



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**PROTECCIÓN DEL Ni_3Al TRATADO POR PLASMA
CONTRA LA CORROSIÓN EN H_2SO_4 A 0.5M Y 60°C**

**TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

PRESENTA: I.M. ELIAS TAPIA BAHENA

**ASESOR INTERNO: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLES RODRÍGUEZ
ASESOR EXTERNO: DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA**

**SINODALES: DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN
DR. ISAÍ ROSALES CADENA
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

CUERNAVACA, MOR.

DICIEMBRE 2018

RESUMEN

En este trabajo se estudió el comportamiento a la corrosión en H_2SO_4 a 0.5M del compuesto intermetálico Ni_3Al modificado superficialmente por medio de nitruración por plasma. Las muestras se nitruraron a diferentes parámetros de tiempo (50 y 75mA) y tiempo (8, 16 y 24h). Las probetas nitruradas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. Las pruebas de corrosión que se llevaron a cabo fueron: Curvas de Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización Lineal. En la caracterización se encontró un espesor de capa nitrurada al aumentar los parámetros de corriente y tiempo, además se encontró que Las muestras de Ni_3Al se modificaron superficialmente lo que se comprobó mediante el análisis de difracción de rayos X, que muestra la presencia de nitruros de aluminio en la capa superficial. La curva de polarización de la muestra nitrurada a 24 horas a una corriente de descarga de 75mA, presentó una densidad de corriente de un orden de magnitud menor con respecto a la muestra base, indicando una disminución en la velocidad de corrosión. De los resultados de Impedancia se observa una mayor protección ante la corrosión en la probeta tratada durante 24h a 75mA. De los resultados de resistencia a la polarización lineal la muestra nitrurada a 24h y 75mA mostro un aumento de aproximadamente un 80 % en su resistencia a la polarización comparada con la muestra base, siendo esta la que presenta mejores propiedades ante la corrosión.

Abstract

In this work the corrosion behavior in H₂SO₄ at 0.5M of the intermetallic compound Ni₃Al modified superficially by means of nitriding by plasma was studied. The samples were nitrided at different current parameters (50 and 75mA) and time (8, 16 and 24h). The nitrided samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Corrosion tests were the following: polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization resistance. In the characterization, a nitrided layer thickness was found when increasing the current and time parameters, the surface modification was also found in the Ni₃Al samples, this was proved by the X-ray diffraction analysis, which showed the presence of aluminum nitrides in the surface layer. The polarization curve of the nitrided sample at 24h and 75mA, presented a lower order of magnitude current density respect to the base sample, indicating a decrease in the corrosion rate. The results of the impedance test showed a greater protection against corrosion in the sample treated for 24h to 75mA. On the other hand, in the linear polarization resistance test, the nitrided sample at 24h and 75mA showed 80% increase approximately in its resistance to polarization compared to the base sample, being the one that presents better properties against corrosion.

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para poder realizar mis estudios de Maestría.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por permitirme realizar mis estudios de maestría, y a los Doctores que a lo largo del posgrado me ayudaron a concluir con mis estudios.

Al Instituto de Ciencias Físicas, dentro de los cuales realicé las modificaciones superficiales en el laboratorio de espectroscopia y pruebas electroquímicas dentro del laboratorio de Electroquímica.

Al Dr. Gonzalo Gonzales Rodríguez, asesor del trabajo de tesis de Maestría, por la confianza brindada para llevar a cabo este trabajo, así como el apoyo que me otorgó en lo académico y personal.

Al Dr. Horacio Martínez Valencia, asesor del trabajo de tesis por nunca dejar de creer en mí y los consejos brindados para ser una mejor persona y un mejor alumno.

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón por los conocimientos brindados dentro del campo de corrosión y la electroquímica, así como en la preparación de las muestras que se utilizaron en el presente trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial, por estar presentes a lo largo de este trabajo con sus consejos y correcciones para mi formación académica como Maestro: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín y Dr. Isaí Rosales Cadena.

