. El óxido de aluminio (alumina) consiste de una película continua delgada de alta resistividad que se encuentra por debajo de una capa gruesa de óxido poroso con un espesor que esta en función del voltaje aplicado ( $\sim 10-14 \text{ \AA/V}$ ) y varia de acuerdo a las condiciones del anodizado. Mientras que la película superficial porosa consiste de un arreglo tridimensional de paquetes de celdas columnares con forma hexagonal que tienen un poro en el centro y es perpendicular a la superficie metálica [49,50-52]. Las propiedades protectivas de esta película se mejora mediante un tratamiento químico subsecuente, el cual consiste en rellenar los poros con productos de reacción con el aluminio (óxidos hidratados). Este tratamiento normalmente se lleva a cabo en agua a la temperatura de ebullición por 30 ó 60 minutos para convertir el óxido de aluminio anhidro ( $Al_2O_3$ ) en cristalita hidratada ( $Al_2O_3 + nH_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ), la

cual ocupa un gran volumen y bloquea eficientemente los poros, pero una de sus desventajas es que reduce las características sorptivas de la película de óxido porosa y es susceptible a un ataque corrosivo. En esta etapa, también es posible incorporar en el agua del sellado, agentes inhibidores de la corrosión, para aumentar el grado de protección. Por mucho tiempo se ha utilizado Cr en las soluciones hirviendo de sellado como ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ó  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) porque producen excelente resistencia a la corrosión, pero este tratamiento es altamente tóxico [25,53,54].

Sin embargo, el uso de soluciones en ebullición generan elevados gastos de energía y económicos que no son redituables para la industria, por lo que el sellado a temperatura ambiente en tiempos cortos con sales de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{NiSO}_4$  o  $\text{NiF}_2$  producen excelente resistencia a la corrosión en las aleaciones de aluminio abatiendo costos de producción. La presencia de iones  $\text{Ni}^+$  y  $\text{F}^-$  promueven un sellado efectivo de los poros del recubrimiento anódico con adiciones entre 0.5-1.2 g/l  $\text{F}^-$  y 1-2 g/l  $\text{Ni}^+$ , pero fuera de estas condiciones no se obtiene un buen sellado y la película puede dañarse. De acuerdo a la experiencia de Kalantary, Dito y otros investigadores [18,55-58] el mecanismo del sellado químico con sales de  $\text{NiSO}_4$  asistido con flúor consiste en difundir iones  $\text{F}^-$  dentro de los poros para que reaccionen con grupos  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  y se produzca un incremento en el pH (5.5 a 6.5) para que se lleve a cabo la precipitación del  $\text{Ni}^{2+}$  en forma de hidróxido de níquel/hidróxido de aluminio, estos compuestos complejos bloquean parcialmente la entrada de los poros del recubrimiento. Pero un mejor rendimiento se obtiene cuando la superficie tratada se expone al medio ambiente y adsorbe humedad a través de los poros para bloquearlos completamente con precipitados de hidróxido, este proceso es conocido como auto-hidratación de la superficie y se realiza

lentamente durante 14 a 28 días de exposición. Es por esto que los productos anodizados no son instalados inmediatamente después del sellado químico, si no que son almacenados en ambientes húmedos por 14-20 días para que ocurra el proceso de auto-hidratación y mejorar las propiedades de protección. Pero también un tratamiento adicional se lleva a cabo en 5-10 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 60 °C por 0.8 a 1.2 min/ $\mu\text{m}$  [59] o en agua deionizada hirviendo por 0.5 min/ $\mu\text{m}$  para incrementar el rendimiento de la película anódica en un periodo de tiempo más corto.

Por lo tanto los iones  $\text{F}^-$  son muy importantes porque facilitan la adsorción del  $\text{Ni}^+$ , pero la ausencia de ellos la superficie adsorberá menor cantidad de  $\text{Ni}^+ < 2.23 \text{ mg/dm}^2$  durante 10 minutos de sellado a 25 °C, que es la tercera parte de la cantidad adsorbida en presencia de  $\text{F}^-$ . Los aniones  $\text{F}^-$  son probablemente incorporados en la película de óxido para modificar la naturaleza de la carga eléctrica de la interfase, aunque la naturaleza de la doble capa eléctrica de la interfase película de óxido poroso y electrolito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) no es completamente conocida, algunos investigadores [60,61] afirman que la capa de óxido se carga positivamente con respecto a la solución.

De la gran cantidad de modelos propuestos, el más aceptado es el de Murphy [62], quien asume que los protones son adsorbidos en la película de óxido durante el proceso de anodizado. Esto es más razonable ya que la película de óxido retiene un exceso de cargas positivas en su superficie después del anodizado. Los iones flúor y otros aditivos en el sellado químico a temperatura ambiente neutralizan las cargas positivas, los cuales se incorporan en la película y facilitan la adsorción de iones positivos tales como los del  $\text{Ni}^+$  [56,57]. Finalmente,

sellando en sales de níquel seguido de un proceso de hidratación por lo menos de 48 horas en un medio altamente húmedo se obtienen mejores resultados, ahorro de energía y preservación del ecosistema comparado con soluciones en ebullición que contienen Cr. En aeronáutica, el anodizado es cubierto con una capa de PRIMER de 50  $\mu\text{m}$  y otra capa de pintura de 50  $\mu\text{m}$ , así se refuerza aún más la protección a la corrosión [10,20].

### 2.3.2. Protección por conversión química superficial

El molibdeno es un inhibidor que provee buena resistencia a la corrosión por picaduras o fisuras en las aleaciones de aluminio expuestas en ambientes corrosivos. El enriquecimiento de  $\text{Mo}^{6+}$  en la superficie o la formación de un óxido de molibdeno se puede lograr mediante inmersión total por periodos de tiempo prolongados, polarización anódica o con tratamientos hidrotérmicos en soluciones que contienen  $\text{Mo}^{6+}$ . Hinton y col. [63] formaron un recubrimiento base Mo de color amarillo sobre la aleación Al7075-T6 por inmersión en una solución deareada que contiene 0.01M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (pH= 8), a este proceso le llamaron conversión química superficial base-Mo, los resultados de pérdida de peso mostraron degradación ligera del material. Mientras que Shaw y col. [64] reportaron la incorporación de  $\text{Mo}^{6+}$  por polarización anódica resultando en un incremento del potencial de picaduras ( $E_{\text{pit}}$ ) ~500 mV en una solución deareada con 0.1M NaCl, pero al incrementar la concentración de cloruros hasta 0.5M NaCl se observaron picaduras en tiempos relativamente cortos. Por lo tanto, la interacción de iones  $\text{Mo}^{6+}$  en la película de óxido es retardar el proceso de corrosión por picaduras en las aleaciones de aluminio mediante la adsorción de  $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{4+}$  en los poros o la formación de islas de  $\text{MoO}_2$ /oxidróxidos de molibdeno en los sitios catódicos. Mediante

un análisis superficial por AUGER Strainick [65] encontró que las regiones más ricas en molibdeno fueron localizadas alrededor de las picaduras con incrementos de  $E_{\text{pit}}$  debido a una repasivación en el fondo de las picaduras por la formación de una sal protectora-  $\text{Mo}^{6+}$ , entonces la presencia del Mo en la película restringe la adsorción de  $\text{Cl}^-$  dentro de las picaduras y evita su propagación.

Por otro lado, sales con elementos de tierras raras (REMs) han sido utilizadas por varios investigadores para inhibir y proteger a las aleaciones de aluminio contra la corrosión por picaduras [12,22-27,66]. Hinton y Arnott [67,68] formaron recubrimientos de  $\text{CeO}_2$  hidratados resistentes a la corrosión en muestras de Al7075-T6 mediante una simple inmersión en 1000 ppm de  $\text{CeCl}_3$ , pruebas de polarización potenciodinámica en 0.1M NaCl mostraron que el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), se desplaza negativamente por 80 a 140 mV, mientras que  $E_{\text{pit}}$  no presentó variaciones. El incremento de  $E_{\text{corr}}$  se debe a los iones de cerio que actúan como inhibidores catódicos que reducen la cinética de las reacciones de reducción del oxígeno y por consecuencia la velocidad de corrosión disminuye. La diferencia entre los potenciales  $E_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{pit}}$  indican la resistencia a las picaduras. La depositación y el crecimiento de la película de óxido de cerio ocurre por un mecanismo catódico y la coalescencia de islas de  $\text{CeO}_2$  cuando la aleación de aluminio se expone en una solución que contiene  $\text{CeCl}_3$  formando celdas locales electroquímicas. La disolución anódica del metal se realiza en los sitios adyacentes a las partículas de segunda fase o en las imperfecciones/defectos en la película de óxido y la reducción del oxígeno ocurre en las fases intermetálicas o en las inclusiones ricas en Cu, Fe o Si. Es por esto que las islas de  $\text{CeO}_2$  hidratado se forman primero en los sitios catódicamente más activos, tales como partículas de segunda fase, inclusiones o límites de grano, pero a



tiempos de exposición prolongados (>7 días), otros sitios sobre la superficie se produce una mayor cantidad de  $CeO_2$ .

Otra forma de dispersar iones  $Ce^+$  en la película de bohemita en tiempos relativamente más cortos es mediante el proceso de polarización catódica en  $CeCl_3$  o con soluciones en ebullición que contienen  $Ce^+$ . La depositación de  $Ce^{4+}$  ocurre mediante la reducción catódica del oxígeno produciendo peróxido de hidrógeno ( $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2O_2 + OH^-$ ) con incrementos locales en el pH que favorecen la reacción de oxidación del  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$  para producir  $Ce(OH)_2^{2+}$  ( $2Ce^{3+} + 2H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2Ce(OH)_2^{2+}$ ) y finalmente se forma una película resistente de óxido de cerio hidratado  $CeO_2 \cdot H_2O$  ( $Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow CeO_2 + 2H_2O$ ), en cuestión de horas [1,12,22]. En los 90's Mansfeld [13,24,69,70] también realizó estudios relacionados a la pasivación de materiales compuestos de aluminio reforzados con partículas de SiC o grafito evaluados por técnicas de impedancia, sus resultados mostraron excelente resistencia a la corrosión en un medio corrosivo aerado que contiene 0.5M NaCl debido a un pre-tratamiento de inmersión por una semana en 1000 ppm  $CeCl_3$ , mientras que muestras sin pasivar desarrollaron picaduras. Más tarde Mansfeld combinó los elementos Ce y Mo para dar origen al proceso de modificación superficial Ce-Mo, el cual consiste de tres etapas fundamentales; las muestras de aluminio desengrasadas y desoxidadas fueron primeramente inmersas en 5mM  $CeCl_3$  a 100 °C por 2h y después en 10mM  $Ce(NO_3)_3$  a 100 °C por 2h, seguido de un tratamiento de polarización anódica a +500 mV (vs. SCE) en una solución de 0.1M  $Na_2MoO_4$  por 2h, las muestras de aluminio tratadas de esta manera no presentaron picaduras durante la exposición en 0.5M NaCl en condiciones de laboratorio por más de 60 días.

Mansfeld encontró que los recubrimientos formados sobre las aleaciones de aluminio consisten principalmente de un óxido hidratado con cerio depositado sobre o cerca de los sitios catódicos tales como  $\text{AlCu}_2\text{Fe}$  en Al2024-T3 y  $\text{Al}_{12}\text{Si}$  en Al6061-T6. Mientras que el Ce no fue asociado con los sitios intermetálicos activos de  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ya que éstos se disolvieron durante el tratamiento de polarización anódica en  $0.1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$  dejando orificios ricos en  $\text{Mo}^{6+}$ . En general, más cantidad de  $\text{Ce}^{3+}$  se encontraron sobre los recubrimientos en Al2024-T3 que sobre la aleación Al6061-T6, esto indicó que las características microestructurales y químicas afectaron la naturaleza de la formación de recubrimientos Ce-Mo. Por lo tanto la mayoría de las aleaciones de aluminio que contienen una gran cantidad de sitios catódicos en la superficie tales como partículas intermetálicas, límites de grano, especies adsorbidas de pre-tratamientos químicos, variaciones en el espesor del óxido o contaminantes superficiales que generan celdas locales galvánicas con el aluminio que causan cambios severos en el potencial electroquímico, es por esto que la composición química de la superficie afecta el rendimiento de las películas protectoras con cerio. Mientras tanto, Kendig [72] estudió la importancia que tienen los iones  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  sobre las propiedades corrosivas, sus experimentos consistieron en formar películas de Ce sin Mo y viceversa. La resistencia a la corrosión de estas películas fueron comparadas con aquellos recubrimientos formados por el proceso de conversión Ce-Mo, donde su resistencia a la corrosión se evaluaron por impedancia durante 14 días de exposición en  $0.5\text{M NaCl}$ . Los datos se analizaron mediante un circuito equivalente característico y la resistencia a las picaduras ( $R_{\text{pit}}$ ) indicó la eficiencia de los recubrimientos;  $\text{Ce-Mo} > \text{Mo}^+ > \text{Ce}^+ > \text{muestras sin tratamiento}$ . Estos resultados mostraron que el recubrimiento de  $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con precipitados de  $\text{MoO}_4$  presenta excelente resistencia a la corrosión por picaduras en un ambiente corrosivo, por lo tanto el proceso Ce-Mo es una

alternativa más para reemplazar las soluciones con Cr que se utilizan en los tratamientos de protección para las aleaciones de aluminio. De acuerdo con Scholes y col. [27] las reacciones de oxidación del Ce pueden ser aceleradas mediante adiciones de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) para formar una película resistente de óxido hidratado en cuestión de horas comparado con el tiempo prolongado que requiere una simple inmersión en  $Ce(NO_3)_3$  para formar el mismo recubrimiento (> 7 días).

### **2.3.3 Protección con recubrimientos orgánicos y/o pinturas anticorrosivas**

Las pinturas Zn-Pb ó Zn-Cr han sido aplicadas exitosamente por mucho tiempo en la protección a la corrosión en aceros comerciales principalmente, pero hoy en día su uso ha sido restringido por los riesgos de salud y ambientales. La búsqueda de nuevos inhibidores no-tóxicos han puesto gran interés en las pinturas comerciales Zn- $PO_4$  o Zn- $PO_4/Mo$  que están ganando el mercado industrial por su facilidad de aplicación, bajo costo, alto rendimiento de la superficie y menos riesgos ambientales [72-74]. Sin embargo, las aleaciones de aluminio recubiertas con este tipo de pinturas Zn- $PO_4$  son susceptibles a la corrosión filiforme, este tipo de daño no ataca la superficie metálica pero si la apariencia superficial y se desarrolla principalmente en los defectos del recubrimiento o en los bordes de las piezas pintadas.

Por otro lado, hay una gran cantidad de polímeros o películas que también ofrecen excelente protección a la corrosión de los materiales metálicos como son las resinas plásticas-epóxicas, poliuretano, uretano, poliéster con melanina, polietileno, etc. y son utilizadas frecuentemente en combinación con tratamientos superficiales de conversión química o

anodizado. Estos recubrimientos orgánicos tienen gran aplicación en aquellas áreas donde el término de protección a la corrosión es primordial por ejemplo, en partes estructurales del automóvil, industria aeroespacial, tuberías para el transporte de materiales corrosivos, ambientes marinos, carros de ferrocarril, equipos para la construcción y en general en estructuras expuestas a la corrosividad del medio ambiente por tiempos prolongados como puentes, plantas industriales, tanques de almacenamiento, ventanas metálicas, etc. [74]. Sin embargo, el rendimiento de estos recubrimientos depende de los cuidados de su aplicación, ya que los defectos superficiales, el grueso del espesor y la uniformidad de la película es muy importante para la protección a la corrosión. Pero cualquier recubrimiento orgánico al exponerse en ambientes marinos, industriales o en zonas altamente húmedas no realmente son capaces de impedir la infiltración de iones oxígeno, cloruros, moléculas de agua (humedad) a través de los poros, fisuras o imperfecciones de la película, que en presencia de sitios catódicos en el sustrato de aluminio, activan celdas galvánicas que provocan la degradación del recubrimiento o la delaminación catódica, con incrementos del pH local. Variaciones de la presión parcial del oxígeno ( $pO_2$ ) en sitios locales del sustrato resultan en la formación de ampollas y crecen con respecto al tiempo de exposición, el ampollamiento es un tipo de daño clásico en las pinturas que provoca desprendimiento local del recubrimiento y las reacciones de corrosión se desarrollan libremente en la superficie metálica del aluminio desarrollando picaduras. La Fig.2.4 muestra el mecanismo de degradación y formación de defectos superficiales de una pintura expuesta en una solución acuosa que contiene cloruros.

Kendig y Mansfeld [75] estudiaron los factores que determinan la efectividad de los recubrimientos orgánicos, quienes concluyeron que la iniciación y propagación de la corrosión

se relacionan con los defectos en el recubrimiento y pérdidas locales de la adherencia. Entonces el proceso de corrosión en un metal recubierto con un polímero o pintura involucra la formación de defectos locales durante los procesos de aplicación y secado del recubrimiento (formación de burbujas, fisuras, porosidad, etc.) [76], infiltración de especies corrosivas, y desprendimiento de la película que permiten el desarrollo de la corrosión localizada y fallas en la estructura del material. Inicialmente la película representa una barrera al transporte iónico, pero la formación de defectos incrementan la velocidad de adsorción y son sitios afines a la iniciación de reacciones de corrosión. Estas reacciones catódicas se desarrollan por debajo del recubrimiento orgánico causando incrementos locales en el pH ( $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ ) con formación de productos de corrosión que son más densos que el metal base y se extienden en volumen a medida que incrementa el tiempo de exposición, esto debilita las propiedades mecánicas y de adherencia del recubrimiento hasta que por fin logra desprenderse del metal base. La pérdida de adherencia del recubrimiento permite más fácilmente el flujo de iones corrosivos a la interfase (sustrato/recubrimiento) favoreciendo la corrosión del metal base.

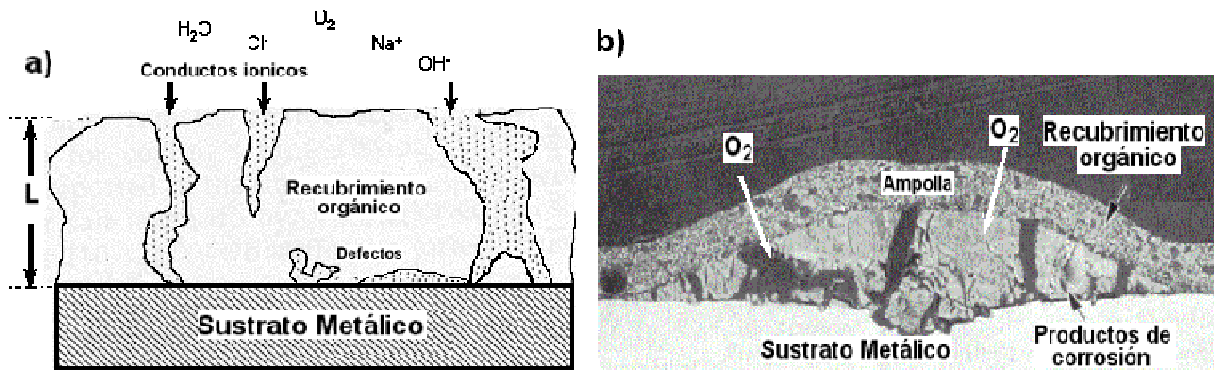


Fig. 2.4.— a) Degradación de la interfase película-sustrato y b) vista transversal de una ampolla evolucionada sobre un recubrimiento orgánico.

Es por esto que el rendimiento de los polímeros, pinturas metálicas o recubrimientos orgánicos dependen de la resistencia mecánica superficial, la adherencia con la superficie del sustrato y también la permeabilidad o difusión de moléculas de agua, iones oxígeno u otras sustancias nocivas a través de los poros.

Por otro lado, la habilidad de los molibdatos en inhibir el proceso de corrosión ha sido reconocido por muchos años en el área de la ciencia de los materiales. Cuando un recubrimiento tipo Zn-PO<sub>4</sub>/Mo se expone en un ambiente corrosivo, pequeñas cantidades de iones Mo<sup>+6</sup> se desprenden del recubrimiento hacia los poros o fisuras de la superficie para bloquear la entrada a especies corrosivas y así evitar la degradación de la película. Otras pinturas proveen una protección catódica al sustrato si están dopadas con algún pigmento metálico que es más electroactivo que el metal base. Por ejemplo las pinturas ricas en Zn son usadas con frecuencia como PRIMERS en productos donde el galvanizado no puede ser aplicado o también la presencia de partículas metálicas muy reactivas como el Mg en su forma oxidada son muy usadas en la protección catódica del metal base evitando el contacto eléctrico entre partículas. En general estas pinturas también pueden proteger zonas dañadas mediante el control de las reacciones de corrosión que se desarrollan en áreas locales de la superficie expuesta causada por daños mecánicos del recubrimiento. Otros recubrimientos orgánicos se están diseñando para soportar elevadas temperaturas mediante la combinación con resinas base Si que al mezclarse forman enlaces resistentes con alta estabilidad térmica (Si-O-Si), este tipo de recubrimientos están ganando popularidad en el mercado por su alto rendimiento en tubos de escape para automóviles y equipos para la industria aeroespacial [77].

## 2.4. Técnicas electroquímicas para el estudio de los procesos de corrosión

Existe una gran variedad de técnicas electroquímicas para el estudio de los procesos de corrosión que comúnmente ocurren en los materiales metálicos expuestos a medios corrosivos, tales como polarización potenciodinámica y espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS). Sin embargo, el uso de estas técnicas y con el desarrollo de programas de computo (colección-análisis de datos electroquímicos) es posible tener un control de las pruebas experimentales para lograr entender la cinética y/o mecanismos de los procesos de corrosión.

Las técnicas de polarización potenciodinámicas fueron introducidas por Evans en 1929 para predecir el comportamiento corrosivo, pero actualmente son fundamentales para evaluar fenómenos básicos como corrosión localizada, pasividad, efectos de elementos de aleación y el uso de inhibidores sobre la cinética de las reacciones electroquímicas que determinan el comportamiento corrosivo. En el caso de la corrosión por picaduras las curvas de polarización potenciodinámica deben ser corridas dentro de un rango de potencial para localizar dos parámetros críticos  $E_{\text{prot}}$  (potencial de protección) y  $E_{\text{pit}}$  (potencial de picaduras),  $E_{\text{pit}}$  es estimado en las curvas de polarización anódica donde se observa un incremento continuo del potencial provocado por el rompimiento local de la película pasiva y la iniciación de picaduras ocurre. Mientras que el potencial de protección ( $E_{\text{prot}}$ ) se obtiene a partir de las curvas de polarización cíclicas cuando se alcanza un máximo en la corriente ( $I_{\text{max}}$ ) y el barrido del potencial regresa hasta cruzar la línea de la región pasiva, en esta zona las picaduras no ocurren. Pero es muy común observar en los diagramas de E-log I errores causados por caídas

ohmicas resultando una distorsión de las curvas de polarización que dificultan su interpretación y esto provoca errores en la estimación de las pendientes de Tafel ( $b_a$  y  $b_c$ ) y en la densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) o en la estimación de la velocidad de corrosión  $C_R = \frac{i_{\text{corr}} A_w}{zF\rho}$ , donde  $A_w$  es el peso atómico (g/mol),  $z$  la valencia,  $F$  la constante de Faraday (96500 As/mol) y  $\rho$  la densidad. Otras desventajas son que estas técnicas son destructivas (corrientes directas-DC) y ofrecen poca información acerca de los procesos electroquímicos. Debido a esto surgen nuevas técnicas no destructivas como la IMPEDANCIA-AC (EIS) o ruido electroquímico (ENA) que han hecho posible el estudio del comportamiento corrosivo de sistemas tales como materiales recubiertos con polímeros y anodizados en aleaciones de aluminio por Mansfeld, Kendig, Lorenz, Gabrielli, Macdonald, entre otros [78-85]. También la aplicación de EIS en el estudio del fenómeno de corrosión por picaduras es considerado como una herramienta eficaz para explicar los mecanismos de iniciación y propagación de las picaduras, así como su estimación de las leyes del crecimiento o propagación de las picaduras.

La técnica de impedancia (EIS) es no destructiva y se basa en la aplicación de un voltaje AC o una corriente sinusoidal con bajas amplitudes sobre un rango de frecuencias, la corriente o el voltaje responden al sistema con la misma frecuencia e intensidad pero con un cierto ángulo de desfase ( $\phi$ ). La Fig.2.5 muestra este comportamiento. Este potencial sinusoidal puede ser expresado en función del tiempo  $E(t) = E_o \cos(\omega t)$ , donde  $E(t)$ ,  $E_o$  y  $\omega$  son el potencial al tiempo  $t$ , la amplitud de la señal y la frecuencia radial, respectivamente. La respuesta de la señal es representada por  $I(t) = I_o \cos(\omega t + \phi)$ . La relación entre estas expresiones permiten el cálculo de la impedancia del sistema:



$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t + \varphi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)}$$

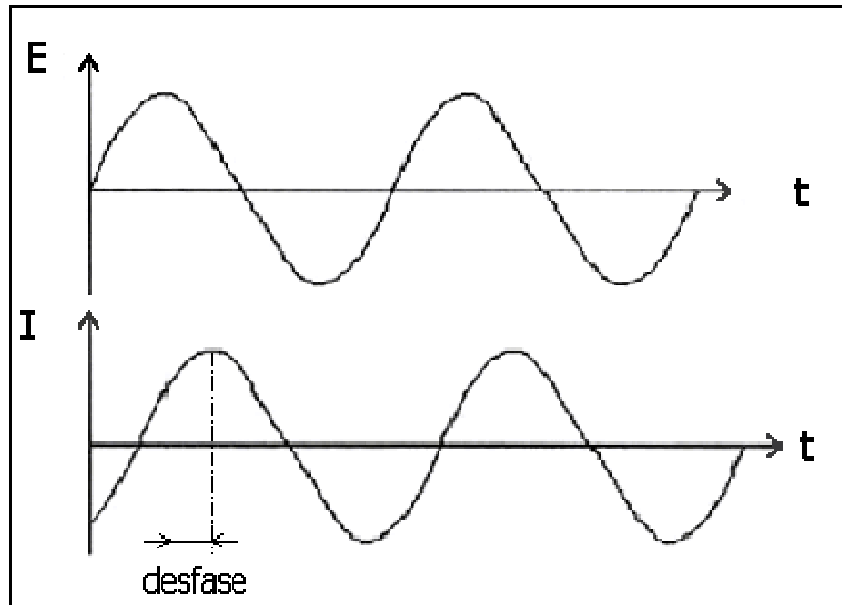


Fig. 2.5.— Respuesta sinusoidal de un voltaje AC aplicado y una corriente resultante.

Entonces la impedancia ( $Z$ ) se define como la relación del voltaje aplicado dividido por la corriente  $I$  y representa una oposición al flujo de electrones o de la corriente en un circuito AC debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores. La impedancia puede ser expresada como un número complejo donde la resistencia es la componente real y la reactancia capacitiva es la componente imaginaria. Esto se expresa de la manera siguiente:

$Z(j\omega) = Z_{real} + jZ_{imag}$ , y su magnitud absoluta es  $|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2}$ , y su ángulo de fase

está definido como sigue;  $Tan \theta = \frac{Z_{imag}}{Z_{real}}$ . Los resultados experimentales de impedancia son

usualmente representados en diagramas COMPLEJOS ( $-Z_{imag}$  vs.  $Z_{real}$ ) o en términos del ( $\log|Z|$  vs.  $\log \omega$ ) y el ángulo de fase  $\phi$  vs.  $\log \omega$  que son tradicionalmente conocidos como diagramas de BODE. Otra posibilidad es graficando la parte imaginaria de la impedancia ( $-Z_{imag}$ ) contra el logaritmo de la frecuencia ( $\log \omega$ ) como se ilustra en la Fig. 2.6.

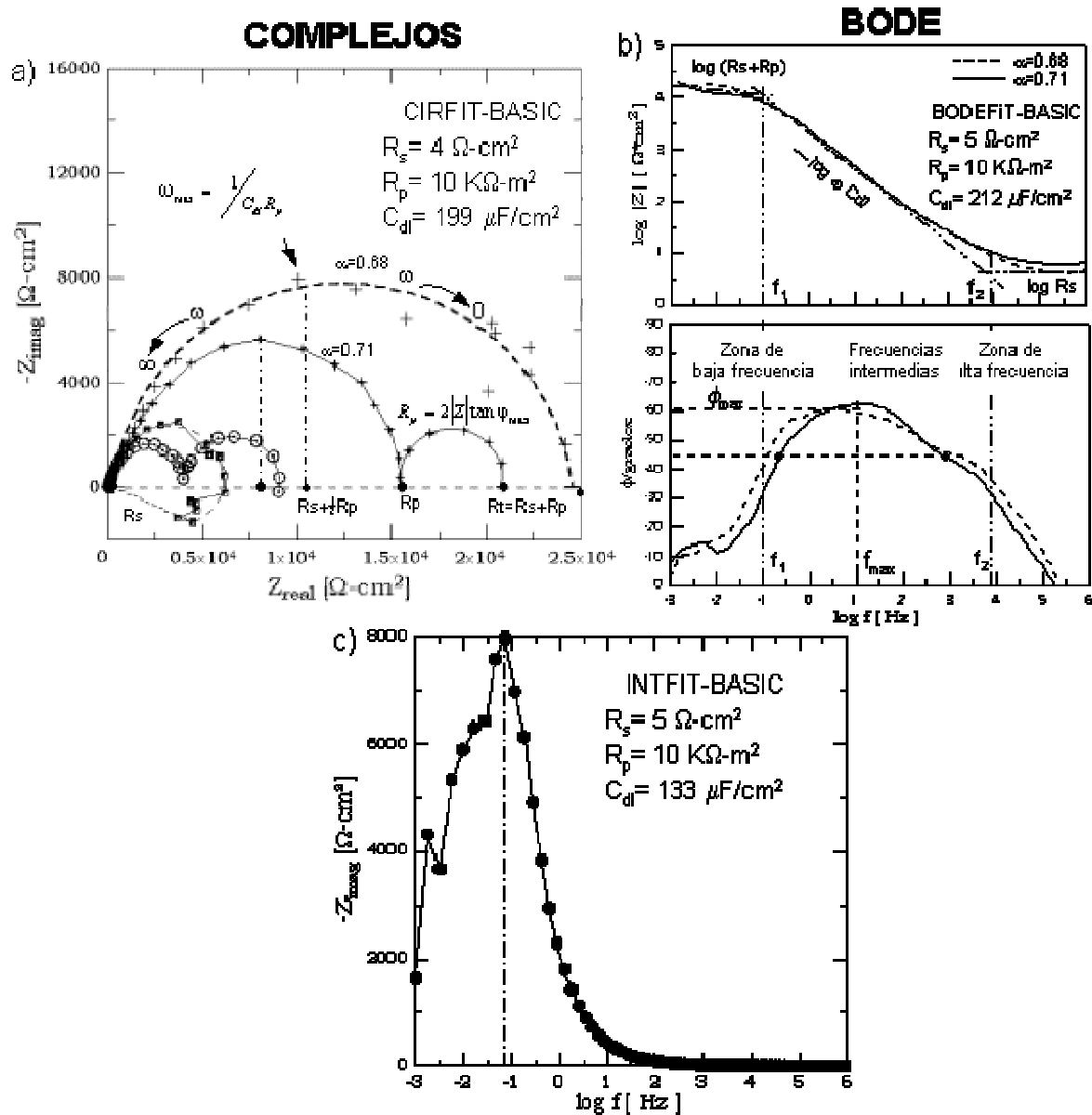


Fig. 2.6.— Representación gráfica de los resultados de impedancia (EIS) en la forma a) compleja (Nyquist), b) BODE y c)  $-Z_{imag}$  vs.  $\log f$ .

Por ejemplo el circuito equivalente de Randles mostrado en la Fig.2.7 reproduce bastante bien la respuesta de un simple proceso de transferencia de carga con difusión de los productos o reactantes o ambos con la interfase de la doble capa eléctrica. Donde  $R_{ct}$  representa la resistencia a la transferencia de carga que es inversamente proporcional a la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) conectada en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica ( $C_{dl}$ ),  $R_s$  es la resistencia de la solución, la cual implica todas las resistencias ohmicas del sistema (resistencia del electrolito, resistencia de la superficie, resistencia de las conexiones, etc.) y  $W$  es la impedancia de Warburg [ $W = \sigma \omega^{-1/2} (1-j)$ ], siendo  $\sigma$  el coeficiente de Warburg. En un diagrama complejo  $W$  se traduce en una recta, pues a frecuencias altas el término  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  se hace despreciable. La Fig.2.7 reproduce un diagrama de impedancia típico de control por difusión que, como era de esperarse, es una combinación del semicírculo y una recta de  $45^\circ$ , es decir, de procesos puros de transferencia de carga y difusión. Los parámetros de impedancia del circuito de Randles son obtenidos ajustando los datos experimentales con los datos simulados en el programa BASICS [86]. Mientras que para un proceso de corrosión por picaduras el circuito eléctrico apropiado se muestra en la Fig.2.8. Este modelo consta de un elemento de difusión  $W$ , que describe el comportamiento de la línea de transmisión a bajas frecuencias [ $W = (K/F)(j\omega)^n$ ], donde  $n$  es la pendiente de la curva  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  en la región de la línea de transmisión del diagrama de BODE  $-1 \leq n \leq 0$ ,  $K$  es un término constante y  $F$  es la fracción del área picada ( $0 < F < 1$ ). Mientras que  $R_p$  y  $C_p$  representan las características de la superficie pasiva y  $R_s$  es la resistencia de la solución no compensada. Basado en este modelo el programa PITFIT [87] fue desarrollado por Mansfeld y colaboradores para facilitar el análisis cuantitativo de los datos de impedancia para una corrosión por picaduras [24,88]

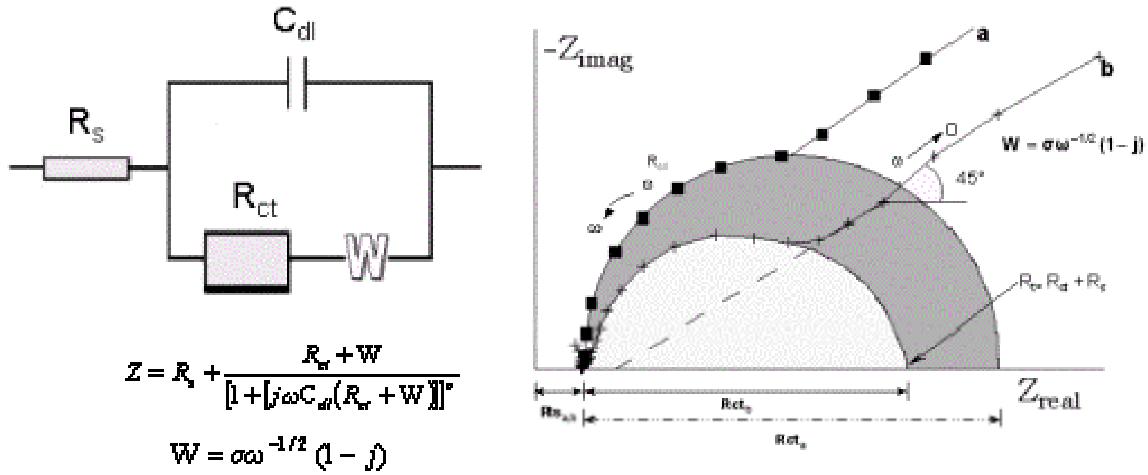


Fig. 2.7.— Circuito equivalente de Randles para simples procesos de corrosión controlados por reacciones de transferencia de carga o difusión.

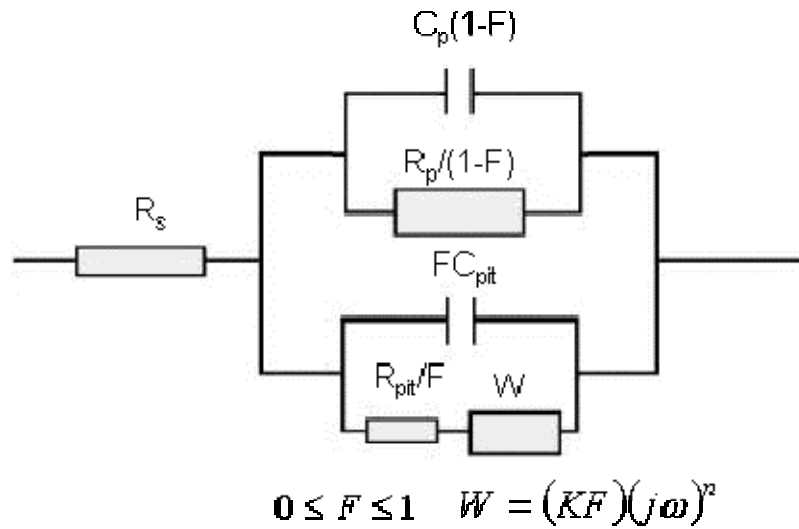


Fig. 2.8.—Circuito eléctrico equivalente (EEC) de impedancia para un sistema de corrosión por picaduras en aleaciones de aluminio.

Pero los recubrimientos resistentes a la corrosión formados por anodizado, aplicación de un polímero, pinturas orgánicas o por inmersión en soluciones que contienen inhibidores ( $\text{Ce}^+$ ,  $\text{Mo}^+$  ó  $\text{Ni}^+$ ), estos sistemas son modelados por diferentes circuitos eléctricos de acuerdo a sus propiedades físicas, químicas o su degradación durante la exposición en un ambiente corrosivo. Por ejemplo el modelo eléctrico para evaluar películas anodizadas se basan en un circuito equivalente modificado por Mansfeld y Greene [89-91] el cual es mostrado en la Fig.2.9. Este circuito está compuesto por la combinación de elementos RC en paralelo de la película superficial porosa ( $C_{po}$  y  $R_{po}$ ) y de una película delgada interna ( $R_{bl}$  y  $C_{bl}$ ),  $R_{po}$  representa la resistencia de los poros sellados de la película externa. Este modelo provee una buena correlación del espectro de impedancia en las regiones dominadas por  $C_{po}$  y  $C_{bl}$ , pero resultados menos satisfactorios son obtenidos en la región de frecuencias intermedias el cual es dominado por  $R_{po}$ . En este rango la impedancia muestra una dependencia de la frecuencia debido a las características de los poros, tales como la variación de las propiedades del producto del sellado, tamaño y forma de los poros sellados que resultan en un diagrama de impedancia complejo. Por lo tanto  $R_{po}$  es reemplazado por un elemento de transmisión lineal  $|Z_{po}|=k(j\omega)^{-n}$  ( $\omega= 2\pi f$  es la frecuencia de la señal aplicada AC en rad/seg) para obtener una mejor correlación de los datos experimentales [89,92]. Este modelo en conjunto con el programa ANODAL [93] permite una excelente correlación de los datos experimentales con los ajustados del diagrama de impedancia en las regiones dominadas por  $C_{po}$  y  $C_{bl}$  pero a frecuencias intermedias se puede presentar desviaciones significantes donde la región es dominada por  $R_{po}$ . En esta región se puede observar una dependencia de la impedancia con la frecuencia debido a las características de los poros en la película anódica o las propiedades de

los productos de sellado complicando la interpretación de los diagramas de impedancia comparado con un  $R_{po}$  simple (muestras sin sellado químico-NS).

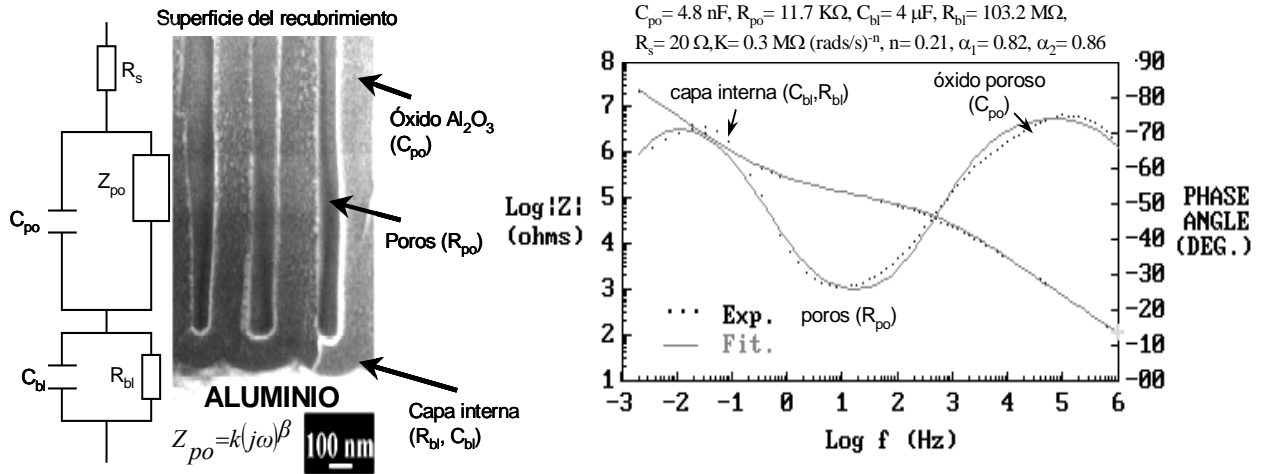
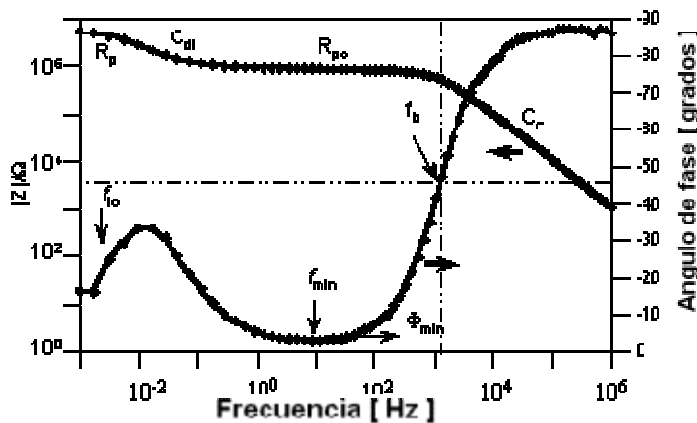


Fig. 2.9.—Circuito equivalente (EEC) modificado por Mansfeld para aleaciones de aluminio anodizados.

Mientras que una pintura o un polímero expuesto en un ambiente corrosivo la mayoría de los investigadores concuerdan con la aplicación de un circuito equivalente como el que se muestra en la Fig.2.10. [78]. Cambios en la capacitancia  $C_c$  con respecto al tiempo de inmersión indica el mecanismo de adsorción de moléculas de agua en el recubrimiento,  $R_{po}$  “resistencia de los poros” nos da información concerniente a la degradación de las propiedades protectoras del recubrimiento. Para el caso de una película homogénea sin defectos,  $R_{po}$  es aproximadamente de  $10^8 \text{ }\Omega$  y el espectro de impedancia muestra una constante de tiempo en todo el rango de frecuencia. Pero la presencia de defectos deterioran las propiedades protectoras del recubrimiento y los diagramas de impedancia presentan dos constantes de

tiempo con un mínimo en el ángulo de fase a frecuencias intermedias que indican la degradación del recubrimiento en función del tiempo de inmersión ( $R_{po} < 10^3 \Omega$ ), estos diagramas también indican que una segunda constante ( $C_{dl}$ ) es más evidente conforme avanza el tiempo y  $R_p$  disminuye a medida que incrementa el área corroída [78,94]. Una estimación del área de corrosión en la interfase metal/recubrimiento es basado en la disminución de la resistividad de recubrimiento y el incremento de la capacitancia de la doble capa eléctrica ( $C_{dl}$ ) o del área delaminada  $D = \frac{A_{corr}}{A_o}$  que puede ser obtenida mediante un análisis cuantitativo utilizando el programa COATFIT [95].



- Donde:
- $R_s$  = Resistencia a la solución.
  - $C_o$  = Capacitancia del recubrimiento.
  - $R_{po}$  = Resistencia de los poros.
  - $C_{dl}$  = Capacitancia de la doble capa eléctrica.
  - $R_p$  = Resistencia a la polarización.
  - $f_b$  = Punto del cambio de la frecuencia-BPF.
  - $\Phi_{min}, f_{min}$  = Ángulo de fase mínimo y su frecuencia mínima

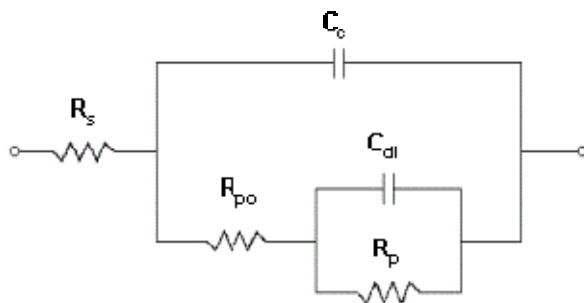


Fig. 2.10.— Diagrama típico de EIS y su respectivo circuito equivalente (EEC) para una pintura degradándose en una solución corrosiva en función del tiempo.

# Capítulo III

## Desarrollo Experimental

Este capítulo describe brevemente los materiales de aluminio utilizados en esta investigación, así como información detallada del procesamiento del material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC) y de los tratamientos de modificación superficial libres de  $\text{Cr}^{+6}$  explorados como alternativas de protección a la corrosión. Además se describe la evaluación de la resistencia a la corrosión del material Al/SiC-MMC con o sin protección utilizando la técnica electroquímica de impedancia (EIS) en soluciones que contienen cloruros.

### 3.1 Materiales

En esta investigación se estudiaron algunos materiales de aluminio como las que se reportan en la Tabla III-1. Los materiales compuestos de aluminio reforzados con partículas de carburo de silicio (Al/SiC-MMCs) se procesaron a diferentes condiciones de rociado por el proceso OSPREY en la Universidad de Irvine, California (UCI). Además se utilizaron como referencia una aleación comercial de Al-Si fundida convencionalmente (IM390) y una aleación que no contiene silicio (Al7075-T6).

Tabla III-1.— Composición química de los materiales de Al utilizados (% en peso).

Materiales	Elementos de Aleación (% W)								
	Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Cr	Ti	part. de refuerzo-SiC
Al/SiC-MMC	-	3.2	1.05	0.93	0.1	0.1	-	-	17%
IM390	15.8	4.4	1.0	0.7	0.5	0.3	0.35	0.2	-
Al7075-T6	-	1.6	2.52	0.23	0.02	5.6	0.18	0.1	-



### 3.2 Fabricación del material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC)

La preparación del material compuesto de aluminio Al/SiC-MMC con composición similar a la aleación comercialmente fundida “IM390” (Al-17Si-4.5Cu-0.6Mg) consistió en: fundir la aleación base-Al a 800 °C en un crisol de grafito bajo una atmósfera inerte de N<sub>2(g)</sub> (P=101 kPa) para evitar la oxidación del material. En seguida el metal líquido se liberó por gravedad a través de un tubo cerámico, donde este fue impactado por un chorro de gas a alta presión (nitrógeno a 3.1 MPa) con relaciones gas/metál desde 2 hasta 4 m<sup>3</sup>/Kg para desintegrar el flujo metálico en un rocío de finas gotas con tamaños micrométricos y transferir energía cinética a las gotas atomizadas. Al mismo tiempo partículas sólidas de SiC son incorporadas uniformemente a la matriz metálica. Esta lluvia de gotas semi-líquidas viajan hacia un colector de cobre situado a 46 cm de la válvula del distribuidor, el cuál esta girando a una velocidad constante y es enfriado con agua para que las partículas pierdan ~40% de su energía original ( $\Delta H$ ). En ese sustrato la partículas son colectadas uniformemente hasta formar un depósito sólido y homogéneo de alta densidad. El diagrama esquemático del proceso de producción es mostrado en la Fig.3.1a y sus correspondientes parámetros de operación se enlistan en la Tabla III-2.

Las gotas atomizadas que caen por gravedad gradualmente construyen sobre el sustrato de cobre un compacto metálico estacionario como se muestra en la Fig.3.1b, Los depósitos de alta densidad obtenidos se maquinaron en barras cilíndricas de 2.54 cm de diámetro por 15 cm de longitud y extruídos a 480 °C a una razón de reducción de 4:1 (1.27 cm), 288-1 y 16:1 (0.68 cm), 390-1, 390-2 y 390-3. Inmediatamente las barras se enfriaron al aire libre y después fueron tratadas térmicamente a 530 °C durante 1h seguido de un enfriamiento brusco en agua.

Por último, las muestras templadas se homogenizaron mediante un recocido a 171 °C por 2h para eliminar esfuerzos residuales y relajar la estructura.

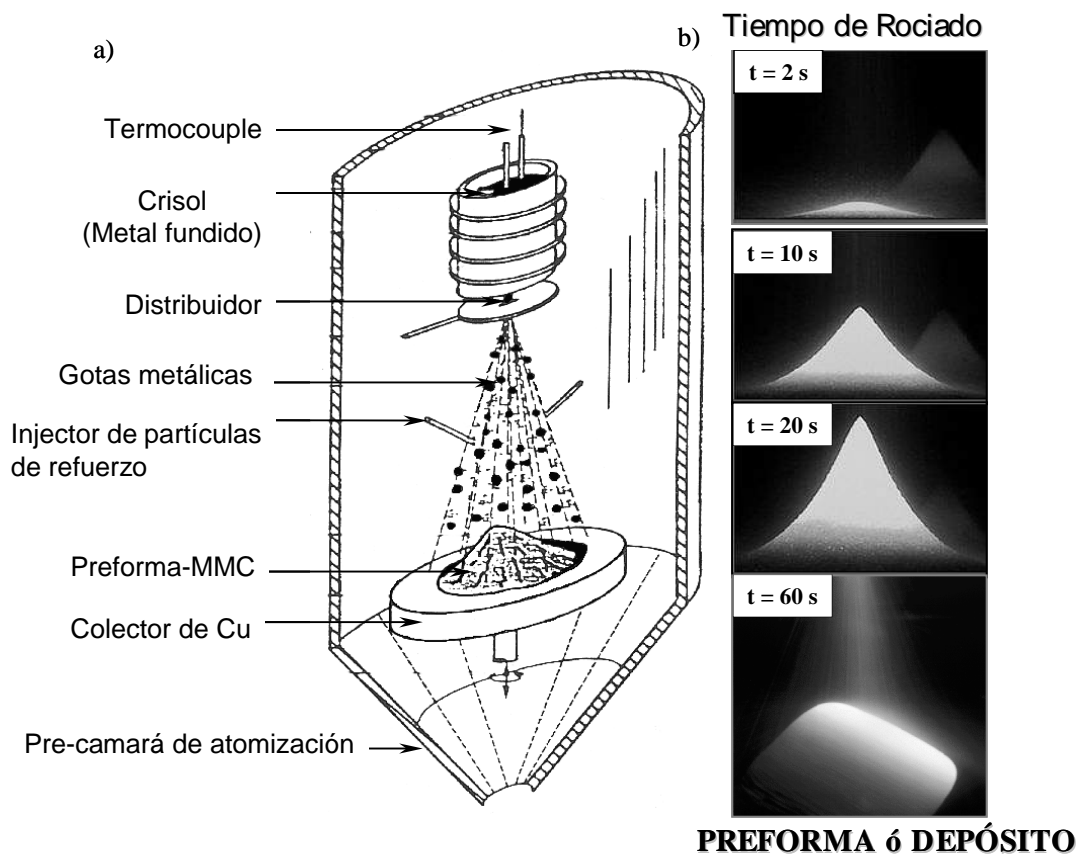


Fig.3.1.— Diagrama del proceso de atomización y depositación por rocío (OSPNEY) para producir materiales compuestos de aluminio (Al/SiC-MMCs).

Tabla III-2.— Parámetros primarios de operación.

Gas Atomizante	Nitrógeno-N <sub>2(g)</sub>
Presión de atomización	3.1 MPa
Distancia del sustrato	46 cm
Velocidad de rotación del sustrato	45 rpm
Temperatura de descarga	800 °C
Relación metal-gas	2 – 4 m <sup>3</sup> /Kg

continúa la Tabla III-2

Presión de inyección de SiC	117 KPa
Posición de los inyectores	180°
Distancia de co-inyección	25 cm

### 3.3. Análisis estructural y resistencia a la tensión del material Al/SiC-MMC

El material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC) se recibió tal como se muestra en las Figs.3.2 y 3.3. Muestras de 1 cm × 1 cm × 0.5 cm fueron cortadas de los depósitos de alta densidad “E”, mientras que de la barra extruida 288-1 se obtuvieron muestras de 1.67 cm de diámetro por 0.5 cm de espesor. Las muestras tomadas tanto de los depósitos, como del extruido se utilizaron para su caracterización microestructural, evaluación de la propiedades electroquímicas antes y después de los tratamientos de modificación superficial.

La identificación de las partículas de segunda fase dispersadas en la matriz de aluminio se llevó a cabo por microscopía óptica utilizando muestras pulidas y atacadas químicamente con el reactivo KELLER (1.5 ml HCl, 2.5 ml HNO<sub>3</sub>, 1.0 ml HF y 95 ml H<sub>2</sub>O). Estas fases fueron confirmadas por la técnica de rayos-X, donde un cátodo de Cu fue excitado con un voltaje de 35 Kv y a 40 mA de corriente produciendo una radiación K<sub>α</sub> ( $\lambda_{Cu} = 1.5405 \text{ \AA}$ ) en el intervalo del ángulo de barrido  $2\theta$  de 20-90° a una velocidad de barrido de 2°/min. Por otro lado, la evaluación de la resistencia a la tensión a temperatura ambiente y a temperaturas de 100, 200, 300 y 400 °C se obtuvo a partir de unas probetas cilíndricas que fueron deformadas con a una máquina INSTRON a una velocidad de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Estas pruebas se ensayaron en probetas provenientes de los extruidos 390-1, 390-2 y 390-3 (relación de reducción de 16:1) de acuerdo a la norma ASTM E8-81.

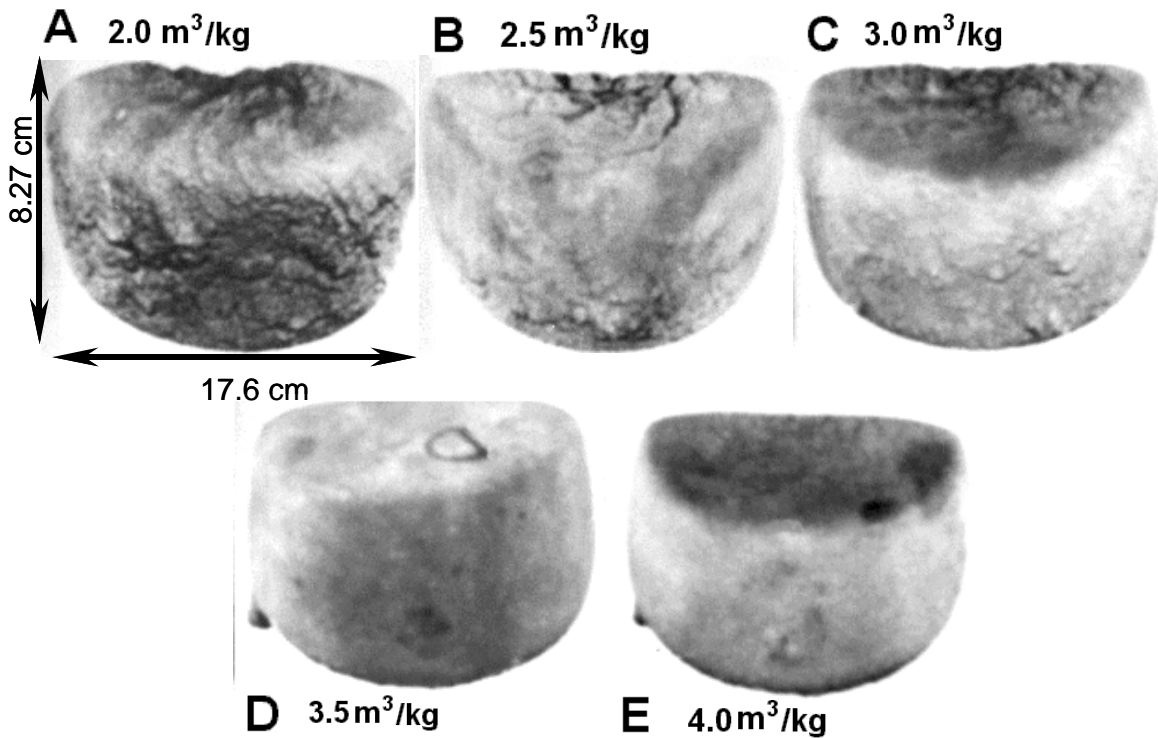
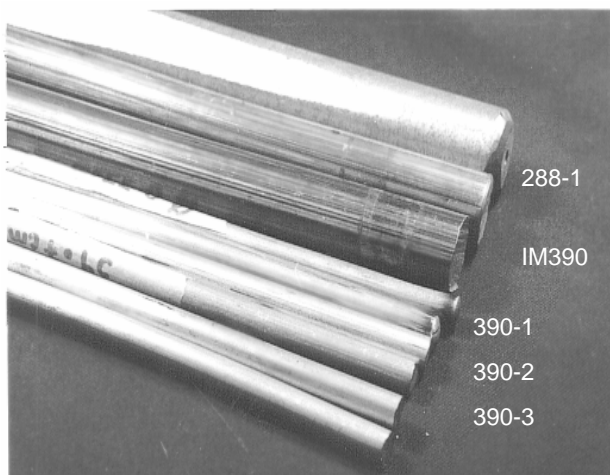


Fig.3.2.— Dimensiones de las depósitos de Al/SiC-MMC obtenidos por el proceso OSPREY a diferente relación gas/metal (condición de rociado).



Clasificación de productos de extrusión del material Al/SiC-MMC		
Material	Diámetro [ mm ]	Relación de extrusión
288-1	25.4	4:1
390-1	6.8	16:1
390-2	6.8	16:1
390-3	6.8	16:1

Fig.3.3.— Productos de extrusión de los depósitos de alta densidad "E".

### 3.4 Tratamientos de modificación superficial aplicados al material compuesto de aluminio (Al/SiC-MMC)

Previo a los tratamientos de modificación superficial las muestras fueron seleccionadas cuidadosamente para evitar superficies defectuosas. Las muestras extraídas del depósito “E” y del extruído 288-1 se limpiaron y se desengrasaron con un detergente comercial (ALCONOX) por 10 minutos, seguido de un enjuagado en un flujo de agua constante por 2 minutos y después se sumergieron por 5 minutos en agua destilada. Al final las muestras se secaron con aire caliente y se almacenaron en un desecador para evitar la absorción de la humedad del medio ambiente. Este procedimiento superficial se aplicó a todas las muestras para mejorar la adherencia de los recubrimientos en el metal base. Los tratamientos que a continuación se describen fueron aplicados a los materiales de Al/SiC-MMCs como protección a la corrosión.

1. Pre-oxidación. Este tratamiento se realizó en un horno horizontal a 500 °C durante 2, 10 y 20 horas para producir un óxido bastante grueso.
2. Anodizado. Las muestras de Al se sumergieron en un baño electrolítico de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (16 % en peso) a 20 °C con una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> (20 V) por 40 minutos. Un multímetro se conectó entre el ánodo y cátodo para monitorear el voltaje durante el tratamiento. Después del anodizado las muestras se neutralizaron en sosa cáustica (5% en peso) por 5 minutos y se enjuagaron en un baño de agua sin tratar (Tabla III-3). Como el anodizado produce una película porosa requiere de un tratamiento adicional para mejorar su rendimiento mediante un sellado químico. Este tratamiento comúnmente es realizado en agua hirviendo (HWS) o soluciones calientes que contienen inhibidores [CeCl<sub>3</sub>-HCES o Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-HNAS] durante 60 minutos

para sellar los conductos iónicos (poros) del recubrimiento. En esta investigación se utilizó un baño de sales de acetato de níquel  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  a temp. ambiente por 15 ó 40 minutos (sellado en frío). Además muestras sin sellar (NS) se utilizaron para propósitos de comparación. En la Tabla III-3 se resume las condiciones de operación.

Tabla III-3.— Variables del proceso de anodizado

PARÁMETRO	VARIABLES DEL PROCESO	PROCED. RECOMENDADO [50-53].
Electrolito- $\text{H}_2\text{SO}_4$	16 % en peso	10-15 % en peso
Temperatura	20°C	21°C
Tiempo	40 minutos	30-60 minutos
Densidad de corriente	2 A/dm <sup>2</sup>	1- 2 A/dm <sup>2</sup>

3. Pinturas anticorrosivas. Otras muestras se recubrieron con pinturas base- $\text{ZnPO}_4$ , pintura metálica o base-solventes (ácido tetracarbocil bencenona con oxidianilina BTDA-OXA, pintura orgánica), aplicadas por aerosol sobre el sustrato de aluminio a temperatura ambiente. Los recubrimientos se dejaron secar al aire libre por 7 días previo al análisis electroquímico. En la Tabla III-4 se presentan algunas combinaciones de recubrimientos.

Tabla III-4.— Combinación de pinturas anticorrosivas.

CODIGO	TIPO-I	TIPO-II	TIPO-III	TIPO-IV
1ª capa	pintura $\text{ZnPO}_4$ o pintura orgánica	PRIMER	PRIMER	anodizado
2ª capa	-	pintura- $\text{ZnPO}_4$ o pintura orgánica	pintura-orgánica	PRIMER
3ª capa	-	-	pintura- $\text{ZnPO}_4$	pintura- $\text{ZnPO}_4$
4ª capa	-	-	-	resina-MIBK

NOTA: **Tipo-I** aplicación de una película simple de pintura  $ZnPO_4$  u orgánica. **Tipo-II** fijación de las pinturas con un PRIMER comercial  $ZnPO_4/Mo$  para mejorar la adherencia con el metal base. Otras muestras fueron recubiertas con capas de pinturas alternadas (**Tipo-III**). Mientras que las muestras del sistema **Tipo-IV** fueron sometidas a un tratamiento electrofítico en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) durante 20 minutos previo a la aplicación de las pinturas anticorrosivas y de la mezcla de poliuretano caliente (MIBK). Al final las muestras pintadas se limpiaron con acetona.

4. Conversión química superficial. Ese tratamiento se realizó por inmersión prolongada a temperatura ambiente en soluciones que contienen sales de Ce (100 g/l  $CeCl_3$ ) o Mo (100 g/l  $Na_2MoO_4$ ) por 7 días o por activación hidrotérmica [2h en agua hirviendo + 2h en una solución a 100 °C que contiene 10 mM  $CeCl_3$  ó 5 mM  $Ce(NO_3)_3$ ]. Mientras que el proceso de conversión Ce-Mo consistió en pre-oxidar las muestras a ~100 °C por 48h para formar una nueva capa de óxido sin defectos. Enseguida, las muestras pre-oxidadas se sumergieron en un baño caliente que contiene 10 mM  $CeCl_3$  por 2h y después en otro de 5 mM  $Ce(NO_3)_3$  también por 2h, seguido de un tratamiento de polarización en 0.1M  $Na_2MoO_4$  (pH= 8.5) a +500 mV vs. electrodo de referencia-Hg/HgSO<sub>4</sub> por 3h a temperatura ambiente y se enjuagaron en agua destilada (las etapas de este proceso se resumen en la Tabla III-5). Adicionalmente se llevaron acabo pruebas tratadas en agua hirviendo sin inhibidores para discutir el efecto del Ce o Mo en la protección de los materiales.

Tabla III-5.— Proceso de conversión química superficial Ce-Mo.

ETAPA	TRATAMIENTO
1. Pre-oxidación.	Recocido a 100 °C por 48h.
2. Conversión química con Ce.	Inmersión en 10 mM $CeCl_3$ a 100 °C por 2h.
3. Conversión química con Ce.	Inmersión en 5 mM $Ce(NO_3)_3$ a 100 °C por 2h.
4. Conversión química con Mo.	Polarización en 0.1 M $Na_2MoO_4$ a +500 mV (vs. electrodo de referencia- Hg/HgSO <sub>4</sub> ) por 3h.

### 3.5 Evaluación de la resistencia a la corrosión

La susceptibilidad a la corrosión por picaduras en las muestras de aluminio en la condición de recibido (sin protección) se evaluó por impedancia (EIS) auxiliada por la técnica de polarización potenciodinámica (PPT) en soluciones que contienen 15, 35 y 65 g/l NaCl en función del tiempo de inmersión. Otras pruebas se llevaron a cabo en agua destilada para observar la influencia de la concentración de cloruros. Mientras que las muestras tratadas superficialmente se sometieron a pruebas corrosivas en una solución estándar que contiene 35 g/l NaCl por 14 ó 28 días de exposición. En general, las muestras de aluminio se colocaron en una celda electroquímica como la que se muestra en la Fig.3.4. Esta celda tiene un área expuesta al electrolito de prueba de  $0.8 \text{ cm}^2$  (electrodo de trabajo-WE) en presencia de un electrodo auxiliar (CE) de acero inoxidable 316L más un electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl equipado con un alambre de platino, el cual es conectado en paralelo a un capacitor de  $33 \mu\text{F}/10\text{V}$  para reducir la distorsión ocasionada por altas frecuencias. Los parámetros electroquímicos se colectaron mediante un equipo de impedancia Zahner-IMC6 en el rango de frecuencia de  $10^6$ - $10^{-3}$ Hz a una señal de perturbación con amplitud de 10 mV para las muestras en la condición de recibido y 50 mV para las muestras con protección, los datos se colectaron por década de frecuencia mediante una PC. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente a potencial de circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ).

El análisis de los resultados de impedancia se realizó utilizando los programas BASICS, ANODAL, COATFIT y PITFIT del paquete de computo ANALEIS [89] y a su respectivo circuito eléctrico equivalente (EEC) para cada sistema electroquímico. Las curvas anódicas se construyeron mediante datos obtenidos por un potencióstato a  $-30 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$



con una velocidad de barrido de 10 mV/s en una solución aerada de 35 g/l NaCl. Adicionalmente se hicieron pruebas de inmersión prolongada a temperatura ambiente por 140 días en muestras con y sin protección en una solución de NaCl para observar la eficiencia de los recubrimientos. Por último en la Fig.3.5 se esquematizan los pasos del desarrollo experimental utilizado en esta investigación en un simple diagrama de bloques.

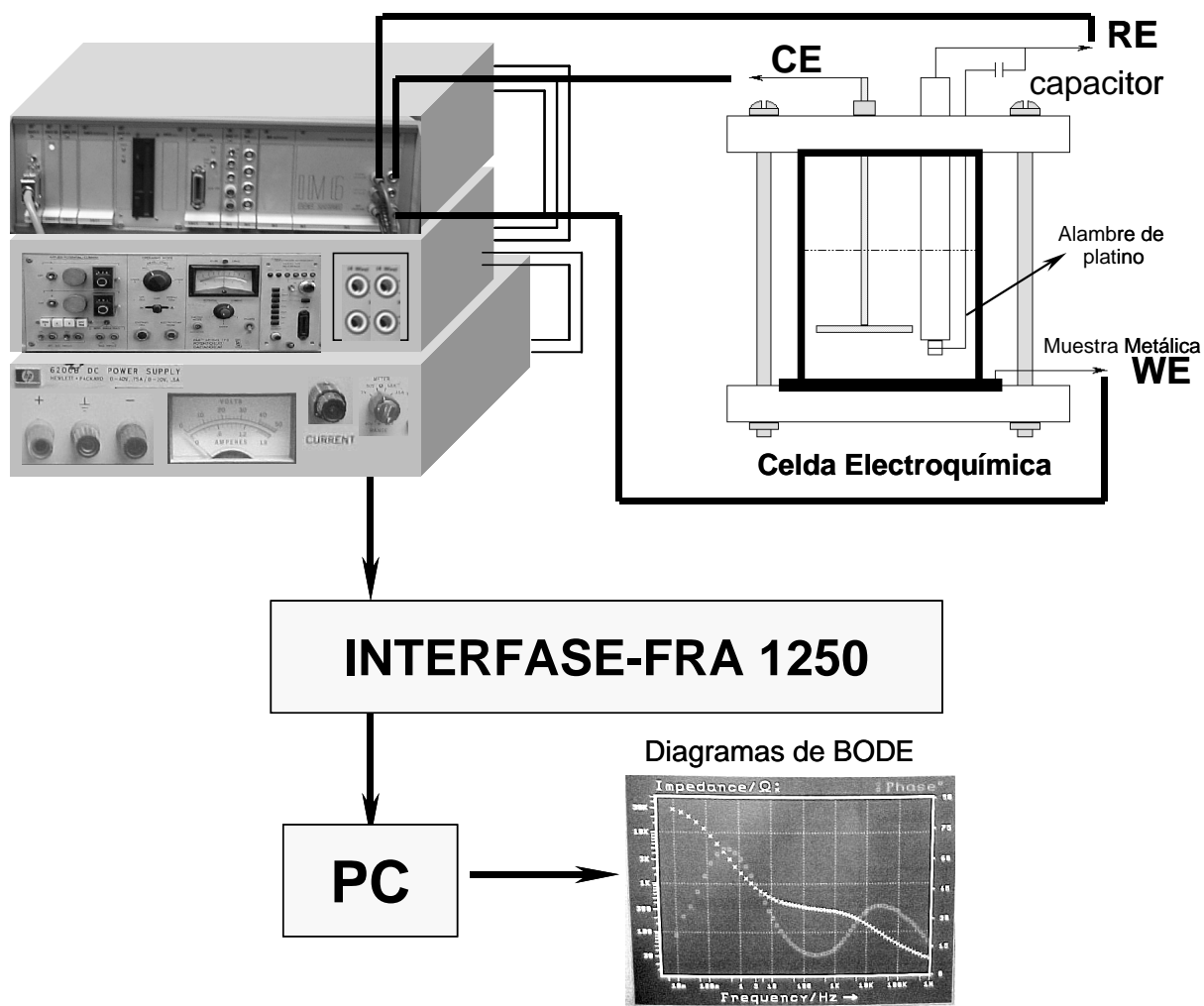


Fig. 3.4.— Diagrama esquemático de los instrumentos utilizados en las pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica (PTT) y de impedancia (EIS).

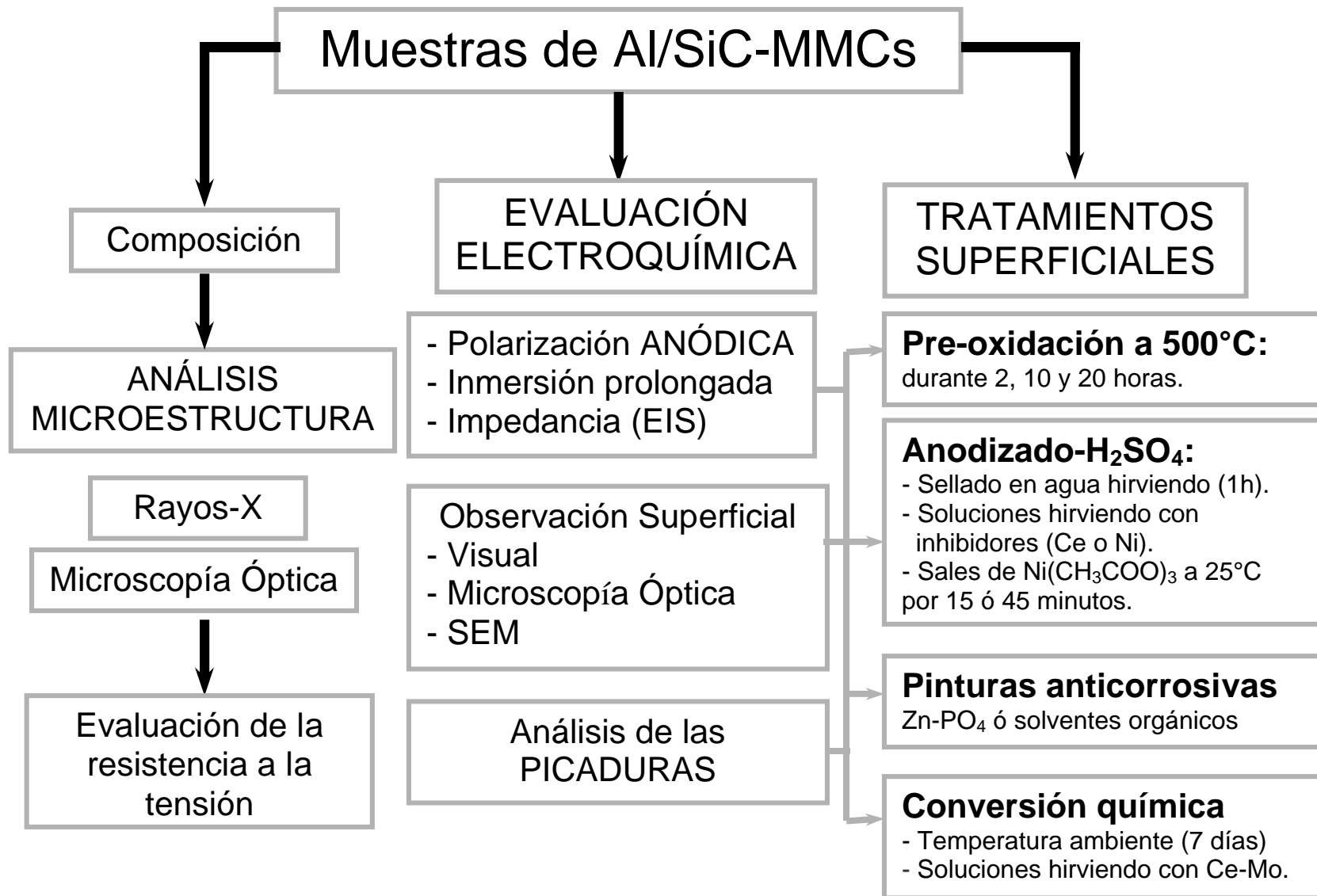


Fig. 3.5.— Procedimiento experimental del estudio microestructural, electroquímico y evaluación de la efectividad los tratamientos de modificación superficial explorados para el material Al/SiC-MMC.

# Capítulo IV

## Análisis y Discusión de Resultados

### 4.1. Análisis microestructural del material compuesto (Al/SiC-MMC)

#### 4.1.1. Observaciones por Microscopía Óptica

La Tabla IV-1 presenta los resultados de densidad y porosidad de los depósitos OSPREY rociados a diferentes condiciones. Estos resultados muestran que a mayor relación de gas-metal para atomización ( $4 \text{ m}^3/\text{kg}$ ), mayor será la densidad de los productos obtenidos con una micro-porosidad promedio de  $\sim 1.0\%$ . A relaciones gas-metal menores de  $3 \text{ m}^3/\text{kg}$  los materiales resultan con macroporos ( $>3.0\%$ ) y defectos internos que son asociados a propiedades mecánicas relativamente bajas y posiblemente más susceptibles a la corrosión.

Tabla IV-1.— Dependencia de la relación gas-metal con la densidad y porosidad promedio de los depósitos OSPREY Al/SiC-MMC.

DEPÓSITO	A	B	C	D	E
Relación gas-metal, [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Densidad promedio, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.56	2.59	2.60	2.64	2.64
Porosidad promedio, [%]	4.30	3.20	2.80	1.3	1.0

Al relacionar los depósitos OSPREY que se muestran en la Fig.4.1 con los resultados de la Tabla IV-1, los depósitos son clasificados en: i) condición de rociado en caliente, son aquellos depósitos (“A”, “B” y “C”) producidos con relaciones gas-metal que varían desde 2

hasta  $3 \text{ m}^3/\text{kg}$  y se caracterizan por tener superficies externas burdas con presencia de macroporos, grietas y defectos de fundición en sus estructuras internas y ii) condición de rociado en frío (depósitos “D” y “E”), estos productos tienen alta densidad, excelente apariencia superficial y no presentan defectos en su interior, pero una microporosidad de  $\sim 1.0\%$  es observada en su estructura interna. Estos beneficios son el resultado del incremento en la relación gas-metal de 3 a  $4 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Nótese la diferencia en porosidad entre los depósitos en caliente y en frío. Dicha diferencia se debe a que en los depósitos en caliente la porosidad es gruesa y no es distribuida uniformemente, mientras que los depósitos rociados en frío la porosidad es fina y se distribuye de manera relativamente uniforme.

Por razones de claridad en los resultados solo se discutirán las propiedades de los depósitos “A” y “E”, con relaciones de gas-metal de 2 y  $4 \text{ m}^3/\text{kg}$ , respectivamente, las cuales se toman como representativas de las condiciones extremas de rocío en caliente y en frío. La Fig.4.2 muestra aspectos esquemáticos de distribución de porosidad y microestructurales de los productos OSPREY obtenidos por depositación en caliente y en frío. Estos resultados muestran que los productos rociados en caliente (depósito “A”) están constituidos por capas alternadas defectuosas cuya configuración es similar a la de un lingote convencionalmente fundido con porosidad gruesa que varía desde 2.9 hasta 7.0%. Mientras que los depósitos rociados en frío (depósito “E”) resultan sin defectos internos y con porosidad fina del orden de  $\sim 1.0\%$ , estas características se deben al incremento en la velocidad de extracción del calor latente de las gotas de metal fundido. Sin embargo la porosidad fina encontrada en los depósitos rociados en la condición fría puede disminuirse mediante una deformación en caliente (proceso de extrusión).

Los resultados de la Fig.4.2 muestran claramente que las características microestructurales de los depósitos OSPREY casi no dependen de las condiciones de rociado (relación gas-metal). En esta forma la depositación en caliente es caracterizada por una microestructura ligeramente más gruesa que los depósitos rociados en frío. Exceptuando los macrodefectos y la porosidad gruesa que se observa en los depósitos rociados en caliente, se puede decir que los depósitos “A” y “E” tienen una microestructura muy similar. Mientras que las propiedades mecánicas de los productos OSPREY si varían con respecto a la relación gas-metal debido a la presencia de defectos internos (ver evaluación de la resistencia a la tensión, sección 4.2).

Por otro lado, en lo que respecta a la microestructura del material fundido convencionalmente (IM390), la Fig.4.3 muestra una estructura gruesa con cristales de Si en forma de agujas alargadas ó bloques angulares. Comparando las Fig.4.2 y 4.3 es claro que los tamaños de los cristales de silicio en forma de SiC son mucho más finos en los depósitos OSPREY que los observados en el material convencional fundido. Por lo tanto, el refinamiento estructural, las características microestructurales y la calidad del producto final de los materiales involucrados dependerán de las velocidades de solidificación. En base a estos resultados se puede decir que a velocidades de solidificación entre  $10^3$ - $10^6$  °C/s se obtienen microestructuras finas sin la formación de la fase eutéctica, mientras que a velocidades lentas de solidificación o cercanas al equilibrio (5-100 °C/s) los materiales resultan frágiles debido a la precipitación gruesa de partículas de Si en forma de agujas (>150  $\mu\text{m}$ ) y por la presencia de defectos de solidificación (rechupes, fisuras, porosidad, etc.), estas características son asociadas a materiales producidos por metalurgia convencional de fusión.

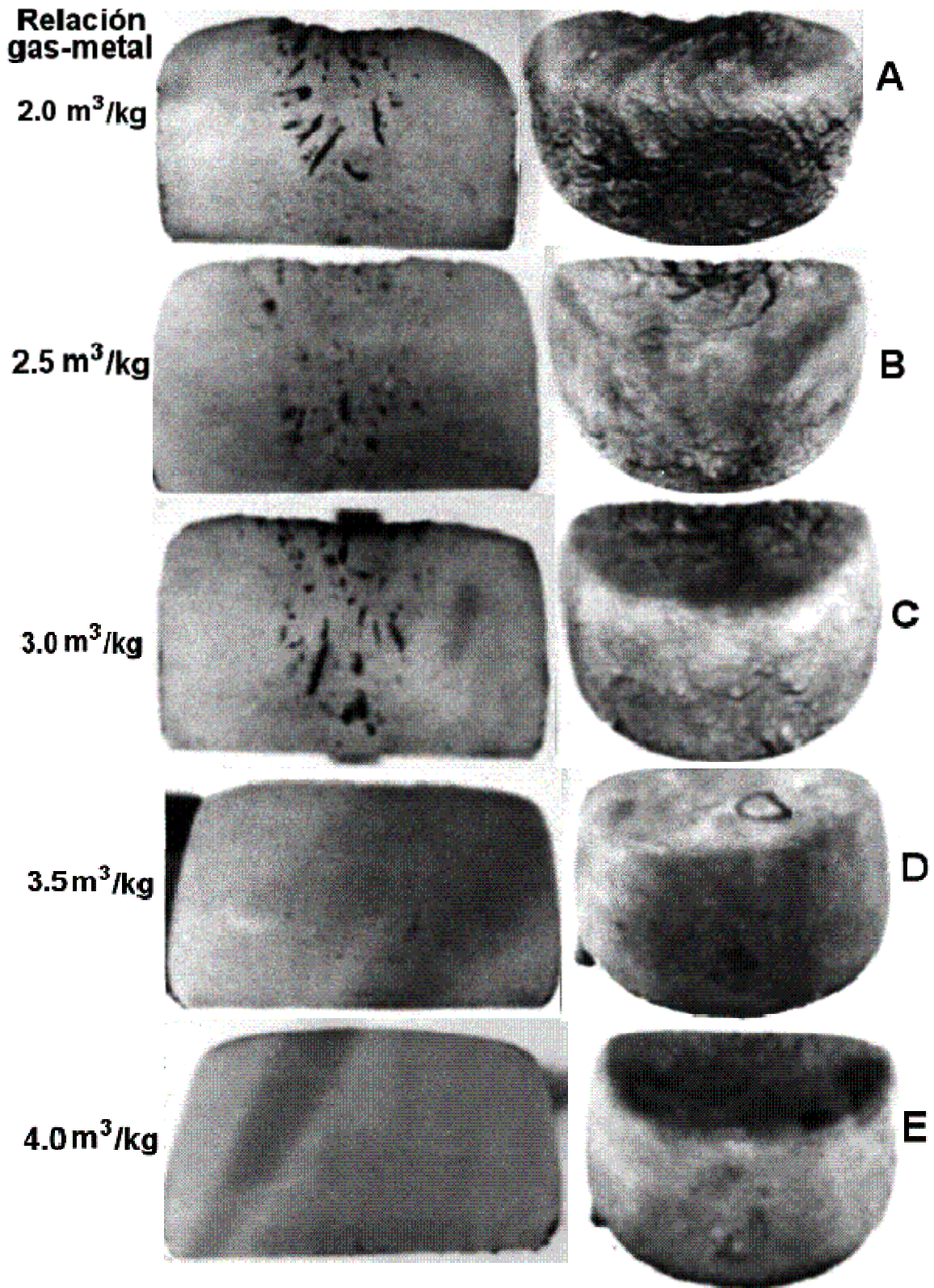


Fig. 4.1.— Depósitos OSPREY rociados a diferentes relaciones gas-metal.

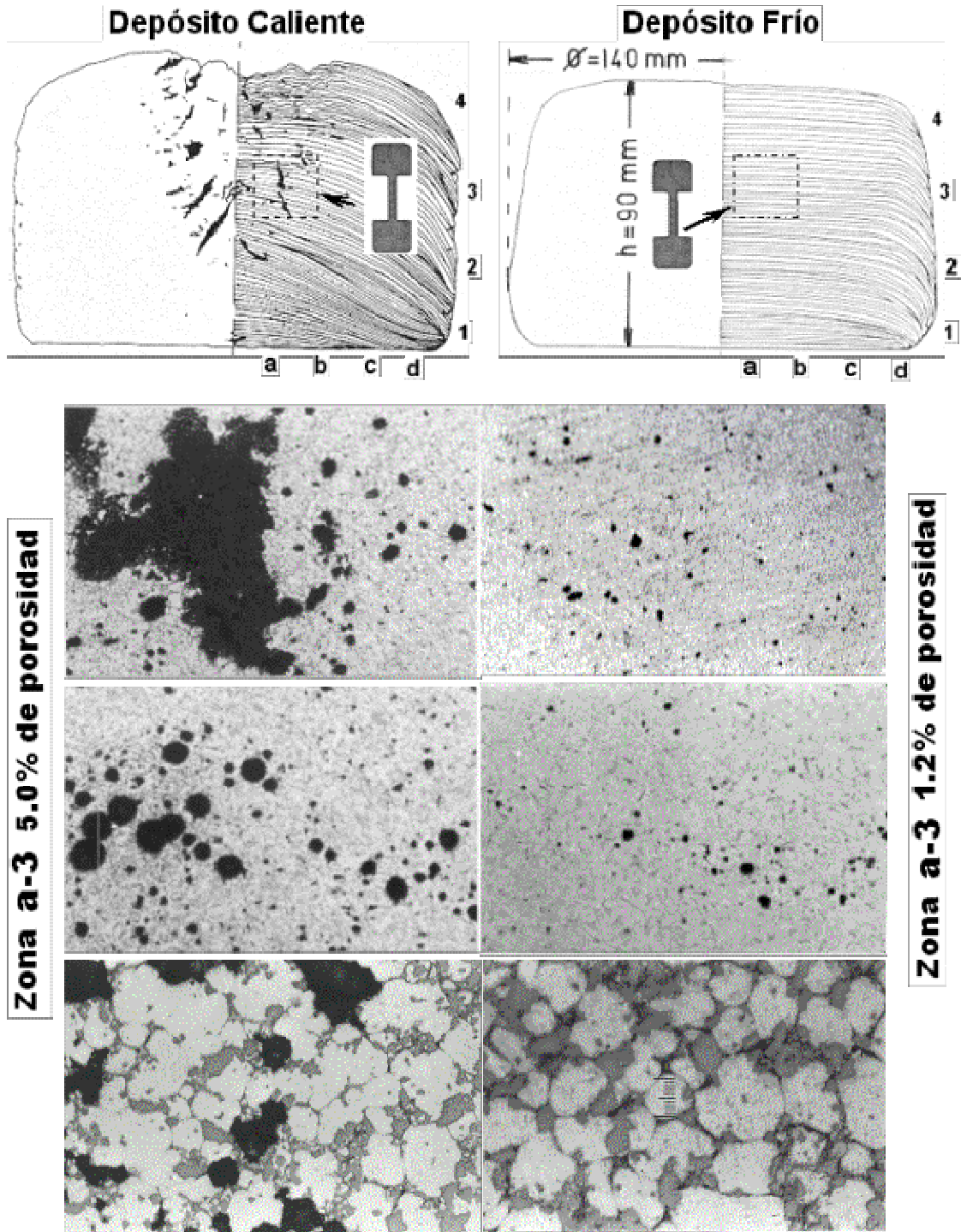


Fig. 4.2.— Vista de la sección transversal, distribución de la porosidad y características microestructurales de los depósitos OSPREY rociados a diferentes relaciones gas-metal.

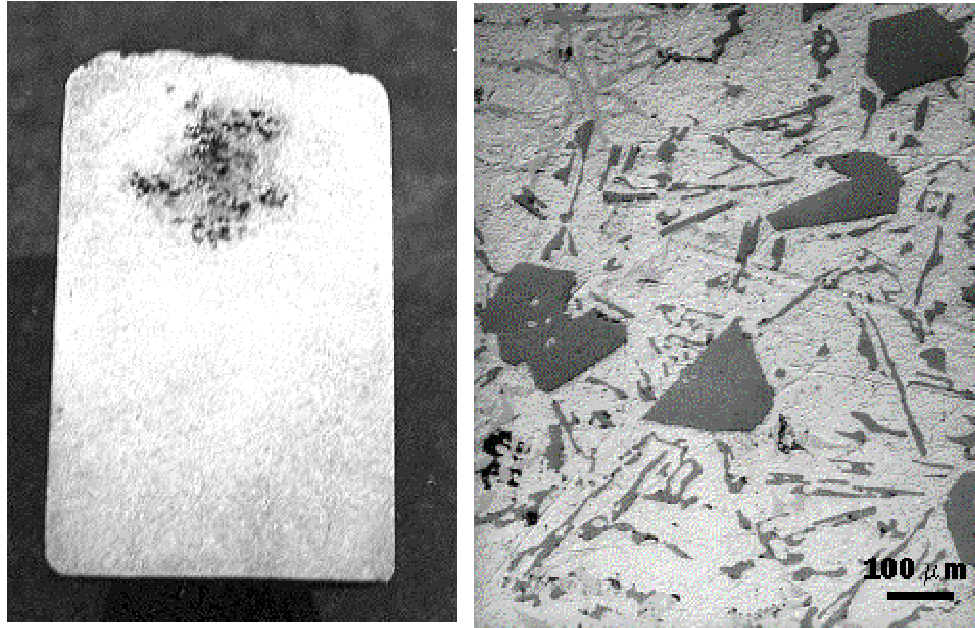


Fig. 4.3.— Material del Al-Si (IM390) fundido convencionalmente que muestra defectos internos y una microestructura gruesa.

Por otro lado mediante un análisis geométrico estructural se encontró que las características microestructurales son críticamente dependientes sobre la localización en el depósito como resultado de variaciones térmicas durante la solidificación del material. Para este estudio el depósito más denso “E” fue subdividido en tres regiones como se muestra en la Fig.4.4. La región I se localiza en la parte inferior del depósito, el cual es la vecindad del sustrato de depositación y consiste de una microestructura con crecimiento dendrítico altamente deformado de baja densidad. Estas dendritas crecen orientadas perpendicularmente a la superficie del sustrato y otras se alinean a lo largo de la dirección de la transferencia de calor esto indica que cantidades remanentes de la fase líquida sigue presente en el material durante su depositación. La región II es la parte fundamental del cuerpo del depósito y se caracteriza por una microestructura refinada con granos equiaxiales, esta región es



relativamente muy densa (97-99%). Mientras que la región III comprende la capa superficial del material depositado y su estructura corresponde a una zona fría que no desarrolla granos equiaxiales. Esta estructura es ligeramente más gruesa y es menos densa que la región II. En particular, estos resultados indican que las partículas pequeñas son arrastradas y aceleradas por el flujo de gas a lo largo de la línea central de atomización permitiendo que solidifiquen rápidamente en una estructura fina como la que se observa en la región central (II). Por lo tanto la distancia de vuelo de las partículas, tamaños de las gotas de metal fundido y las condiciones de solidificación tienen efectos sobre la microestructura del depósito final.

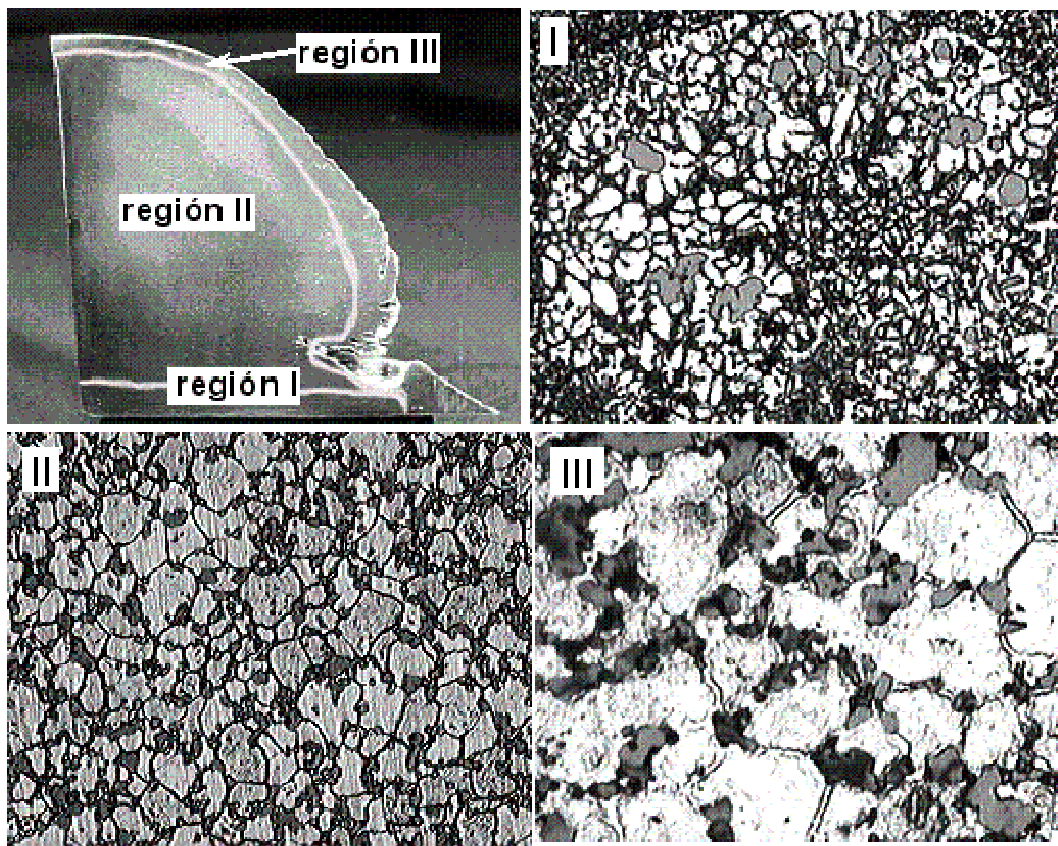


Fig. 4.4.— Sección transversal del depósito "E" que muestra tres regiones diferentes en su morfología microestructural; I) Crecimiento celular dendrítico, II) estructura fina con granos equiaxiales y III) estructura gruesa con tamaños de granos variables.

#### 4.1.2. Difracción de Rayos-X

A continuación se presentan los resultados de la caracterización estructural mediante rayos-X, efectuada al material compuesto Al/SiC-MMC y a la aleación fundida IM390. Los difractogramas de las muestras de Al/SiC-MMCs en la condición de recibido en forma de depósitos y/o extruídos se presentan en la Fig.4.5. Se identificó la presencia de las partículas de carburo de silicio (SiC) como única fase dispersa en la matrix de aluminio. En cambio, en el material IM390 (Fig.4.5b) dos compuestos fundamentales se encontraron segregados en la matrix de aluminio; estos son silicio primario (Si) en forma de cristales más finas partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  como una fase en equilibrio. Esto resultados concuerdan con lo observado por microscopía óptica.

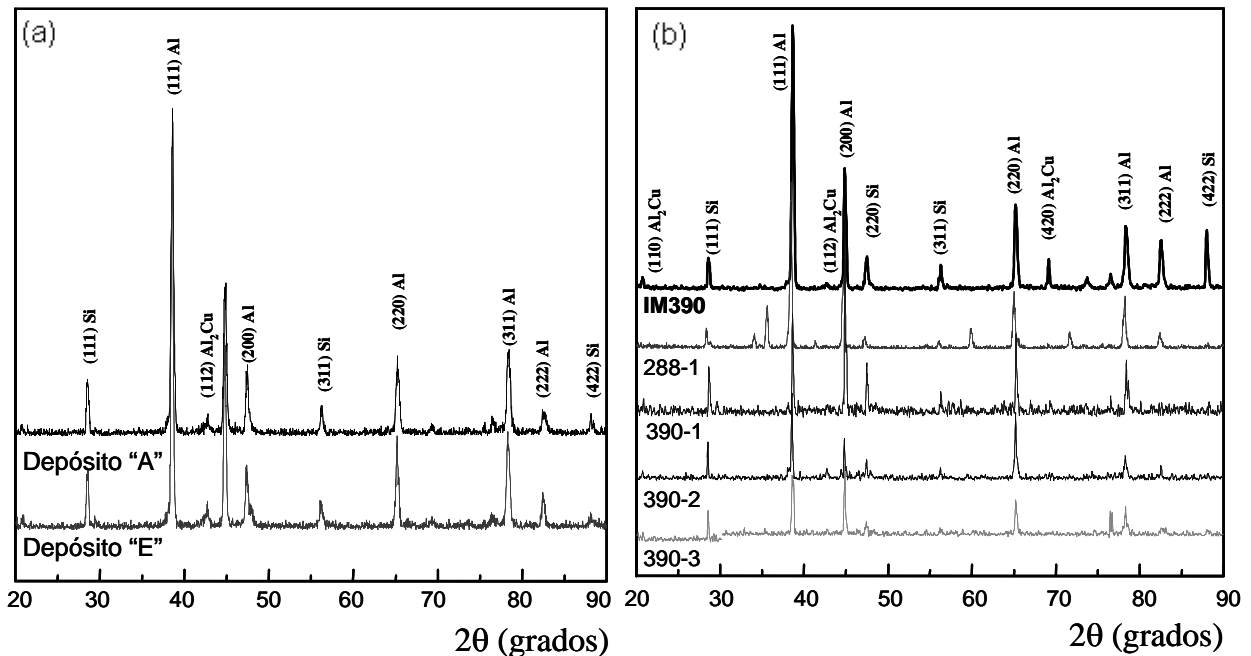


Fig. 4.5.— Difractogramas del material compuesto Al/Si-MMC producido por la tecnología OSPREY; a) Depósitos y b) productos de extrusión.