Al M.I. José Juan Ramos Hernández del Instituto de Ciencias Físicas, UNAM técnico académico del laboratorio de microscopía electrónica de Barrido por la colaboración en la caracterización dentro de este trabajo

Al Dr. Oscar Sotelo Mazón y Dr. Osvaldo Flores Cedillo por las enseñanzas otorgadas dentro de la interpretación de datos en las pruebas electroquímicas.

A la Dra. Maraolina Domínguez Díaz, Dr. Bernardo Campillo Illanes y compañeros del grupo de espectroscopia del Instituto de Ciencias Físicas por el apoyo brindado a lo largo del proceso de maestría.

Dedicatorias

A dios por permitirme seguir adelante y nunca desistir en los momentos difíciles que he tenido en mi vida.

A mis padres Modesta Bahena Solano y Hermilo Tapia Bahena por su apoyo incondicional.

A mis hermanos América y Hugo, los cuales tienen mucho por aprender y quisiera que tomen este trabajo como ejemplo y seguir adelante con sus estudios.

A toda mi familia: mis tíos, primos y abuelitos que siempre me han apoyado en mi desarrollo profesional.

A mi tío Javier Tapia †, hasta el cielo, que nos cuida y protege.

A mis compañeros, amigos y asesores.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS.	IV
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO	4
2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	4
2.1.1 <i>Antecedentes Históricos.</i>	4
2.1.2 <i>Funcionamiento de las celdas de combustible</i>	6
2.1.3 <i>Tipos de celdas de combustible</i>	8
2.1.4. <i>Celdas de combustible de membrana intercambiadoras de protones (PEMFC).</i>	10
2.1.5 <i>Componentes de una PEMFC</i>	10
2.1.6 <i>Limitantes de los platos bipolares de una PEMFC</i>	11
2.1.7. <i>Estudios previos de materiales para sustituir el grafito en los platos bipolares.</i>	12
2.2. INTERMETÁLICOS COMO PLATOS BIPOLARES	13
2.2.1 <i>Antecedentes de los intermetálicos</i>	13
2.2.2 <i>Compuestos intermetálicos</i>	14
2.2.3 <i>Compuestos intermetálicos estequiométricos</i>	15
2.2.4 <i>Compuestos intermetálicos no estequiométricos</i>	16
2.2.5 <i>Relación entre la estructura y propiedades</i>	16
2.2.6 <i>Aluminuros de Níquel</i>	16
2.3. CORROSIÓN	20
2.3.1 <i>Tipos de Corrosión</i>	22
2.4 PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN	28
2.4.2 <i>Recubrimientos</i>	29
2.5. NITRURACIÓN IÓNICA.....	30
2.5.1. <i>Características del Plasma</i>	30
2.5.2 <i>Características de la nitruración iónica</i>	31
2.5.3 <i>Materiales que pueden nitrurarse</i>	33
2.5.4. <i>Efectos de la nitruración en los materiales</i>	34