## 4.2. Evaluación de resistencia a la tensión del material Al/SiC-MMC

Entonces al hablar del procesamiento de los materiales de aluminio Al/SiC-MMCs es importante enfatizar que una meta general es la preservación de las características microestructurales (dispersión fina de las partículas de SiC), por lo que la temperatura parece ser un parámetro más sensible que controla el engrosamiento de la microestructura y afecta las propiedades mecánicas. Este efecto es observado en los valores de tensión ( $\sigma_{UTS}$ ) listados en la Tabla IV-2, los mejores resultados se presentaron en el depósito “E” rociado a una relación gas metal 4 m<sup>3</sup>/kg (condición fría). pero es evidente que los productos OSPREY producidos con diferentes relaciones gas-metal presentan valores de tensión muy cercanos entre sí.

Tabla IV-2.— Comparación de la resistencia a la tensión a temperatura ambiente y temperaturas elevadas (hasta 400 °C) del material compuesto Al/SiC-MMC.

MATERIAL	Temperatura de Prueba									
	100 horas de precalentamiento									
	25 °C		100 °C		200 °C		300 °C		400 °C	
	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Depósito “A”	405	2.4	338	3.2	148	12.6	70	27.9	22.5	44.3
Depósito “E”	457	3.6	359	4.1	158	18.1	73	51.7	27.0	69.1
IM390	280	0.2	133	0.3	104	1.0	47.0	3.1	13.3	9.7

Al relacionar los resultados de la Tabla IV-2 con las microestructuras mostradas en la Fig.4.2, es claro que la microestructura de los depósitos es independiente de las condiciones de rociado, pero las propiedades mecánicas si dependen críticamente de las condiciones de rociado y de la temperatura dentro del rango de temperaturas investigadas de 20 °C a 400 °C.

La elongación ( $\epsilon$ ) de los depósitos OSPREY comparada con la de la aleación IM390 es de 5 a 12 veces mayor para el depósito rociado en caliente bajo una relación gas-metal de  $2 \text{ m}^3/\text{kg}$  (Depósito-“A”), y de 7 a 20 veces mayor para el rociado en frío con una relación gas-metal de  $4 \text{ m}^3/\text{kg}$ . (Depósito-“E”). En lo referente a la resistencia a la tensión ( $\sigma_{\text{UTS}}$ ), la superioridad de los productos OSPREY sobre los materiales fundidos IM390 se mantiene en todo el rango de temperaturas investigadas. La resistencia tensil ( $\sigma_{\text{UTS}}$ ) de los depósitos OSPREY es de 1.5 a 3 veces mayor para el depósito rociado en caliente (“A”) y de 2 a 4 veces mayor para aquellos depósitos rociados en frío (“E”) comparados con los productos fundidos IM390. Inspeccionando las probetas de tensión de los productos OSPREY se encontró que estos se fracturan a través de la matriz de aluminio, mientras que en los materiales fundidos la fractura se inicia por la ruptura de los cristales gruesos de Si primario, propagándose posteriormente a la matriz. Esto prueba que el engrosamiento de los cristales de Si es una causa principal de las deficientes propiedades mecánicas. Por lo tanto la aleación Al/SiC-MMC producida por el proceso de atomización y deposición por rocío (OSPREY) es más resistente a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas ( $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que los materiales convencionales de fusión-IM390.

### **4.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión de los materiales de aluminio sin protección**

#### **4.3.1. Pruebas de polarización potenciodinámica (PTT)**

Las curvas de polarización anódica para los materiales Al/SiC-MMC, IM390 y Al7075-T6 en la condición de recibido se obtuvieron en función de la concentración de cloruros. Estos resultados son mostrados en la Fig.4.6, donde se muestra que el potencial de

corrosión es igual al potencial de picaduras ( $E_{\text{corr}}=E_{\text{pit}}$ ), esto indica que las tres aleaciones se pican a un valor igual al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) cuando estos se polarizan anódicamente en presencia de cloruros (15, 35 ó 65 g/l NaCl). La dispersión de las partículas de SiC o cristales de Si en la matriz de aluminio interrumpen la continuidad de la película natural de óxido de aluminio. Estos sitios conocidos como catódos favorecen a la reacción de reducción del oxígeno ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \mapsto 4\text{OH}^-$ ) que produce un aumento en la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la superficie. Esto favorece la disolución de la película defectuosa de óxido y como consecuencia la iniciación de las picaduras ocurre, esto se debe al incremento local del pH en los sitios catódicos.

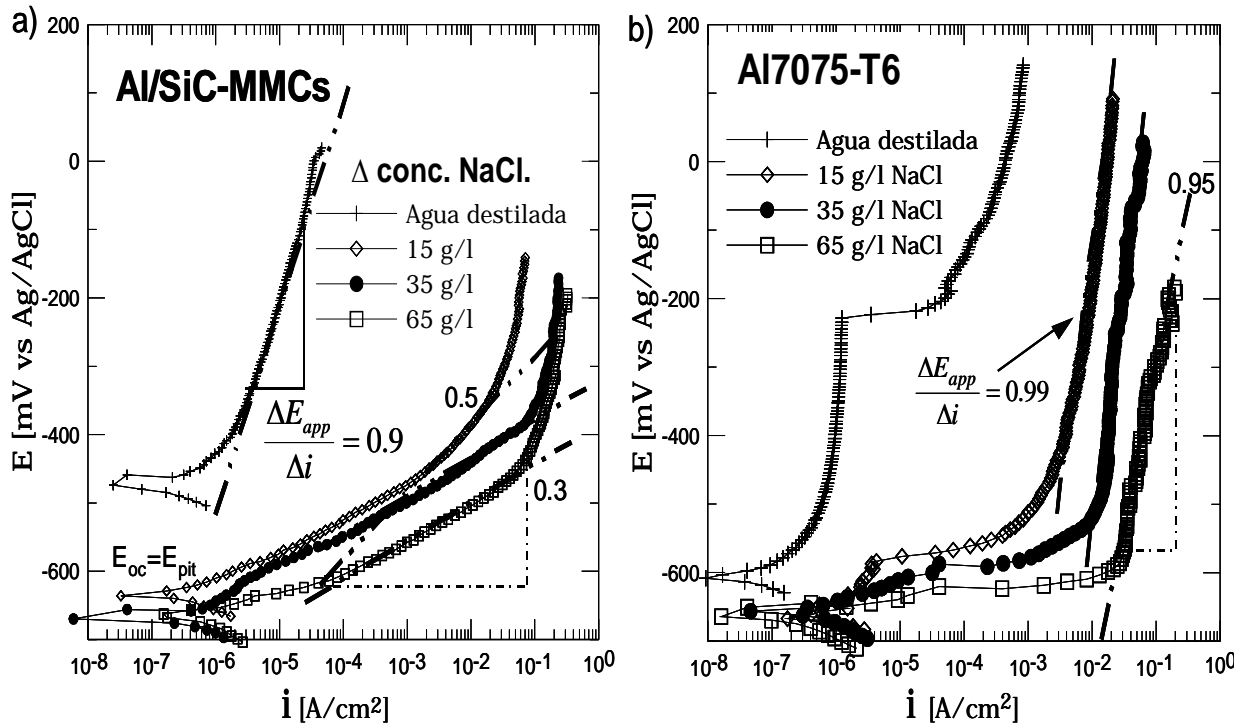
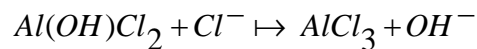
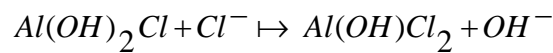
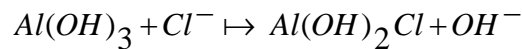
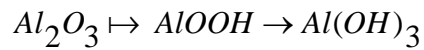


Fig. 4.6.— Curvas de polarización anódica en función de la concentración de cloruros obtenidas a  $E_{\text{corr}}$ ; a) Material reforzado de aluminio con carburo de silicio (Al/SiC-MMC), b) aleación de comercial de aluminio que no contiene Si (Al7075-T6).

Pero la presencia del ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en la solución ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \mapsto \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$ ) es altamente agresivo y se adsorbe fácilmente por las heterogeneidades o irregularidades de la película de óxido (sitios electroquímicamente más activos). Enseguida se difunde y reacciona con el  $\text{Al}^+$  dentro de la red de la película de hidróxido logrando desplazar al  $\text{OH}^-$ , esto resulta en un rompimiento o disolución local de la película de óxido (pérdida de la pasividad). Así el  $\text{Cl}^-$  alcanza la superficie del metal base y reacciona con el formando compuestos de cloruro de aluminio tales como  $[\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2, \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  ó  $\text{AlCl}_3]$ . De acuerdo con Graedel [96] y Bockris [97] este proceso de clorinación de la película de óxido ocurre de la siguiente manera; Durante la absorción del electrolito del óxido de aluminio es hidratado a bohemita, y subsecuentemente es transformado a bayerita, la cual es indicada por la siguientes reacciones:



Una vez que la película de óxido es suficientemente delgada una rápida disolución de la interfase óxido-metal ocurre y las picaduras se inician de manera espontánea. La corrosión progresa debido a la saturación de los compuestos  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  en la solución dentro de la picadura generando un ambiente muy ácido (pH 3-4) [88,90,91] que interfiere en la repasivación del fondo de las picaduras. Entonces la velocidad de propagación de las picaduras es autocatalítico y dependerá del pH de la solución dentro de la picadura.

Por lo tanto el proceso de propagación de las picaduras también se puede observar en las curvas anódicas anteriormente mostradas (Fig.4.6) por un incremento acelerado de la densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$  con desplazamientos de  $E_{\text{corr}}$  a valores más negativos ( $-633$  a  $-667$  ó  $-706 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) y el valor de la pendiente del  $\log i_{\text{corr}}$  vs.  $E$  disminuye de  $\sim 1$  a  $0.5$  ó  $0.3 \text{ V}/\log(\text{A}/\text{cm}^2)$  a medida que incrementa la concentración de cloruros. De acuerdo a estos resultados se encontró que el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) es un parámetro muy sensible a la cantidad de cloruros presentes en la solución y depende críticamente de las características microestructurales del material. Es decir en una solución que contiene  $15 \text{ g/l NaCl}$  el  $E_{\text{corr}}$  es más positivo que al adicionar  $35$  ó  $65 \text{ g/l NaCl}$ .

Del análisis de los resultados de las pruebas anódicas se construyeron las gráficas que se muestran en la Fig.4.7. Donde se observa que a medida que se incrementa la concentración de cloruros, la densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) es mayor, la resistencia de transferencia de carga ( $R_{\text{ct}}$ ) o polarización ( $R_{\text{p}}$ ) disminuye gradualmente y el potencial de picaduras ( $E_{\text{pit}}$ ) es más negativo, esto indica que el material es más susceptible a la corrosión. Por lo tanto, los materiales que contienen alta dispersión de cristales de Si o partículas de SiC presentaran picaduras profundas con velocidades de corrosión de  $46.4$  y  $10.3 \mu\text{m}/\text{año}$ , respectivamente en  $35 \text{ g/l NaCl}$  ( $\text{pH}= 5.7$ ). Mientras la aleación Al7075-T6 expuesta a las mismas condiciones y que no contiene Si presentó una velocidad de corrosión menor de aproximadamente  $4.6 \mu\text{m}/\text{año}$ . En esta aleación se encontró la presencia de finos precipitados base cobre localizados sobre el límite de grano que probablemente correspondan a los del tipo  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  ó  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  [28,42,46], son responsables del ataque por picaduras.

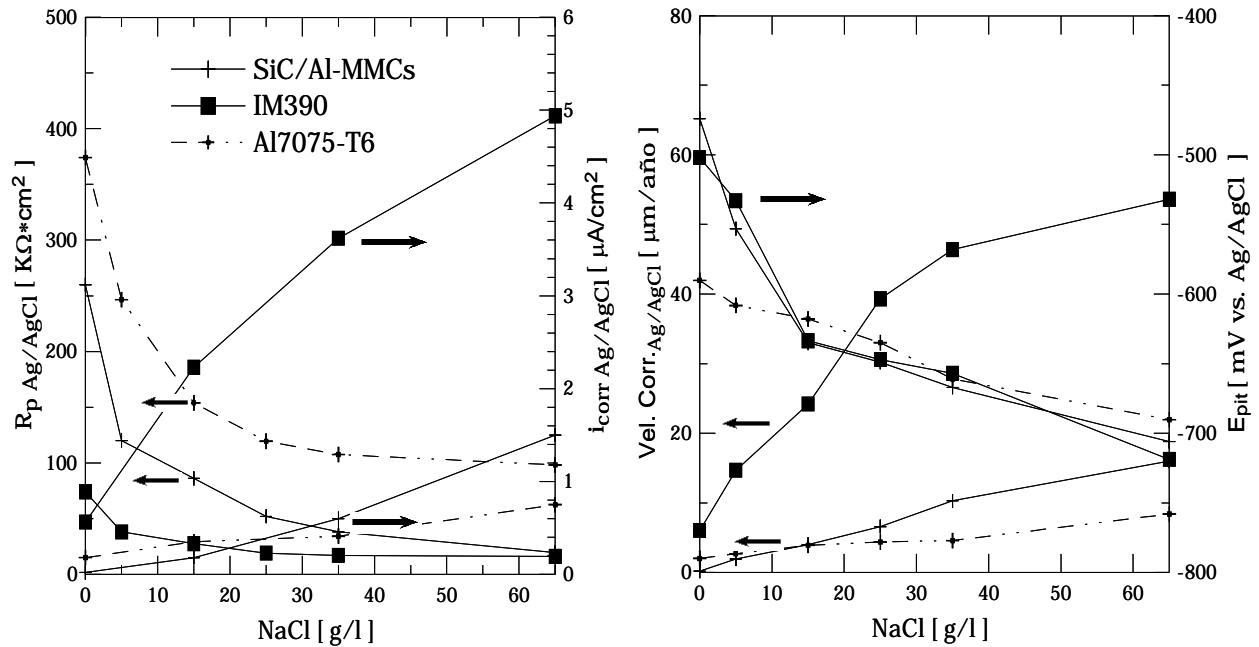


Fig. 4.7.— Dependencia de  $R_{ct}$  o  $R_p$ ,  $i_{corr}$ , velocidad de corrosión y  $E_{pit}$  para los materiales de aluminio en función de la concentración de cloruros. NOTA: La velocidad de corrosión se determinó de acuerdo al criterio de Tafel y a la ley de Faraday (ASTM-G102) [98].

Pero en un medio neutro como el agua destilada ( $pH= 6.8$ ) las aleaciones de aluminio resultan inmunes debido a la existencia de una película protectora de óxido natural. La curva denotada con el símbolo (+) de la Fig.4.6a muestra un comportamiento pasivo que se caracteriza por incrementos discretos de  $i_{corr}$  de  $1-10 \mu A/cm^2$  con una pendiente de  $0.9 V/\log i(A/cm^2)$  y  $E_{corr} = -474 mV_{Ag/AgCl}$ . Estos resultados concuerdan con el diagrama de POURBAIX [99] que se muestra en la Fig.4.8 donde se indica que el Al es inmune entre un  $pH$  de 4 a 9 por la preservación de la película de óxido natural, sin embargo esta pasividad se rompe a valores por debajo de 4 ó por encima de 9 (proceso de corrosión).



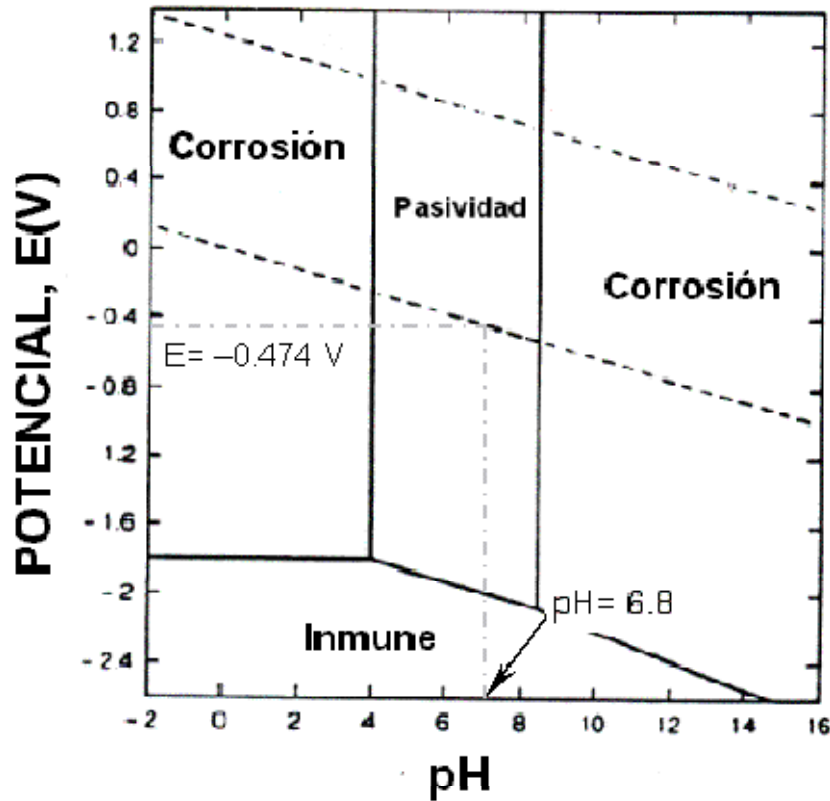


Fig. 4.8.— Diagrama de POURBAIX (potencial vs. pH) para el sistema Al-H<sub>2</sub>O.

En conclusión, la corrosión por picaduras en las aleaciones de aluminio se favorece por la presencia de alta concentración de iones cloruro (Cl<sup>-</sup>) que se difunden por la película de óxido, una rápida velocidad de reducción del oxígeno ( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ) disuelto en el electrolito con evolución de iones OH<sup>-</sup>, la participación de impurezas o precipitados de segunda fase que están embebidas en la matriz de aluminio y que actúan como sitios catódicos. Por último la corrosión por picaduras es acelerada por la presencia de una sal de cloruro de aluminio [Al(OH)Cl<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>2</sub>Cl ó AlCl<sub>3</sub>] que mantiene un ambiente ácido dentro de la picadura (pH < 4).

Mediante pruebas de inmersión por 140 días en 35 g/l NaCl se evaluó la apariencia superficial y la pérdida de masa. Los resultados de la Fig.4.9. muestran que los materiales que contienen alto Si o SiC presentan cavidades que se extienden a más de 0.5 mm<sup>2</sup> con pérdidas de masa mayor 40 mg/cm<sup>2</sup> comparado con la aleación Al7075-T6, la cuál resultó menos daños debido a la formación de un depósito de corrosión de color blanco. Al concluir las pruebas de inmersión se analizó la solución de prueba y se encontró cantidades de Si<sup>+</sup> disuelto del orden de 3 a 5 mg/l y Al<sup>+</sup> en concentraciones mayores de 100 mg/l. Esto nos indica que las picaduras ocurren alrededor de los cristales de Si o partículas de SiC hasta que se logran desprender de la matriz metálica dejando cavidades.

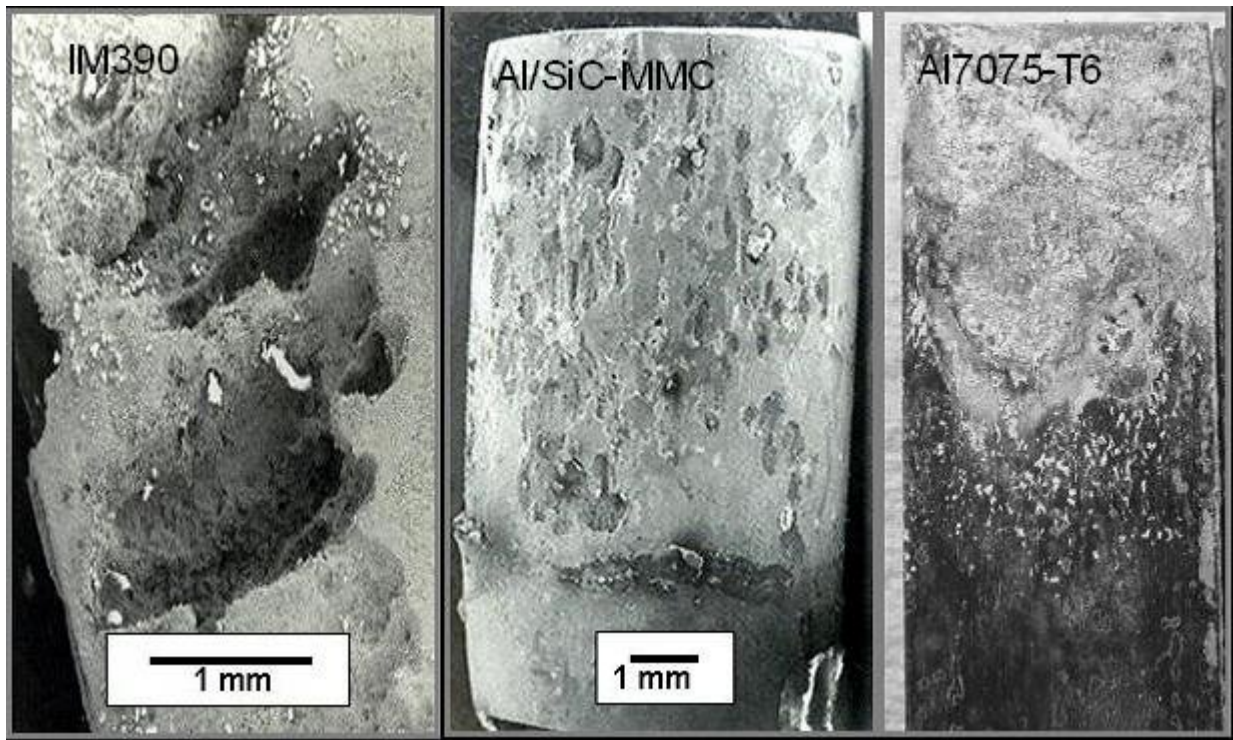
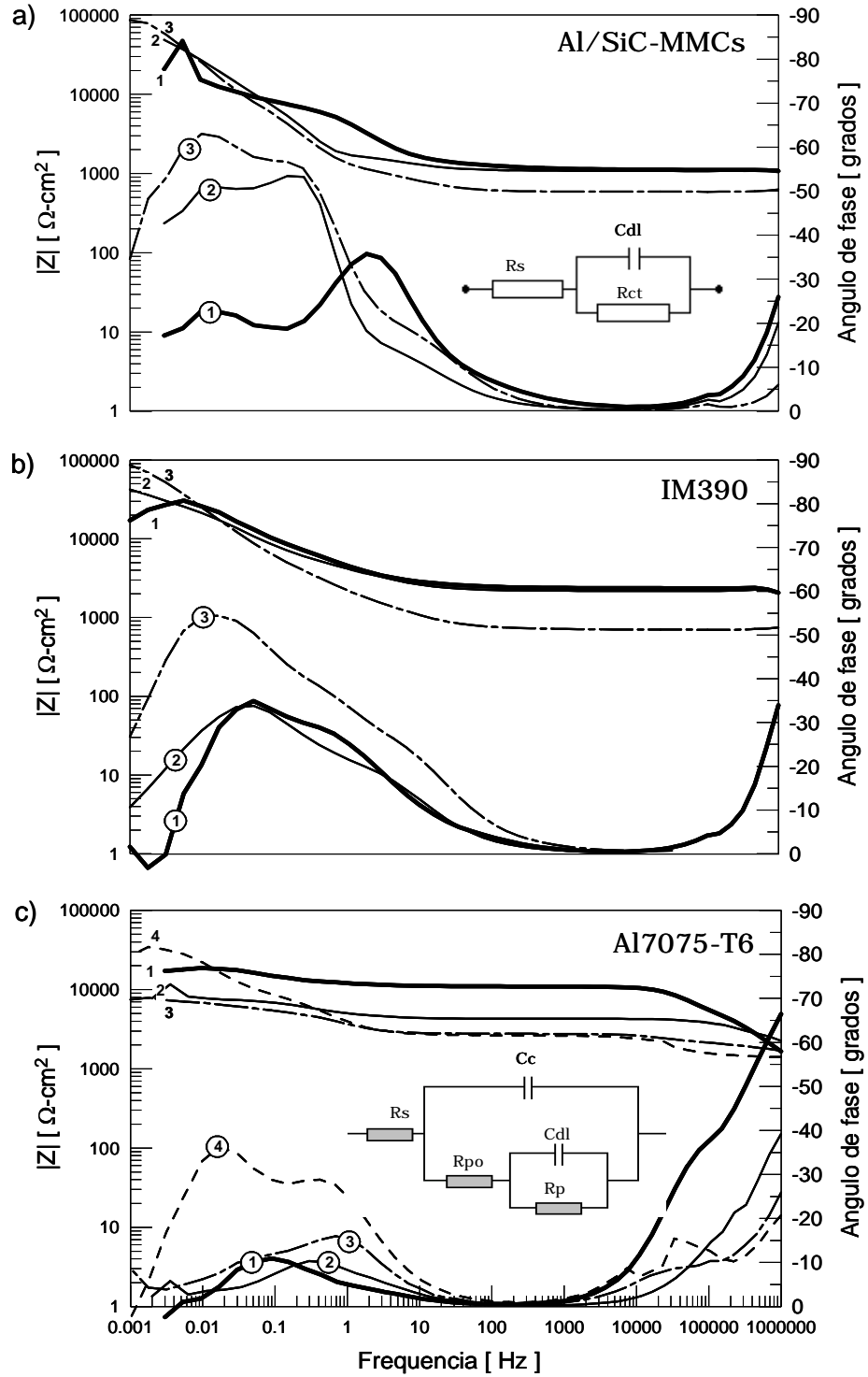


Fig. 4.9.— Corrosión en los materiales de aluminio en la condición de recibido expuestos por 140 días en 35g/l NaCl a temperatura ambiente.

#### 4.3.2. Pruebas de espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS).

Los espectros de impedancia que se muestran en las Figs.4.10a y 4.10b corresponden a la respuesta electroquímica de los materiales Al/SiC-MMCs e IM390 inmersos por 7 días en agua destilada. Estos materiales tienen en común una constante de tiempo a bajas frecuencias, que se atribuye a un proceso de corrosión uniforme. Utilizando un circuito eléctrico equivalente (EEC) como el que está insertado en la Fig.4.10a y el programa BASICS [86] se estimaron los datos de impedancia (EIS) para describir los procesos de transferencia de carga eléctrica y/o de flujo másico que ocurren en este tipo de corrosión. Los parámetros del circuito estimados se enlistan en la Tabla IV-3 en función del tiempo de inmersión.

Mientras que el espectro de impedancia para la aleación Al7075-T6 mostrada en la Fig.4.10c se caracteriza por dos constantes de tiempo en todo el rango de frecuencia. La primera constante de tiempo ( $C_c$ ) localizada a altas frecuencias se relaciona a la presencia de una película de óxido y una segunda constante ( $C_{dl}$ ) a bajas frecuencias describe las características de la doble capa eléctrica. Pero, un mínimo en el ángulo de fase ( $\phi_{min}$ ) a frecuencias intermedias indica que la película de óxido está compuesta por una estructura porosa. Estos poros permiten el alojamiento de productos de corrosión que mejoran la calidad de la película de óxido. El circuito apropiado para un sistema recubierto por un óxido se muestra insertado en la Fig.4.10c. La Fig. 4.11 muestra la simulación de los datos EIS experimentales utilizando el programa COATFIT [95] para la aleación Al7075-T6 a 2h de inmersión en agua destilada. La calidad del ajuste de las curvas se considera bueno ya que los puntos simulados están muy cercanos de los datos experimentales. En la Tabla IV-4 se muestran los valores de los parámetros del circuito para cada tiempo de inmersión.



Curvas: 1: 2h, 2: 3d, 3: 7d y 4: 14d

Fig. 4.10.— Diagramas de impedancia para materiales de aluminio inmersos en agua destilada (pH= 4.7); a) Al/SiC-MMC, b) IM390 y c) Al7075-T6.

Tabla IV-3.— Parámetros de impedancia para los materiales Al/SiC-MMCs o IM390 inmersos por 7 días en agua destilada a temperatura ambiente.

## Al/SiC-MMC

Tiempo (d)	E <sub>corr</sub> (mV)	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (KΩ-cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (KΩ)	α
0	-550.6	97.14	20.96	1.42	0.67
1	-542.14	180.25	63.9	1.81	0.72
2	-597.2	192.5	78.56	1.37	0.94
3	-745.44	356.2	118.8	1.35	0.78
5	-698.85	-	-	-	-
7	-622.62	455.75	210.32	0.76	0.85

## IM390

Tiempo (d)	E <sub>corr</sub> (mV)	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (KΩ-cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (KΩ)	α
0	-770.85	496.1	34.28	2.82	0.51
1	-787.8	4468.1	10.98	2.08	0.48
2	-775.09	3661.25	45.39	2.7	0.48
3	-770.85	3720.62	110.16	2.7	0.58
5	-732.74	6960	188.96	2.51	0.53
7	-677.67	9112.5	404.32	0.83	0.52

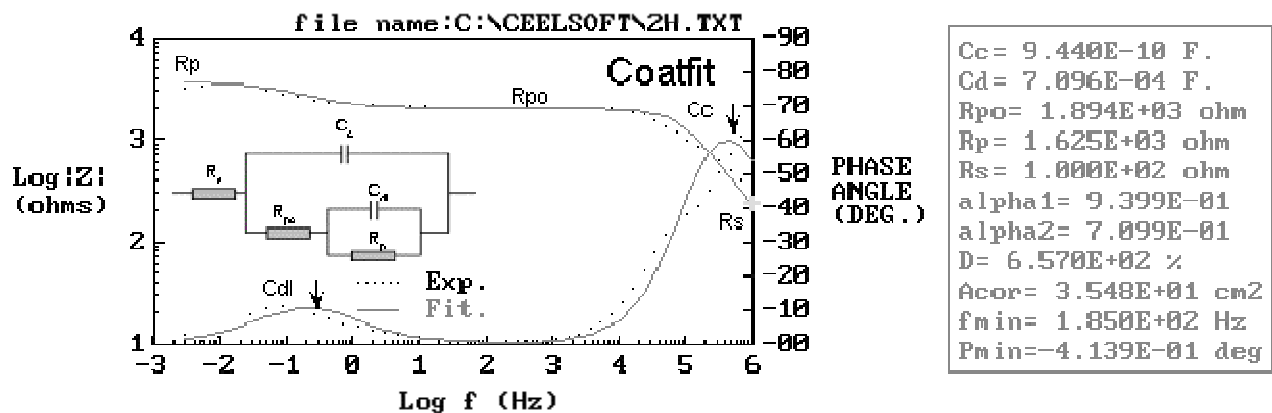


Fig. 4.11.— Simulación de la curva experimental 2h de la aleación Al7075-T6 después de 2h de inmersión en agua destilada utilizando el programa COATFIT [95].

Tabla IV-4.— Parámetros de impedancia para la aleación Al7075-T6 inmersa por 14 días en agua destilada a temperatura ambiente.

## Al7075-T6

Tiempo (d)	Cc (nF/cm <sup>2</sup> )	Cdl (μF/cm <sup>2</sup> )	Rpo (KΩ-cm <sup>2</sup> )	Rp (KΩ-cm <sup>2</sup> )	Rs (Ω)	α1	α1
0	1.18	887	1.51	1.3	150	0.94	0.71
1	4.035	3857.5	0.47	2.5	550	0.96	0.54
2	7.78	3028.75	0.42	6.44	550	0.8	0.69
3	4.27	1887	0.32	5.8	450	0.94	0.69
5	807	1685	0.28	6.35	390	0.62	0.64
7	1008	3652.5	0.3	5.66	300	0.42	0.74
14	4035	6330	0.22	3.22	215	0.57	0.69

En general los diagramas de impedancia revelaron la existencia de una película delgada de óxido natural sobre los materiales de aluminio que contienen Si o SiC. Al término de la prueba en agua destilada los materiales presentaron una disolución uniforme, es decir un producto de corrosión de color blanco se formó en la superficie. Los valores de los parámetros del circuito ( $C_{dl}$  y  $R_p$ ) obtenidos del ajuste de los datos experimentales se graficaron en función del tiempo de inmersión, Fig.4.12. Estos resultados muestran que el  $E_{corr}$  para el material Al/SiC-MMC varía de  $-551_{2h}$  a  $-745_{3d}$  mV en los primeros días de inmersión, esto nos indica la afinidad del material a corroerse. Pero la acumulación de productos de corrosión en los huecos de la película de óxido cambian la trayectoria del  $E_{corr}$  hacia potenciales más positivos a partir del 3<sup>er</sup> día de inmersión ( $-745_{3d}$  a  $-622_{7d}$  mV).  $R_p$  también se ve favorecida por incrementos desde 21 hasta  $118.8 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  y al concluir la prueba  $R_p$  resultó de  $210.32 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Mientras que el material fundido IM390 presentó el mismo comportamiento electroquímico con desplazamientos del  $E_{corr}$  hacia potenciales más positivos a medida que incrementa el tiempo de inmersión ( $-771_{2h}$  a  $-678_{7d}$  mV). Una segunda constante de tiempo ( $C_{dl}$ ) a bajas frecuencias en ambas aleaciones es más evidente cuando se incrementa el tiempo de exposición y esta relacionada a la degradación uniforme de la superficie metálica. Por lo

tanto, estos resultados muestran que el material IM390 presentó incrementos pronunciados en su capacitancia ( $C_{dl}^{\circ}$ ) a partir de las primeras horas de inmersión desde 496 a  $9.1 \times 10^3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , pero cambios muy discretos para el material Al/SiC-MMC (97.14 a  $455.75 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  durante el tiempo de prueba) fueron observados. Esto indica que el material IM390 es más activo debido a sus irregularidades microestructurales y al engrosamiento inherente de los cristales de Si.

Por otro lado, la aleación Al7075-T6 presentó en su superficie una película de óxido natural más gruesa que las aleaciones de aluminio que contienen Si ó SiC. El espesor de esta película se estimó utilizando la siguiente expresión [ $d = \epsilon \epsilon_0 A / C_c$ ], donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) cuyo valor varia entre 8-12 [93],  $\epsilon_0$  es la constante de la permitividad del medio ( $8.854 \times 10^{-14} \text{ F}/\text{cm}$ ),  $A$  es el área expuesta ( $0.8 \text{ cm}^2$ ) y  $C_c$  es la capacitancia de la película de óxido ( $1.2 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ) a 2h de inmersión, el valor del espesor ( $d$ ) para un valor promedio de  $\epsilon = 10$  es de  $\sim 75 \text{ nm}$ . La literatura reporta que este espesor varía de 20 a 200 nm dependiendo de la humedad del medio ambiente [94]. Sin embargo esta película empezó a degradarse a partir del 3<sup>er</sup> día de inmersión en agua destilada debido a la infiltración del electrolito por los poros. Esto causó una disminución gradual de la resistencia en los poros ( $R_{po}^{\circ}$ ) de 1.51 a  $0.22 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  con largos incrementos en su capacitancia ( $C_c^{\circ}$ ) de  $1.18 \text{ nF}/\text{cm}^2$  a  $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  durante 14 días de inmersión. Esto se observa en la Fig.4.12d. La disminución de la amplitud de la primera constante de tiempo también indicó la disolución de la película de óxido (el ángulo de fase  $\phi_{phz}$  disminuyó  $\sim 70^{\circ}$  hasta  $20^{\circ}$ ). Mientras que la superficie empezó atacarse a partir del 5<sup>o</sup> día de inmersión (ver el aumento de la segunda constante de tiempo  $C_{dl}$  a bajas frecuencias de  $1.7 \times 10^3$  a  $6.3 \times 10^3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , Fig.4.10c curve 4).

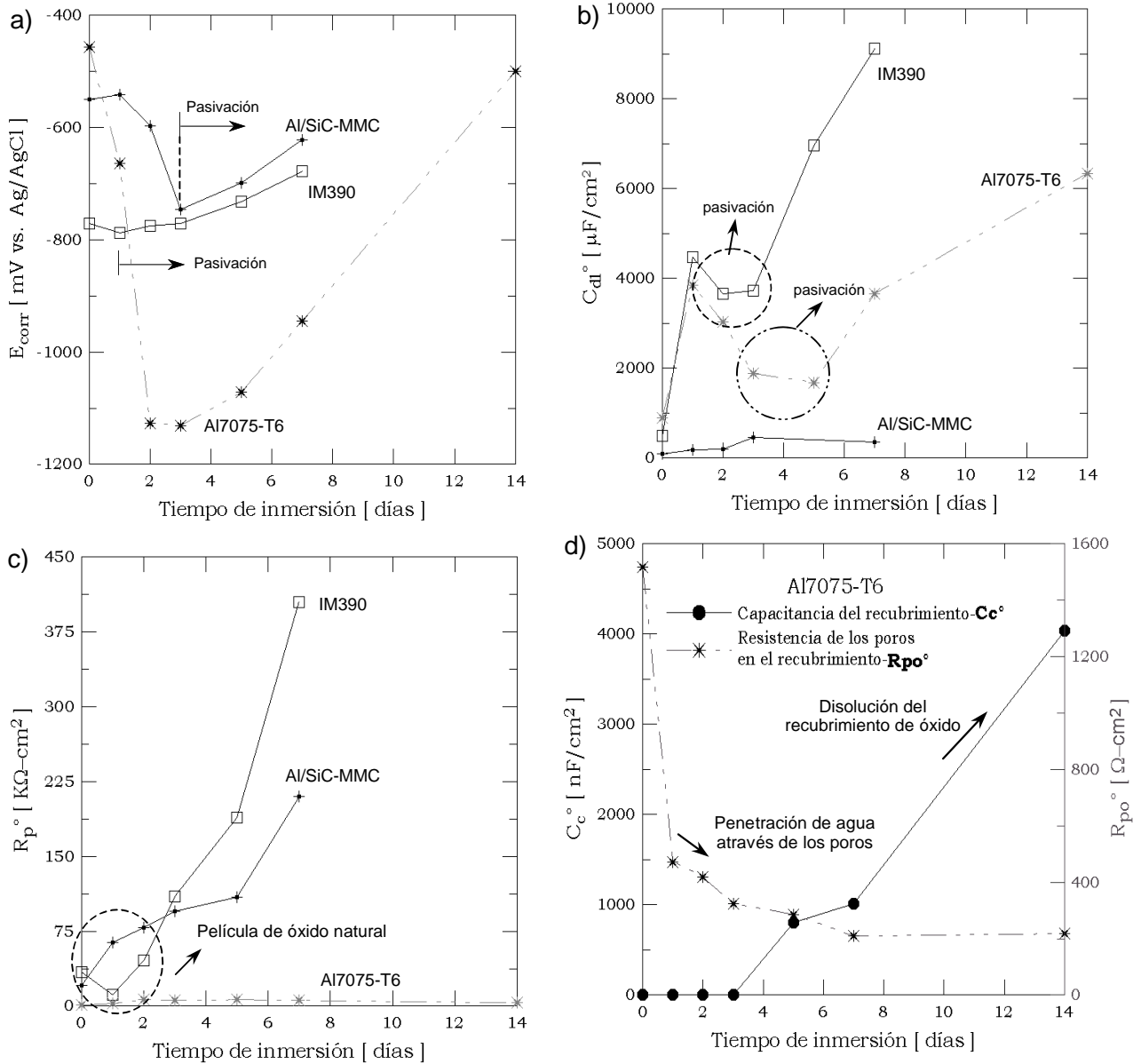


Fig. 4.12.— Dependencia de los parámetros de impedancia en función del tiempo de exposición para materiales de aluminio inmersos en agua destilada (pH= 4.7).

Un diagrama complejo o de Nyquist como los que se muestran en la Fig.4.13 presentan un semicirculo con desviaciones del comportamiento ideal. Estos semicirculos alcanzan valores de  $|Z|$  cercanos a  $10^4 \Omega$  a medida de que avanza el tiempo de inmersión. En el caso



del material Al/SiC-MMC a las primeras horas de inmersión en agua destilada se observa una impedancia del tipo de Warburg, donde la línea recta o la pendiente en la región de alta frecuencia indica que el sistema está siendo controlado por transferencia de masa y difusión. Mientras que para el material IM390 en las mismas condiciones muestra un círculo inductivo que es controlado por procesos puros de transferencia de carga. Sin embargo la aleación Al7075-T6 se caracteriza por dos semicírculos que describen claramente la presencia de una película porosa de óxido natural.

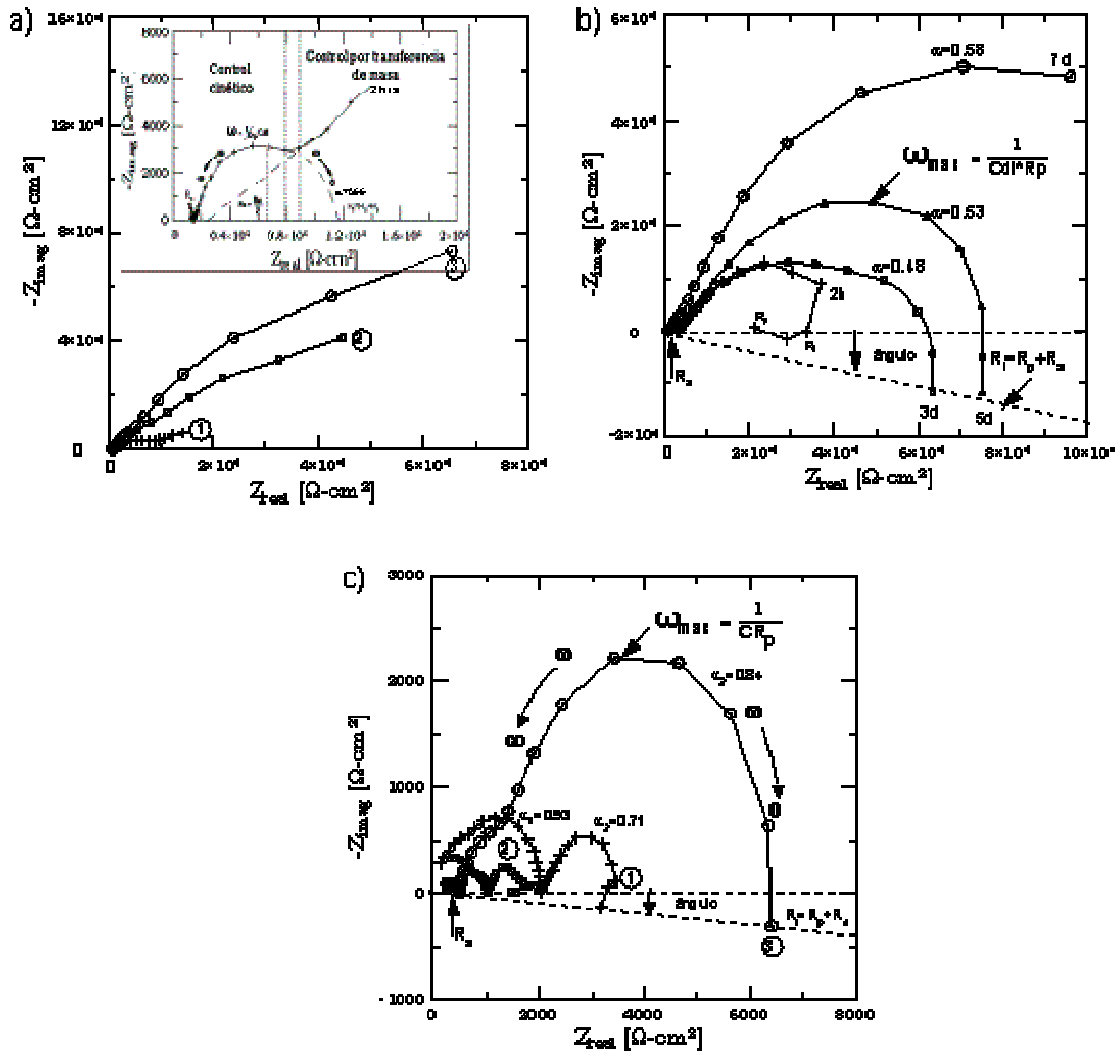
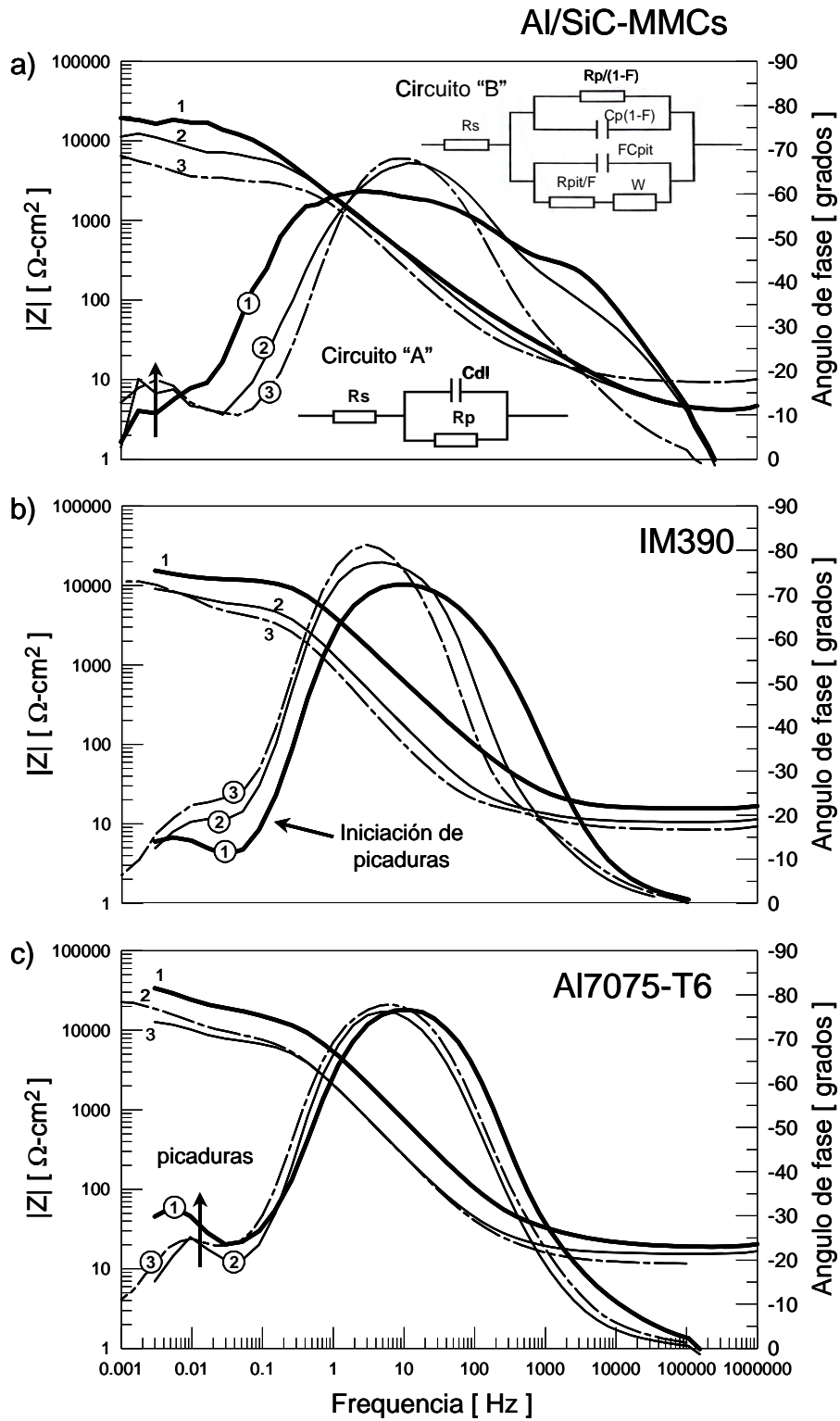


Fig. 4.13.— Diagramas complejos de impedancia para; a) Al/SiC-MMC, b) IM390 y Al7075-T6 inmersas en agua destilada (pH= 4.7).

Cuando la degradación de los materiales de aluminio es influenciada por la presencia del ión cloruro (Cl<sup>-</sup>), los diagramas de impedancia sufren cambios característicos en la región de baja frecuencia, esto se muestra en las Figs. 4.14 y 4.15. Los datos EIS han sido obtenidos a  $E_{\text{corr}}$  como función del tiempo en un medio de 35 g/l NaCl para superficies en la condición de recibido y/o lijadas con papel abrasivo #600 seguido de un pulido. Entonces los diagramas EIS muestran un decremento continuo en la impedancia en la zona capacitiva del espectro cuando aparecen los primeros rasgos de picaduras. Además, una línea de transmisión a bajas frecuencias después de un día de exposición es observada y como consecuencia una segunda constante de tiempo en el ángulo de fase aparece, esto es indicativo de la iniciación de picaduras. El programa PITFIT [87] ha sido utilizado para describir el proceso de corrosión por picaduras basándose en un circuito eléctrico equivalente (EEC) complejo como el mostrado dentro de la Fig.4.14a (circuito “B”). Este circuito se basa en el modelo de picaduras propuesto por Mansfeld y colaboradores [88], en el cual  $R_s$  es la resistencia del electrolito,  $R_p$  es la resistencia de polarización de la superficie pasiva y  $C_p$  es su capacitancia. Mientras, que  $R_{\text{pit}}$  y  $C_{\text{pit}}$  son los parámetros correspondientes para el proceso electroquímico de la picadura. La respuesta en baja frecuencias está descrita por  $W = (K/F)(j\omega)^n$  que representa la línea de transmisión ó impedancia de Warburg.  $K$  y  $n$  son parámetros experimentales.  $F$  es el porcentaje del área picada ( $0 \leq F < 1$ ). El análisis de los resultados de EIS resulta en los parámetros  $R_p/(1-F)$ ,  $C_t = C_p(1-F) + FC_{\text{pit}}$  y  $R_{\text{pit}}/F$ . Como  $F$  es habitualmente muy pequeño,  $R_p/(1-F) = R_p$  y  $C_t = C_p + FC_{\text{pit}}$ . Como consecuencia de esta última fórmula, se detecta la aparición de  $C_{\text{pit}}$  cuando aumenta la capacitancia total  $C_t$ , este efecto es mostrado en la Fig.4.16 por la línea punteada.



Curvas: 1: 2h, 2: 3d y 3: 7d

Fig. 4.14.— Respuesta de impedancia para materiales de aluminio en su condición de recibido inmersos por 7 días en 35 g/l NaCl.

Entonces la iniciación de las picaduras para el material IM390 inmersos en 35 g/l NaCl ocurre en las primeras horas de inmersión ( $t_{pit} < 1d$ , Curva 1 de la Fig.4.14b). Pero al transcurrir 3 días la resistencia a las picaduras ( $R_{pit}/F$ ) desciende ligeramente desde 14 hasta 9.6 k $\Omega$  y también la resistencia a la polarización  $R_p/(1-F)$  disminuye de 74 a 3.4 k $\Omega$  con incrementos en su capacitancia total ( $C_t$ ) desde 200 a 721  $\mu F$  provocado por el progreso de las reacciones de corrosión. Esto posiblemente es causado por un incremento en la concentración del producto  $AlCl_3$  dentro de las picaduras que alteran el pH manteniendo un ambiente ácido y la actividad superficial aumenta de  $-664.5$  a  $-795.8$  mV. Sin embargo, la corrosión es controlada momentáneamente por un proceso de repasivación que se lleva a cabo entre 2 y 3 días de inmersión, esto es observado por el incremento de  $R_p/(1-F)$  hasta 113 k $\Omega$  y por la disminución del  $E_{corr}$  a  $-758.5$  mV.

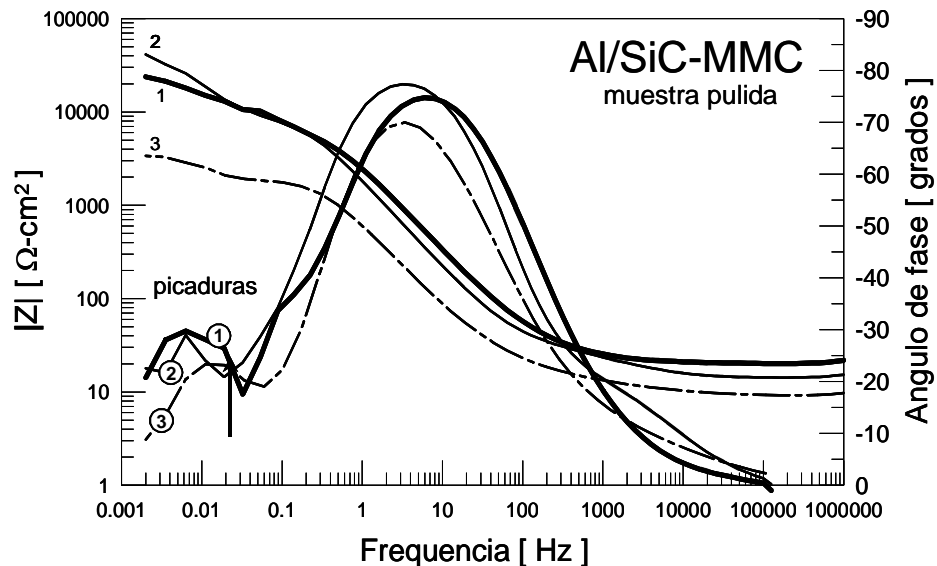


Fig. 4.15.— Diagramas de impedancia para el material compuesto Al/SiC-MMC pulido hasta la lija #600 inmersa por 7 días en 35 g/l NaCl.

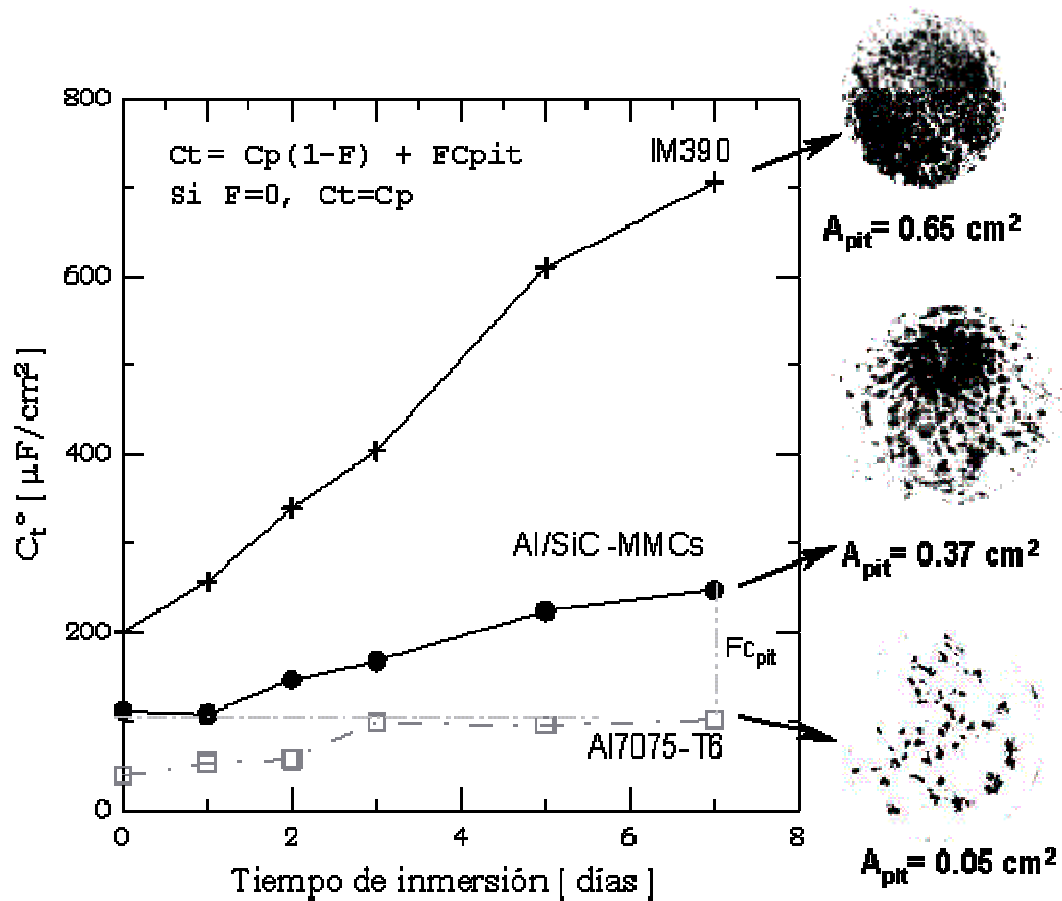


Fig. 4.16.— Dependencia de la capacitancia total ( $C_t$ ) para los materiales de aluminio en su forma de recibido expuestos por varios días en 35 g/l NaCl.

Mientras que la tendencia de la curva de impedancia a 2h de inmersión en 35 g/l NaCl para el material compuesto (Al/SiC-MMC) (curva 1, Fig.4.14a) es característico a una superficie pasiva porque el ángulo de fase- $\phi_{\text{phz}}$  disminuye simétricamente hasta cero en la región de baja frecuencia. Este comportamiento comúnmente es descrito por un circuito eléctrico más simple como el circuito "A", Fig.4.14a, ( $C_{\text{dl}}=169.8 \mu\text{F}$ ,  $R_p=26 \text{ k}\Omega$  y  $R_s=5 \Omega$ ). Sin embargo, la superficie es cargada eléctricamente por aniones- $\text{Cl}^-$  que logran traspasar la película delgada de óxido en puntos discretos de la superficie, así el metal base se expone directamente a la solución que contiene cloruros y se genera un intercambio libre de cargas

eléctricas o flujo másico. Entonces las picaduras se desarrollan en la interfase SiC/Al<sub>matriz</sub> aproximadamente en 1 a 2 días de acuerdo a los espectros EIS ( $t_{pit} < 1d$ ) ( $C_t = 108.3 \mu F$ ,  $R_{pit}/F = 13 k\Omega$ ,  $R_p/(1-F) = 33.8 k\Omega$  y  $R_s = 5.5 \Omega$ ).

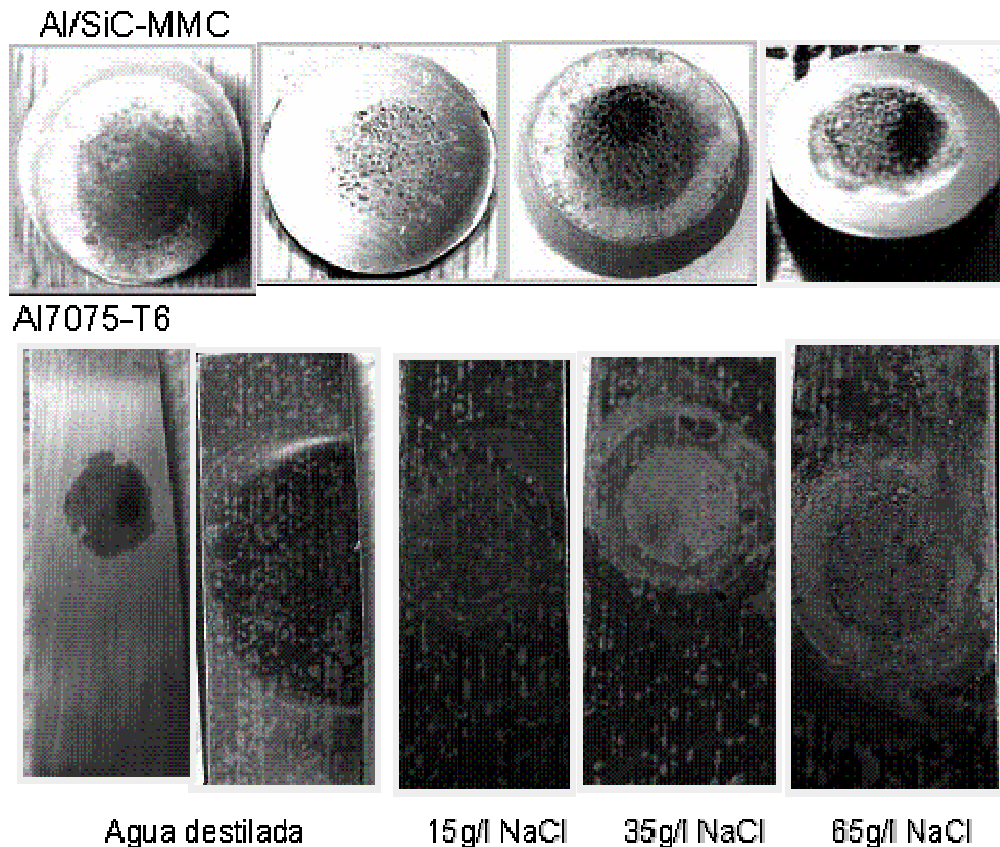
Mientras que, los resultados de impedancia para la aleación Al7075-T6 estudiada en las mismas condiciones presentó ataque por fisuras y corrosión localizada. Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos por Mansfeld y colaboradores [1,24,25]. Los diagramas de impedancia para la aleación Al7075-T6 indicaron pequeñas diferencias de la capacitancia total ( $C_t$ ) con valores por debajo de  $82.32 \mu F$  y altos valores de  $R_p$  del orden de  $10^4 - 10^5 \Omega$ , esto indica velocidades muy bajas de la propagación de picaduras comparado con los materiales que contienen alto Si IM390 o partículas de refuerzo (Al/SiC-MMCs).

Pero, al pulir la superficie metálica hasta la lija #600 la película protectora de óxido natural es removida y esto causa la pronta aparición de picaduras en cuestión de horas, la Fig.4.15 muestra estos resultados. Los diagramas de impedancia para el material compuesto Al/SiC-MMC sin pulir (condición de recibido) inmerso en 35 g/l NaCl mostraron incrementos en su capacitancia ( $C_t$ )  $> 198.4 \mu F$  con  $R_p/(1-F)$  de  $\sim 28.3 K\Omega$  durante 7 días de inmersión, mientras que el mismo material en condición de pulido mostró incrementos en su capacitancia desde 89 hasta  $293 \mu F$  con bajos valores de  $R_p/(1-F) < 6.8 K\Omega$  causado por la pronta aparición de las picaduras ( $t_{pit} < 1d$ ). Estos resultados indican que la presencia de una película de óxido natural prolonga el ataque por picaduras en los materiales compuestos Al/SiC-MMCs hasta por dos días expuestos en 35 g/l NaCl.

En general la corrosión por picaduras se evaluó por un aumento del ángulo de fase en la región de baja frecuencia ( $\phi_{phz}$  vs.  $\log f$ ), por incrementos pronunciados de la capacitancia total ( $C_t$ ) y por la disminución de la resistencia a las picaduras  $R_{pit}/(1-F)$ . De acuerdo a este análisis se construyó la Tabla IV-5 y la Fig.4.17 a partir de los datos EIS, donde se observa que el tiempo de iniciación de las picaduras ( $t_{pit}$ ) y la resistencia a las picaduras ( $R_{pit}/F$ ) disminuyen a medida que se incrementa la concentración de cloruros.

Tabla IV-5.— Tiempo estimado de la iniciación de picaduras ( $t_{pit}$ ) para los materiales de aluminio expuestos en soluciones que contienen cloruros.

Material	agua destilada	15 g/l NaCl	35 g/l NaCl	65 g/l NaCl
Al/SiC-MMC	> 7 días	< 3 días	< 2 días	2h
IM390	< 7 días	< 1 día	< 1 día	2h
Al7075-T6	> 10 días	> 3 días	< 2 días	< 1 día



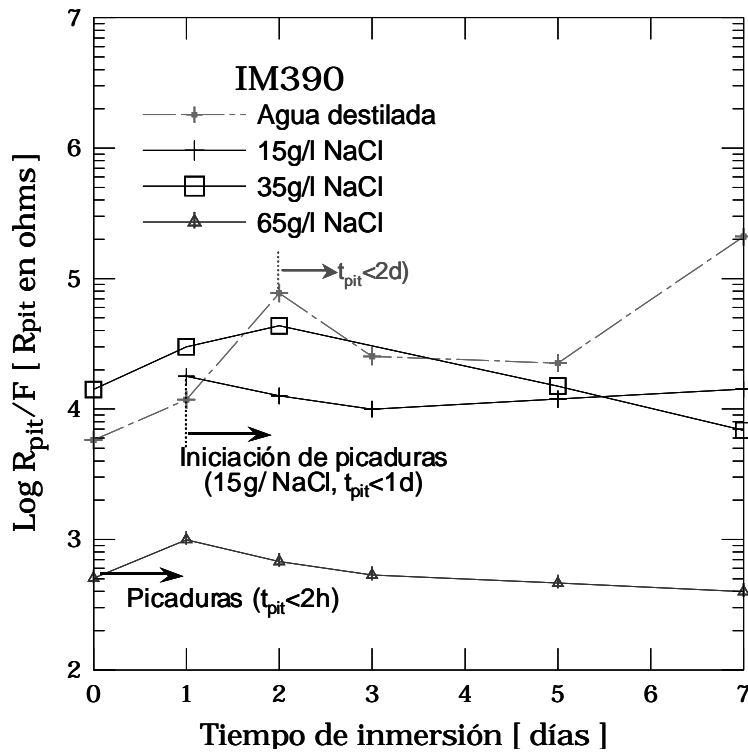
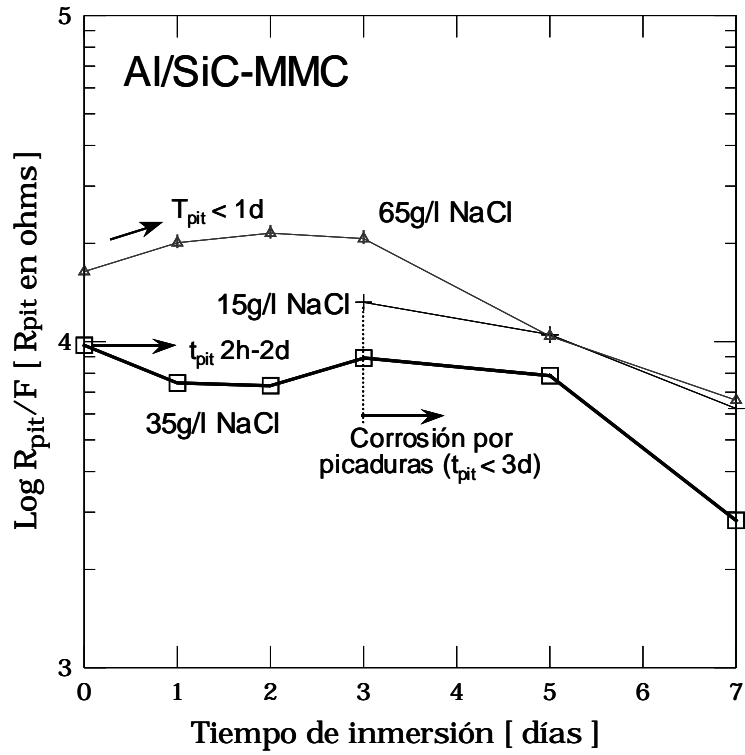


Fig. 4.17.— Dependencia de  $R_{\text{pit}}/F$  en los materiales de aluminio que contienen Si o SiC en función de la concentración de cloruros.



La estimación de la velocidad de propagación de las picaduras se obtuvo del análisis de los parámetros de impedancia ajustados por el programa PITFIT [ $R_p/(1-F)$ ,  $C_t=C_p(1-F)+FC_{pit}$ ,  $R_{pit,exp}=R_{pit}/F$ ,  $K_{exp}=K/F$  y  $n$  que varían con respecto al tiempo de inmersión y a la concentración de cloruros]. La Fig.4.18 muestra el ajuste de los datos experimentales con los datos simulados, está simulación se realiza en base al ajuste de los parámetros del circuito  $R_p/(1-F)= 5.5 \times 10^3 \Omega$ ,  $C_t=C_p(1-F)+FC_{pit}= 1.7 \times 10^4 F$ ,  $R_{pit}/F= 8.5 \times 10^3 \Omega$ ,  $K/F= 3.94 \times 10^2 \Omega/(\text{rad/s})^{-n}$ ,  $R_s= 47.5 \Omega$ ,  $\alpha= 0.99$  y  $n= -1$ . La precisión del cálculo de estos parámetros se consideran buenos porque los datos ajustados coinciden con los datos experimentales.

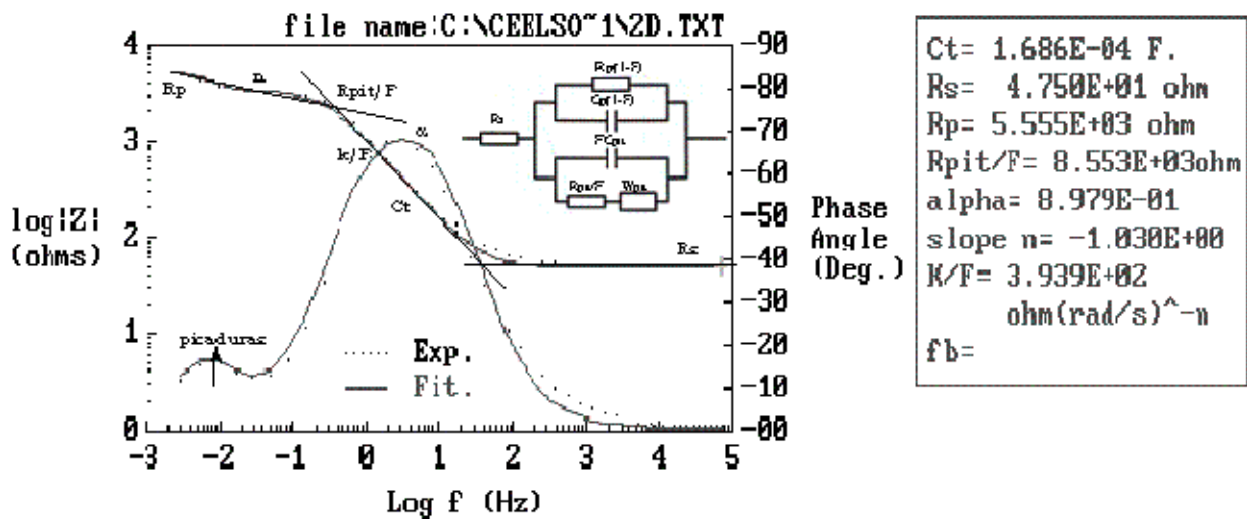


Fig. 4.18.— Ejemplo típico de la simulación o ajuste de los datos de impedancia utilizando el programa PITFIT [87] para el material Al/SiC-MMC a 2 días de inmersión en 3.5% NaCl.

Entonces la ecuación que predice la velocidad de propagación de las picaduras es determinada a partir de la resistencia normalizada ( $R_{pit}^\circ$ ) al área de las picaduras  $A_{pit}$  en función del tiempo de inmersión. Tomando en cuenta que las picaduras presentan una forma casi hemisférica [100] como las que se muestran en la Fig.4.19,  $A_{pit}=2FA$  es calculada

directamente del tiempo de dependencia de la fracción del área corroída  $F$  y del total del área expuesta  $A$ , El valor experimental  $F$  se obtiene por observación microscópica de la superficie corroída al final de la prueba, los resultados de  $F$ ,  $A_{pit}$ ,  $C_{pit}$  y la cantidad de picaduras para 35 g/l NaCl son mostrados en Tabla IV-6 [88]. Estos resultados muestran que el valor de  $F$  para el material compuesto Al/SiC-MMC en 35 g/l NaCl fue de 22.8% ( $A_{pit}=0.37 \text{ cm}^2$ ) con casi 85 picaduras en la superficie, 36.98% ( $A_{pit}=0.65 \text{ cm}^2$ ) para el material fundido IM390 con más de 200 picaduras y 3.2% para la aleación Al7075-T6 ( $A_{pit}=0.05 \text{ cm}^2$ ) con aproximadamente 20 picaduras. El valor experimental de la capacitancia del área picada  $C_{pit,exp}$  es determinada a partir de la ecuación  $C_{pit,exp}=C_t-C_p=FC_{pit}$ . La capacitancia de la superficie pasiva  $C_p^\circ$  es determinada antes de que ocurran las picaduras y  $F$  es obtenido para cada tiempo de inmersión manteniendo constante  $C_{pit}$  ( $F = C_{pit,exp} / 2AC_{pit}^\circ$ ). De acuerdo a esta expresión el valor de  $C_{pit}^\circ,exp$  en 35 g/l NaCl para el material fundido fue de  $539.33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  en la condición de recibido, mientras que  $C_{pit,exp}$  para el material compuesto Al/SiC-MMC fue de  $740 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Estos valores varían en función de la composición química, condiciones de la superficie y de la cantidad de cloruros disueltos en el electrolito. También puede notarse en la Tabla IV-6 que los materiales más resistentes a la corrosión tienen un valor de  $C_{pit,exp}$  más elevados.

Tabla IV-6.— Resultados del análisis microscópico de la superficie picada después de las pruebas de corrosión por 7 días en 35 g/l NaCl de acuerdo a la norma ASTM [100].

Material	$C_{pit}^\circ$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]	F [%]	$A_{pit}$ [ $\text{cm}^2$ ]	No. de picaduras
Al/SiC-MMC	740	22.8	0.37	> 85
IM390	569.33	36.98	0.65	> 200
Al7075-T6	2446.77	3.2	0.05	< 20

$A_{pit} = 2FA$ , ( $A = 0.8 \text{ cm}^2$ )

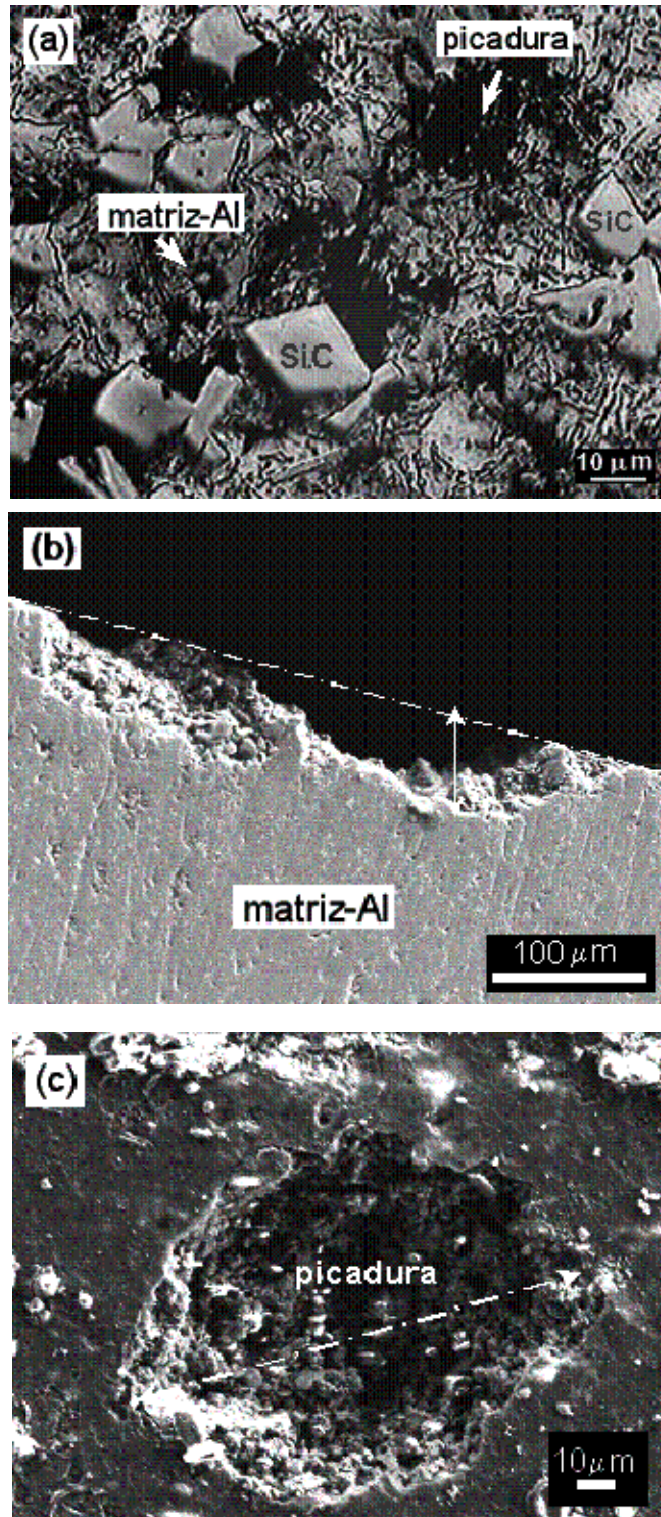


Fig. 4.19.— Observación por microscopía electrónica de barrido (SEM) del material compuesto Al/SiC-MMC después de 7 días de inmersión en 35 g/l NaCl.

De la exploración microscópica (Fig.4.19) se determinó que las zonas susceptibles a la iniciación de las picaduras en aleaciones de aluminio que contienen Si o SiC son las zonas adyacentes al límite de grano y en la interfase de las partículas de Si/Al<sub>matriz</sub> o SiC/Al<sub>matriz</sub>. De acuerdo a la ecuación de propagación de picaduras el material fundido IM390 resultó más dañado en la solución de 35 g/l NaCl con picaduras profundas [ $\log(1/R_{pit}^0)=0.36-0.7\log t$ ] que el material compuesto Al/SiC-MMC [ $\log(1/R_{pit}^0)=1.13-1.47\log t$ ]. Mientras que la aleación comercial Al7075-T6 (que no contiene Si o SiC) se corroe más lentamente  $\log(1/R_{pit}^0)=-0.91-2.33 \log t$  [25,101]. Esta dependencia de  $R_{pit}^0$  con respecto al tiempo de inmersión (t), se evaluó construyendo la gráfica  $\log(1/R_{pit}^0)$  vs.  $\log t$ , donde esta relación lineal ( $1/R_{pit}^0 = \log a + b \log t$ ) indica la velocidad con que las picaduras se propagan en la matriz metálica, estos resultados se muestran en la Fig.4.20.

Por otro lado, también se realizaron pruebas electroquímicas a un PISTÓN de aluminio (Al-Si) procesado por el grupo MORINSA cuya composición química y estructura es muy similar al del material fundido IM390. Los diagramas de impedancia y su microestructura correspondientes al PISTÓN se muestran en la Fig.4.21, los cuales son muy parecidos a los espectros de la Fig.4.14. Esto demuestra nuevamente que la presencia de una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias esta asociada al proceso de corrosión por picaduras, por lo que el PISTÓN se empieza a picar desde las primeras horas de inmersión en 35 g/l NaCl.

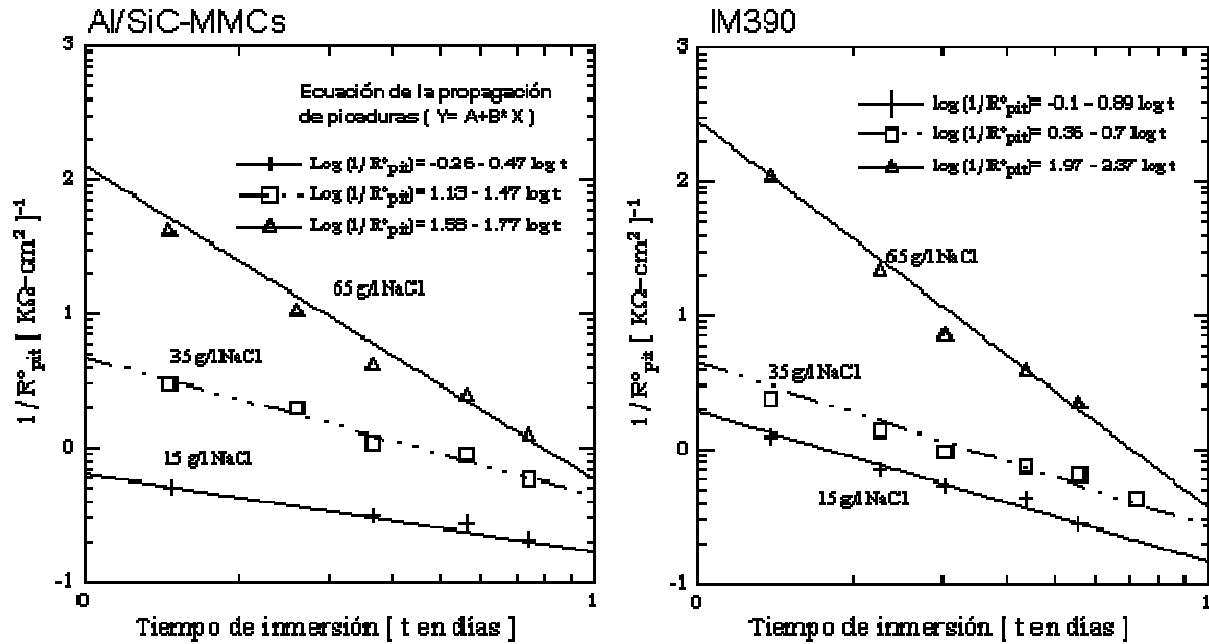


Fig. 4.20.— Diagramas de  $\log(1/R_{pit}^0)$  vs.  $\log t$  que predicen la velocidad de propagación de las picaduras en los materiales de aluminio expuestos a diferentes soluciones que contienen cloruros.

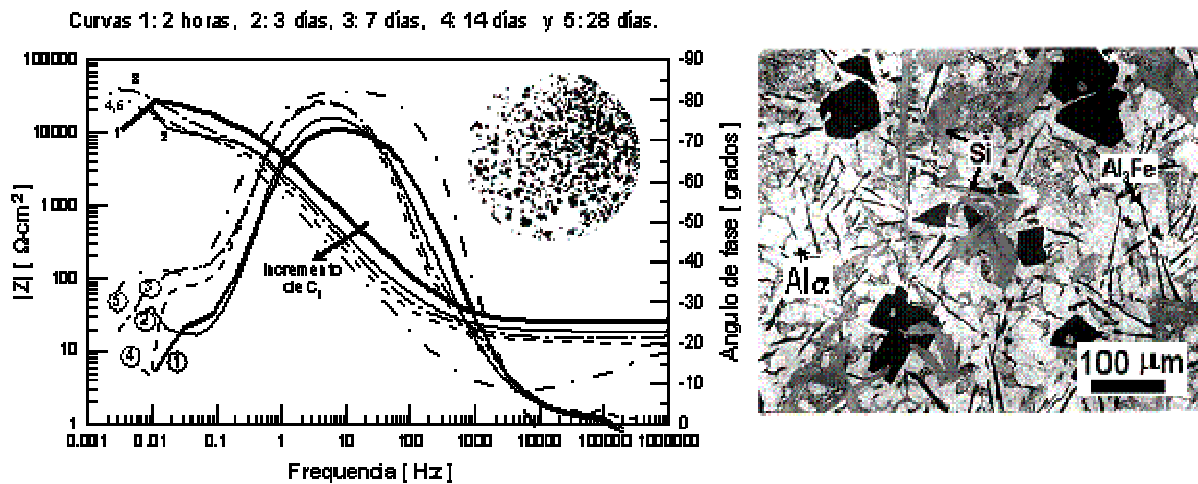


Fig.4.21.— Corrosión por picaduras para un PISTÓN de aluminio procesado por MORINSA expuesto por 28 días en 35 g/l NaCl.

Las gráficas de la Fig.4.22 se construyeron en base a los parámetros de impedancia estimados por el ajuste de las curvas utilizando el programa PITFIT [87]. Analizando dichas gráficas se encontró que la capacitancia total ( $C_t$ ) del pistón incrementó moderadamente desde 50 a  $141.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  durante 21 días de exposición, pero al concluir 28 días se registró un aumento acelerado hasta  $600 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  con una caída brusca de la resistencia a la polarización ( $R_p^\circ$ ) de  $197.6$  a  $7.4 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Mientras que en 7 días de inmersión el mismo valor de  $C_t^\circ$  se observó para el material fundido IM390 ( $504 \mu\text{F}/\text{cm}^2_{7d}$ ) con disminuciones de  $R_p^\circ$  de  $59$  a  $3.4 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Estos resultados indican que en 28 días un  $22.5\%$  ( $\sim 160$  picaduras/ $\text{cm}^2$ ) de  $0.8\text{cm}^2$  es corroído a velocidades estimadas por la ecuación  $\log(1/R_{pit}^0) = 1.08 - 0.67 \log t$  con  $C_{pit}^\circ = 880.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  y  $R_{pit}^\circ = 6.3 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Pero el  $37\%$  del área expuesta es dañada por picaduras ( $>200$  picaduras/ $\text{cm}^2$ ) en tan solo 7 días de inmersión para el material fundido IM390. Por lo tanto el progreso rápido de las picaduras trae como consecuencia valores pobres de la capacitancia específica de las picaduras ( $C_{pit}^\circ = 539.33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) y bajos valores de la resistencia a las picaduras ( $R_{pit}^\circ$ ) que van del orden de  $3.3$  hasta  $1 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Resumiendo, en este estudio se utilizó la técnica de impedancia (EIS) como una herramienta sofisticada para el control y el análisis de los procesos de corrosión que usualmente son observados en los materiales de aluminio expuestos en ambientes altamente húmedos que contienen cloruros. La corrosión localizada se encontró que es una forma de daño muy común en las aleaciones fundidas de Al-Si (IM390) o materiales compuestos (Al/SiC-MMCs) pero el grado de corrosión es un factor que varía de acuerdo a las características microestructurales, composición química, condiciones de la superficie y de la naturaleza del medio corrosivo.

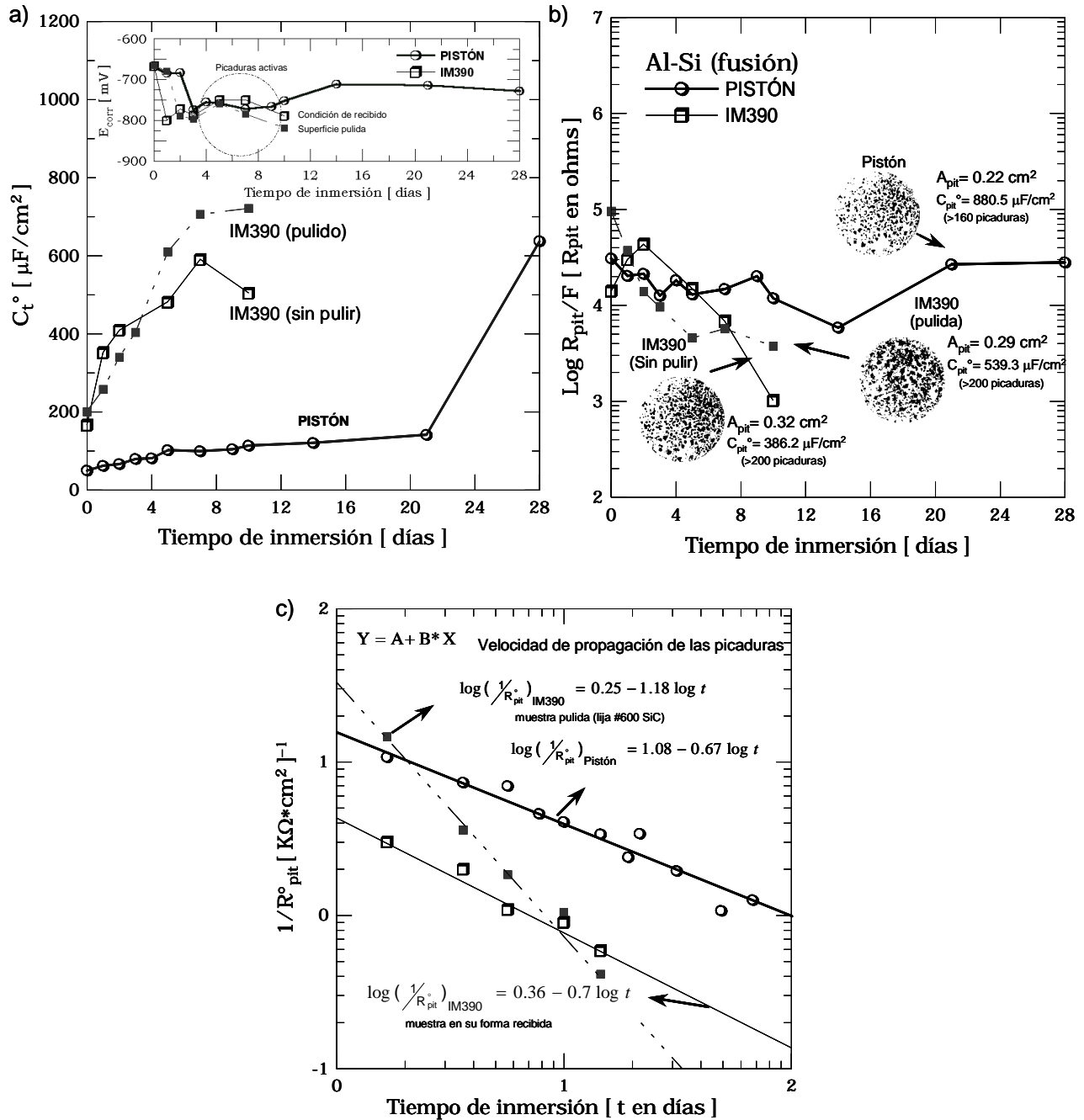


Fig. 4.22.— Análisis cinético del proceso de corrosión por picaduras en un PISTÓN de aluminio expuesto por 28 días en 35 g/l NaCl; a) y b) dependencia de  $C_t$  y  $\text{log } R_{\text{pit}}/F$  con respecto al tiempo de inmersión, c) velocidad de propagación de picaduras.

Por impedancia (EIS) se detectó la ocurrencia de las picaduras por cambios característicos en la parte capacitiva y a bajas frecuencias. Entonces las picaduras ( $F \neq 0$ ) resultan en largos incrementos de  $C_t$  con una disminución progresiva de  $R_p$  ó  $R_{pit}$  y la ocurrencia de un elemento de impedancia con una pendiente constante en el diagrama  $\log |Z| - \log f$  en la región de baja frecuencia. Mientras que una superficie pasiva con ( $F=0$ ) una constante de tiempo es observada en todo el rango de frecuencia y los diagramas complejos presentan un semicírculo bien definido alcanzando valores altos de impedancia que normalmente son asociados a los valores de  $R_p$ . Por otro lado el uso de circuitos equivalentes característicos a cada proceso de corrosión, los datos experimentales y el programa PITFIT [87] o BASICS [86] se correlacionaron para obtener información de la cinética del mecanismo de la corrosión por picaduras.

Mientras tanto, investigadores como Mansfeld [78-80,88,101] y otros siguen [23,82,84] esforzándose para mejorar la instrumentación y los programas de computo para facilitar el análisis de las pruebas de impedancia y extraer mas información concerniente al proceso de corrosión por picaduras. Por otro lado las técnicas de polarización potenciodinámica necesitan más atención para disminuir los errores causados por pérdidas en la resistencia que causan distorsiones de las curvas de polarización ( $E-\log i$ ).



## 4.4. Tratamientos de modificación superficial

En esta sección se presentan algunos tratamientos superficiales no tóxicos para prevenir la corrosión localizada en los materiales de aluminio tales como las que se estudian en este trabajo (IM390 ó Al/SiC-MMC). La resistencia de los diferentes recubrimientos aplicados se evaluó por la técnica electroquímica de impedancia (EIS) expuestos en un medio acuoso que contiene 35 g/l NaCl durante 28 días. Los diagramas de impedancia se correlacionaron con un circuito eléctrico característico a un sistema de protección, mientras que datos experimentales se simularon con los programas BASICS [86], COATFIT [95] o ANODAL [93] según sea el caso para determinar los elementos del circuito.

### 4.4.1. Pre-oxidación

El aluminio expuesto al medio ambiente forma inmediatamente una película delgada de óxido natural, sin embargo el grosor de esta película es incrementada mediante un calentamiento prolongado es decir un tratamiento de pre-oxidación. De acuerdo a este criterio se formaron recubrimientos de óxido en los materiales de Al-Si fundidos convencionalmente (IM390) y en los materiales reforzados con partículas de carburo de silicio (Al/SiC-MMCs) a 500°C durante 2, 10 y 20 horas de oxidación. Los espectros de impedancia mostrados en la Figs 4.23 y 4.24 presentaron la ocurrencia de una constante de tiempo durante 28 días de exposición en 35 g/l NaCl, la cuál fué asociada a un ataque relativamente uniforme. Estos diagramas en general no revelaron características relacionadas al proceso de corrosión por picaduras en su región de baja frecuencia y esto concuerda con el análisis superficial de las muestras al término de la prueba. El análisis superficial es mostrado en la Fig.4.25, donde se puede apreciar la presencia de un producto resistivo de color blanco que se formó durante el tiempo de exposición.

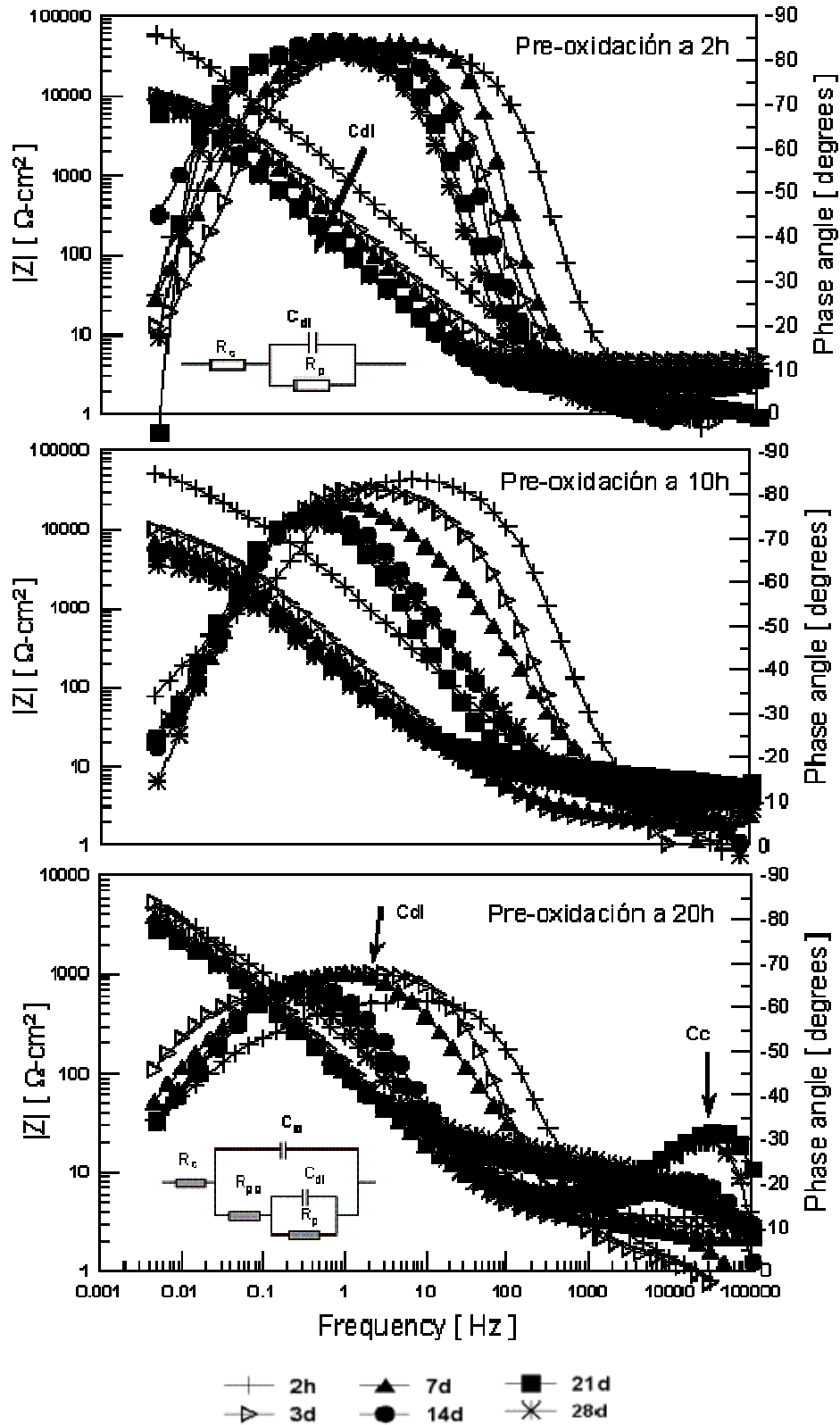


Fig. 4.23.— Diagramas de impedancia para el material Al/SiC-MMC pre-oxidado a  $500^\circ\text{C}$  entre 2-20 horas inmersos en 35 g/l NaCl por 28 días.