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
3.1 MATERIAL.....	36
3.1.1 <i>Intermetálico Ni₃Al</i>	36
3.1.2 <i>Preparación De Las Probetas Para Realizar Tratamiento Por Plasma</i>	38
3.2. TRATAMIENTO DE NITRURACIÓN IÓNICA	39
.....	41
3.2.1 <i>Procedimiento Para Nitrurar Muestras</i>	41
3.3 FRACTOGRAFÍA DE ESPECÍMENES TRATADOS Y SIN TRATAMIENTO.....	45
3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	46
3.4.1 <i>Preparación De Las Muestras Para Pruebas Electroquímicas</i>	46
3.4.2 <i>Preparación del Electrolito</i>	47
3.4.3 <i>Arreglo experimental</i>	47
3.4.4 <i>Técnicas Electroquímicas</i>	48
3.5 CARACTERIZACIÓN	50
3.5.1 <i>Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i> ...	50
3.5.2 <i>Análisis por difracción de rayos-X (XRD)</i>	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
4.1 ANÁLISIS TRANSVERSAL DEL Ni ₃ Al DE LLEGADA Y TRATADO POR PLASMA ...	53
4.2 DRX DEL Ni ₃ Al TRATADO Y SIN TRATAMIENTO	56
4.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	58
4.3.1 <i>Resistencia a la polarización lineal (LPR)</i>	58
4.3.2 <i>Curvas de polarización potenciodinámica</i>	62
4.3.3 <i>Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)</i>	66
4.3.4 <i>Circuitos eléctricos equivalentes</i>	84
4.4 ANÁLISIS DE MEB DE LAS MUESTRAS CORROÍDAS MEDIANTE RPL.....	87
5. CONCLUSIONES	92
REFERENCIAS	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de celdas de combustible [9].	9
Tabla 2. Parámetros electroquímicos del Ni ₃ Al con y sin tratamiento de nitruración obtenidos en las curvas de polarización de la figura 21.	64
Tabla 3. Parámetros de las capas pasivas del Ni ₃ Al sin tratamiento y a diferentes parámetros de nitruración.	65
Tabla 4. Parámetros de los componentes de los circuitos equivalentes para los especímenes de Ni ₃ Al tratado con plasma y sin modificación superficial.	85
Tabla 5. Espesor de la capa de nitruración estimada en diferentes parámetros de tiempo y corriente de nitruración.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Celda de combustible de Grove	4
Figura 2. Estructura cristalina del Ni ₃ Al (FCC).....	18
Figura 3. Diagrama de fases del NiAl.....	19
Figura 4. Ciclo de los metales.	21
Figura 5. Tipos de corrosión.....	23
Figura 2.6 Tipos de corrosión.....	23
Figura 7. Grieta de corrosión por esfuerzos [Tomado de R. W. Staehle.]....	27
Figura 8. Métodos de prevención contra la corrosión	28
Figura 9. Lingotes de Ni ₃ Al.....	37
Figura 10. Preparación de probetas para tratamiento de nitruración por plasma.	39
Figura 11. Equipo utilizado para la nitruración iónica.....	41
Figura 12. Vista de electrodos sin descarga.	42
Figura 13. Descarga luminiscente de plasma.	44
Figura 14. Ensayo de fractografía y piezas fracturadas.	46
Figura 15. Encapsulado de probetas.	47
Figura 16. Esquema de celda electroquímica.	48

Figura 17. Equipo utilizado para pruebas EIS y LPR.	49
Figura 18. Pruebas de Curvas de Polarización.	50
Figura 19. Microscopio Electrónico de Barrido.	51
Figura 20. Equipo utilizado en difracción de rayos-X.	52
Figura 21. Curvas de Polarización obtenidas del Ni3Al inmerso en H2SO4 a 60°C.	63
Figura 22. Corriente de pasivación y porcentaje de error en la capa pasiva.	65
Figura 23. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al sin tratamiento en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	68
Figura 24. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 8h a 50mA en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	71
Figura 25. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 8h a 75mA en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	73
Figura 26. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 16h a 50mA en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	75
Figura 27. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 16h a 75mA en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	77
Figura 28. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 24h a 50mA en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	79
Figura 29. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 24h a 75mA en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	81
Figura 30. Comparación del efecto de la nitruración en el Ni3Al en los diagramas de Nyquist y Bode a 24h de la prueba de Impedancia en H2SO4 a 0.5M y 60°C.	84
Figura 31. Circuito equivalente para muestras nitruradas.	85
Figura 32. Circuito equivalente del Ni3Al blanco y nitrurado 24h a 75mA.	87
Figura 33. Variación del potencial de corrosión para el Ni3Al tratado por plasma a diferentes temperaturas dentro de H2SO4 a 0.5M y 60°C.	60

Figura 34. Gráfico correspondiente a la resistencia a la polarización lineal (RPL) del Ni ₃ Al en H ₂ SO ₄ a .5M y 60°C.....	61
Figura 35. Micrografía transversal de las muestras nitruradas en diferentes tiempos y corrientes, fracturadas y analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	55
Figura 36. Análisis de difracción de rayos-X para las muestras de Ni ₃ Al sin tratamiento y nitruradas a diferentes parámetros.....	57
Figura 37. Micrografías de las muestras nitruradas en diferentes condiciones de nitruración después de ser corroídas por espectroscopia de impedancia electroquímica.....	91

CAPÍTULO I Introducción

1.1 INTRODUCCIÓN

Los aluminuros de Níquel, como NiAl y Ni₃Al han sido utilizados ya sea como material estructural o como recubrimientos en la industria aeronáutica, debido a su resistencia a la oxidación a altas temperaturas, alta resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, alta temperatura de fusión (1638°C) y módulo de Young alto (240GPa). Estos aluminuros de níquel han sido considerados como candidatos prometedores para las aplicaciones de alta temperatura. Sus densidades menores, han permitido que los aluminuros de Níquel sean ampliamente estudiados desde hace varias décadas para suplir a las superaleaciones. Como las condiciones en las que se encuentran no solo son a elevadas temperaturas, el estudio de corrosión a temperatura ambiente en medios acuosos es de suma importancia, ya que el daño por corrosión se puede presentar durante su manufactura o mantenimiento, pudiendo causar una falla catastrófica durante su uso. Estos aluminuros tienen una excelente resistencia a la corrosión en muchos medios, por lo que, están siendo utilizados como materiales biomédicos para remplazar a los aceros inoxidable que son utilizados como implantes, siendo estudiados en soluciones que simulan los fluidos corporales.

Dada su capacidad para desarrollar una capa protectora de Al₂O₃ que proporciona resistencia a la corrosión, los intermetálicos de tipo NiAl y Ni₃Al son ampliamente utilizados por su resistencia a la oxidación a alta temperatura. Sin embargo, su baja ductilidad es uno de los principales inconvenientes. A pesar de que su principal característica es la resistencia a la corrosión a altas temperaturas, estos compuestos están siendo estudiados como posibles candidatos para ser utilizados en otros entornos, tales como soluciones ácidas, básicas, de cloruro y compuestos de azufre. Esto les da el uso potencial en muchas aplicaciones industriales tales como

intercambiadores de calor, donde existe la formación de ácido sulfúrico a temperaturas entre 60-120°C, en álabes de turbinas, como biomateriales o como instrumentos quirúrgicos que están en contacto con fluidos fisiológicos. La nitruración es una metodología de tratamiento de superficies ampliamente empleada que implica la introducción de nitrógeno y da como resultado una mejor resistencia al desgaste y a la corrosión, así como también mayores propiedades mecánicas. Por lo tanto, Zhang et al. [14] evaluaron la resistencia a la corrosión del Inconel 718 nitrurado por plasma, encontrando que se mejoraron las propiedades de desgaste y resistencia a la corrosión. En un trabajo similar [15], Lee et al. evaluaron un acero inoxidable 430 tipo pre-oxidado y nitrurado por plasma, encontrando que su resistencia a la corrosión y las propiedades de desgaste en solución de H₂SO₄ 0.5M mejoraron con estos tratamientos superficiales. Li et al. [16] evaluaron las propiedades de desgaste y corrosión de un acero inoxidable nitrurado por plasma en un intervalo de temperatura de 440 a 520°C. Descubrieron que el grosor de la capa de nitruros aumentaba al aumentar la temperatura, mejorando su resistencia al desgaste, dureza y resistencia a la corrosión. Alphonsa et al. [17] mejoraron la resistencia al desgaste y la corrosión del acero inoxidable dúplex 2205 mediante nitruración y nitrocarburation por plasma en temperaturas que oscilaban entre 350 y 5000°C durante 4 horas, y descubrió que las mejores propiedades se alcanzaban tratando el acero a 4000°C disminuyendo estas propiedades al aumentar la temperatura de tratamiento. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del compuesto intermetálico Ni₃Al nitrurada con plasma sobre su comportamiento a la corrosión en una solución de H₂SO₄ 0.5 M, que normalmente se encuentra en muchos entornos.