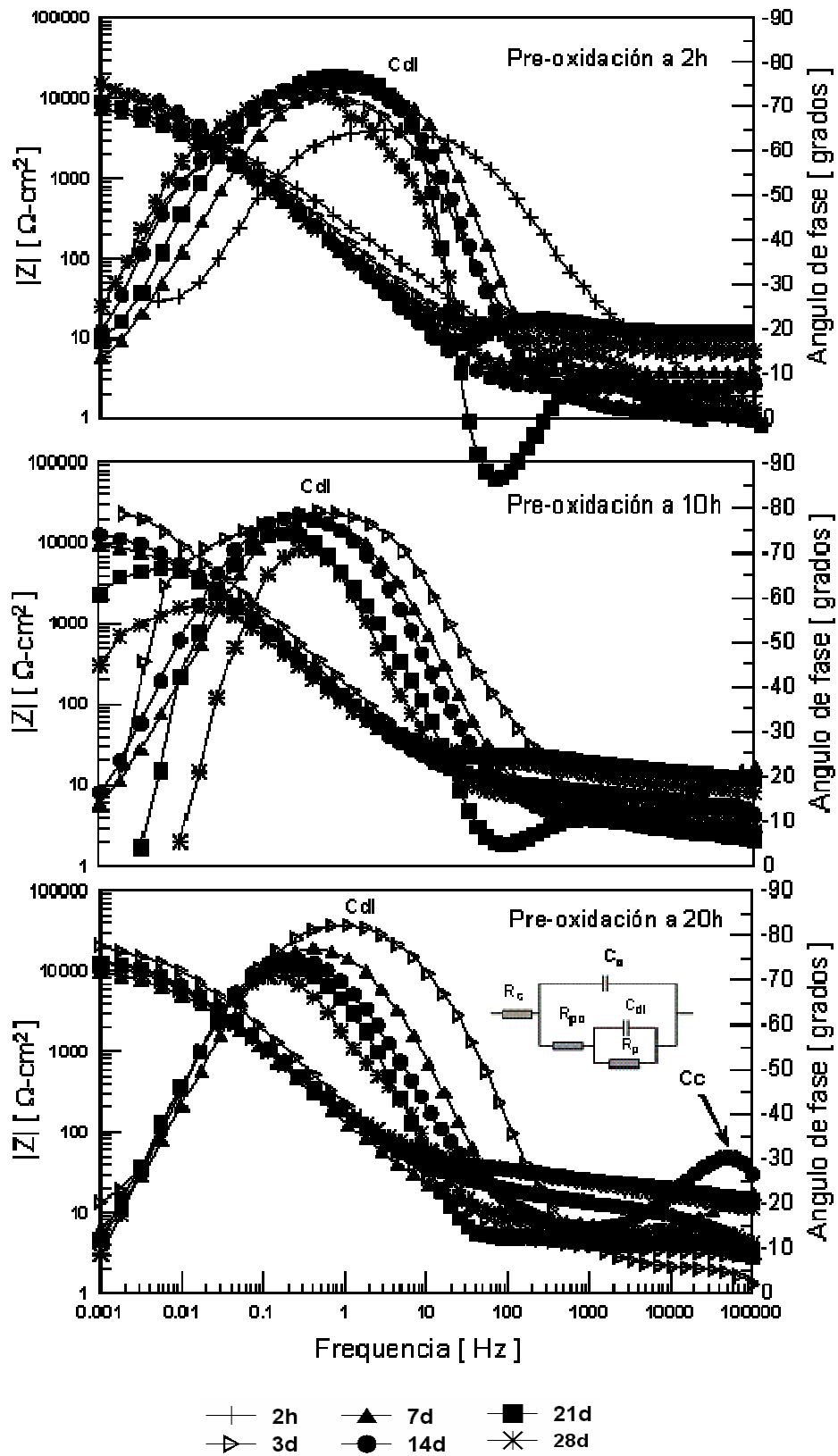


Fig. 4.24.— Diagramas de impedancia para el material de aluminio fundido IM390 pre-oxidado a 500°C entre 2-20 horas inmersos en 35 g/l NaCl por 28 días.

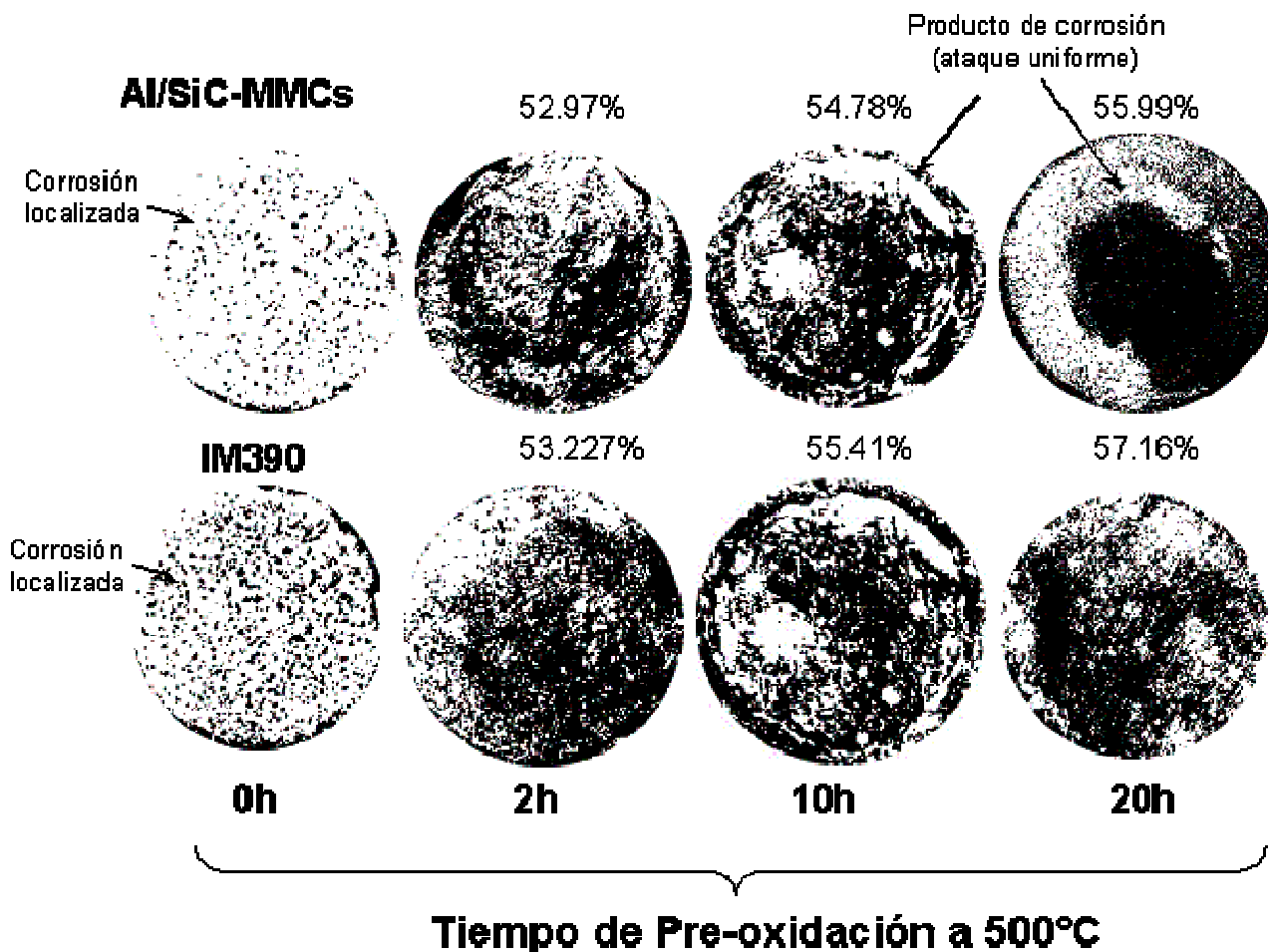


Fig. 4.25.— Corrosión uniforme en muestras pre-oxidadas de aluminio (Al/SiC-MMC o IM390) después de 28 días de exposición en 35 g/l NaCl.

Los espectros de impedancia de las Figs.4.23 y 4.24 también muestran que a medida que incrementa el tiempo de inmersión las curvas se desplazan ligeramente hacia la izquierda provocando incrementos largos en su capacitancia ( $C_{dl}$ ) y la impedancia  $|Z|$  disminuye un orden de magnitud de  $10^5$  a  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Mientras que el espectro correspondiente a 20h de oxidación una segunda constante a altas frecuencias ( $C_c$ ) empieza aparecer a partir del 5° día de inmersión con un ángulo de fase mínimo ( $\phi_{phz}$ ) de  $20^\circ$  y es más evidente a medida que avanza el tiempo. Esto nos indica que el electrolito se infiltra a través de los poros de la

película de óxido y reacciona con el aluminio ( $Al^+$ ) para formar hidróxidos dentro de los conductos iónicos (“poros”), a este proceso se le conoce como hidratación superficial.

Por otro lado, la dependencia de los parámetros de impedancia  $E_{corr}$ ,  $C_{dl}^\circ$ , y  $R_p^\circ$  en función del tiempo de oxidación se muestran en la Fig.4.26. Largos incrementos de  $C_{dl}^\circ$  se observaron en las muestras del material compuesto Al/SiC-MMC pre-oxidado a 20h de  $3 \times 10^3$  a  $4 \times 10^3 \mu F/cm^2$  indicando una disolución de la superficie más rápido (el 56% de  $0.8cm^2$  es cubierto por productos de corrosión) que los pre-oxidados a 2 y 10h ( $C_{dl}$  incremento de  $0.1 \times 10^3$  a  $2.5 \times 10^3 \mu F/cm^2$ ). Pero aparentemente la disolución de la matriz para la muestra oxidada a 20h es controlada por la precipitación de hidróxidos en los poros entre 5 a 21 días en soluciones que contienen cloruros, es por esto que  $C_{dl}^\circ$  disminuye ligeramente de  $5 \times 10^3$  a  $3.3 \times 10^3 \mu F/cm^2$ , mientras que  $R_p^\circ$  disminuye de  $11-3 K\Omega \cdot cm^2$  y  $E_{corr}$  varía dentro del rango de  $-640$  a  $-739$  mV. Mientras que el incremento de  $C_{dl}^\circ$  y la disminución de  $R_p^\circ$  durante la inmersión de los materiales oxidados a 2 y 10h indican una continua disolución del metal base. En general, los resultados de impedancia muestran que el material fundido IM390 pre-oxidados entre 2 a 20h se corroen muy similar al material compuesto Al/SiC-MMC. Conforme el tiempo de oxidación ( $>20h$ ) ó el grosor del recubrimiento incrementa  $C_{dl}^\circ < 2.5 \times 10^3 \mu F/cm^2$  y  $R_p^\circ$  se mantiene entre 30 a  $10.6 K\Omega \cdot cm^2$  debido a la acumulación de productos de corrosión dentro de los poros, pero es muy claro que a 2h de oxidación el material presenta incrementos  $>3.5 \times 10^3 \mu F/cm^2$  en su capacitancia ( $C_{dl}^\circ$ ) con valores de  $R_p^\circ > 1 K\Omega \cdot cm^2$ . Entonces se puede decir que el material IM390 presenta valores de corrosión ligeramente más altos que el material compuesto Al/SiC-MMC debido al engrosamiento excesivo de las partículas de Si expuestas a temperaturas altas por tiempos prolongados ( $>10h$ ).

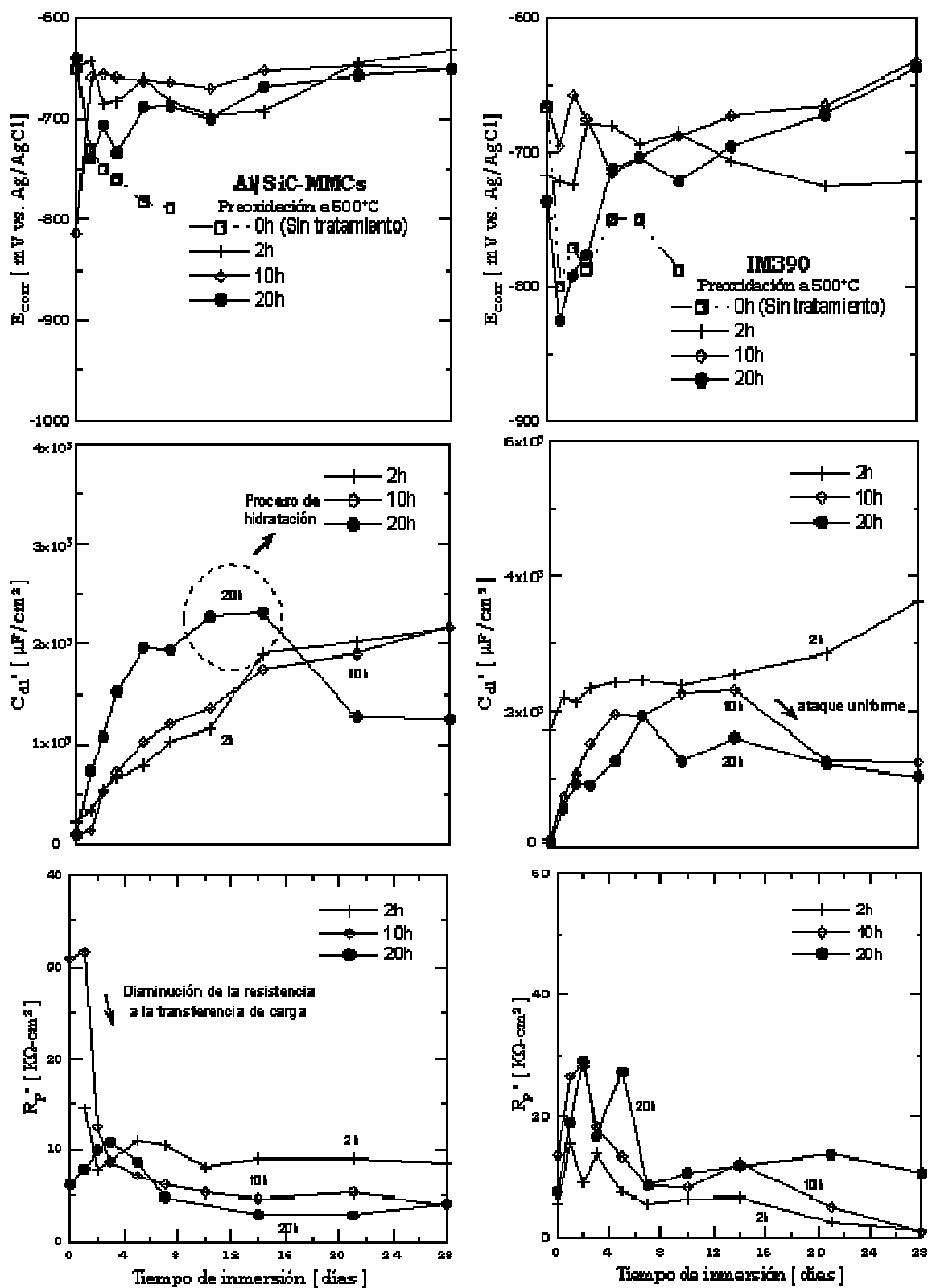


Fig. 4.26.— Dependencia de  $E_{corr}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_p$  para materiales pre-oxidados de aluminio que contienen Si ó SiC en función del tiempo de pre-oxidación.

Es por esto que los materiales convencionales de aluminio con Si ó que contienen partículas de SiC como material reforzante no deben se expuestos a temperaturas mas allá de  $>450^{\circ}\text{C}$  por más de 10h debido al engrosamiento estructural. La Fig.4.27. muestra que al incrementar el tiempo de pre-oxidación a  $500^{\circ}\text{C}$  el espesor de la película de óxido incrementa, pero una de sus desventajas de este tratamiento es que las partículas de Si o SiC han incrementado de 4 a 5 veces su tamaño original, y esto es perjudicial para las propiedades mecánicas.

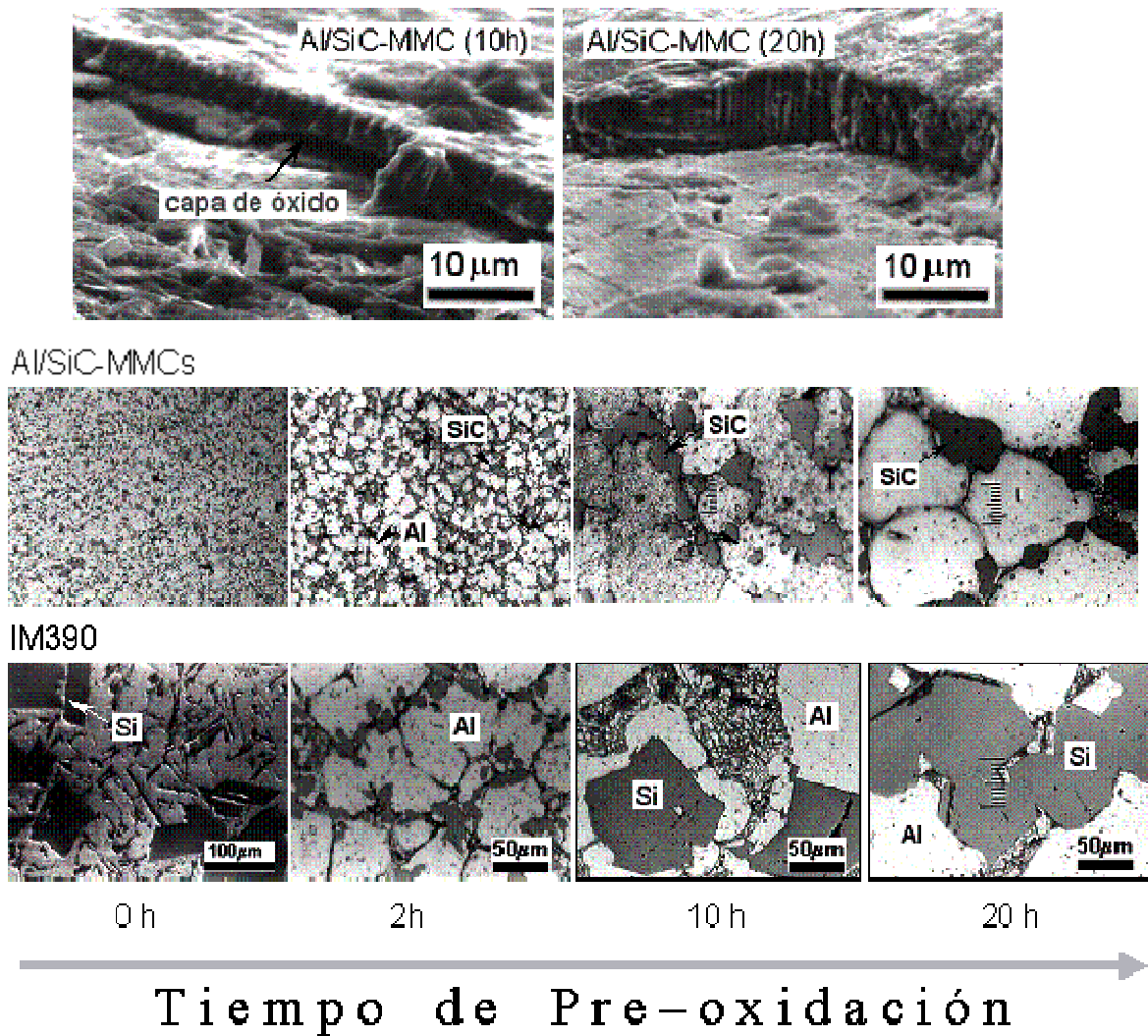


Fig. 4.27.— Engrosamiento estructural de los materiales de aluminio (Al/SiC-MMCs o IM390) expuestos a  $500^{\circ}\text{C}$  por tiempos prolongados.

#### 4.4.2. Anodizado en ácido sulfúrico

La resistencia a la corrosión del material compuesto Al/SiC-MMC puede mejorarse mediante un recubrimiento grueso formado en un baño electrolítico de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. El análisis de los espectros de impedancia para películas anódicas se basaron en un circuito eléctrico equivalente (EEC) como el mostrado en la Fig.4.28, sus elementos se estimaron mediante eventos de simulación con el programa ANODAL [93]. Entonces los resultados de impedancia para los materiales de Al-Si (IM390) ó Al/SiC-MMCs anodizados en ácido sulfúrico (SAA) y tratados químicamente (sellados) en diferentes soluciones son mostrados a partir de la Fig.4.29 a 4.32. De acuerdo con Mansfeld y otros investigadores [50,51,102,103,] un diagrama típico de Bode para una aleación comercial de aluminio (Al7075-T6) anodizado sin sellar se caracteriza por tener dos constantes de tiempo. Una en la región de alta frecuencia que indica la presencia de poros sobre una capa anódica gruesa y la otra a bajas frecuencias que representa las características de una capa interna delgada o interfase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{matriz}}$  (Fig.4.29a). Sin embargo un material de aluminio reforzado con partículas de (SiC) anodizado en las mismas condiciones que la aleación Al7075-T6 y expuesto a 35 g/l NaCl por 7 días no presenta dos constantes de tiempo, debido a la interferencia de las partículas de SiC que producen una discontinuidad en la película anódica dejando huecos y/o grietas. Entonces los espectros de impedancia de la Fig. 4.29b se caracterizan por una constante de tiempo en todo el rango de frecuencia que corresponde a la interfase óxido/matriz de Aluminio. Pero puede notarse que la resistencia a la polarización ( $R_p^\circ$ ) y/o la impedancia absoluta  $|Z|$  incrementa en los primeros días de inmersión de 2.6 a 24  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  y la capacitancia específica de la superficie ( $C_{dl}^\circ$ ) varía de 7 a 30  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  debido a la acumulación de productos de hidratación dentro de los huecos. Pero después de 3 días de inmersión  $R_p^\circ$  disminuye hasta 8.4  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  con una capacitancia ( $C_{dl}^\circ$ ) constante de 33  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  debido a la disolución de los hidróxidos



causado por la infiltración de  $\text{Cl}^-$  a través de los conductos iónicos del recubrimiento. Sin embargo, a partir del 5° día los espectros de impedancia muestran características muy similares a la Fig.4.14 en la región de baja frecuencia, el cual indica el inicio del proceso de picaduras. Esto también es observado por la drástica reducción de la resistencia a la polarización ( $R_p^\circ$ ) a valores por debajo de  $2 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  con incrementos en su capacitancia ( $C_{dl}^\circ$ ) mayores de  $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Estos resultados se pueden comparar con los espectros de impedancia para el mismo material sin protección expuesto en 35 g/l NaCl (Fig.4.14b), donde se observan gran similitud. Es decir que el material Al/SiC-MMC sin protección empieza a picarse desde los primeros días de inmersión ( $t_{\text{pit}} \leq 3\text{d}$ ) mientras que el anodizado prolonga la aparición de las picaduras hasta por 5 días de inmersión en 35 g/l NaCl ( $t_{\text{pit}} \geq 5\text{d}$ ). También se observó que el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) incrementa negativamente (más activo) de  $-651$  a  $-780$  mV durante 7 días de inmersión, mientras que la tendencia del  $E_{\text{corr}}$  para el mismo material anodizado sin sellar tiende a valores más nobles ( $-635$  a  $-568$  mV).

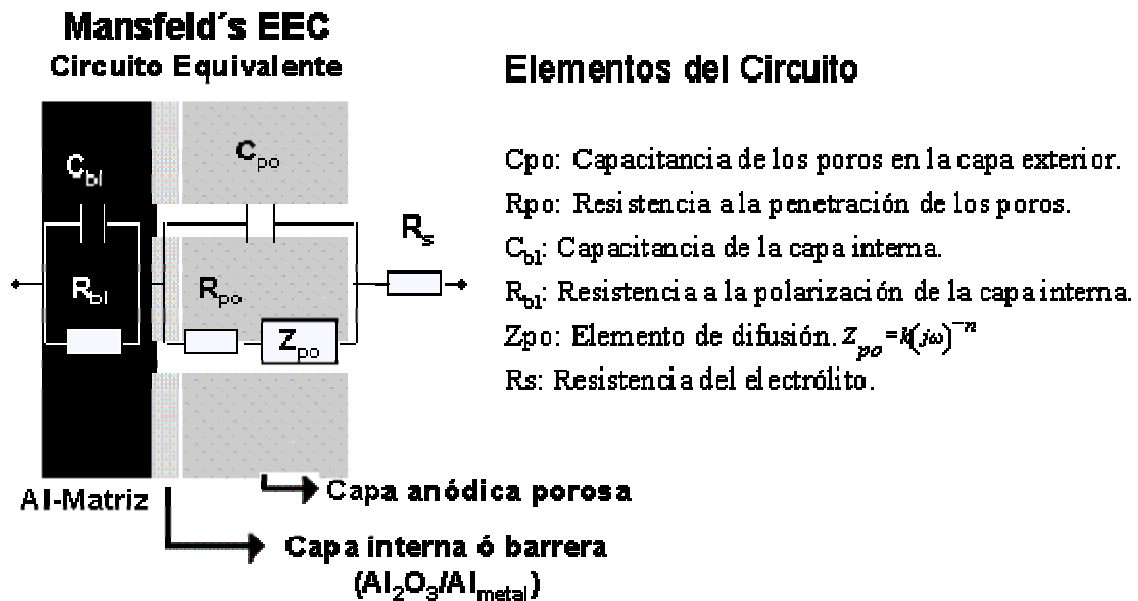


Fig. 4.28.— Circuito eléctrico equivalente (EEC) para una película anódica porosa.

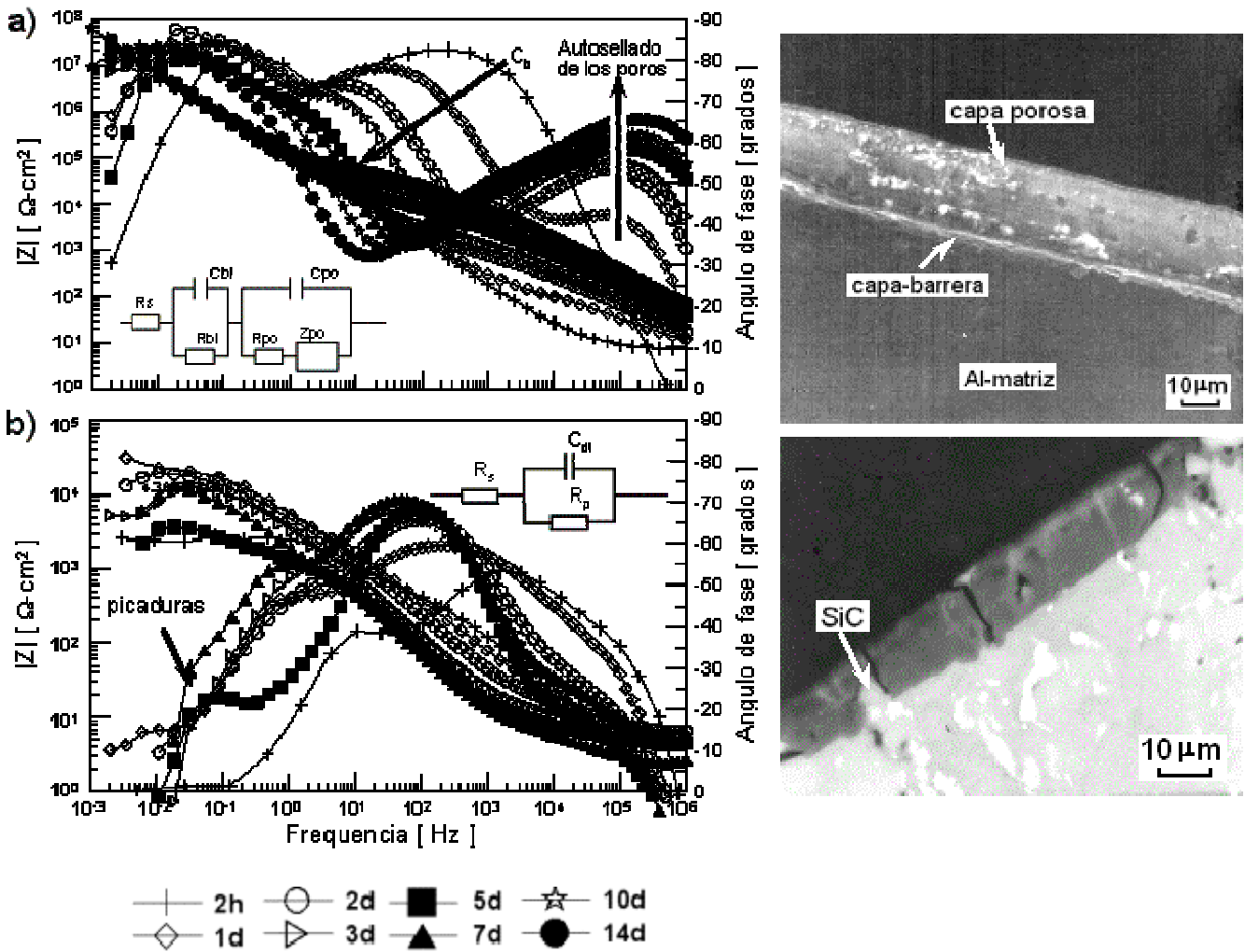


Fig. 4.29.— Espectros de impedancia con imágenes de SEM de muestras anodizadas sin sellar (SAA-NS) inmersas en 35 g/l NaCl; a) Al7075-T6 y b) Al/SiC-MMC.

Por otro lado, mejores resultados se observan para la aleación Al7075-T6 debido a la continua película de óxido de aluminio formada durante el anodizado (Micrografía SEM- Fig.4.21a). Este recubrimiento poroso fue mejorando su eficiencia a medida que incrementó el tiempo de inmersión en 35 g/l NaCl debido al proceso de adsorción del electrolito por los poros que forman compuestos hidratados. Durante la hidratación de los poros se observó un incremento en la resistencia de los poros ( $R_{po}^{\circ}$ ) de 1 a 30  $K\Omega \cdot cm^2$  con capacitancias ( $C_{po}^{\circ}$ ) que descienden de 5  $\mu F/cm^2$  a 30  $nF/cm^2$  y la resistencia de la capa interna ( $R_{bl}^{\circ}$ ) incrementó

de  $10^6$  a  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y su capacitancia se mantuvo constante ( $\sim 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ ). La correlación de estos parámetros de impedancia con la expresión  $[d_{bl} = \varepsilon_{bl} \varepsilon_o (A/C_{bl})]$  permiten calcular el espesor de la capa interna ( $d_{bl}$ ), siendo  $A=0.8\text{cm}^2$ ,  $\varepsilon_{bl}=10$  (permitividad de la alúmina)[99] y  $\varepsilon_o=8.854 \times 10^{-14} \text{ F/m}$  (constante dieléctrica del medio). Entonces  $d_{bl}$  a 2h de inmersión resulta de  $80 \text{ \AA}$  que es relativamente muy delgado comparado con los anodizados estándares ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) reportados en la literatura [104], pero mejora hasta  $321 \text{ \AA}$  en los primeros días de inmersión, mientras que el espesor de la película porosa es de  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Sin embargo la resistencia de los anodizados pueden mejorarse aún mediante un tratamiento superficial en agua hirviendo ó soluciones calientes que contienen inhibidores (Ce ó Ni) ó en un baño de sales de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  a temperatura ambiente (sellado en frío).

Las Figs.4.30, 4.31 y 4.32 muestran los resultados de impedancia para los materiales de aluminio anodizados y sellados en agua hirviendo (HWS), en soluciones calientes que contienen  $10\text{mM CeCl}_3$  ó  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (HCES) ó en  $0.14\text{M}$  de acetato de níquel (HNAS) por 60 minutos respectivamente. Sellando la superficie con hidróxidos activados en agua hirviendo (HWS) los diagramas de impedancia para los materiales de Al-Si (IM390) presentan un comportamiento similar a las muestras sin sellar (Fig. 4.29b), pero los espectros de la Fig.4.30a son más estables a partir del 1<sup>er</sup> día de inmersión y presentan un  $R_p^\circ$  de  $37 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$  ligeramente mayor que las muestras sin sellar ( $R_p^\circ, 1d=24 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ ). Sin embargo al transcurrir 5 días de inmersión  $R_p^\circ$  disminuye hasta  $25 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$  debido a la infiltración del electrolito a través de los poros. Prácticamente estos compuestos no evitaron el paso de los iones  $\text{Cl}^-$  y al concluir 7 días de inmersión  $R_p^\circ$  disminuyó drásticamente desde  $72$  hasta  $19 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$  con incrementos ligeros en su capacitancia de  $19$  a  $55 \mu\text{F/cm}^2$  debido a la disolución gradual de la interfase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{matriz}}$  y a la iniciación de picaduras en la matriz metálica.

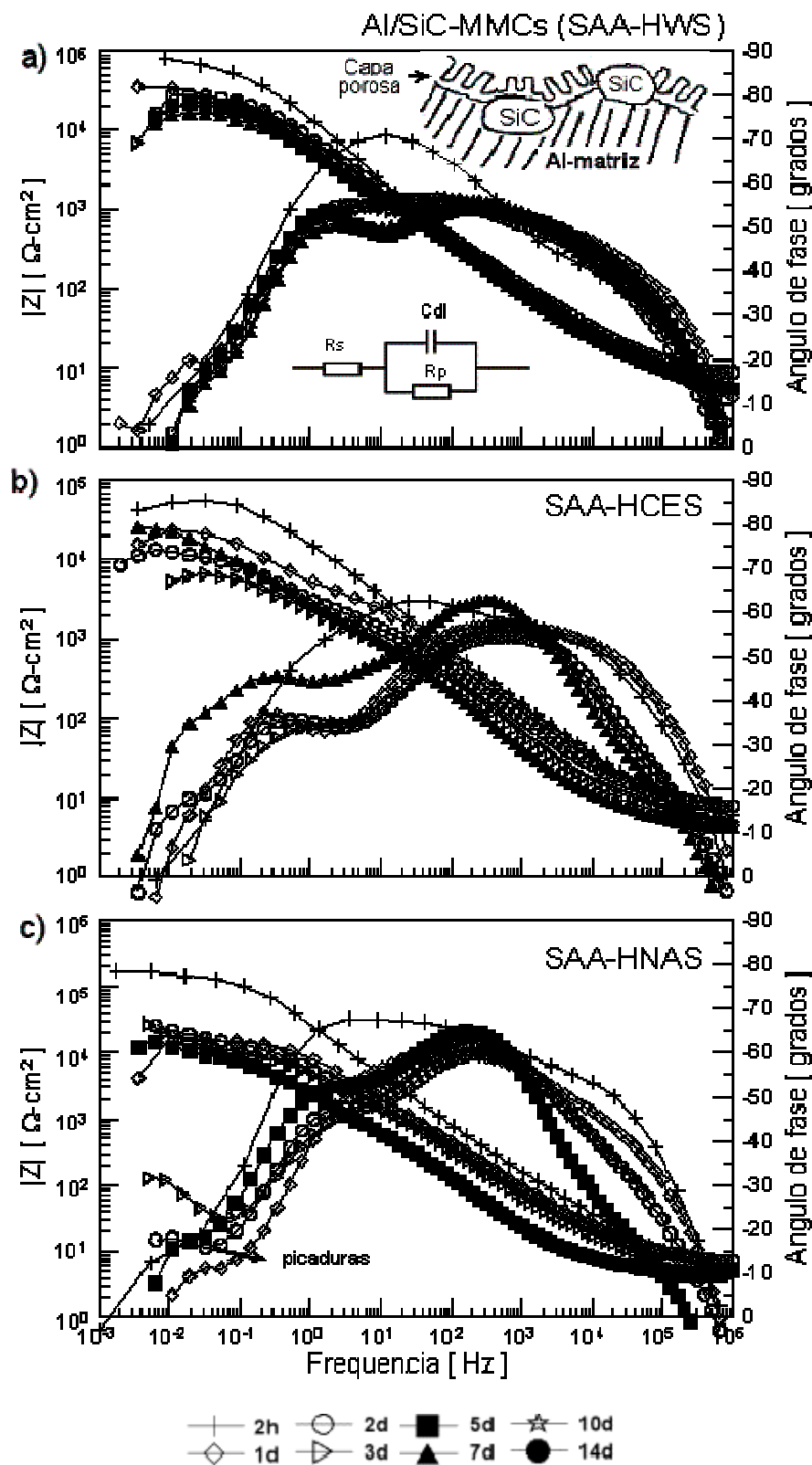


Fig. 4.30.— Diagramas de impedancia para el material Al/SiC-MMC anodizado y sellado en agua hirviendo (HWS) o en soluciones calientes que contienen Ce (HCES) o acetato de Ni (HNAS) por 60 minutos.

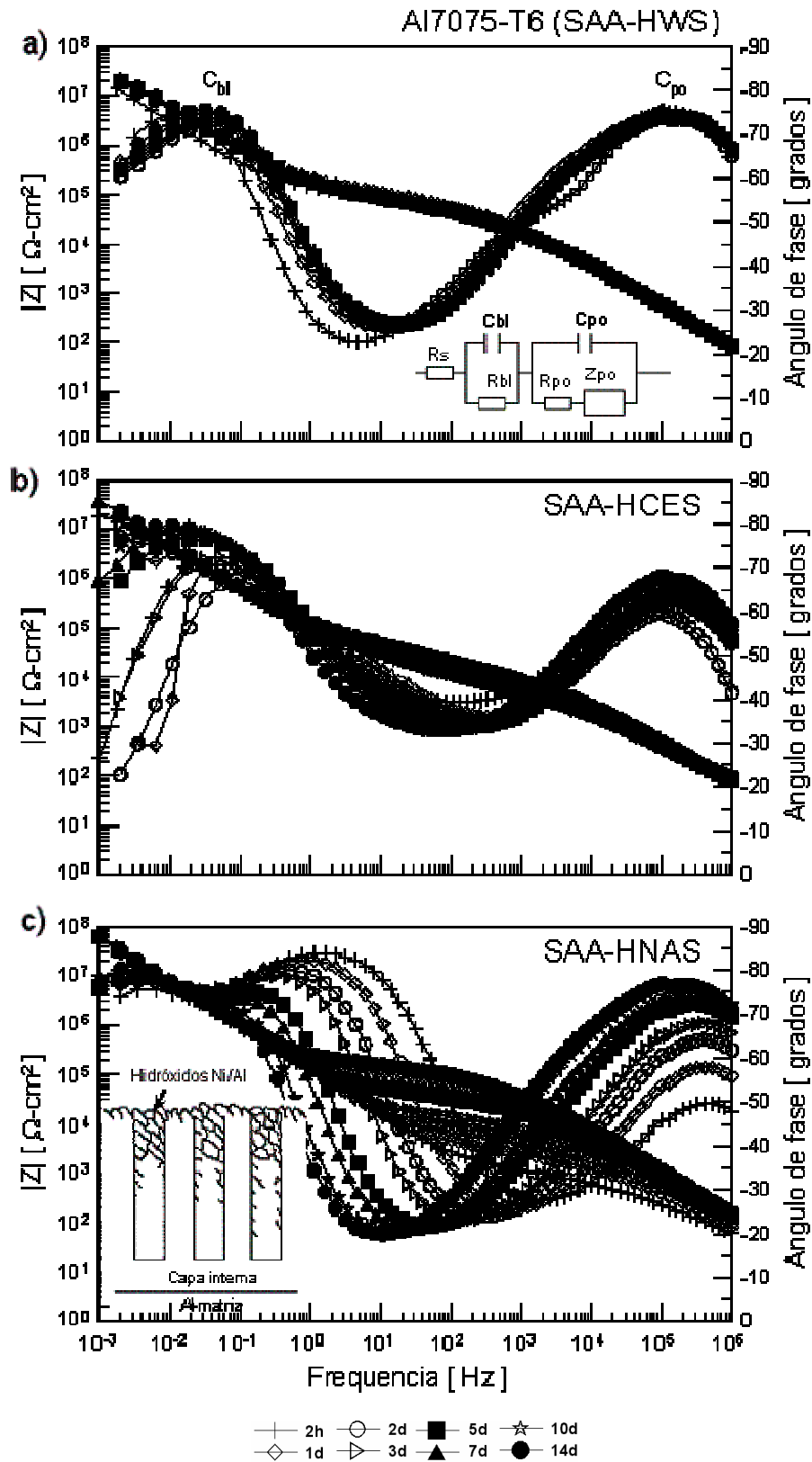


Fig. 4.31.— Diagramas de impedancia para la aleación Al7075-T6 anodizada y sellada en agua hirviendo (HWS) o en soluciones calientes que contienen Ce (HCES) o acetato de Ni (HNAS) por 60 minutos.

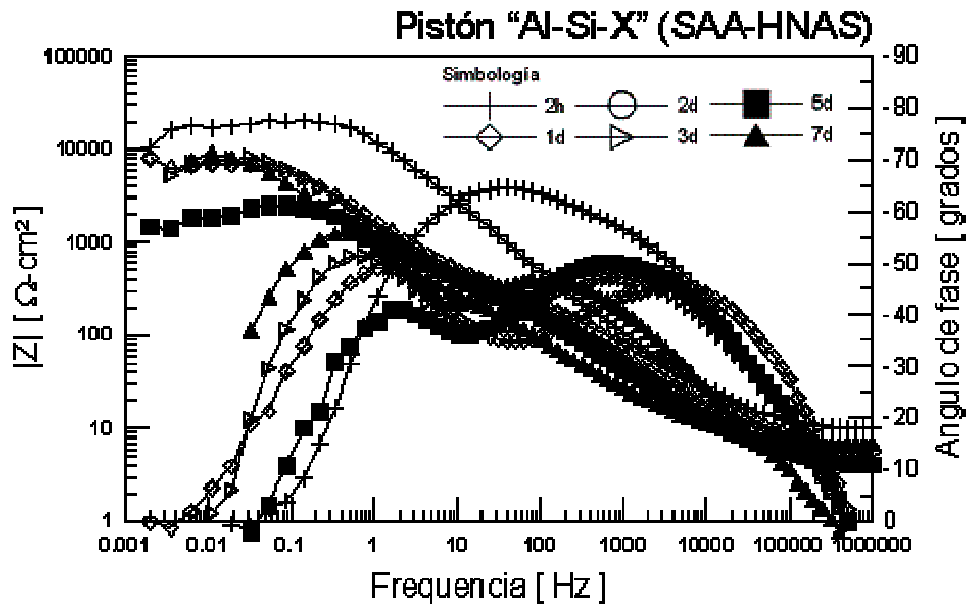


Fig. 4.32.— Diagramas de impedancia para un PISTÓN de aluminio (Al-Si) anodizado en ácido sulfúrico y sellado en acetato de níquel (HNAS) por 60 minutos.

En cambio al sellar con soluciones calientes que contienen  $\text{Ce}^+$  no se observaron grandes diferencias en los diagramas de impedancia mostrados en la Fig.4.30b, excepto la localización de un mínimo del ángulo de fase ( $\phi_{\min}=34.24^\circ$ ) a frecuencias intermedias ( $f_{\min}=2.27$  Hz) que indica la adsorción del electrolito por los poros en el primer día de inmersión. Entonces la acumulación de  $\text{Cl}^-$  en las cavidades provoca pérdidas en la resistencia del recubrimiento desde 55.8 hasta valores inferiores a  $3 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$  con incrementos ligeros en su capacitancia ( $C_{dl}^\circ$ ) de 12 a  $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  a medida que avanza el tiempo de inmersión. Por otro lado al sellar con soluciones hirviendo que contienen níquel (HNAS) los espectros de impedancia de la Fig. 4.30c siguen presentando el mismo comportamiento observado con los tratamientos sin sellar, HWS o HCES. En las primeras horas de inmersión la resistencia a la polarización ( $R_p^\circ$ ) es de  $172.5 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$  con capacitancias bajas de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , pero al avanzar el tiempo de inmersión  $R_p^\circ$  disminuye progresivamente hasta valores inferiores de  $8 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$  con grandes incrementos de la capacitancia de la película interna ( $C_{bi}$ ) ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{matriz}}>49$

$\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Esto indica que la solución corrosiva penetró a través de los poros degradando la película interna. Mientras que los espectros de impedancia para un PISTÓN (aleación de Al-Si) anodizado y sellado por 60 minutos en acetato de níquel a  $100^\circ\text{C}$  muestran un comportamiento parecido al observado en el material compuesto (Al/SiC-MMC) tratado en soluciones hirviendo que contienen Ce ó Ni, la Fig.4.32 muestra una constante de tiempo con un  $R_p^\circ$  de  $50 \text{ K}\Omega*\text{cm}^2$  y una capacitancia ( $C_{dl}^\circ$ ) de  $11 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  en las primeras horas de inmersión en 35 g/l NaCl. Pero cambios notables en la forma de las curvas de impedancia se observan a partir del 1<sup>er</sup> día de inmersión debido a la infiltración de la solución corrosiva a través de los defectos del recubrimiento y al termino de una semana  $|Z|$  disminuye un orden de magnitud de  $10^4$  a  $10^3 \Omega*\text{cm}^2$  debido a la deterioración de la interfase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{matriz}}$  ó película interna causado por la presencia del ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ ).

En general estos resultados indican la baja resistencia del recubrimiento anódico a la penetración del  $\text{Cl}^-$  y es degradada a medida que avanza el tiempo de inmersión. De acuerdo a las imágenes de la Fig.4.33 los tratamientos superficiales con soluciones calientes que contienen inhibidores (Ce o Ni) no son recomendables para los materiales compuestos (Al/SiC-MMCs) porque resultan en gastos de energía, pérdidas económicas y bajo rendimiento de los recubrimientos anódicos ( $|Z| < 10^4 \Omega*\text{cm}^2$ ). Mientras que los materiales fundidos IM390 no sirven para ser anodizados debido al engrosamiento de las partículas de Si que no son recubiertas completamente por la película anódica y expuestos en soluciones que contienen cloruros la superficie resulta picada ( $|Z| < 10^3 \Omega*\text{cm}^2$ ). En cambio la aleación Al7075-T6 anodizada y tratada en agua hirviendo (HWS) o con soluciones calientes que contienen Ce (HCES) siguen presentando dos constantes de tiempo estables con impedancias  $\sim 10^7$ - $10^8 \Omega*\text{cm}^2$ , sin embargo al tratar la superficie en una solución hirviendo con acetato de níquel





Por otro lado, la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos Al/SiC-MMCs se mejoró mediante un tratamiento a temperatura ambiente con sales de acetato de níquel  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . La Fig.4.34 muestra los resultados de impedancia para las aleaciones de aluminio anodizadas y selladas con sales de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  en frío por 15 ó 40 minutos. Los espectros de impedancia para las muestras Al/SiC-MMCs anodizadas y selladas por 15 minutos en sales de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (CNAS15) a  $25^\circ\text{C}$  presentan un comportamiento igual que las muestras tratadas en agua hirviendo (HWS) por 60 minutos (Fig.4.30a), estos valores de ( $R_p^\circ$ ) son muy parecidos ( $\sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Al término de la prueba se observó degradación del recubrimiento con incrementos pronunciados en su capacitancia  $>600 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

En cambio al sellar por 40 minutos (CNAS40) se obtienen mejores beneficios de la resistencia del recubrimiento anódico en los materiales compuestos Al/SiC-MMCs. Un sistema con tres constantes de tiempo es observado en los espectros de impedancia (Fig.4.34b) debido a la formación de compuestos complejos insolubles de hidróxido de níquel- $\text{Ni}^{+2}$  y aluminio- $\text{Al}^{+3}$  dentro de los poros [18,55-57,105]. De este modo la impedancia absoluta es mayor ( $|Z| \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) que en los materiales sellados en agua hirviendo-HWS ( $|Z| \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), en soluciones calientes con inhibidores Ce/Ni o tratados con sales de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  por 15 minutos (CNAS15) durante 28 días en 35 g/l NaCl ( $|Z| \sim 10^5 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Pero en el caso del material fundido IM390 tratado en las mismas condiciones los cristales gruesos de Si todavía siguen siendo un gran problema para el anodizado ( $|Z| < 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), esto es mostrado en la Fig. 4.34c y 4.35.