Este trabajo de tesis está estructurado de la siguiente manera: el capítulo 1 se da una introducción del trabajo del trabajo de tesis, en el capítulo 2 se presenta el marco teórico con algunos antecedentes históricos a cerca de las celdas de combustible, los compuestos intermetálicos, recubrimientos por

plasma y sobre corrosión que es el fenómeno al que es sometido el material y las técnicas con las que se estudiará este fenómeno. Dentro del capítulo número 3 se redacta el proceso experimental que se llevó a cabo

1.2 Justificación

Los problemas principales de las celdas de combustible son la corrosión y degradación de materiales en soluciones de H_2SO_4 a temperaturas relativamente altas lo que afecta su rendimiento y vida útil. Estos problemas motivan a estudiar nuevos materiales que puedan sustituir al grafito que es el material utilizado en los platos bipolares. Un material con buenas propiedades ante la corrosión en el ambiente de H_2SO_4 a temperaturas altas es el Ni_3Al que es un gran candidato para ser utilizado en las PEMFC, así como la búsqueda de tratamientos para mejorar sus propiedades mecánicas y ante la corrosión.

1.3 Objetivo general

- Estudiar la resistencia a la corrosión y caracterizar el compuesto intermetálico Ni_3Al sin tratamiento y tratado mediante nitruración por plasma en una solución de H_2SO_4 a 0.5M y 60°C.

1.4 Objetivos específicos

- Modificar superficialmente por plasma las muestras de Ni_3Al .
- Caracterizar mediante MEB y DRX las muestras de Ni_3Al nitruradas.
- Evaluar el comportamiento ante la corrosión de las probetas de Ni_3Al con y sin nitruración mediante las técnicas electroquímicas de RPL, CP y EIE.
- Caracterizar las muestras corroídas por medio de MEB.

CAPITULO II. Marco Teórico

2.1 Celdas de combustible.

2.1.1 Antecedentes Históricos.

En el año de 1839 Sir William Robert Grove quien es considerado el padre de las celdas de combustible gracias a sus experimentos en el proceso inverso al electrolisis del agua usando recursos propios y platino en gran cantidad, y quien desarrolló un sistema basado en celdas de combustible-electrólisis utilizando electrodos de platino. Este sistema operaba inicialmente siendo sometido a un proceso de electrólisis, donde se aplicaba energía eléctrica al electrolito de H_2SO_4 y agua, en el cual se logró obtener hidrógeno y oxígeno.

Al dejar de suministrar electricidad, se detuvo el proceso de electrólisis y se conectó el sistema a las terminales de unas celdas dispuestas al arreglo en serie y el hidrógeno y oxígeno reaccionaron y el resultado fue la obtención de corriente eléctrica y agua. En la Figura 1 se muestra la celda electroquímica desarrollada por Grove [1,2].

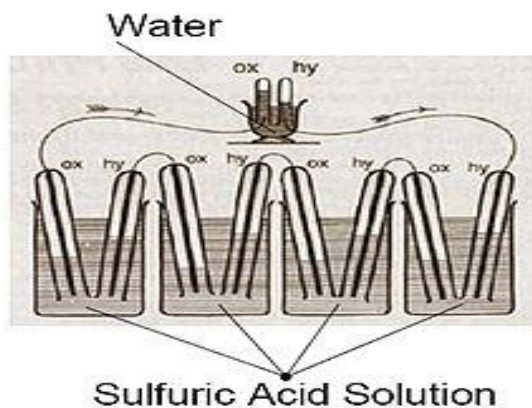


Figura 1. Celda de combustible de Grove

Grove también comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo y ser combinada con la reducción del oxígeno en el

electrodo positivo, generaba electricidad que se podía utilizar para generar hidrógeno y oxígeno [3]

Para 1898 W. Nernst sugirió que el sistema de las celdas de combustible se basara en una reacción electroquímica del tipo REDOX, la cual puede tener mayor flexibilidad y mayor campo para diferentes reactivos.

Para 1930 François Bacon de la Universidad de Cambridge, usó sistemas alcalinos que no usaban metales nobles como catalizadores, halló que los electrodos contruidos con níquel eran buenos catalizadores de las reacciones electroquímicas entre el hidrógeno y el oxígeno, también notó que mejoraba la eficiencia de la celda cuando la presión de alimentación de los reactivos era mayor, estas pruebas se llevaron a cabo a una presión de 40 atmósferas. Y para mantener las presiones de diferencial bajas en la celda de gran diámetro, se emplearon electrodos de doble porosidad [1,2]

En 1954 se crea el primer dispositivo con funcionalidad, lo cual ayudó para el desarrollo de programas espaciales posteriores [4]

El interés del uso de estas celdas como generador práctico de energía eléctrica comenzó a mediados del siglo pasado cuando el programa de la NASA decidió utilizarlas como generadoras de electricidad y agua en las misiones Géminis y Apolo [5].

Entre los 70's y 80's, las investigaciones se dirigieron hacia celdas que trabajaban en altas temperaturas, ya que parecían tener una eficiencia importante gracias a la generación de electricidad combinada con la formación de calor.

El los 90's, se redujeron costos en los materiales y se aumentó la eficiencia de estos sistemas [6].

Dentro de la investigación, surge la necesidad de buscar nuevos y mejores materiales y con un costo menor para llevar a cabo la producción de las

celdas de combustible a grandes escalas y lograr su distribución comercial.

2.1.2 Funcionamiento de las celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma energía química en electricidad y la producción de la energía eléctrica se produce sin llevar a cabo ningún proceso de combustión. Las celdas de combustible no se agotan como lo hace una batería convencional, tampoco requieren de ser recargadas, ya que producen energía eléctrica y calor siempre que se les provea de combustible. Estas celdas de combustible tienen un funcionamiento parecido a las baterías, y su funcionamiento se basa en las reacciones electroquímicas entre el hidrógeno que funge como combustible y un oxidante que en este caso el oxígeno es quien lleva a cabo esta función.

El Hidrogeno alimenta el ánodo a través de sus canales y va difundiendo en la capa de difusión de este hasta alcanzar la capa catalizadora donde se oxida para liberar protones y electrones, la reacción que ocurre se describe en la ecuación 1 [7].



Donde:

H₂: Hidrógeno en estado gaseoso

H⁺: Protón de Hidrógeno

e⁻: Electrón de Hidrógeno

Los electrones que se liberan no pueden pasar a través de la membrana por lo que son conducidos por la capa catalizadora del ánodo y llegan al cátodo mediante un circuito externo, los protones se transportan mediante la membrana por el catalizador del cátodo, mientras que el oxígeno entra por los canales de alimentación del cátodo y se difunde mediante la capa de difusión de este hacia la capa catalizadora para reaccionar ahí con los protones y electrones y con esta reacción formar agua. La reacción queda

plasmada en la siguiente ecuación:



Donde:

O₂: Oxígeno en estado gaseoso

H₂O: agua

Y la reacción global que sucede dentro de la celda es:



Las reacciones anteriores son las necesarias para poder comprender el funcionamiento de las celdas de combustible.