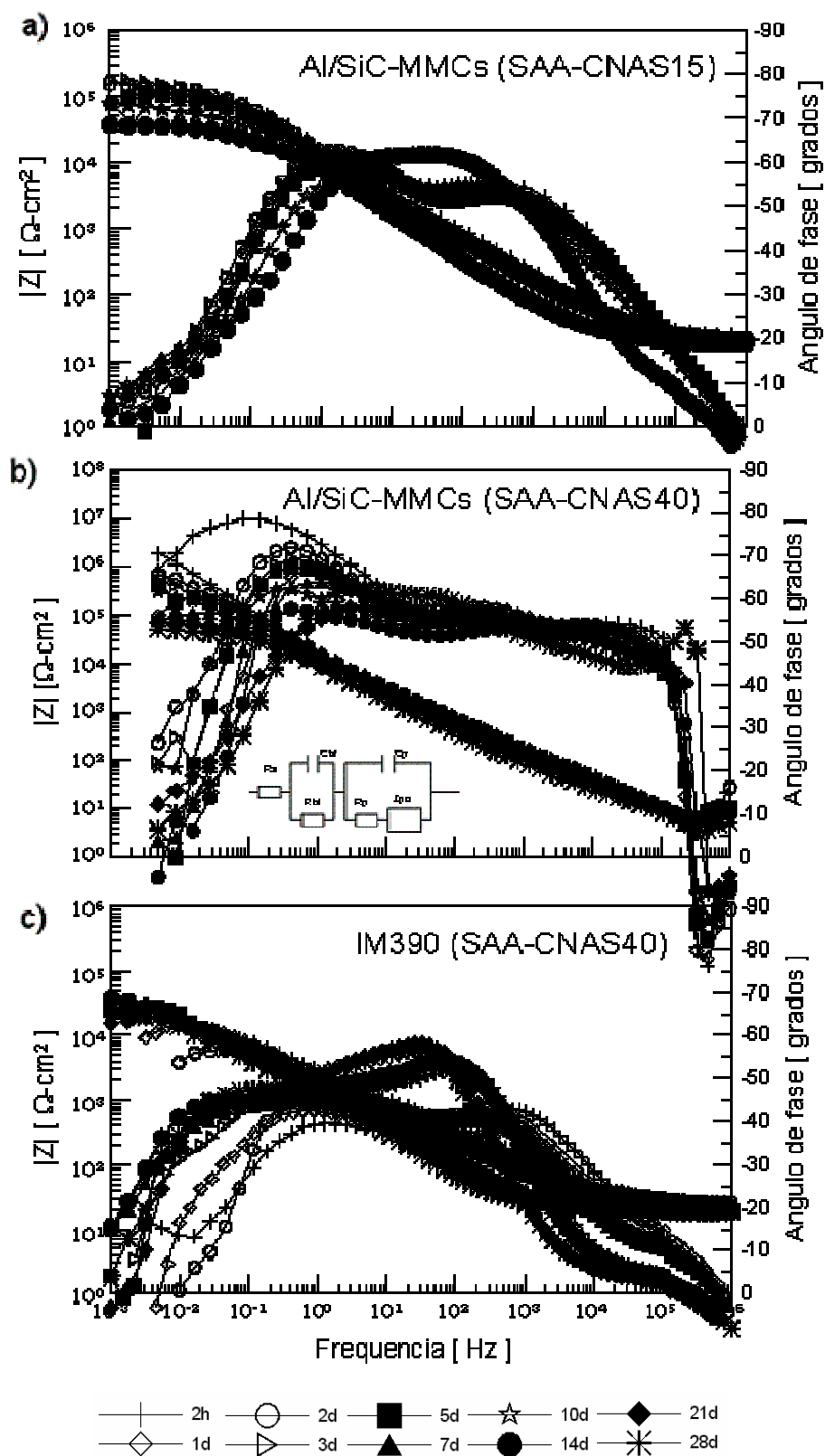


Fig. 4.34.— Resultados de impedancia para los materiales de aluminio (Al/SiC-MMC o IM390) anodizados y sellados en  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  a temperatura ambiente por 15 ó 40 minutos.

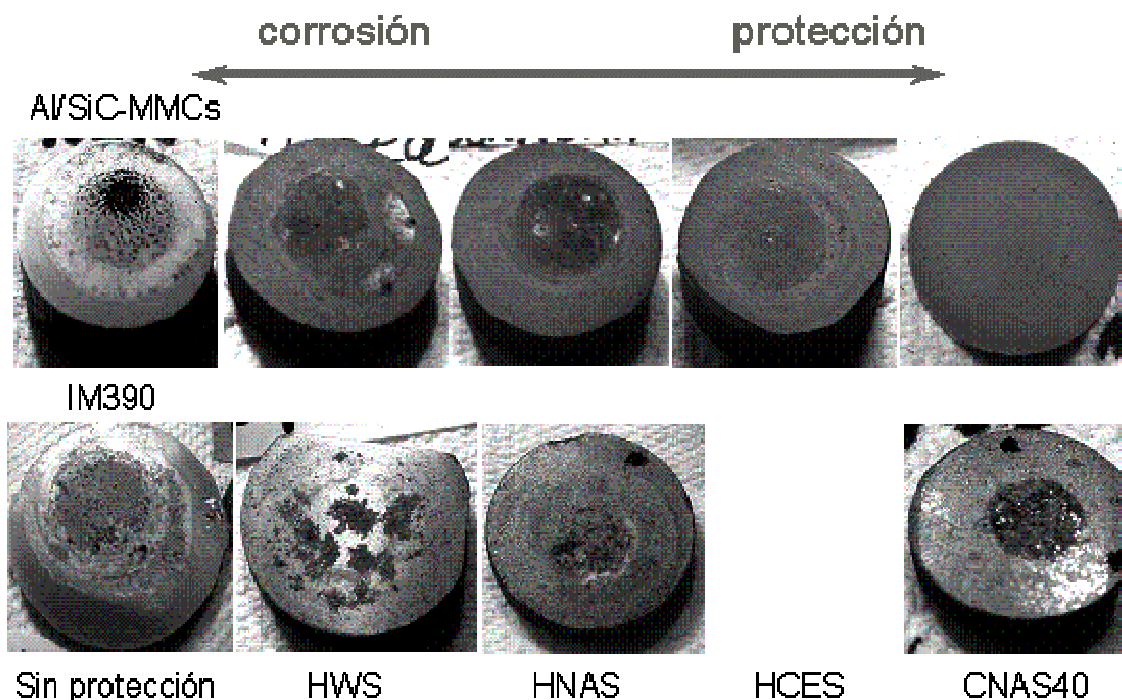


Fig. 4.35.— Comparación de la apariencia superficial de los materiales de aluminio anodizados después de 28 días de exposición en 35 g/l NaCl con materiales sin protección.

En general los recubrimientos anódicos formados en los materiales de aluminio reforzados con partículas de SiC seguidos por un tratamiento de sellado en soluciones calientes con y sin inhibidores no sirven. Ya que estos al exponerse por más de 7 días en soluciones que contienen cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) resultan corroídos con pérdidas en su resistencia a la polarización ( $R_p < 1 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), pero al tratarlos en un baño de sales de acetato de níquel  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  por 40 minutos a temperatura ambiente (“sellado en frío”) mejoraron su resistencia superficial ( $R_p$ ) de  $10^4$  a  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  debido a la precipitación de hidróxidos resistivos de Ni/Al dentro de los poros. Sin embargo este tratamiento no benefició la superficie de los materiales fundidos IM390 debido a los problemas existente con el engrosamiento microestructural que afectan el espesor, crecimiento y continuidad de la película anódica.

#### 4.4.3. Pinturas anticorrosivas

El uso de pinturas base fosfato de zinc o mezclas con solventes orgánicos son otra alternativa para la protección de materiales metálicos, pero estos recubrimientos suelen ser dañados por corrosión filiforme o ampollamiento superficial debido a la infiltración del electrolito o humedad por los conductos iónicos “poros” del recubrimiento que causan pérdidas de la adherencia con el sustrato metálico. En esta investigación se probaron diferentes combinaciones de pinturas para encontrar las mejores condiciones de protección en los materiales de aluminio reforzados con carburo de silicio (Al/SiC-MMCs). Los espectros de impedancia se ajustaron a un modelo característico al comportamiento electroquímico para recubrimientos con pinturas mediante el programa COATFIT [95]. Este arreglo de capacitores y resistores es mostrado en la Fig.4.36.

Entonces el rendimiento de estas pinturas se evaluó mediante el criterio de  $|Z| > 10^8 \Omega$  [109,107] que corresponden a recubrimientos con buena resistencia a la corrosión, pero a valores inferiores de  $10^7 \Omega$  son películas de bajo rendimiento y presentan dos constantes de tiempo en su espectro de impedancia ó mediante la estimación del parámetro  $R_{po}$  que está en función de la difusión de iones por los poros y es considerado como una reducción local de las propiedades eléctricas de la película. Otro criterio que también se puede utilizar para evaluar la degradación de los recubrimientos es localizando un mínimo en el ángulo de fase- $\Phi_{min}$  con su respectivo valor de frecuencia- $f_{min}$  en los espectros de impedancia, ya que estos parámetros son sensibles a los cambios superficiales en el recubrimiento [78]. Mientras tanto la impedancia interfacial  $|Z_i|$ , describe el proceso electroquímico que ocurre por debajo del recubrimiento (interfase metal/pintura).

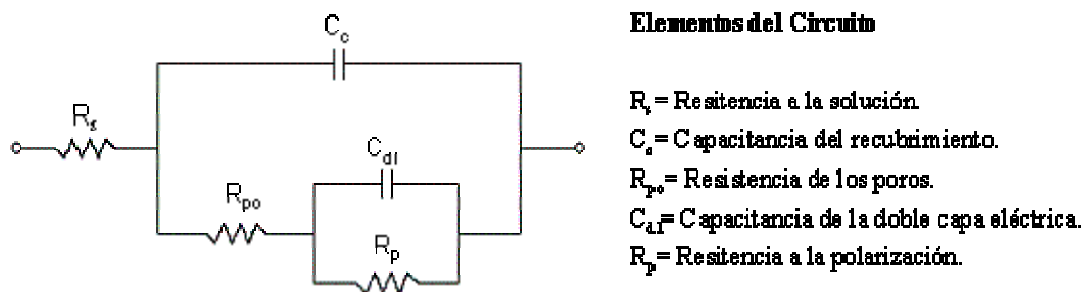
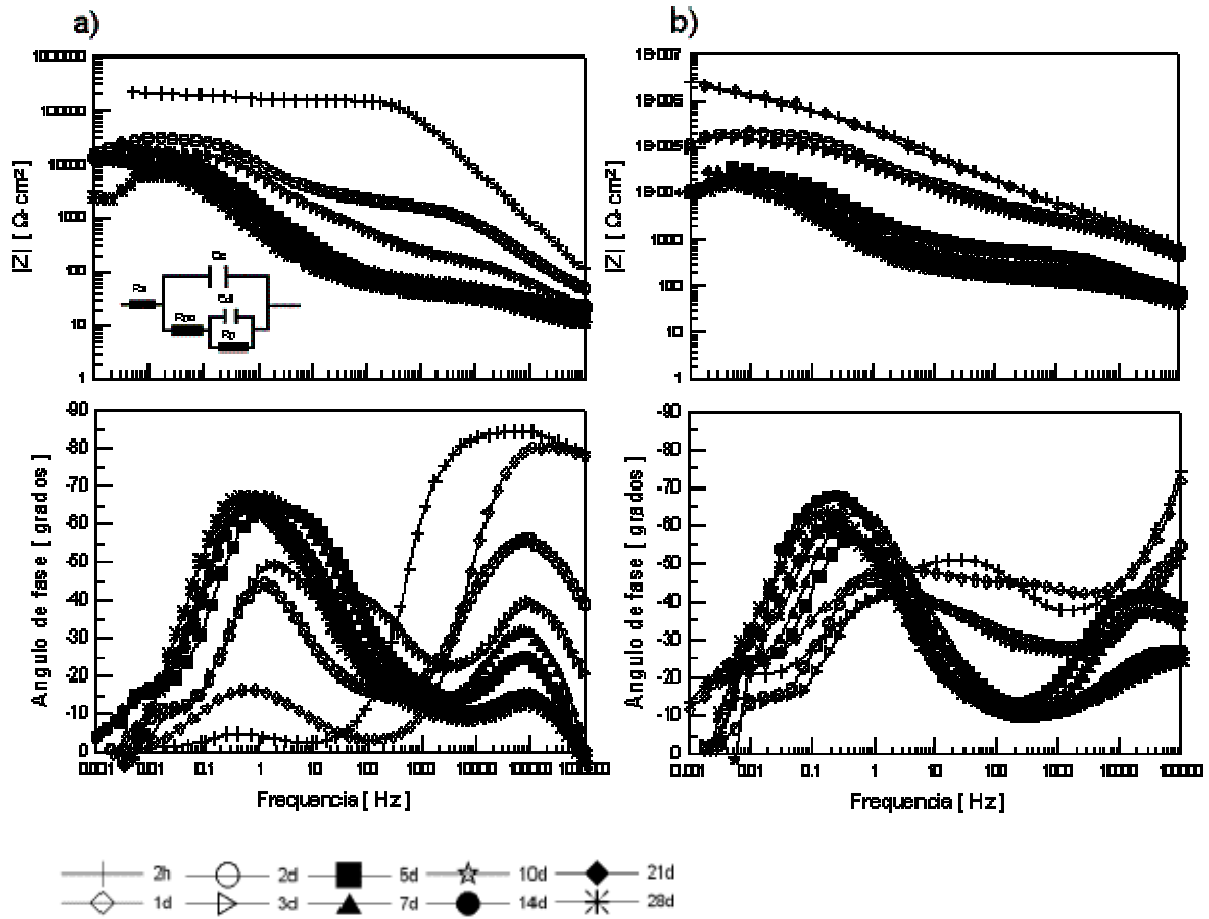


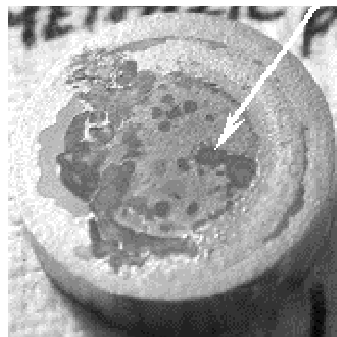
Fig. 4.36.— Circuito eléctrico equivalente (EEC) para recubrimientos con pinturas base fosfato de zinc ( $ZPO_4$ ) o mezclas con solventes orgánicos (BTDA-OXA).

Los diagramas de impedancia para los materiales de aluminio recubiertos con una simple capa de pintura metálica (ZP) (Tipo-Ia) ó pintura orgánica (BTDA-OXA) (Tipo-Ib) se muestran en las Figs.4.37 y 4.38, respectivamente. Los diagramas de impedancia de la Fig.4.37 corresponden a una pintura metálica-ZP que muestran dos constantes de tiempo en todo el rango de frecuencia. La constante de tiempo en la región de alta frecuencia que corresponde la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ) disminuye desde  $80-20^\circ$  en su ángulo de fase- $\Phi_{phz}$  a medida que avanza el tiempo de inmersión con incrementos en su capacitancia desde  $2 \text{ nF/cm}^2$  hasta  $1 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$  ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$  F) y la resistencia de los poros ( $R_{po}$ ) disminuye drásticamente desde  $132 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $37 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  ó hasta  $1 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  ( $10^5$ - $10^1 \text{ }\Omega$ ). Estos resultados indican que el recubrimiento adsorbió humedad y oxígeno a través de los poros durante el tiempo de inmersión que provocaron pérdidas en la adherencia o resistencia interfacial (metal-pintura) de  $1.6 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $10 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Esta disminución drástica de la resistencia interfacial o de la impedancia  $|Z|$  ( $10^6$ - $10^4 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) corresponde a los daños observados en el recubrimiento al final de la prueba corrosiva. El análisis superficial del recubrimiento reveló un daño por ampollamiento entre el 58 al 64% en  $0.8 \text{ cm}^2$  con desprendimiento de la pintura.

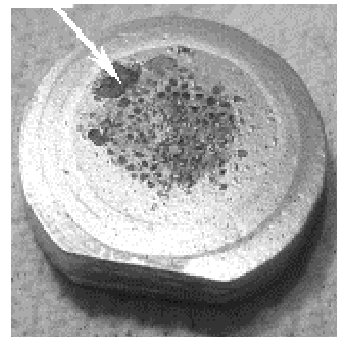
**Pintura Metálica-ZP (Tipo-Ia)**  
 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$



Defectos superficiales por ampollamiento



D= 57.91 %



D= 63.89 %

Fig. 4.37.— Diagramas de impedancia y análisis superficial de los materiales de aluminio recubiertos con una pintura anticorrosiva base- $ZnPO_4$  (TIPO-Ia) expuestos por 28 días en 35 g/l NaCl; a) Al/SiC-MMC y b) IM390.

**Pintura Orgánica BTDA-OXA (Tipo-Ib)**  
 ácido tetracarboxil bencenona con oxiadinina

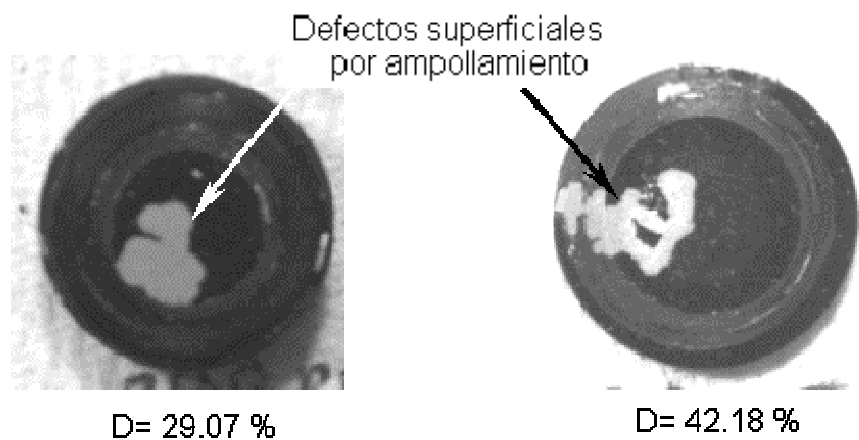
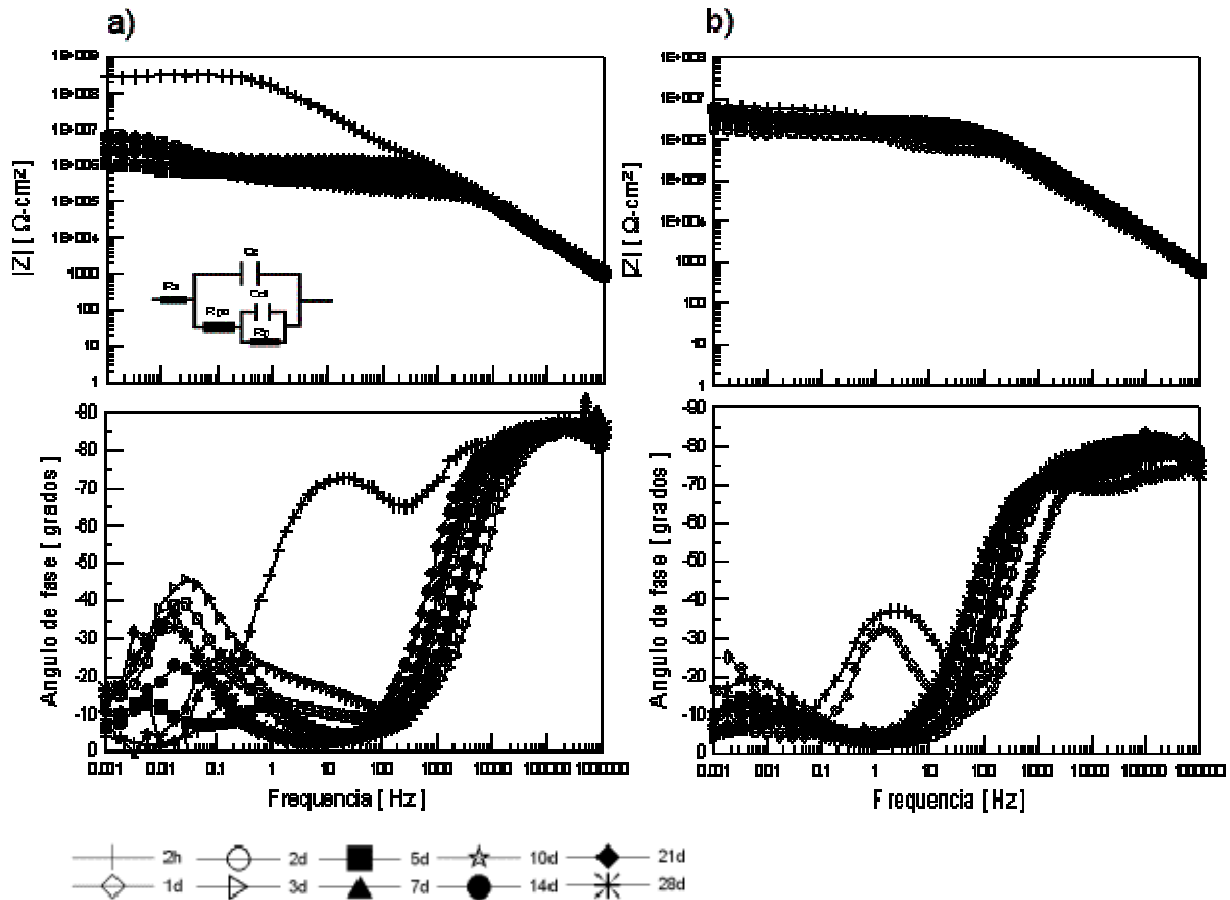


Fig. 4.38.— Diagramas de impedancia y análisis superficial de los materiales de aluminio recubiertos con una pintura orgánica base solventes BTDA-OXA (TIPO-Ib) expuestos por 28 días en 35 g/l NaCl; a) Al/SiC-MMC y b) IM390.

En cambio los diagramas de impedancia para los materiales de aluminio recubiertos con el esmalte orgánico BTDA-OXA (Tipo-Ib), compuesto por ácido tetracarboxil bencenona con oxidianilina, son más estables que los de la pintura metálica-ZP. Los espectros de impedancia para este recubrimiento aplicado sobre las muestras de Al/SiC-MMCs (Fig.4.38a) presentan dos constantes de tiempo con un mínimo en el ángulo de fase ( $\Phi_{\min}=65^\circ$ ) a frecuencias intermedias ( $f_{\min}=266$  Hz) en las primeras horas de inmersión, esto indica la presencia de poros en el recubrimiento ( $R_{po}^\circ=5$   $M\Omega\cdot cm^2$ ). Pero al transcurrir 1 día en el medio acuoso el recubrimiento adsorbe  $H_2O$  del electrolito que causa un desplazamiento del  $\Phi_{\min}$  hasta  $5.3^\circ$  hacia la región de baja frecuencia ( $f_{\min}=612$  mHz) y por consecuencia la resistencia de los poros ( $R_{po}^\circ$ ) disminuye a  $2.7$   $M\Omega\cdot cm^2$ . Sin embargo los poros continúan perdiendo su resistencia al paso de las especies iónicas a medida que incrementa el tiempo de inmersión hasta alcanzar valores cercanos a  $1$   $M\Omega\cdot cm^2$  en 28 días. Mientras tanto la capacitancia de la interfase metal-pintura es mas notoria con incrementos de  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup> y la impedancia interfacial  $|Z_I|$  cae desde  $10^8$ - $10^6$   $\Omega\cdot cm^2$ .

Estos resultados indican bajo rendimiento de la pintura orgánica BTDA-OXA debido a la pérdida de adherencia (área desprendida  $A_d=0.24$  cm<sup>2</sup>) con daños del 29%. Mientras que los diagramas de impedancia mostrados en la Fig.4.38b correspondientes al material fundido (IM390) recubierto con la misma pintura presentó un comportamiento muy similar, pero este recubrimiento sufrió una degradación de aproximadamente  $\sim 42\%$  ( $A_d= 0.34$  cm<sup>2</sup>) debido a la gran cantidad de poros abiertos en la superficie que permitieron el acceso a especies iónicas hacia la interfase metal-pintura ( $R_{po}^\circ < 1$   $M\Omega\cdot cm^2$ ).



Por lo tanto, la aplicación de una capa simple ó delgada de pintura orgánica BTDA-OXA o metálica ZP en los materiales de aluminio resultan de bajo rendimiento y permiten el alojamiento de humedad y iones oxígeno dentro de los poros del recubrimiento. Estos agentes se difunden lentamente hacia la interfase metal-pintura y provocan un aumento en la presión interna que causó ampollamiento superficial ó delaminación catódica. Es por esto que la velocidad de transferencia del oxígeno a través de la película protectora determina el progreso de las reacciones de corrosión.

Por otro lado, la Fig.4.39a muestra una fisura profunda (defecto provocado intencionalmente con una herramienta punzo-cortante) sobre un recubrimiento orgánico (BTDA-OXA) expuesto por 4 semanas en 35 g/l NaCl a condiciones de laboratorio. Las características del espectro de impedancia a 2h de inmersión indica la iniciación de picaduras a lo largo de la fisura ( $|Z_{\max}| \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), sin embargo al avanzar el tiempo de inmersión la corrosión es controlada por productos de reacción acumulados sobre el defecto, esto es observado por el incremento en la capacitancia ( $C_{dl}^\circ$ ) de 100 a 250  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  durante 2 semanas de inmersión. Pero de 2 a 4 semanas el oxígeno se difunde por debajo del recubrimiento y desprende la pintura de las orillas (ampollamiento) y zonas adyacentes a la fisura.

Por lo tanto un recubrimiento con un defecto local se corroe inmediatamente y la pintura se degrada en tiempos más cortos de inmersión debido al intercambio iónico entre la superficie metálica con el medio corrosivo. En cambio los resultados de impedancia para un recubrimiento sin defectos como el de la Fig.4.39b presenta una constante de tiempo estable con valores de  $|Z_{\max}| \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y capacitancias ( $C_{dl}^\circ$ ) del orden de  $\sim 1 \text{ nF}/\text{cm}^2$  que indican excelente resistencia a la permeabilidad del electrolito (35 g/l NaCl).

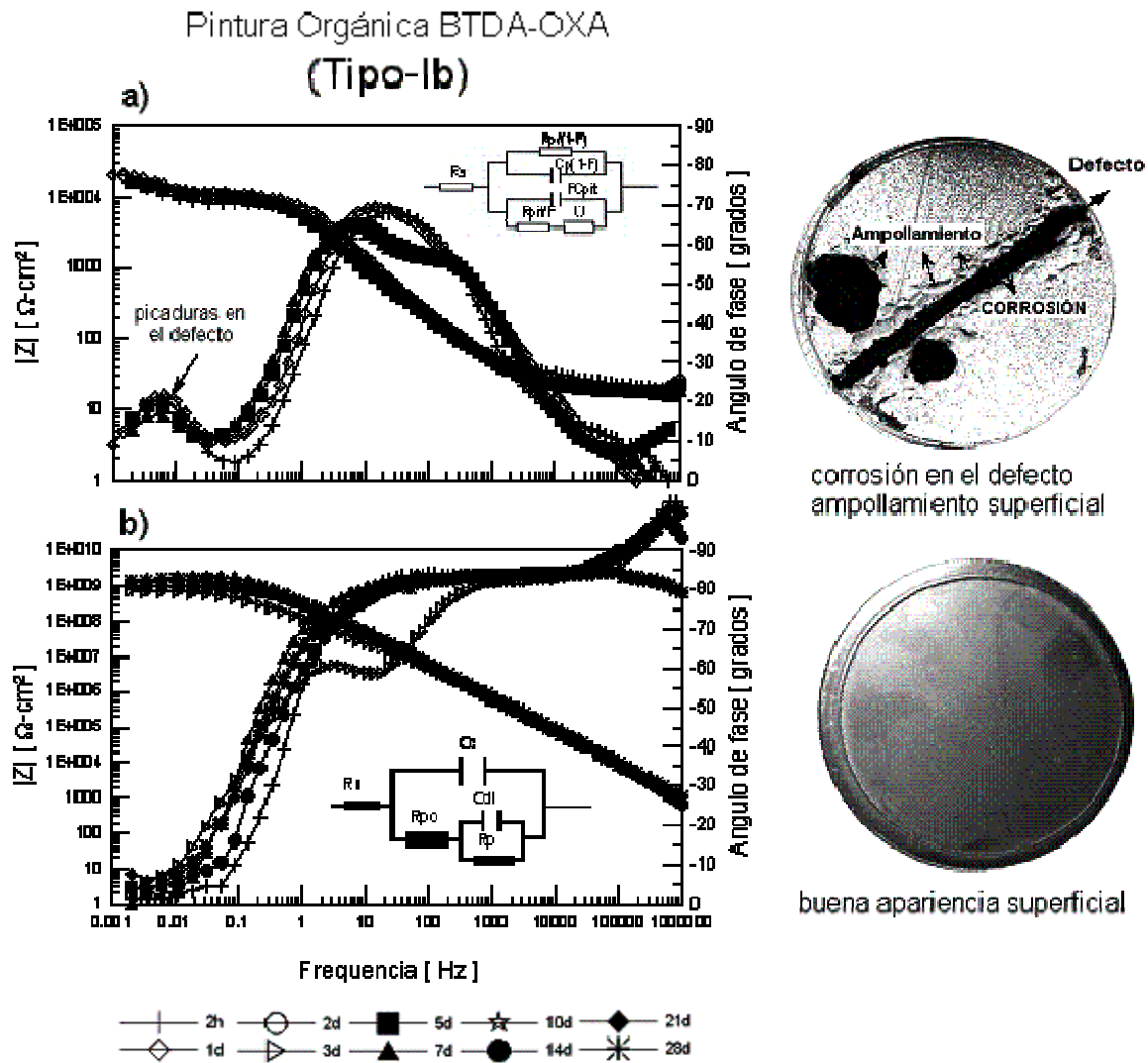


Fig. 4.39.— a) Degradación de un recubrimiento orgánico (BTDA-OXA) influenciado por un defecto local durante 28 días de inmersión en 35g/l NaCl y b) excelente apariencia superficial del mismo recubrimiento sin defectos superficiales.

Otras muestras de aluminio se recubrieron con un PRIMER para mejorar la adherencia entre el recubrimiento y el metal base, más una capa de pintura anticorrosiva (Tipo-II). La combinación de PRIMER y pintura metálica (P+ZP) (Tipo-IIa) presentó valores de impedancia por de bajo de  $10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Estos resultados se muestran en la Fig.4.40 y se caracterizan por dos constantes de tiempo inestables con ángulos mínimos de fase ( $\Phi_{\min}$ ) por

debajo de  $10^\circ$  en el rango de frecuencia entre 14.3 Hz a 1.61 KHz que indican alta densidad de poros abiertos en el recubrimiento a 2h de inmersión. Pero la resistencia de los poros ( $R_{po}^\circ$ ) se ve favorecida en los primeros días de inmersión de 3 a  $14 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  debido a la acumulación de hidróxidos. Sin embargo al incrementar el tiempo se observa una caída acelerada de  $R_{po}^\circ$  hasta  $5 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $\Phi_{\min}$  es recorrido a frecuencias intermedias y una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias es más notoria debido a la infiltración del oxígeno y humedad- $\text{H}_2\text{O}$  a través de los poros.

Mientras que los diagramas de impedancia para el sistema PRIMER + BTDA-OXA (Tipo-IIb) presentaron una constante de tiempo estable en todo el rango de frecuencia ( $|Z|=10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) durante 10 días de inmersión, estas características del diagrama de Bode indican el rendimiento inicial de la película. Pero al alcanzar 2 semanas de inmersión se localiza un mínimo en el ángulo de fase ( $\Phi_{\min} = 24.7^\circ$ ) a 10 KHz dando origen a dos constantes de tiempo bien definidas. Este cambio en la forma de los espectros de impedancia indican la iniciación de conductos iónicos en la superficie, los cuales adsorben  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  ó  $\text{H}_2\text{O}$ . A partir de la tercera semana se observa otro desplazamiento del  $\Phi_{\min}$  hasta  $7.4^\circ$  (102 Hz-1 kHz) y la impedancia disminuye a valores por debajo de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ó la resistencia interfacial resulta de  $1 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , esto se debe a la difusión de las especies iónicas hacia el interior de la interfase (PRIMER/pintura orgánica). En general las muestras no presentaron ampollamiento o desprendimiento de la pintura debido al rendimiento del PRIMER, pero las muestras pintadas con PRIMER + ZP (Tipo-IIa) resultaron con mayor degradación que los recubrimientos del sistema PRIMER + BTDA-OXA (Tipo-IIb).

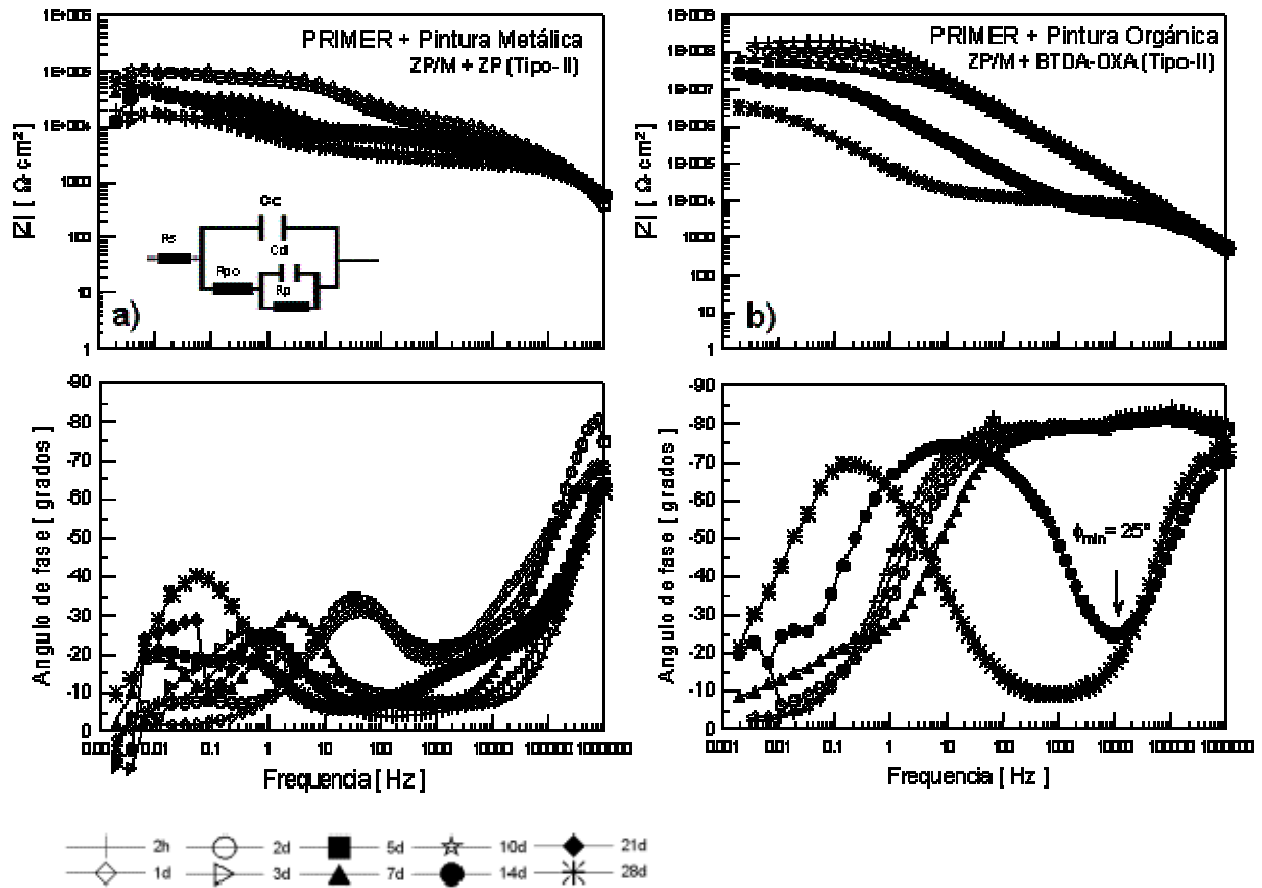


Fig. 4.40.— Resultados de impedancia y del análisis superficial del material Al/SiC-MMCs recubierto con pinturas a) TIPO-IIa (PRIMER + PINTURA ZP) y b) TIPO-IIb (PRIMER + PINTURA orgánica BTDA-OXA) expuestos por 28 días en 35 g/l NaCl.

Por último se realizaron otros tratamientos de protección superficial como la aplicación de multicapas de pinturas sobre la superficie metálica pulida (Tipo-III) o sobre una superficie ligeramente anodizada en ácido sulfúrico-SAA (Tipo-IV). Los resultados de impedancia mostrados en la Fig.4.41 corresponde al sistema Tipo-III, los cuales presentan una constante de tiempo estable durante 4 semanas de inmersión en 35 g/l NaCl con valores de  $\phi_{phz} > 85^\circ$ ,  $|Z| > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  y capacitancias ( $C_c^\circ$ ) del orden de nanómetros ( $10^{-10} \text{ F/cm}^2$ ). El tipo de pinturas que aquí se estudian también son muy empleadas sobre superficies anodizadas para mejorar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos [10,20]. Anteriormente observamos como las partículas de refuerzo rompen la continuidad de la película anódica, esos huecos pueden cubrirse aplicando una capa gruesa de pintura. El diagrama de impedancia y su fotomicrografía de SEM para el material Al/SiC-MMC anodizado y pintado (Tipo-IV) expuesto por 4 semanas en 35 g/l NaCl son mostrados en la Fig.4.42. A las primeras horas de inmersión (2h), el espectro es dominado por un comportamiento capacitivo con un valor inicial de  $R_p$  alrededor de  $2 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$  el cual es indicativo de una excelente protección superficial. Sin embargo, cambios notorios en el espectro de impedancia ocurren a medida que incrementa el tiempo de inmersión, debido a la infiltración del electrolito y oxígeno a través de conductos iónicos del recubrimiento (poros) (dos constantes de tiempo). Este comportamiento se describe utilizando el circuito eléctrico equivalente (ECC) como el mostrado dentro de la Fig.4.42a. Una disminución ligera de  $R_{po}$  de  $6.3$  a  $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  se observa durante las 4 semanas de inmersión en el medio corrosivo. Al final de la prueba,  $R_{po}$  mostró un valor muy bajo que indica la degradación de la pintura y la capa anódica se expone al electrolito. La examinación por SEM de la interfase pintura/anodizado (Fig.4.42b) indica el desprendimiento de la pintura debido a las reacciones electroquímicas desarrolladas por debajo del recubrimiento-pintura, pero no se observó ampollamiento en la superficie de la pintura.

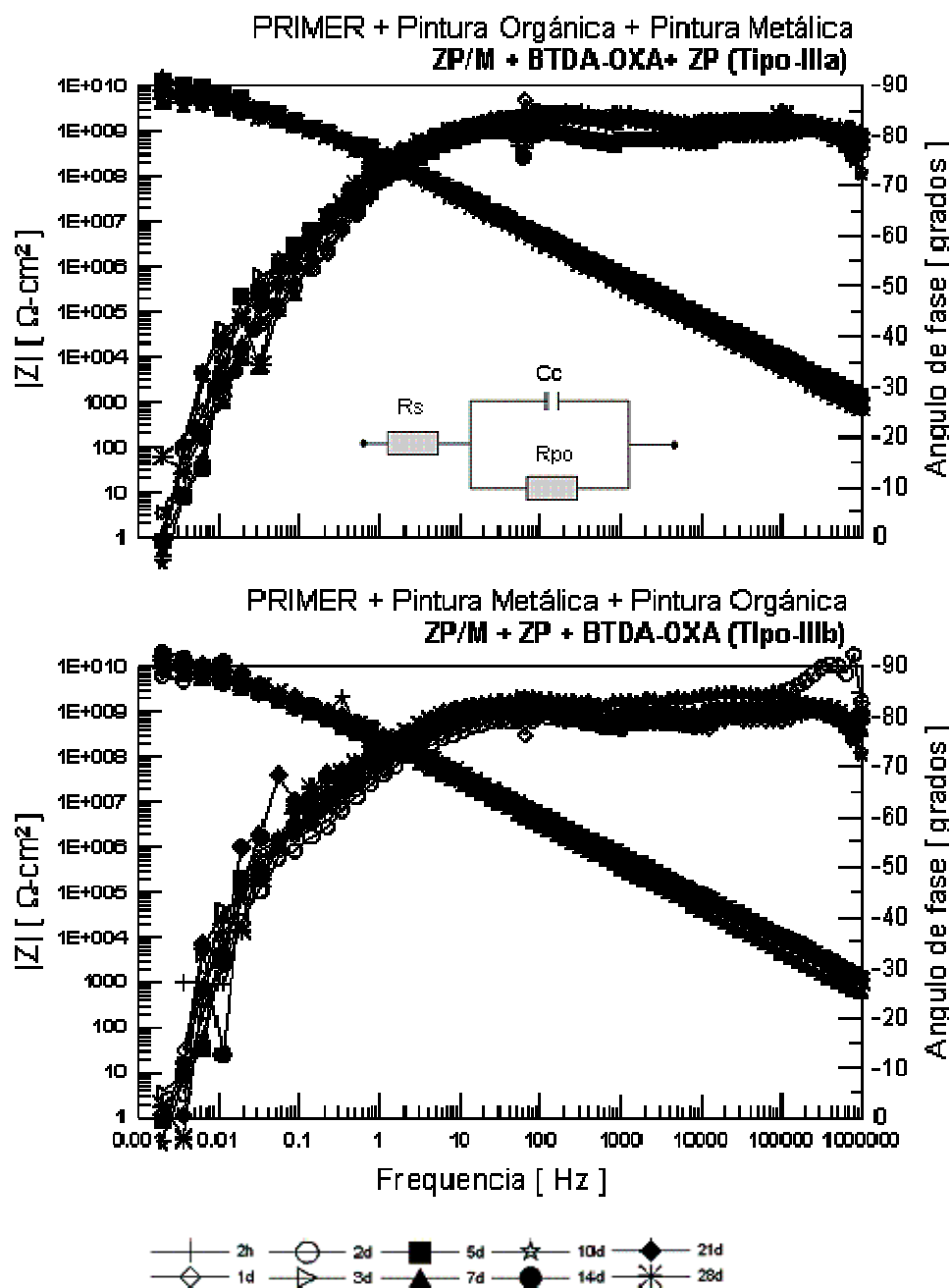


Fig. 4.41.— Respuesta de impedancia para el sistema de protección TIPO-III aplicado al material compuesto Al/SiC-MMC expuesto por 28 días en 35 g/l NaCl.

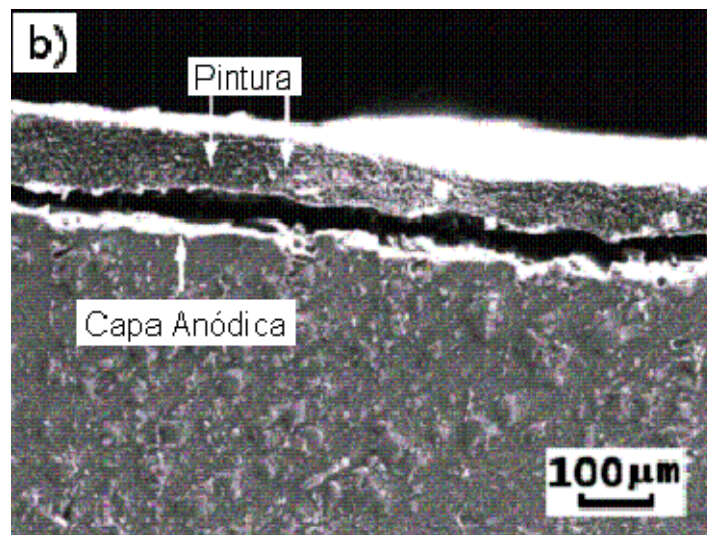
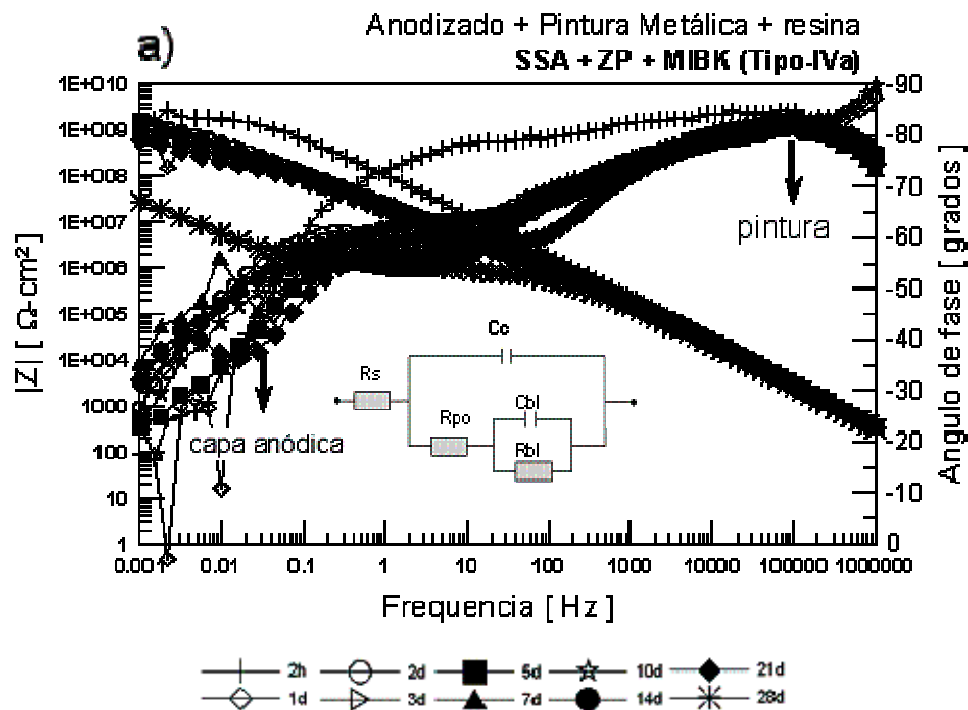


Fig. 4.42.— a) Diagramas de impedancia (EIS) y b) análisis superficial (SEM) de una resina de poliuretano (MIBK) aplicada en la superficie del material compuesto Al/SiC-MMC anodizado después de 28 días de exposición en 35 g/l NaCl.

Las imágenes de la Fig.4.43 confirman el rendimiento superficial de las multicapas de pinturas (Tipo III y IV) con respecto a los recubrimientos sencillos inmersos por 28 días en una solución corrosiva que contiene cloruros (35 g/l NaCl).

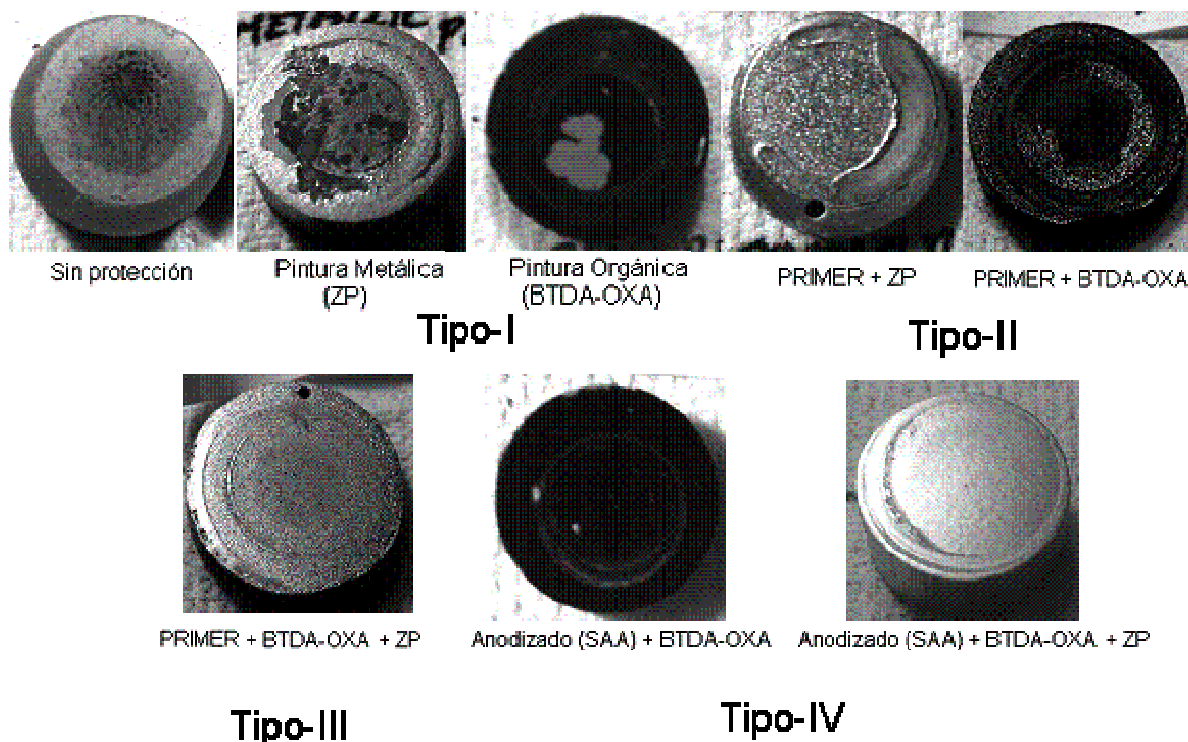


Fig. 4.43.— Análisis superficial de las pinturas aplicadas en los materiales de aluminio (Al/SiC-MMC y IM390) después de 28 días de inmersión en 35 g/l NaCl.