Las ventajas que ofrecen este tipo de celdas en comparación con otros tipos de fuentes de generación de energía son muy grandes, y algunas de ellas son la gran eficiencia que ofrecen que es de entre 50 y 85%, además de ser compactas lo cual hace que se puedan diseñar para cualquier necesidad que tenga que satisfacerse. También su diseño puede ser realizado para poder entregar voltaje, potencia y carga que se pretenda. Otra ventaja importante de las celdas de combustible es que no necesitan de líneas de transmisión y la energía se entrega donde es necesaria lo que reduce costos de distribución por lo que es más sencillo que la red sea independiente. Una ventaja más de las celdas de combustible es que no crean ningún tipo de ruido, sus costos en cuanto a mantenimiento son mínimos debido a que no tienen partes móviles y gracias a esto hace que se ahorre entre un 20 y 40% en el precio de servicio de energía eléctrica en comparación con la generación de esta por medio de máquinas de combustión interna [2] No obstante, de que se suministran combustibles variados, con diferentes cantidades de pureza, se emiten gases contaminantes como NO_x, SO_x o compuestos orgánicos volátiles (COVs), pero en cantidades muy bajas, y además, si se utiliza H₂ en función de combustible estas celdas se pueden colocar en lugares donde una buena calidad del aire es esencial.

2.1.3 Tipos de celdas de combustible

Existen diversos ejemplos de celdas de combustible, que se clasifican debido a sus características específicas: el uso que se quiere aplicar, electrolito, temperatura de trabajo, potencia que genera y la combinación de combustible [8]. Las celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo con las temperaturas que trabajan, donde encontramos las de alta temperatura que trabajan por encima de los 200°C, y las que trabajan a baja temperatura las cuales pueden tener una temperatura máxima de 200°C. Una limitante importante para los parámetros de temperatura es el uso de diferentes materiales, primordialmente el electrolito empleado, debido a que para poder alcanzar altas temperaturas se necesita un electrolito no acuoso (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de celdas de combustible [9].

Tipo de celda	BAJA TEMPERATURA			ALTA TEMPERATURA	
	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana conductora de protones	Solución de KOH	Ácido fosfórico	Mezcla de carbonatos alcalinos en una matriz de LiAlO ₂	Oxido de zirconio
Rango de temperatura	50-100	70-120	150-200	600-700	650-1000
Eficiencia eléctrica (%HHV)	53-50(transporte) 25-35 (estacionario)	60	32-38	45-47	35-43
Potencia (kW)	<1-250	10-100	50-1000	<1-1000	may-00
Aplicaciones	Vehículos, electrodomésticos, etc.	Centrales eléctricas, calefactores tipo bloque	Aplicaciones militares y espaciales	Plantas de energía, cogeneración de calor y electricidad	Plantas de energía, cogeneración de calor y electricidad
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolito solido que reduce la corrosión - Rápida entrega de carga 	<ul style="list-style-type: none"> -Rápida generación catódica debido a electrolito alcalino 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia con generación - Alta tolerancia a impurezas 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia - Flexibilidad de aceptar combustibles - Utilizable en cogeneración 	<ul style="list-style-type: none"> -Alta eficiencia - Flexibilidad de aceptar combustibles - Utilizable en cogeneración
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Necesita catalizadores costosos - Alta sensibilidad a impurezas - No se puede utilizar en cogeneración 	<ul style="list-style-type: none"> -Electrolito altamente sensible al CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja corriente y potencia - Gran tamaño y peso -Requiere catalizadores costosos 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosión y deterioro de componentes por la temperatura - Control complejo del electrolito - Toma de carga lenta 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta corrosión y deterioro de componentes por la temperatura - Carga lenta - Fragilización del electrolito

2.1.4. Celdas de combustible de membrana intercambiadoras de protones (PEMFC).

Son los dispositivos que ofrecen mejores aspectos con mira hacia un futuro no muy lejano para aplicaciones en la industria automotriz y en dispositivos portátiles. Estas celdas operan en temperaturas bajas en promedio de 80°C, y han sido mayormente investigadas en la década de los setentas y principios de los ochentas por investigadores como Ballard, Siemens H. Power, distintas universidades y centros de investigación. Gracias a estas investigaciones se realizaron mejoras en el diseño y construcción en el ensamble de membrana electrodo (MAE), también su peso, tamaño y costo de producción fueron reducidos radicalmente. Gracias a esto distintas compañías como Chrysler, Ford, GM, Honda, MAN, Renault, Toyota, entre otras, se inspiraron para en un futuro construir autos con celdas de combustible ya que consideran a estas una gran alternativa para impulsar los sistemas de propulsión [10].