Los resultados obtenidos por el programa COATFIT [95] para los cuatro tipos de protección se muestran en Fig.4.44. Los recubrimientos TIPO-I formados en los materiales Al/SiC-MMCs presentaron deterioración con ampollamiento superficial durante 28 días de inmersión en 35 g/l NaCl debido a la infiltración del electrolito a través de los poros o imperfecciones de la película. Esto se nota claramente en la ocurrencia de dos constantes de tiempo con un mínimo del ángulo de fase a frecuencias intermedias que indica el proceso de absorción de agua por los poros de la película y es un factor que depende del tiempo. A



medida que incrementa el tiempo de inmersión una segunda constante de tiempo ( $C_{dl}$ ) a bajas frecuencias es más notable debido al proceso de corrosión que ocurre por debajo del recubrimiento (Fig.4.37). Estas reacciones electroquímicas que se desarrollan en la interfase sustrato-recubrimiento que provocan una caída drástica del potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ) tomando valores mas negativos, entonces los recubrimientos con una capa simple de pintura orgánica BTDA-OXA Tipo-Ib (~10-16.37  $\mu\text{m}$  de espesor) presentaron incrementos de  $-200$  a  $-600$  mV, mientras que la pintura metálica Tipo-Ia (~14-18.54  $\mu\text{m}$  de espesor) es más activa con incrementos de  $-600$  a  $-800$  mV. Estos recubrimientos también presentaron largos incrementos en su capacitancia de 3.14 nF a 1  $\mu\text{F}$  con descensos de la resistencia de 1  $\text{M}\Omega$  a 7.7  $\text{K}\Omega$  para las películas ZP y ligeros incrementos de  $C_c$  se observaron para el recubrimiento BTDA-OXA/Al/SiC-MMCs de 0.18 a 0.17 nF con variaciones de  $R_p$  de 299.42 a 5  $\text{M}\Omega$  ó 0.44 a 2 nF y 5 a 3.6  $\text{M}\Omega$  para las películas BTDA-OXA/IM390, estos resultados indican la degradación del recubrimiento por la infiltración de  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$  a travez de los conductos iónicos (POROS).

Una degradación rápida de las películas TIPO-I es observada en las primeras semanas del tiempo de inmersión. Esto es en contraste con la situación observada con el recubrimiento Tipo-II, donde la deterioración de la película ocurre a tiempos mayores a 21 días debido a la debilidad de la resistencia de la película superficial que disminuye de 88 a 25.28  $\text{K}\Omega$  para el sistema PRIMER+ZP/ Al/SiC-MMCs (~109.6  $\mu\text{m}$ ) y 192.8 a 5  $\text{K}\Omega$  para el recubrimiento PRIMER+BTDA-OXA/IM390 (~44.78  $\mu\text{m}$ ) pero en ningún caso se observó desprendimiento de la película. En cambio los recubrimientos tipo-III (~600  $\mu\text{m}$ ) mantienen variaciones de  $E_{corr}$  menores de  $-200$  mV con un comportamiento estable  $C_c$  de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  F y resistencias  $> 10^8$   $\Omega$ , los diagramas de impedancia para estos recubrimientos muestran una constante de tiempo

(Fig.4.41) porque el recubrimiento no presenta degradación. Por otro lado la aplicación de una capa simple de pintura orgánica ó metálica sobre una superficie ligeramente anodizada (tratamiento tipo-IV) mejoró rotundamente las propiedades de los recubrimientos manteniendo constante su capacitancia de 1.83 a 1.94 nF/cm<sup>2</sup> ó 10 a 48 pF/cm<sup>2</sup>, la resistencia incremento de 8944 MΩ a 1.3 GΩ ó 6 a 20 GΩ. Sin embargo en el sistema SAA+PRIMER+ZP/IM390 (~280 μm) la resistencia del recubrimiento cayó de 0.2 GΩ a 126.24 MΩ indicando la penetración de agua en el recubrimiento, quizás esto se deba a la mala calidad del anodizado en los materiales fundidos con partículas de Si. También los defectos en la superficie en los recubrimientos son evaluados por cambios de R<sub>po</sub> o es evidente por la aparición de una segunda constante de tiempo en las curvas de Bode. R<sub>po</sub> es estimada como el valor de la impedancia en el cual el ángulo de fase muestra el valor mínimo. Sin embargo R<sub>po</sub> es dependiente del tiempo de inmersión y es proporcional al área afectada, esto es observado en la Fig.4.44 (gráfica R<sub>po</sub><sup>o</sup> vs. tiempo de inmersión) para los cuatro tipos de protección. Los valores mas pequeños de R<sub>po</sub><sup>o</sup> y largos incrementos de C<sub>dl</sub><sup>o</sup> para el Tipo-Ia indican que el recubrimiento tiene baja resistencia. Una discontinuidad ó alteración de la películas resulta en una delaminación y formación de ampollas (Fig.4.43). En general durante el análisis de los espectros de impedancia se observó que los recubrimientos que son afectados por la infiltración del electrolito (sistemas I y II de protección) tienen en común una segunda constante de tiempo, incrementos pronunciados en su C<sub>c</sub> y R<sub>po</sub><sup>o</sup> disminuye con respecto al tiempo hasta valores cercanos a 1 KΩ\*cm<sup>2</sup>. Las reacciones electroquímicas que se desarrollan en la interfase metal-pintura afectan la adherencia y provocan una caída drástica del E<sub>corr</sub> desde -200 a -800 mV. Mientras que los recubrimientos TIPO-III y IV presentan variaciones de E<sub>corr</sub> menores de -300 mV con un comportamiento estable C<sub>c</sub> del orden de nanómetros (10<sup>-9</sup>-10<sup>-10</sup> F) y tienen un excelente rendimiento superficial de acuerdo al criterio ( $|Z| > 10^{10} \Omega$ ).

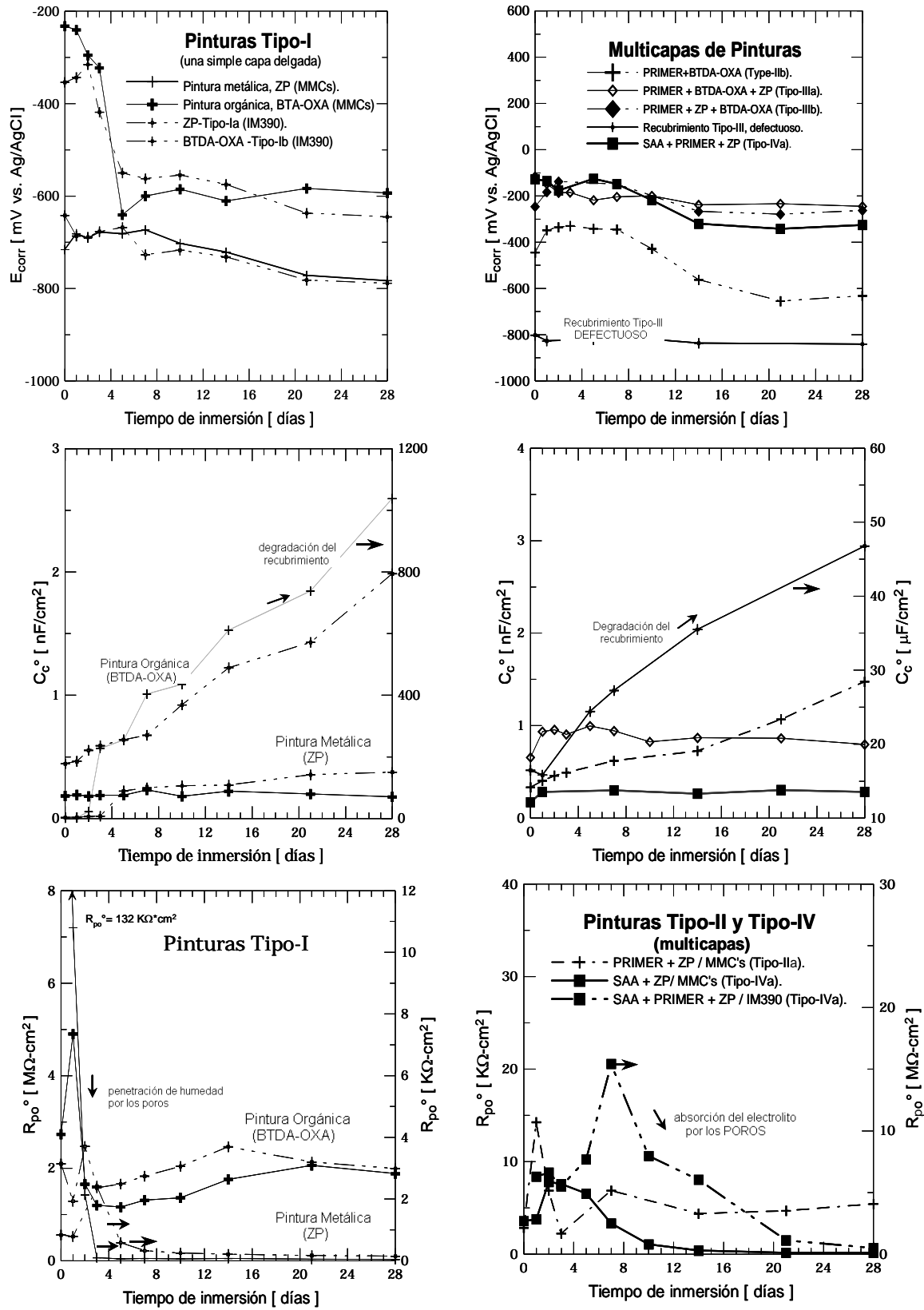
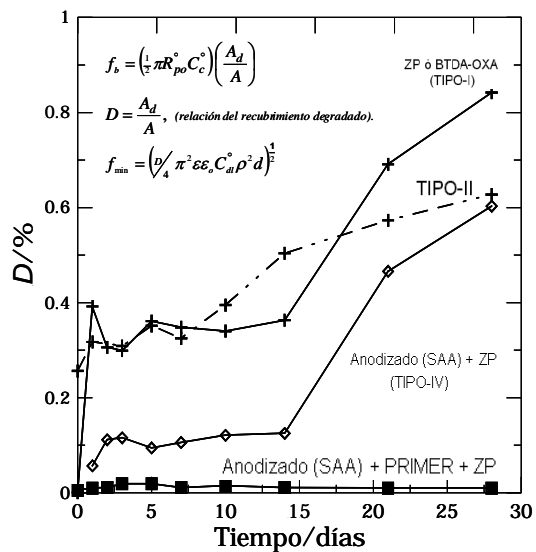
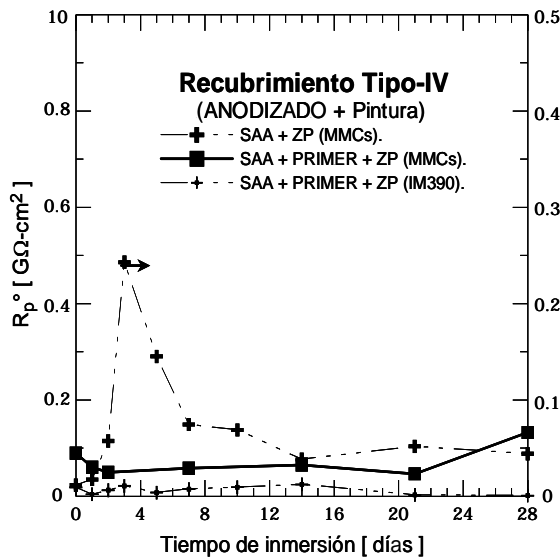
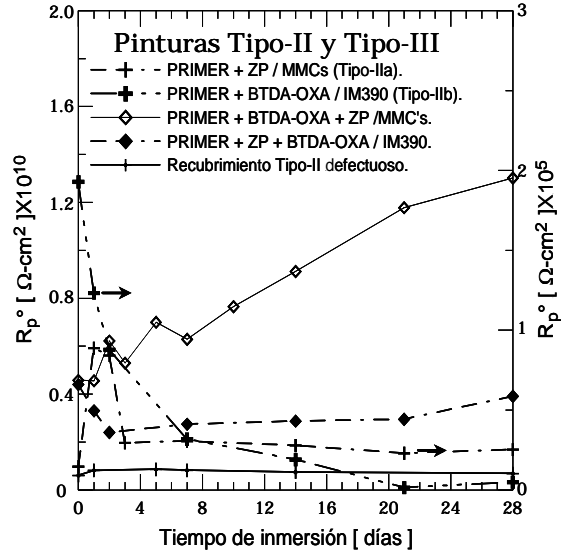
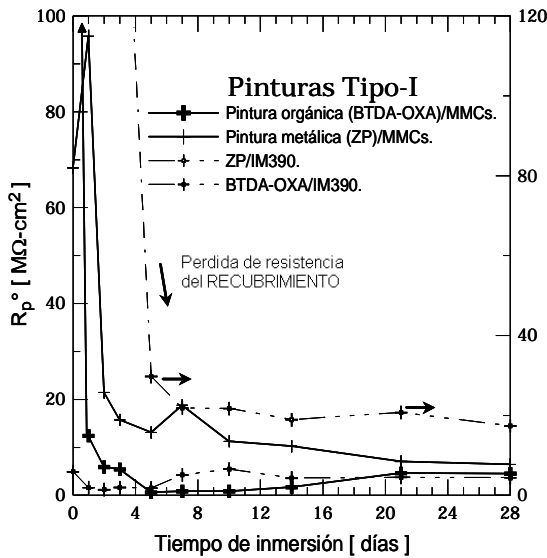
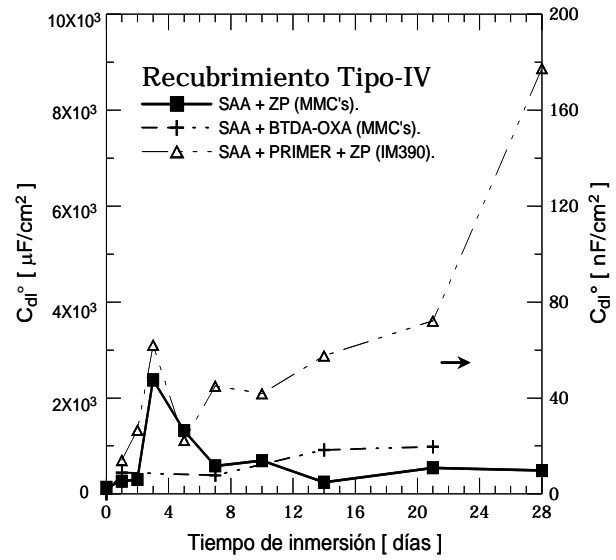
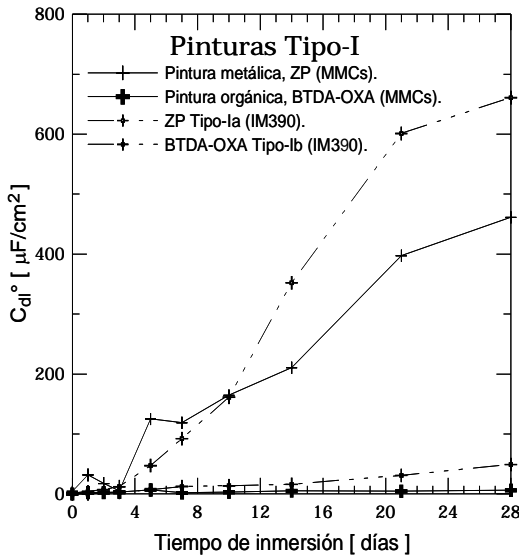


Fig. 4.44.— Dependencia de  $E_{corr}$ ,  $C_c^\circ$ ,  $C_{dl}^\circ$ ,  $R_p^\circ$ ,  $R_{po}^\circ$  y  $D$  en función del tiempo de inmersión para materiales de aluminio recubiertos con pinturas anticorrosivas.

Continua la Fig. 4.44.....



#### 4.4.4. Conversión Química Superficial.

En esta sección se logró formar recubrimientos libres de  $\text{Cr}^{+6}$  mediante la exposición prolongada en soluciones concentradas de  $\text{CeCl}_3$  o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  a temperatura ambiente. Pero industrialmente este tratamiento resulta inconveniente ya que se requieren de tiempos mayores de 7 días para lograr un excelente recubrimiento [108,109]. Otra alternativa es infiltrando iones  $\text{Ce}^{+3}$  o  $\text{Mo}^{+6}$  en la superficie de la película hidratada de óxido de aluminio (Bohemita) por métodos electroquímicos (polarización anódica) o por activación hidrotérmica, es decir inmersión en soluciones calientes (Temp. de ebullición) que contienen cerio [10mM  $\text{CeCl}_3$  y/ó 5mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ] o molibdeno [0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ] por algunas horas [110,111]. Para propósitos de comparación se realizaron pruebas en agua destilada hirviendo por 2h (sin inhibidores).

Los resultados de impedancia para los materiales de aluminio tratados en agua hirviendo sin inhibidores son mostrados en la Fig.4.45, estos resultados muestran picaduras desde las primeras horas de inmersión en 35 g/l NaCl ( $t_{\text{pit}} < 1\text{d}$ ) para el material compuesto Al/SiC-MMC. La aparición de picaduras en la interfase SiC/ $\text{Al}_{\text{matriz}}$  causan variaciones en la actividad superficial ( $E_{\text{corr}}$ ) de  $-0.6$  a  $-0.8$  mV con incrementos en su capacitancia total ( $C_t$ ) desde  $\sim 12.5$  a  $200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  durante 7 días de inmersión y  $R_p/(1-F)$  ó  $R_{\text{pit}}/F$  resultan relativamente muy bajos  $\sim 1 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Estos resultados concuerdan con la observación microscópica al final de la pruebas, donde las muestras de aluminio que contienen partículas de SiC o Si presentaron mayor área picada (entre  $0.23 \text{cm}^2$  a  $0.38 \text{cm}^2$ ) que las muestras de la aleación Al7075-T6 ( $A_{\text{pit}} = 0.1 \text{cm}^2$ ) tratados en agua hirviendo por 2h. Finas picaduras se empezaron a observar en la aleación Al7075-T6 después del 5° día de inmersión ( $t_p > 5\text{d}$ ) con una resistencia a la picaduras ( $R_{\text{pit}}/F$ )  $> 10\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Por lo tanto el tratamiento en agua hirviendo sin inhibidores no produce un óxido resistente a la corrosión.

## Activación Hidrotérmica

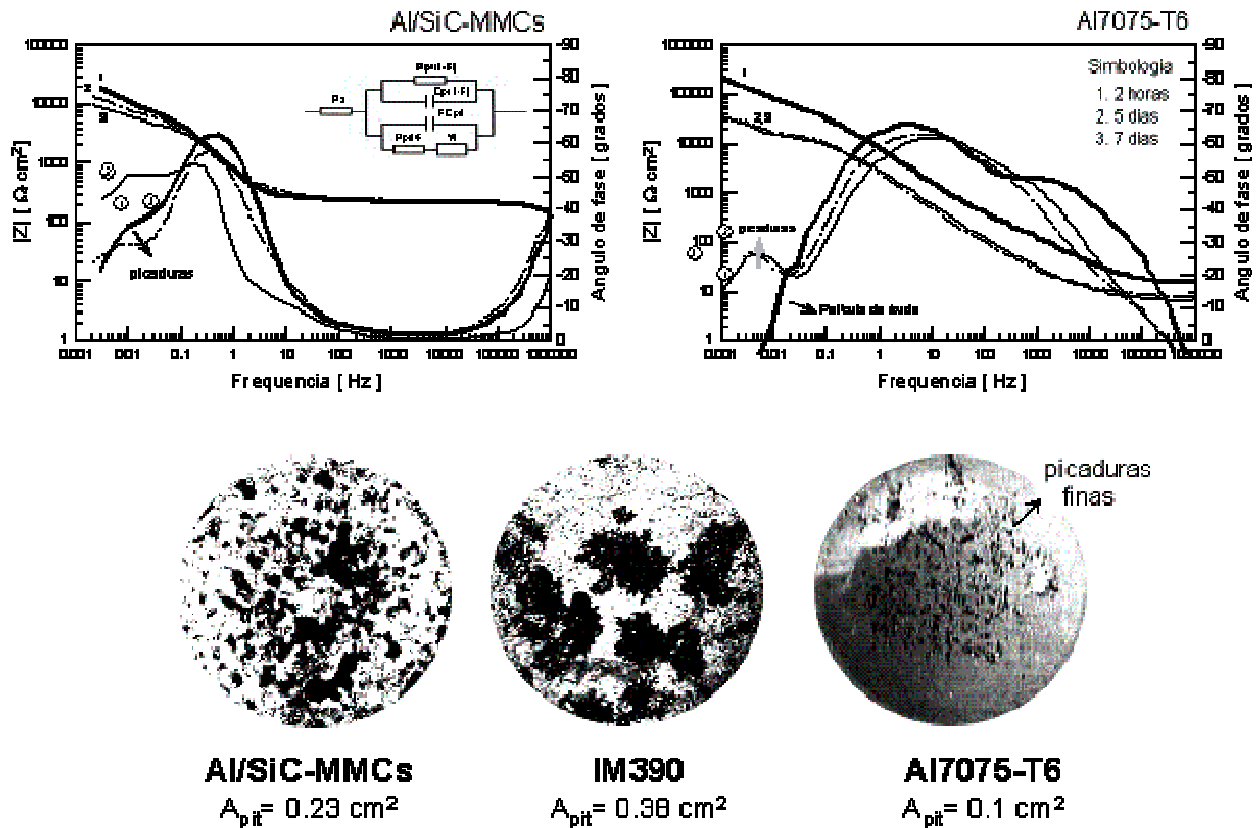


Fig. 4.45.— Resultados de impedancia y análisis superficial de los materiales de aluminio (Al/SiC-MMC, IM390 y Al7075-T6 ) tratados en agua hirviendo sin inhibidores por 2h.

Sin embargo, diferentes resultados se observaron al agregar  $\text{Mo}^+$  a la solución del tratamiento superficial. Es decir la película de hidróxido de aluminio se reforzó con  $\text{Mo}^+$  dispersados por activación hidrotérmica (inmersión en una solución hirviendo que contiene  $0.1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$  por dos horas) o por polarización anódica a un potencial de  $+500 \text{ mV}$  en  $0.1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$  o simplemente mediante una inmersión total en una solución de  $100\text{g/l Na}_2\text{MoO}_4$  por 7 días a temperatura ambiente. Los resultados de esta conversión química superficial con  $\text{Mo}^+$  se muestran en las Fig.4.46 y 4.47.

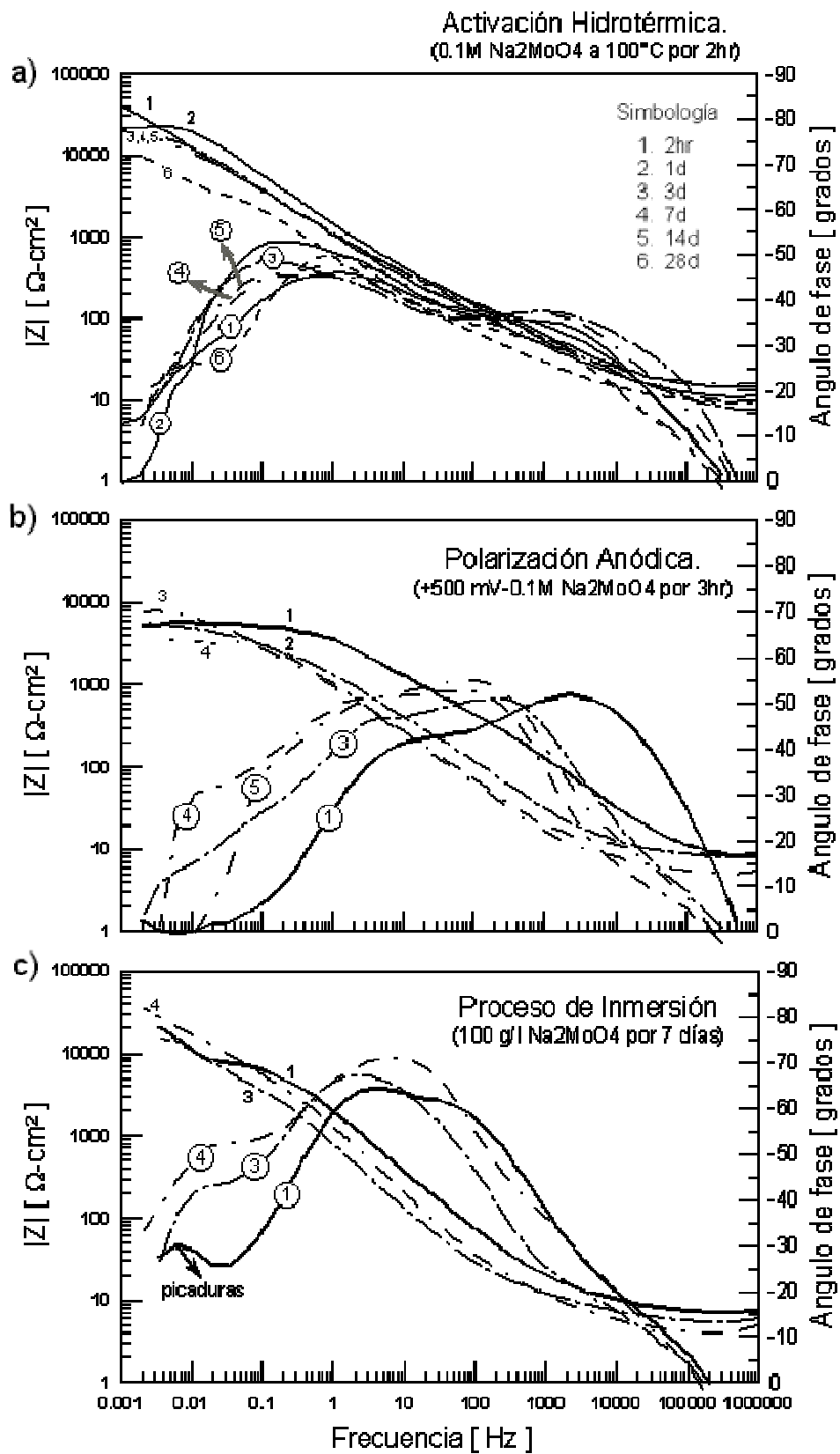


Fig. 4.46.— Diagramas de impedancia para el material Al/SiC-MMC pasivado iónicamente con Mo<sup>+</sup> expuesto por tiempos prolongados en 35 g/l NaCl.

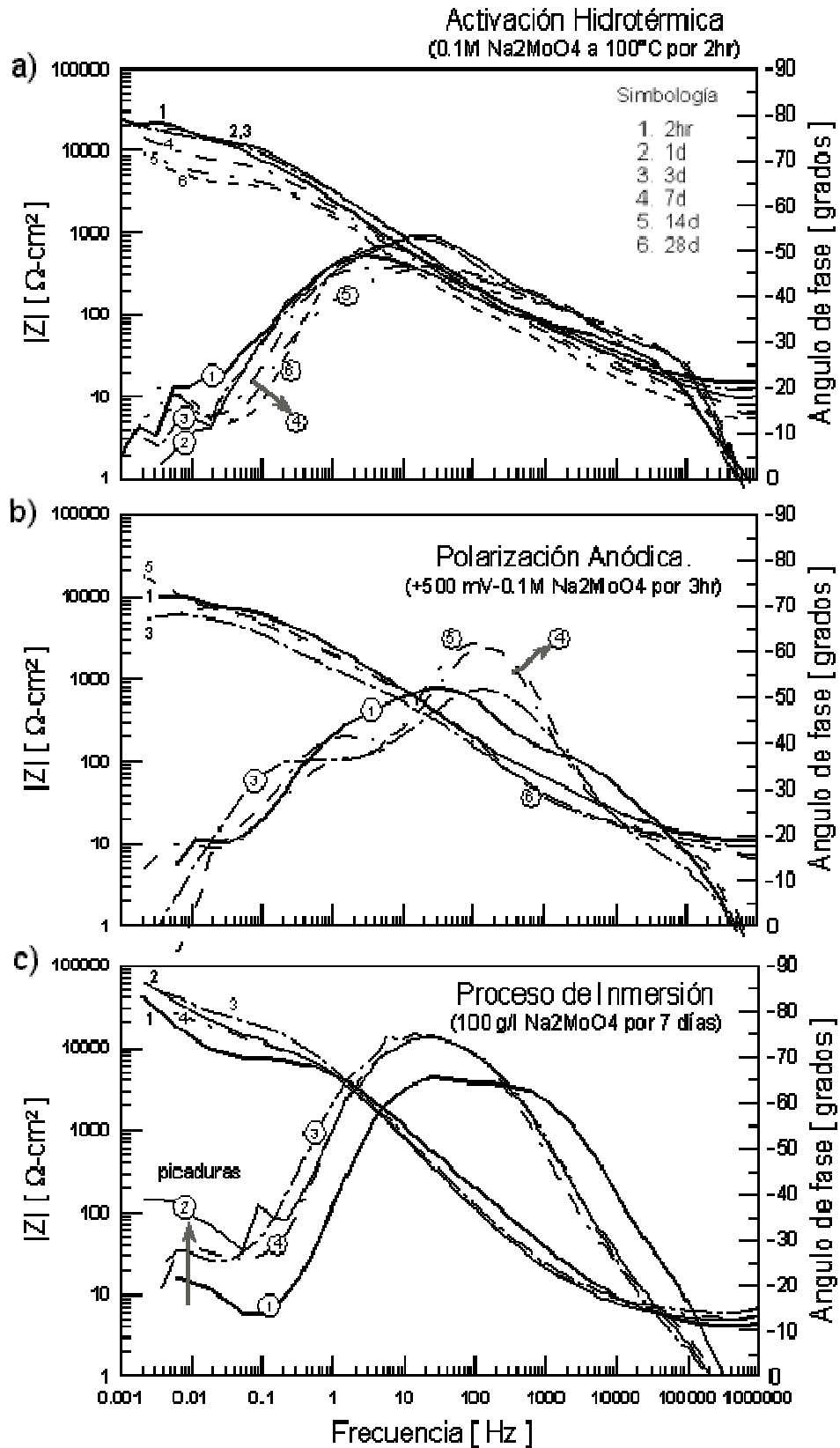


Fig. 4.47.— Diagramas de impedancia para el material Al7075-T6 pasivado iónicamente con Mo<sup>+</sup> expuesto por tiempos prolongados en 35 g/l NaCl.



Diferencias en los diagramas de Bode se encontraron al dopar la película de hidróxido de Al (Bohemita) con iones de  $\text{Mo}^+$  comparado con las superficies tratadas en agua sin tratar a temperaturas cercanas al punto de ebullición. Los resultados de impedancia para el material compuesto Al/SiC-MMC activado hidrotérmicamente en una solución hirviendo con 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  por 2h presentaron dos constantes de tiempo estables durante 3 semanas de inmersión, pero a tiempos mayores de 28 días se observan largos incrementos de la capacitancia ( $C_{dl}$ ) ( $37 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  a  $>3 \text{mF}/\text{cm}^2$ ) con pérdidas de la impedancia ( $10^{-5}$ - $10^{-3} \Omega$ ) que indican la adsorción del electrolito en el recubrimiento. Visualmente la muestra no presentó corrosión por picaduras en la matriz metálica durante 35 días de inmersión pero se observan ligeros daños en la superficie del recubrimiento. Mientras que las muestras polarizadas anódicamente a +500 mV en 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  por 3h presentaron pocas picaduras en el recubrimiento después de 14 días en 35 g/l NaCl, la iniciación de estas picaduras se detectaron por impedancia (EIS) entre 10 y 14 días ( $t_{pit}>10d$ ) de inmersión acompañadas por cambios en su actividad superficial ( $E_{corr}$ ) de -520 a -668 mV, incrementos en su capacitancia de 5 a 25  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  y la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) disminuyó de 24 a 3  $\text{K}\Omega*\text{cm}^2$ . El análisis superficial mostrado en la Fig.4.48 reveló grietas alrededor de las picaduras con precipitados ricos en  $\text{Mo}^+$  a su alrededor, que actúan como ánodos y crean un ambiente alcalino en su alrededor que aceleran la disolución del recubrimiento.

Por otro lado, las muestras pasivadas en 100g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  por 7 días también resultaron con picaduras desde las primeras horas de inmersión que provocaron incrementos en su capacitancia total ( $C_t>653 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) y pérdidas de la resistencia a las picaduras ( $R_{pit}/F$ ) a valores por debajo de 6  $\text{K}\Omega*\text{cm}^2$  ó de la resistencia a la polarización [ $R_p/(1-F)$ ]  $<60 \text{K}\Omega*\text{cm}^2$ . Estos resultados son parecidos al del material sin protección expuesto en el mismo medio

corrosivo por 1 semana ( $t_{pit} < 1d$ ,  $R_{pit}/F = 9.8 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  y  $R_p/(1-F) = 53.5 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Sin embargo estos tratamientos no fueron satisfactorios para los materiales fundidos IM390 debido a que siguen presentando corrosión por picaduras en solo pocas horas de inmersión en 35 g/l NaCl, una vez mas se muestra el efecto de las características microestructurales sobre el crecimiento continuo de una película protectora ( $A_{pit} > 0.5 \text{ cm}^2$ ,  $|Z| = 10^3 \Omega$  y  $R_{pit}/F = 1 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

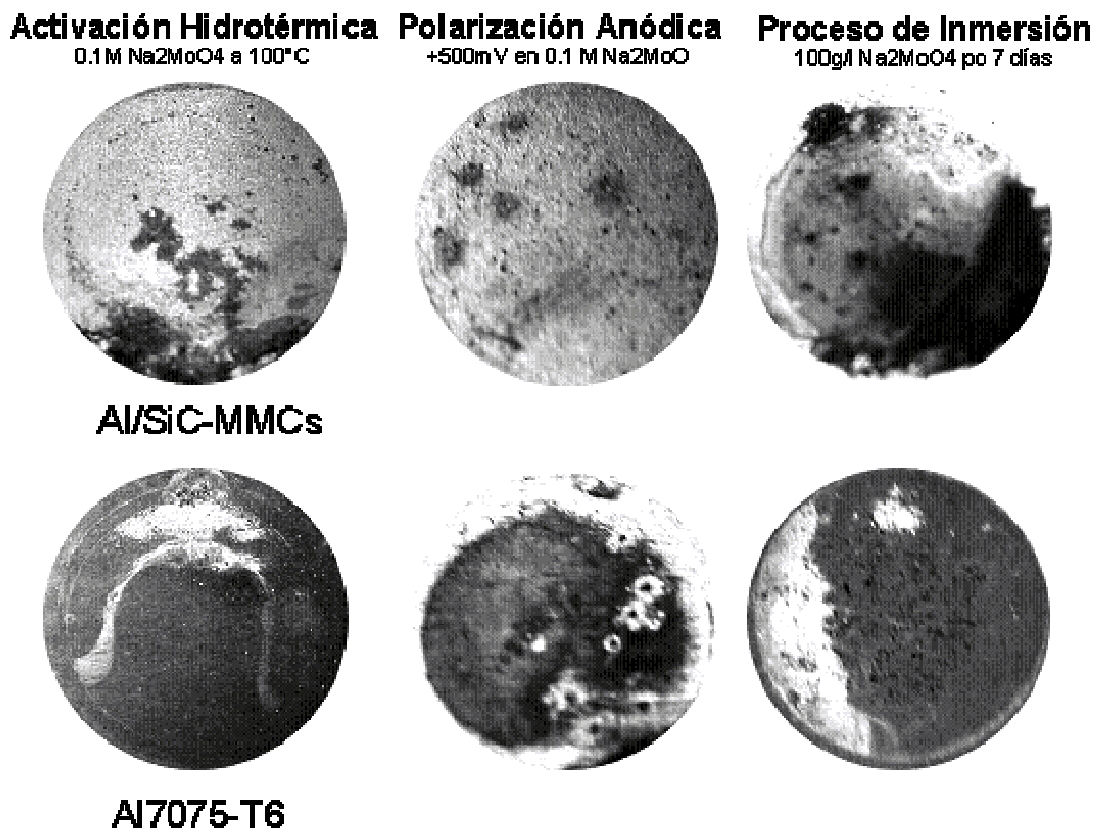


Fig. 4.48.— Análisis de la apariencia superficial de los materiales de aluminio pasivados con Mo<sup>+</sup> después de tiempos largos de inmersión en 35 g/l NaCl.

Por otro lado el tratamiento hidrotérmico con molibdeno para la aleación Al7075-T6 retrasa el proceso de iniciación de picaduras hasta por 10 días ( $t_{\text{pit}} > 7\text{d}$  y  $|Z| = 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) en 35 g/l NaCl comparado con los resultados obtenidos para el mismo material sin tratamiento ( $t_{\text{pit}} < 2\text{d}$ ), pero al término de 28 días la superficie presentó finas picaduras con productos de corrosión a su alrededor ( $R_{\text{pit}}/(1-F) = 5 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Mientras que por el método electroquímico a +500 mV 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/3\text{h}$  o por inmersión en 100g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/7\text{d}$  a temperatura ambiente las muestras presentaron corrosión por picaduras desde los primeros días de inmersión en 35 g/l NaCl ( $A_{\text{pit}} = 0.15 \text{cm}^2$ ). En general los materiales compuestos Al/SiC-MMCs resultaron pasivados por más de 28 días en 35 g/l NaCl utilizando el proceso de activación hidrotérmica en 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4/2\text{h}$ , pero la difusión del  $\text{Mo}^+$  hacia la película de hidróxido de aluminio por polarización anódica ó por inmersión prolongada es demasiado lento y deficiente que producen recubrimientos de bajo rendimiento.

Otros recubrimientos resistentes base-Ce se formaron mediante inmersión prolongada en 100g/l  $\text{CeCl}_3$  por 1 semana a temperatura ambiente ó por activación hidrotérmica en 10mM  $\text{CeCl}_3$  y 5mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 100 °C por 2h respectivamente, estos resultados son mostrados en la Fig.4.49. Los diagramas de impedancia de la Fig.4.49a corresponden a los materiales compuestos Al/SiC-MMCs pasivados con  $\text{Ce}^{+3}$  por inmersión, los cuales presentan una constante de tiempo ( $|Z_{\text{max}}| = \sim 1.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) a las primeras horas de inmersión debido a la presencia de un óxido de cerio hidratado ( $\text{CeO}_2$ ). Cambios muy notables de los diagramas de impedancia en la región de baja frecuencia empiezan a observarse desde el primer día de inmersión, es decir una segunda constante de tiempo aparece con un ángulo de fase  $> 20^\circ$ , esto indica el proceso de la iniciación de picaduras, la capacitancia total ( $C_t^\circ$ ) incrementa desde 19-256  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  y la resistencia superficial disminuye de 9-2  $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

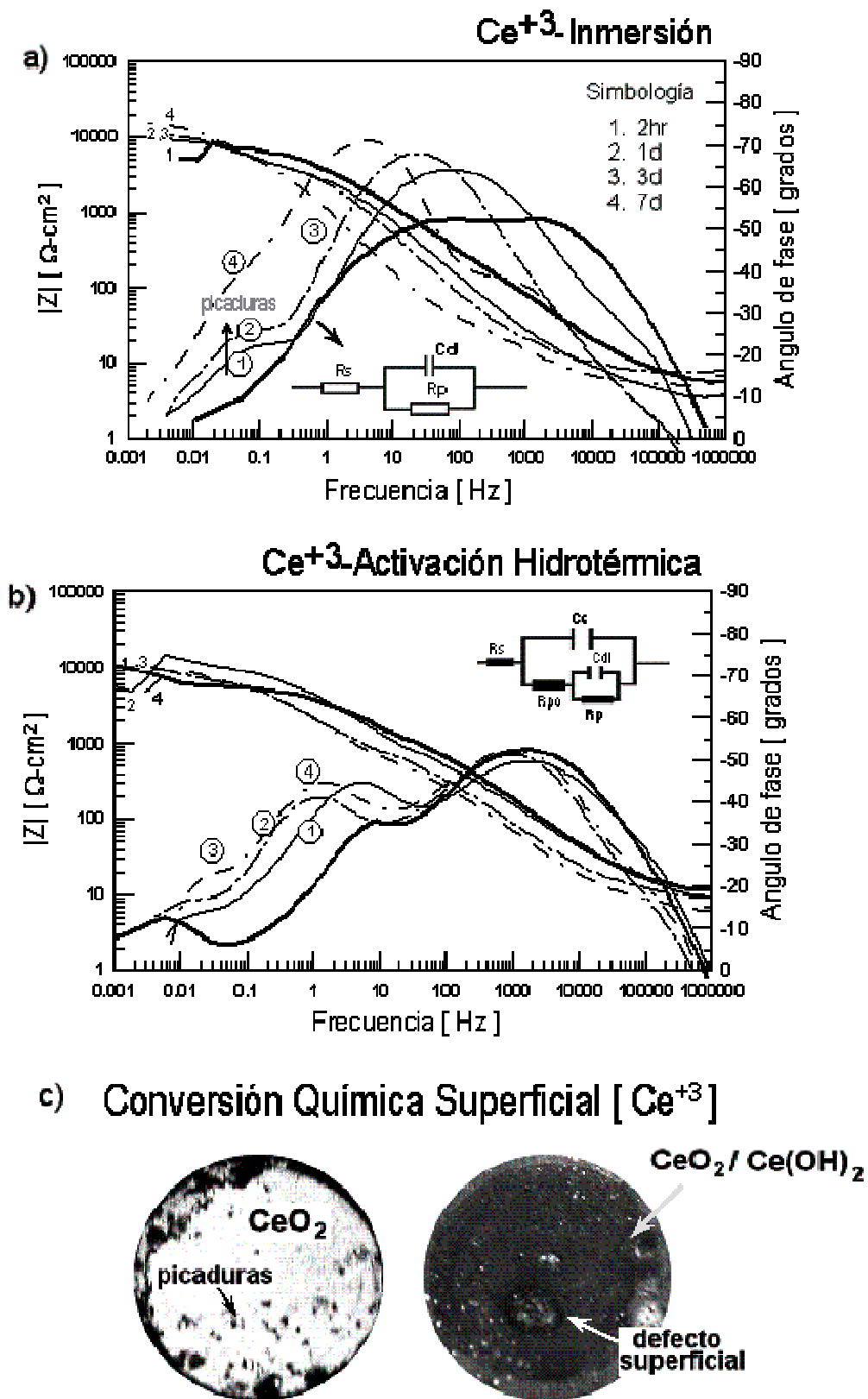


Fig. 4.49.— a) y b) Resultados de impedancia y apariencia superficial para el material Al/SiC-MMC pasivado con Ce<sup>+</sup> después de 7 días de inmersión en 35 g/l NaCl.

Pero a 7 días de inmersión la superficie adsorbió especies iónicas que provienen del medio corrosivo y logran formar compuestos base cerio dentro de las cavidades que provocan un incremento ligero de la resistencia ( $R_p^\circ$ ) a  $7 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Mediante microscopia óptica se detecto orificios sobre el recubrimiento (Fig.4.49c).

Mientras tanto con solo 4 horas de tratamiento se formó una película de  $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_2$  que cubre satisfactoriamente los sitios susceptibles a la corrosión por picaduras (SiC-cátodos) con baja permeabilidad del electrolito por los poros, la eficiencia de este recubrimiento se nota claramente en la estabilidad de las curvas de impedancia (Fig.4.49b) durante casi 7 días de inmersión en 35 g/l NaCl, es característico encontrar que la capacitancia en estos recubrimientos incrementen ligeramente de 2 a  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  con variaciones despreciables de la resistencia a la polarización ( $R_p$ )  $\sim 10$  a  $7 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Al término de la prueba corrosiva la muestra no presentó picaduras en el recubrimiento, debido a la formación de un recubrimiento durable de  $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_2$  que disminuye la corriente catódica entre SiC/ $\text{Al}_{\text{matriz}}$  y la velocidad de reducción del oxígeno disminuye considerablemente durante el tiempo de inmersión en soluciones que contienen cloruros. En cambio los materiales fundidos IM390 continúan presentando graves problemas durante los tratamientos de protección superficial ( $R_p^\circ=1 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )( $t_{\text{pit}}<1\text{d}$ ) debido a los efectos colaterales de un estructura gruesa con defectos sobre el proceso de conversión química superficial con Ce.

Por otro lado de acuerdo a la experiencia de Mansfeld [1,13,109,111] se mejoró la resistencia a la corrosión del material compuesto Al/SiC-MMC, [ver Fig.4.50]  $\sim 10^3$  a  $10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$  con variaciones despreciables en su capacitancia ( $C_c^\circ$ ) de 0.1 a  $1\mu\text{F}/\text{cm}^2$  en condiciones normales del laboratorio combinando los inhibidores Ce/Mo.

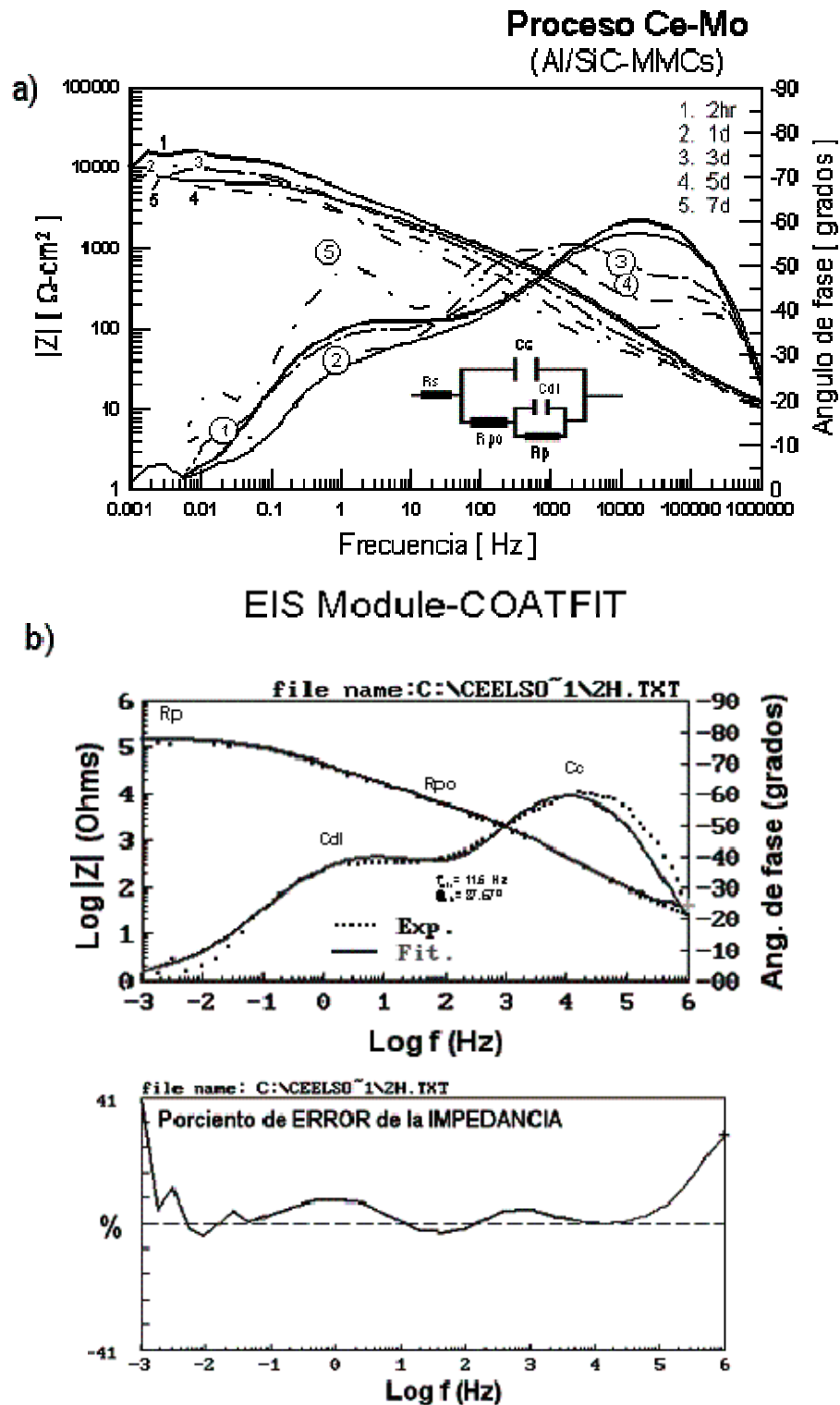


Fig. 4.50.— a) Resultados de impedancia para el material Al/SiC-MMC pasivado con Ce-Mo inmerso por 7 días en 35 g/l NaCl y b) estimación de los parámetros del circuito utilizando el programa COATFIT [95].

La reacción de reducción del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$ ) y del oxígeno en los sitios catódicos provocan una aceleración del proceso de oxidación del CERIO ( $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$ ) por incrementos del pH en la solución (pH>2) para lograr depositar un compuesto complejo de Cerio resistente de color amarillo en tiempos relativamente cortos ( $2Ce^{+3} + 2H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2Ce(OH)_2^{+2}$  ó  $4Ce^{+3} + O_2 + 2H_2O_2 + 4OH^- \rightarrow 4Ce(OH)_2^{+2}$ ), pero a pH's<2 esta reacción de oxidación no es factible. Mientras que en los sitios anódicos se realiza una reacción de disolución del aluminio ( $Al \longrightarrow Al^{+3} + 3e^-$ ) que combinándose con el oxígeno ( $O_2$ ) favorece el incremento del espesor de la película de óxido de aluminio, durante estos eventos también se produce gas de hidrógeno ( $H_2$ ) que provienen de los sitios catódicos ( $2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$ ).

En general la precipitación del compuesto  $Ce^{+4}/CeO_2$  en los sitios catódicos y la infiltración iónica de  $Mo^{+6}$  en los poros del recubrimiento de hidróxido de aluminio [ $Al^{+3}/Al(OH)_3$ ] incrementan la resistencia a la corrosión por picaduras por mas de 7 días en un ambiente corrosivo que contiene cloruros en los materiales compuestos de matriz metálica (Al/SiC-MMCs) en tan solo 6 a 8 horas de tratamiento comparado con los resultados observados por el proceso de inmersión total en 100g/l  $CeCl_3$  por 7 días (Fig.4.49a).

La Figura 4.50a muestra las curvas de impedancia para los materiales compuestos Al/SiC-MMCs tratados químicamente con Ce-Mo, dos constantes de tiempo muy estables se observan en los primeros días de inmersión con un mínimo del ángulo de fase a frecuencias intermedias alcanzando impedancias de  $\sim 10^5 \Omega \cdot cm^2$ . Pero al incrementar el tiempo de inmersión la película adsorbe  $H_2O$ -humedad causando una caída ligera de la impedancia a  $10^4 \Omega \cdot cm^2$  que después es recuperada debido al bloqueo de los poros por productos de oxidación

base  $\text{Mo}^{+6}$  ó  $\text{Ce}^{+3}$  que incrementan la resistencia de los poros ( $R_{po}^{\circ}$ ) de 3.7 a 9  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , esto se observa en la ocurrencia de curvas complejas con tres constantes de tiempo a partir del 3<sup>er</sup> día de inmersión. Otra variable que nos da información de la excelente resistencia del recubrimiento es por cambios despreciables en su capacitancia ( $0.1-1 \mu/\text{cm}^2$ ). Estos parámetros de impedancia se estimaron con un porcentaje de error muy bajo utilizando el programa de computo COATFIT donde los puntos experimentales coinciden con la curva simulada (Fig.4.50b).

En conclusión las Fig.4.51 y 4.52 muestra como los iones de  $\text{Ce}^{+4}$  y  $\text{Mo}^{+6}$  juegan un papel muy importante en la protección a la corrosión de los materiales de aluminio que contienen cristales de Si o partículas de refuerzo (SiC). Entonces se observó que la resistencia a las picaduras de los recubrimientos con Ce-Mo fue mayor comparada con los tratamientos  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{CeCl}_3$ , agua hirviendo sin inhibidores o con muestras sin protección como se indica a continuación.

$$\text{Ce-Mo} > \text{Mo}^{+6} > \text{Ce}^{+3} > \text{agua hirviendo} > \text{sin protección}$$

$$10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2 (t_{\text{pit}} > 28\text{d}) \quad 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2 (t_{\text{pit}} < 14\text{d}) \quad 10^3 \Omega\cdot\text{cm}^2 (t_{\text{pit}} < 2\text{d})$$



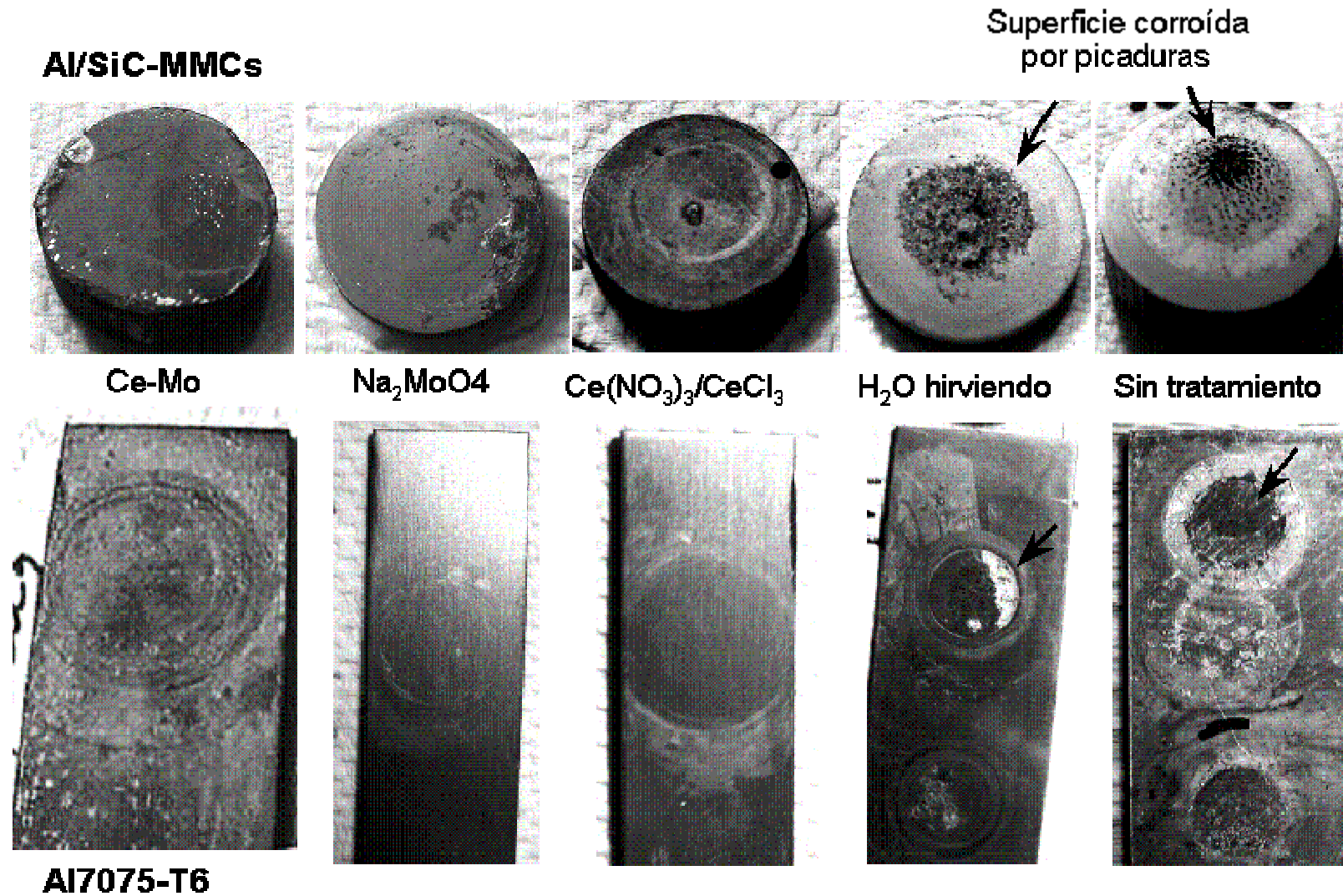


Fig. 4.51.— Apariencia superficial de los materiales de aluminio pasivados químicamente con  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$  o con el proceso Ce-Mo después de 7 días de inmersión en 35 g/l NaCl.

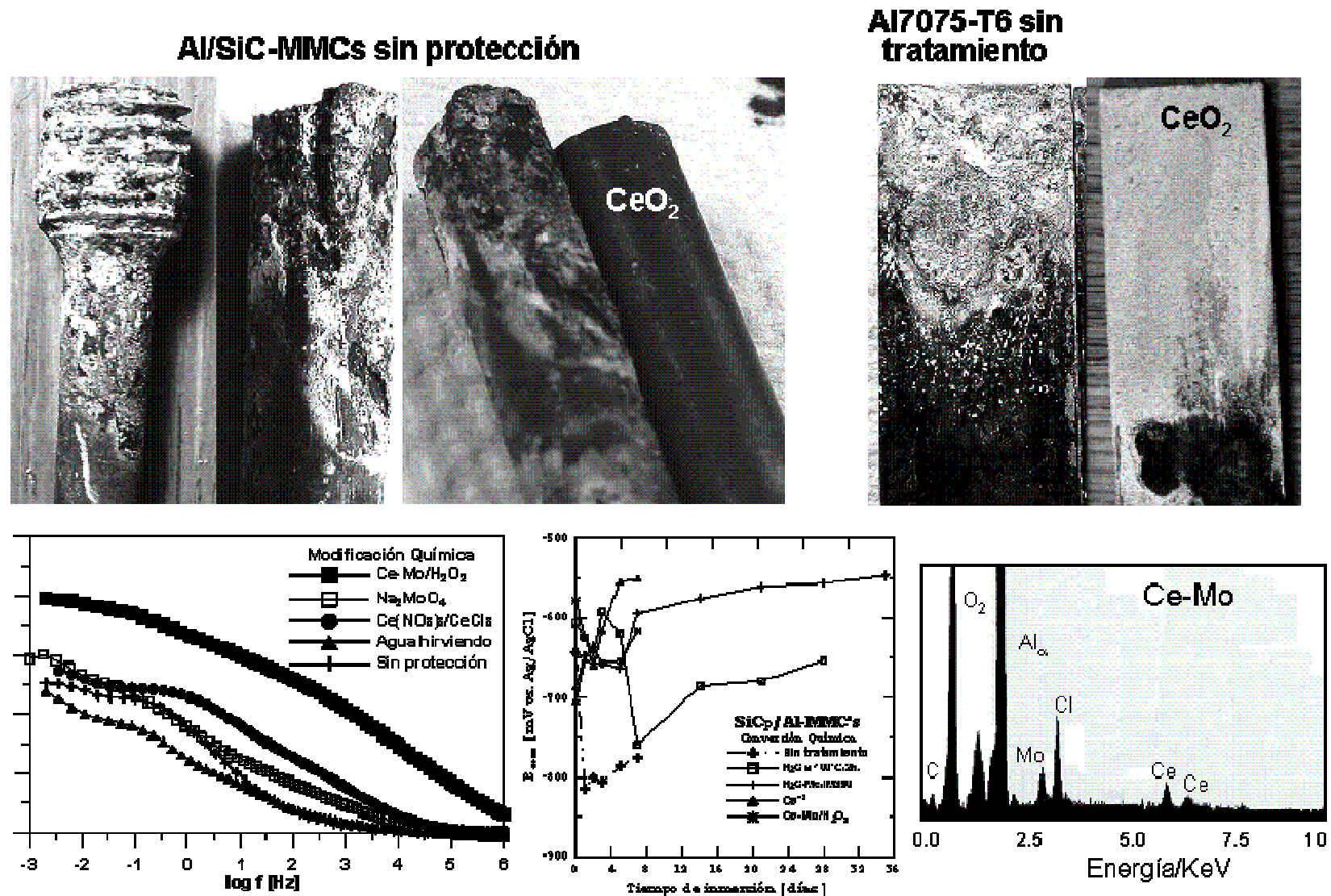


Fig. 4.52.— Resultados de pruebas de corrosión en los materiales compuestos Al/SiC-MMCs pasivados químicamente con el proceso Ce-Mo después de varios días de inmersión en 35 g/l NaCl.

# Capítulo V

## Resumen de los Resultados

### 5.1. Al/SiC-MMC sin protección

1. La estructura de los materiales compuestos Al/SiC-MMCs producidos por la tecnología OSPREY (proceso de solidificación rápida) está compuesta por precipitados finos de SiC con granos equiaxiales sin fases eutécticas. La resistencia tensil de los materiales Al/SiC-MMCs ( $\sigma_{UTS}=530$  MPa) es mayor que la del material de Al-Si obtenida por el método convencional de fusión IM390 ( $\sigma_{UTS}=280$  MPa).
2. Los diagramas de impedancia (EIS) revelaron una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias en los materiales de aluminio inmersos por 7 días en soluciones que contienen cloruros. Esta característica está asociado al proceso de corrosión por picaduras. Pero su velocidad de propagación depende de la composición química, proceso de producción, y características microestructurales, por ejemplo el material fundido IM390 resultó con daños más severos ( $A_{pit}=0.6\text{cm}^2$ , >140 picaduras con cavidades que se extienden hasta  $1\text{mm}^2$ ) que el material compuesto Al/SiC-MMC ( $A_{pit}=0.37\text{ cm}^2$ , ~85 picaduras finas) o la aleación comercial Al7075-T6 ( $A_{pit}=0.05\text{ cm}^2$ , ~10 picaduras). Por microscopía óptica se observó que las picaduras se inician preferencialmente alrededor de las partículas de segunda fase (SiC o Si) y en las irregularidades de la película de óxido natural.

## 5.2. Pre-oxidación

Los diagramas de impedancia y las imágenes de SEM revelaron la presencia de una película de óxido formada a 500 °C durante 2, 10 y 20 horas de exposición, este asilante evitó la corrosión por picaduras. Pero la desventaja de este tratamiento es que a tiempos prolongados (>10h) los materiales de aluminio reforzado con partículas de carburo de silicio (Al/SiC-MMC) resultan en un engrosamiento microestructural. Esto debilita la resistencia mecánica por la pérdida de los beneficios microestructurales obtenidas por el proceso de atomización y depositación por rocío (OSPNEY).

## 5.3. Anodizado en ácido sulfúrico

En base a los resultados de esta investigación, el anodizado en ácido sulfúrico (SAA) seguido por un sellado en una solución hirviendo que contiene sales de níquel ó sales de cerio produce una superficie muy resistente a la corrosión en las aleaciones comerciales de aluminio, como la Al7075-T6, cuando se exponen por más de dos semanas en 35 g/l NaCl a condiciones de laboratorio. Sellando con sales de cerio el digrama de impedancia presenta dos constantes de tiempo muy estables en todo el rango de frecuencia, mientras que el sellado en sales de níquel una segunda constante en la región de alta frecuencia es más notoria a medida que incrementa el tiempo de inmersión, esto indica que las sales de cerio y sales de níquel tienen un mecanismo de sellado muy diferente. En el caso del material de aluminio reforzado con partículas de carburo de silicio (Al/SiC-MMC) los métodos tradicionales de sellado en soluciones hirviendo no mejoraron la resistencia a la corrosión. Pero sellando a temperatura ambiente en sales de níquel la resistencia a la corrosión se incrementó favorablemente hasta  $10^6 \Omega\text{-cm}^2$  con cambios ligeros en su capacitancia de 4 a  $45 \mu\text{F/cm}^2$  sin presentar alteraciones del recubrimiento durante 28 días de inmersión en 35 g/l NaCl. La razón del porque los

métodos convencionales de sellado no sirven en el material Al/SiC-MMC se debe a la presencia de las partículas de SiC, que obstaculizan la formación de una película continua de óxido de aluminio. Pero el uso de una pintura orgánico (resina de poliuretano-MIBK) sobre la superficie de los anodizados incrementa sustancialmente el rendimiento de la superficie de  $10^3$  a  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  con capacitancias constantes de  $\sim 1 \text{ nF/cm}^2$ . Mientras tanto los materiales fundidos siguen presentando problemas por sus características microestructurales durante el anodizado.

#### 5.4. Pinturas anticorrosivas

La aplicación de una capa delgada de pintura base  $\text{ZnPO}_4$  o base solventes orgánicos muestran degradación superficial durante 28 días de inmersión en 35 g/l NaCl, pero la combinación de estas pinturas sobre un PRIMER ofrecen excelente protección a la corrosión por más de 28 días de inmersión. El uso de pretratamientos como el anodizado pueden reducir el espesor de las pinturas que se requieren en los sistemas multicapas.

#### 5.5. Conversión química superficial con Ce, Mo o Ce-Mo

1. Durante el proceso de inmersión en soluciones que contienen 100 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  por periodos prolongados a temperatura ambiente producen recubrimientos de bajo rendimiento en los MMCs. Los diagramas de impedancia mostraron picaduras en las primeras horas de inmersión en 35 g/l NaCl con incrementos pronunciados en su capacitancia ( $C_t > 653 \mu\text{F/cm}^2$ ). Mientras que la difusión de iones  $\text{Mo}^+$  sobre la película de hidróxido de aluminio por polarización anódica en 0.1M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  durante 3h logró extender el tiempo de iniciación de las picaduras hasta 14 días de inmersión con cambios ligeros en su capacitancia de 5 a  $25 \mu\text{F/cm}^2$ , pero las muestras (Al/SiC-

MMCs) tratadas en una solución hirviendo con  $\text{Mo}^+$  no presentaron picaduras por más de 28 días de inmersión.

2. Otros recubrimientos resistentes a la corrosión base  $\text{Ce}^+$  se formaron en los materiales compuestos Al/SiC-MMCs durante 7 días de inmersión en 100 g/l  $\text{CeCl}_3$  a temperatura ambiente, sin embargo la misma resistencia a la corrosión es obtenida en tan solo 4h de inmersión en soluciones hirviendo que contienen  $\text{Ce}^+$  [ $\text{CeCl}_3$  o  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ].
3. Los materiales compuestos Al/SiC-MMCs pasivados con el proceso Ce-Mo producen un recubrimiento resistente a la corrosión en cuestión de horas ( $t < 8\text{h}$ ) comparado con los procesos de inmersión prolongada ( $t > 7\text{d}$ ). El óxido de cerio es formado a través de reacciones químicas que se desarrollan durante el tratamiento de inmersión en soluciones calientes que contienen sales de cerio, mientras que la incorporación de  $\text{Mo}^+$  en el recubrimiento [ $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_2$ ] es obtenido por reacciones electroquímicas entre los molybdatos y el óxido hidratado de aluminio [ $\text{Al}^{+3}/\text{Al}(\text{OH})_3$ ]. Los resultados del análisis superficial mostraron que el recubrimiento de óxido de cerio es enriquecido con precipitados de óxido de molibdeno que se forman alrededor de las partículas de segunda fase o dentro de los poros del recubrimiento. Entonces la presencia del  $\text{Ce}^+$  y  $\text{Mo}^+$  en la superficie del óxido de aluminio actúan como una barrera al ataque agresivo de los iones cloruro sobre los sitios activos, esto se observó por el incremento de la impedancia de  $10^3$  a  $10^5 \Omega$  con variaciones despreciables en su capacitancia- $C_c$  de 0.1 a  $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  durante 7 días de inmersión en 35g/l NaCl o por observación visual de las muestras expuestas por 28 días las cuales no revelaron picaduras en la superficie. Sin embargo estos tratamientos de protección no sirvieron en los materiales fundidos.

# Capítulo VI

## Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos de la evaluación de la efectividad de los diferentes tratamientos de modificación superficial aplicados a un material de aluminio reforzado con partículas de carburo de silicio (Al/Si-MMCs) se concluye lo siguiente:

1. Se observó una corrosión por picaduras en el material compuesto Al/SiC-MMCs en soluciones que contienen cloruros (15-65 g/l NaCl).
2. La efectividad de los tratamientos superficiales explorados como la pre-oxidación, anodizado y modificación química superficial depende de la cantidad, forma y tamaño de los precipitados de segunda fase (Si o SiC) dispersados en la matrix de aluminio.
3. El anodizado en ácido sulfúrico seguido por un sellado tradicional en soluciones hirviendo no sirven en la protección de los materiales Al/SiC-MMCs. Pero al tratarlos en un baño que contiene sales de níquel a temperatura ambiente (sellado en frío) produce una superficie resistente a la corrosión hasta por 21 días en 35 g/l NaCl.
4. El uso de capas delgadas de pinturas base  $ZnPO_4$  o base solventes orgánicos no protegen a los Al/SiC-MMCs de la degradación superficial en 35 g/l NaCl. Pero multicapas de estas pinturas o la aplicación de una resina de poliuretano sobre una

superficie ligeramente anodizada son muy resistentes hasta por más de 28 días de inmersión en 35 g/l NaCl.

5. Los recubrimientos producidos por inmersión en 100 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ó 100 g/l  $\text{CeCl}_3$  durante 7 días son bastantes resistentes a la corrosión. Mientras que los tratamientos en soluciones hirviendo que también contienen  $\text{Ce}^+$  y  $\text{Mo}^+$  forman recubrimientos muy resistentes a la corrosión en menor tiempo (cuestión de horas, proceso Ce-Mo).



# Capítulo VII

## Recomendaciones para Trabajos a Futuro

Una investigación a futuro sería probar otros electrolitos en el proceso de anodizado como el ácido fosfórico, pentaborato de amonio y mezclas de ácido sulfúrico-bórico, ácido sulfúrico-molybdatos o permanganatos, y como inhibidores Ce, Y, La, Pr y Si/Ce a diferentes concentraciones para optimizar el proceso del sellado mediante estadística factorial. También se recomienda un estudio detallado de las características microestructurales de los Al/SiC-MMCs para identificar el papel que juegan en la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos de aluminio base SiC. La superficie de los materiales sellados y sin sellar puede ser caracterizados por técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM), Spectroscopía Electroquímica de Impedancia (EIS), Spectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) de la sección transversal de las muestras selladas para determinar la localización y la composición química de los compuestos formados entre los poros, y ESCA para determinar estado de oxidación de los elementos. El entendimiento del mecanismo del sellado ayudaran a desarrollar nuevos métodos más efectivos para la protección de materiales de aluminio.

Por otro lado en este trabajo también se observó que la combinación del anodizado y la aplicación de un polímero y/o capas alternadas de una pintura o el tratamiento de conversión química superficial Ce-Mo produce sustancialmente una superficie muy resistente a la corrosión en los materiales compuestos de aluminio (Al/SiC-MMCs). Pero existen otras de protección que no se han explorado como son la técnica sol-gel, deposición de películas delgadas plasma ó en en fase vapor (CVD).

En base a los resultados obtenidos en la aplicación del proceso Ce-Mo al material Al/SiC-MMCs, se concluye que este proceso es efectivo en proveer resistencia a la corrosión por picaduras. Pero puede ser mejor mediante la adición de un agente oxidante como el  $H_2O_2$  para favorecer la precipitación del  $Ce(OH)_3$  en la superficie metálica en tan solo 30 minutos. El Ce y Mo ambientalmente son muy aceptables y pueden ser investigados para la pasivación en otros materiales como aceros inoxidables del tipo SS316-L y SS304, para desplazar los tratamientos convencionales que involucran al ión contaminante  $Cr^{+6}$ .

Investigación a futuro debe concentrarse en el reemplazo de la etapa Polarización Anódica usado en el proceso Ce-Mo, el cual es difícil para aplicaciones industriales. Posiblemente puede ser reemplazado por una simple inmersión para dopar la película de óxido con  $Mo^+$ . Los estudios de laboratorio realizados en este trabajo mostraron que los espectros de impedancia para el proceso de inmersión a temperatura ambiente presentan una constante de tiempo, indicando que se requiere más de 7 días para producir un recubrimiento de  $Na_2MoO_4$  protector. En cambio a temperaturas cercanas a ebullición los diagramas de impedancia presentaron dos constantes de tiempo característicos a la presencia de un recubrimiento de color amarillo, que se formó en tan solo algunas horas de tratamiento.

El proceso Ce-Mo puede extenderse a otros materiales compuestos de matrix metálica como Al/grafito, Al/ $Al_2O_3$  o aquellos que tienen alta concentración de Cu, Mg o Si, Al-Ag, que aún no se han investigado, y métodos de protección a la corrosión son requeridos. Esta clase de materiales, debido al acoplamiento galvánico entre las partículas de refuerzo y la matrix de aluminio, el proceso de corrosión por picaduras es predominante y la densidad de picaduras ha sido reportado a ser tan grande que las propias aleaciones comerciales de

aluminio estudiadas en las mismas condiciones corrosivas [1,24]. Intentos se hicieron en este trabajo para incrementar el tiempo de la iniciación de las picaduras, pero el ataque localizado nunca se eliminó por completo al utilizar los métodos de protección como pre-oxidación a elevadas temperaturas, anodizado en ácido sulfúrico, aplicación de pinturas y procesos de modificación superficial. La mayoría de estos tratamientos no sirvieron por la presencia de las partículas de refuerzo, para minimizar estos efectos un pre-tratamiento en una solución de bicarbonato se recomienda para desprender las partículas de la superficie de la película de óxido.

# Referencias

1. Mansfeld, F., Lin, S., Kim, S., and Shih, H., "Corrosion Protection of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites by Chemical Passivation," *Corrosion Science*, Vol. 45, No. 8, pp. 615-631 (1989).
2. Liu, Y., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H., and Shimizu, K., "Chromate Conversion Coatings on Aluminum-Copper Alloys," *Corrosion Science*, 47, pp. 341-354 (2005).
3. Hamdy, A., Beccaria, A., and Traverso, P., "Corrosion Protection of AA6061 T6-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite by Molybdate Conversion Coatings," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 35, No. 5, pp. 467-472 (2005).
4. Liu, X.F., Huang, H.C., Gu, H.C., "Crack Growth Behavior of High Strength Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution with Corrosion Inhibiting Pigments," *International Journal of Fatigue* 24, pp. 803-809 (2002).
5. Tiwari, S., Balasubramaniam, R., and Gupta, M., "Corrosion Behavior of SiC Reinforced Magnesium Composites," *Corrosion Science*, 49, pp. 711-725 (2007).
6. Saheb, N., Laoui, T., Daud, A.R., Yahaya, R., and Radiman, S., "Microstructure and Hardness Behaviors of Ti-Containing Al-Si Alloys," *Philosophical Magazine A*, Vol. 82, No. 4, pp.803-814 (2002).
7. Kiourtsidis, G.E., Skolianos, S.M., and Pavlidou, E.G., "A Study on Pitting Behavior of AA2024/SiCp Composites using the Double Cycle Polarization Technique," *Corrosion Science*, 41, pp. 1185-1203 (1999).
8. De Salazar, J.M.G., Ureña, A., Manzanedo, S., and Barrena, M.I., "Corrosion Behavior of AA6061 and AA7075 Reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles in Aerated 3.5% Chloride Solutions: Potentiodynamic Measurements and Microstructure Evaluation," *Corrosion Science*, 41, pp. 529-545 (1999).
9. Liu, Y., Arenas, A.M., Garcia-Vergara, S.G., Skeldon, P., Thompson, G.E., Shimizu, K., and Habazaki, H., "Ageing Effects in the Growth of Chromate Conversion Coatings on Aluminum," *Corrosion Science*, 47, pp. 145-150 (2005).
10. Knudsen, O., Tanem, B., Bjørgum, A., Mårdalen, J., and Hallenstret, M., "Anodising as Pre-treatment before Organic Coating of Extruded and Cast Aluminum Alloys," *Corrosion Science*, 46, pp. 2081-2095 (2004).
11. Lunder, O., Walmsley, J.C., Mack, P., and Nisancioglu, K., "Formation and Characterization of a Chromate Conversion Coating on AA6660 Aluminum," *Corrosion Science*, 47, pp. 1604-1624 (2005).
12. Xingwen, Y., Chunan, C., Zhiming, Y., Derui, Z., and Zhongda, Y., "Corrosion Behavior of Rare-Earth Metal (REM) Conversion On Aluminum Alloy LY12," *Materials Science and Engineering A284*, pp. 56-63 (2000).
13. Mansfeld, F., and Wang, Y., "Development of 'Stainless' Aluminum Alloys by Surface Modification," *Materials Science and Engineering A198*, pp. 51-61 (1995).
14. Dominguez, L., Fernandes, J.C.S., Da Cunha Belo, M., Ferreira, M.G.S., and Guerra-Rosa, L., "Anodising of 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications," *Corrosion Science*, 45, pp. 149-160 (2003).

15. Moutalier, V., Gigandet, M.P., Ricq, L., and Pagetti, L., "Electrochemical Characterization of Anodic Oxidation Films Formed in Presence of Corrosion Inhibitors," *Applied Surface Science*, 183, pp. 1-9 (2001).
16. Moutalier, V., Gigandet, M.P., Normand, B., and Pagetti, L., "EIS Characterization of Anodic Films Formed on 2024 Aluminum Alloy, in Sulphuric Acid Containing Molybdate or Permanganate Species," *Corrosion Science*, 47, pp. 937-951 (2005).
17. Chen, C., and Mansfeld, F., "Corrosion Protection of an Al6092/SiCp Metal Matrix Composite," *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 6, pp. 1075-1082 (1997).
18. Kalantary, M.R., Gabe, D.R., Ross, D.H., "A Model for the Mechanism of Nickel Fluoride Cold Sealing of Anodized Aluminum," *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, pp. 268-276 (1992)
19. Poulain, V., Petijean, J.P., Dumont, E., and Dugnoille, B., "Pretreatments and Filiform Corrosion Resistance of Cathaphoretic Painted Aluminum Characterization by EIS and Spectroscopic Ellipsometry," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Nos. 7/8, pp. 1223-1231 (1996).
20. Fedrizzi, L., Bianchi, A., Deflorian, F., Rossi, S., and Bonora, P.L., "Effect of Chemical Cleaning on the Corrosion Behavior of Painted Aluminum Alloys," *Electrochimica Acta*, 47, pp. 2159-2168 (2002).
21. Mishra, A.K., and Balasubramaniam, R., "Corrosion Inhibition of Aluminum Alloys AA2014 by Rare Earth Chlorides," *Corrosion Science*, 49, pp. 1027-1044 (2007).
22. Campestrini, P., Terry, H., Hovestad, A., De Wit, J.H.W., "Formation of a Cerium-Based Conversion Coating on AA2024: Relationship with the Microstructure," *Surface and Coatings Technology*, 176, pp. 365-381 (2004).
23. Hamdy, A.S., Beccaria, A.M., and Traverso, P., "Corrosion Protection of Aluminum Metal-Matrix Composites by Cerium Conversion Coatings," *Surf. Interface Anal.* 34, pp. 171-175 (2002).
24. Mansfeld, F., Lin, S., Kim, S., and Shih, H., "Pitting and Passivation of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 1, pp. 78-82 (1990).
25. Mansfeld, F., and Wang, Y., "Corrosion Protection of Higher-Copper Aluminum Alloys by Surface Modification," *British Corrosion Journal*, Vol. 29, No. 3, pp. 194-200 (1994).
26. Pardo, A., Merino, M.C., Arrabal, R., Viejo, F., Carboneras, M., and Muñoz, J.A., "Influence of Ce Surface Treatments on Corrosion Behavior of Al<sub>3xx.x</sub>/SiCp Composites in 3.5 wt.% NaCl," *Corrosion Science*, 48, pp. 3035-3048 (2006).
27. Scholes, F.H., Soste, C., Huhges, A.E., Hardin, S.G., Curtis, P.R., "The Role of Hydrogen Peroxide in the Deposition of Cerium Based Conversion Coatings," *Applied Surface Science*, 253, pp. 1770-1780 (2006).
28. Ward, P.J., Atkinson, H.V., Anderson, P.R.G., Elias, L.G., Garcia, B., Kahlen, L., and Rodriguez-Ibabe, J.-M., "Semi-solid processing of Novel MMC's Based on Hypereutectic Aluminum-Silicon Alloys," *Acta mater*, Vol. 44, No. 5, pp. 1717-1727, 1996.
29. Wu, Y., and Lavernia, E.J., "Spray-Atomized and Codeposited 6061 Al/SiCp Composites," *JOM*, Vol. 43, No. 8, August, 1991, pp. 32-35.

30. Estrada, J.L., and Duszczyc, J., "Characteristics of Rapidly Solidified Al-Si-X Preforms Produced by the Osprey Process," *Journal of Materials Science*, 25(1990) 1381-1391.
31. Kenchington, H.S., Eisenhauer, J.L., and Green J.A.S., "A Technology Roadmap for the U.S. Aluminum Industry," *JOM-A publication of the Minerals, Metals & Materials Society*, August 1997, pp. 18-21.
32. Kuroishi, N., Odani, Y., and Takeda, Y., "High Strength, High Wear Resistance Aluminum Silicon PM Alloys," *Metal Powder Rep.*, 1985, Vol.40, pp. 642-645.
33. Sumitomo Electric Industries, "New Powder-Metallurgical Wrought Aluminum Alloys," *Technical Report*, 1-1. Koya-kita 1-Chome, Itami, Hyogo, 664 JAPAN. Tel: 0727-72-4535.
34. Korevaar, B.M., and Duszczyc, J., "Processing of P/M Rapidly Solidified Al-Si-X Aluminum Alloys for Wear and High Temperature Resistance Applications," *Technical Report, Delft University of Technology October 1987*.
35. Bond, G.M., Robertson, I.M., and Birnbaun, H.K., "The Influence of Hydrogen of Deformation and Fracture Processes in High-Strength Aluminum Alloy," *Acta Metall.*, Vol. 9, 1987, pp. 2289-2296.
36. Louthan, Jr., and Dexter, A.H., "Hydrogen Embrittlement of 1100 Aluminum," *Metallurgical Transactions A*, Vol. 6A, August 1975, pp.1655-1657.
37. Estrada, J.L., "Gas Entrapment and Evolution in Aluminum Alloys Produced by Powder Metallurgy," *PhD thesis*, Delft University of Technology, October 1990.
38. Duszczyc, J. et al., "The Osprey Preform Process and its Applications to Aluminum Alloys Including Wear and High Temperature Resistance Al-20Si-3Cu Alloys," *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol.18-21, 1988, MPIF, pp. 441-453.
39. Leatham, A.G., Ogilvy, A.J.W., and Elias, L.G., "The Osprey Preform Process and its Application to Light Alloys and Composites," *P/M in Aerospace and Defense Technologies*, 1991, MPIF.
40. Leatham, A.G., Ogilvy, A.J.W., and Chesney, P.F., "The Production of Advanced Materials by Means of the Osprey Process," *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vols.18-21, pp.475-488 (1988).
41. Lavernia, E.J., Perez, R.J., and Zhang, J., "Damping Behavior of Discontinuously Reinforced Al Alloy Metal-Matrix Composites," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26A, pp. 2803-2818 (1995).
42. Wu, Y., Cassada, W.A., and Lavernia, E.J., "Microstructure and Mechanical Properties of Spray-Deposited Al-17Si-4.5Cu-0.6Mg Wrought Alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26A, pp. 1235-1247 (1995).
43. McDonald, S.D., Nogita, K., and Dahle, A.K., "Eutectic Nucleation in Al-Si Alloys," *Acta Materialia*, 52, pp.4273-4280 (2004).
44. Kaesche, H., "Passivity of Metals," edited by R.P. Frankhtal and J. Kruger, *The Electrochem., Soc.*, Princeton, New Jersey, 1978, p.935.
45. Aylor, D.M., and Moran, P.J., *J. Electrochem. Soc.*, 132 (6), 1277 (1985).
46. Hihara, L.H., and Latanision, R.M., "Galvanic Corrosion of Aluminum Metal Matrix Composites," *Technical Report No. 2 to ONR*, Grant No. 14-89-J—1588 (1991).
47. Trzaskoma, "Metal Matrix Composites: Mechanism and Properties," edited by R.K. Everett and R.J. Arsenault, *Academic Press*, 383-404 (1991).

48. Fontana, M.G., and Greene, N.D., "Corrosion Engineering," 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1978.
49. Wernick, S., Pinner, R., and Sheasby, P.G., "The surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloy," 5<sup>th</sup> Edition, pub. ASTM, Vol. 1, Ch.5, pp. 220-228.
50. Suay, J.J., Giménez, E., Rodríguez, T., Habbib, K., and Saura, J.J., "Characterization of anodized and sealed aluminum by EIS," *Corrosion Science*, 45, pp. 611-624 (2003).
51. González, J.A., López, V., Bautista, A., and Otero, E., "Characterization of Porous Aluminum Oxide Films from A.C. Impedance Measurements," *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, pp. 229-238 (1999).
52. Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Wang, Y.M., Kuo, H.H., and Keila, S., "Effect of alloy types on the Anodizing Process of Aluminum," *Surface & Coatings Technology*, 200, pp. 2634-2641 (2006).
53. Mansfeld, F., and Perez, F.J., "Surface Modification of Al/15%SiC Metal Matrix Composites in Molten Salts Containing CeCl<sub>3</sub>," Vol. 45, No. 8, pp. 615-631 (1989).
54. Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J., Osuna, R.M., and Marcos, M., "CERALUMINA: Cerium-Aluminum Oxide Heterogeneous Conversion Coating," *Applied Surface Science* (in Press).
55. Kalantary, M.R., Gabe, D.R., and Ross, D.H., "Sealing Test and the Aging of Cold Sealed Anodized Aluminum," *Plating and Surface Finishing*, pp. 24-46. (July 1991).
56. Kalantary, M.R., Gabe, D.R., and Ross, D.H., "Sealing of Electrolytically Formed Porous Films of Aluminum by Nickel Fluoride Process," *Plating and Surface Finishing*, pp. 52-56. (Dec. 1993).
57. Dito, A., and Tegiacchi, F., "Cold Sealing of Anodized Aluminum with Nickel Salt Solutions," *Plating and Surface Finishing*, (June, 1995), pp. 72-78.
58. Zuo, Y., Zhao, P.H., and Zhao, J.M., "The Influences of Sealing Methods on Corrosion Behavior of Anodized Aluminum Alloys in NaCl Solutions," *Surface & Coatings Technology*, 166, pp. 237-242 (2003).
59. Qualanod Specifications: "For Cold Seal Processing Based on Nickel Fluoride," 1990.
60. Stirland, J., and Bicknell, W., *J. Electrochem. Soc.*, 106, 481 (1959).
61. Nodi, H.J. and Fuerstam, M., *J. Physical Chemistry*, 61, 640 (1957).
62. Murphy, J.F., *Plating*, 54, 1241 (1967).
63. Hinton, B.R.W., *Metal Finishing*, 89 (9), 55 (1991).
64. Shaw, B.A., Davis, G.D., Fritz, T.L., and Olver, K.A., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 359 (1990).
65. Strainick, M.A., *Corrosion/85*, paper No.380, NACE, 1985.
66. Decroly, A., and Petitjean, J.P., "Study of the Deposition of Cerium Oxide by Conversion on to Aluminum Alloys," *Surface & Coatings Technology*, 194, pp. 1-9 (2005).
67. Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., and Ryan, N.E., *Corrosion/86*, paper No. 197, NACE, 1986.
68. Arnott, D.R., Hinton, B.R.W., and Ryan, N.E., *Corrosion*, 45, 12 (1989).
69. Mansfeld, F., Lin, S., Kim, S., and Shih, H., "Surface Modification of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites by Chemical Passivation," *Electrochimica Acta*, Vol. 34, No. 8, pp. 1123-1132 (1989).

70. Mansfeld, Xiao, H., and Wang, Y., "Evaluation of Localized Corrosion Phenomena with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA)," *J. Fac. Sci., U.A.E. Univ.*, Vol. 6, No. 3, pp. 58-87 (1994).
71. Kendig, M., and Thomas, C., *J. Electrochem. Soc.*, 139, L103, (1992).
72. Hare, C.H., *Paint and Coatings Industry*, (August, 1997), pp. 50-56.
73. Hernández, L.S., Del Amo, B., and Romagnoli, R., "Accelerated and EIS Tests for Anticorrosive Paints Pigmented with Ecological Pigments," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol.46, No.3-1999, pp.198-204.
74. Bierwagen, P.G., "Corrosion and Its Control by Coatings," *Organic Coatings for Corrosion Control*, edited by Gordon P. Bierwagen, Chapter 1 (1998), pp. 1-8.
75. Kendig, M., and Mansfeld, F., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 125, (1998), pp. 293-350.
76. Bierwagen, P.G., Tallman, D.E., Zlotnick, J., and Jeffcoate, C.S., "Defects and Heterogeneities in Corrosion Protective Organic Coatings Films and Their Effects on Film Performance," *Organic Coatings for Corrosion Control*, edited by Gordon P. Bierwagen, Chapter 10 (1998), pp. 123-136.
77. Mathivanan, L., and Radhakrishna, S., "Heat-Resistant Anticorrosive Paint Form Epoxy-Silicone Vehicles," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol.44, No.6, (1997), pp. 400-406.
78. Mansfeld, F., "The use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Evaluation of the Properties of Passive Films and Protective Coatings," *Models in Chemistry*, 132 (4), pp. 619-631 (1995).
79. Mansfeld, F., "Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Study of Corrosion Protection by Polymer Coatings," *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, pp. 187-202 (1995).
80. Mansfeld, F., Lorenz, W.J., "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes," *J. Wiley*, p. 581 (1991).
81. Lorenz, W.J., and Mansfeld, F., *Corrosion Science*, 21, p.647 (1981).
82. Kendig, M., Tsai, S., and Mansfeld, F., *Mater. Perform.*, 23 (6), p. 37, (1984).
83. MacDonald, J.R. "Impedance Spectroscopy," *John Wiley*, 1987.
84. Deflorian, F., Ferizzi, L., and Bonora, P.L., *Electrochim. Acta*, 38, p. 1609 (1993).
85. Liu, C., Bi, Q., Leyland, A., and Matthews, A., "An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of PVD Coated Steels in 0.5 N NaCl Aqueous Solution: Part I. Establishment of Equivalent Circuits for EIS Data Modeling," *Corrosion Science*, 45, pp. 1243-1256 (2003).
86. BASICS PROGRAM GUIDE: ANALEIS A/S 1.0, A software Program for the Simulation and Analysis of Electrochemical Impedance Data for Metals and Alloys, *Module 1 Basics version 2.0* (Copyright F. Mansfeld, H. Shih and C.H. Tsai 1989/90).
87. PITFIT PROGRAM GUIDE: ANALEIS A/S 1.0, A software Program for the Simulation and Analysis of Electrochemical Impedance Data for Localized Corrosion, *Module 3 PITFIT* (Copyright F. Mansfeld, H. Shih and C.H. Tsai 1990/91).
88. Shih, H., and Mansfeld, F., "A Fitting Procedure for Impedance Spectra Obtained for Cases of Localized Corrosion," *Corrosion Science*, Vol.45, No.8, pp. 610-614 (1989) August.
89. Mansfeld, F., Shih, H., Greene, H., and Tsai, C., H., "Analysis of EIS Data for Common Corrosion Processes," *Electrochemical impedance: Analysis and*



- Interpretation, ASTM STP 1188*, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp. 37-53.
90. Greene, H., "Evaluation of Corrosion Protection Methods for Al-Based Metal Matrix Composites," *Ph.D. diss., University of Southern California*, May 1992.
  91. Greene, H.J., and Mansfeld, F., "Corrosion protection of Aluminum Metal-Matrix-Composites," *Corrosion Science*, Vol.53, No.12, pp. 920-927 (1997) December.
  92. Lin, S., Greene, H., Shih, H., and Mansfeld, F., "Corrosion protection of Al/SiC Metal Matrix Composites by Anodizing," *Corrosion Science*, Vol.48, No.1, pp. 61-67 (1992) January.
  93. ANODAL PROGRAM GUIDE: ANALEIS A/S 1.0, A software Program for the Simulation and Analysis of Electrochemical Impedance Data for Anodized Aluminum, *Module 4 ANODAL* (Copyrigh F. Mansfeld, H. Shih and C.H. Tsai 1991/92).
  94. Twite, R.L. and Bierwagen, P.G., "Defect Area Calculated form Electrochemical Noise and Impedance Measurements," *Organic Coatings for Corrosion Control*, edited by Gordon p. Bierwagen, Chapter 25 (1998), pp. 308-320.
  95. COATFIT PROGRAM GUIDE: ANALEIS A/S 1.0, A software Program for the Simulation and Analysis of Electrochemical Impedance Data for Polymer Coated Metals, *Module 2 COATFIT* (Copyrigh F. Mansfeld, H. Shih and C.H. Tsai 1989/90/91).
  96. Graedel, T.E., *J. Electrochem. Soc.*, 136, 204c (1989).
  97. Bockris, J.O'M. and Minevski, Lj.V., *J. Electroanal. Chem.*, 349, 375 (1993).
  98. 1997 Annual Book of ASTM Standards-Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures: *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information* from Electrochemical Measurements-Designation G102-89.
  99. Davis, J.R., *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, Chapter 2 (1999), pp. 25-42.
  100. 1997 Annual Book of ASTM Standards-Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures: *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion-Designation: G46-94*. p 169-175.
  101. Mansfeld, F., "Advances in Corrosion Science and Technology", Vol. 6, Plenum Press, New York, 1976, p.163.
  102. Mansfeld, F., and Kendig, W., "Evaluation of Anodized Aluminun Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125, No. 4, April 1988, p.828-833.
  103. Mansfeld, F., Zhang, G., and Chen C., "Evaluation of Sealing Methods for Anodized Aluminum Alloys with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", *Plating and Surface Finishing*, December 1997, p.72-81.
  104. Diggle, J.W., Downie, T.C., and Goulding, C.W., *Chem. Rev.*, 69(1969)365-405.
  105. Kalantary, M.R., Gabe, D.R. and Ross D.H., *Trans. IMF*, 70(2),62(May,1992).
  106. Huges, Anthony E., Hardin, Simon G., Wittel, Klaus W., and Miller, Peter M., "Accelerated Cedrium-Based Conversion Coatings" US Patent No., 5,399,210.
  107. Mitton, D.B., Toshima, S., Chang, S.S., Latanision, R.M., Belluci, F., Ford, T.E., Gu, J.-D., and Mitchell, R., "Biodegradation of Polyimide-Coated Chromium Substrates," *Organic Coatings for Corrosion Control*, edit by Gordon P. Bierwagen, Chapter 16 (1998), pp. 211-222.

108. Huges, Anthony E., Hardin, Simon G., Wittel, Klaus W., and Miller, Peter M., "Accelerated Cerium-Based Conversion Coatings" US Patent No., 5,399,210.
109. Mansfeld, F.B., and Wang, Y., "Method for Creating a Corrosion-Resistant Aluminum Surface", US Patent No. 5,194,138.
110. Montemor, M.F., Simões, A.M.P., Ferreira, M.G.S., and Da Cunha Belo, M., "The role of Mo in the Chemical Composition and Semiconductive Behaviour of Oxide Films Formed on Stainless Steels" *CORROSION SCIENCE*, Vol.41, pp. 17-34 (1999).
111. Shih, H., and Mansfeld, F., "Passivation in Rare Earth Metal Chlorides- A New Conversion Coating Process for Aluminum Alloys", *New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys, ASTM STP 1134*, Eds V.S Argawala and G.M. Ugainy, American Society for Testing Materials, Philadelphia (1992), pp. 180-195.