2.1.5 Componentes de una PEMFC

Las PEMFC consisten en:

- **Una Placa Bipolar o PB.** Este componente, delimita algunas partes de la celda de combustible y se coloca un PB para cada electrodo. Tiene diversas funciones, entre las que se encuentran el coleccionar corriente y además conducirla, así como de mantener la separación de los gases y se construye con grafito de alta pureza.
- **Membrana intercambiadora de protones (PEM).** El uno de los componentes principales para distinguir a estas celdas de las convencionales, se encuentran en la parte central de la celda, y es la que da el nombre a estos dispositivos. Es una membrana polimérica que fue diseñada para permitir el paso de los protones hacia el

cátodo, y es una barrera al paso de corriente eléctrica, gases y aniones.

- Otro componente dentro de las celdas de combustible (PEMFC), es el **electrocatalizador**, y tiene la función de transformar el combustible que entra (H_2) en protones y electrones dentro del ánodo, y también se encarga de la reducción del oxígeno entrante al cátodo.
- **La Capa Difusora de Gases**, es el componente que se encarga de que llegue combustible al catalizador de una manera uniforme. También permite el paso de electrones al circuito exterior, permite la evacuación de agua que se lleva a cabo en la reacción en el cátodo y por último aporta buen soporte mecánico para el dispositivo.
- Otro componente de estas celdas son **las Placas Terminales** que se encuentran localizadas en los extremos del dispositivo y funcionan como terminales eléctricas. Además, contribuyen al empaquetamiento adecuado de la celda.

2.1.6 Limitantes de los platos bipolares de una PEMFC

Una de las principales aplicaciones de las celdas de combustible tipo PEM es en sistemas de dispositivos móviles como celulares, cámaras de video, etc. Pero una de las grandes limitantes de estas celdas es entre otros, el costo en su fabricación que, en comparación con los sistemas de energía convencionales, es mayor y esto se debe a que no existe una economía que solvete la fabricación de las celdas de combustible en grandes proporciones, ya que se producen unidades en pequeñas cantidades.

En la actualidad se está tomando parte en el desarrollo de mejoras en las PEMFC, como el de disminuir los costos en cada uno de los componentes

que las forman, entre los cuales se encuentran las membranas, catalizadores, platos bipolares, y que entre estas mejoras se logre en las celdas una mayor eficacia y ahorrando el mayor capital posible.

Uno de los componentes que mayor volumen ocupa dentro de las PEMFC son los platos bipolares, los cuales representan aproximadamente un 80% de peso y volumen en estas, siendo así una de las mayores limitantes para su fabricación a gran escala [11], además de estas limitantes, los platos bipolares abarcan el 40% en el costo total de la PEMFC [12].

Los platos bipolares se encuentran inmersos en distintos ambientes oxidantes y reductoras, de ahí parte la importancia de determinar la resistencia a la corrosión para los nuevos materiales con los que se trata de construir los platos, los nuevos materiales estudiados, deben tener además buena conductividad tanto eléctrico como térmica.

2.1.7. Estudios previos de materiales para sustituir el grafito en los platos bipolares.

Existen diversos estudios realizados para mejorar los platos bipolares mediante la utilización de nuevos materiales para lograr sustituir a los contruidos con grafito y así poder erradicar las problemáticas que este material concede para su producción a gran escala, entre algunos de los materiales que podrían sustituir al grafito se encuentran algunos aceros inoxidables a los que se les han realizado pruebas de resistencia a la corrosión donde no se han obtenido los resultados esperados por lo que se ha buscado hacerles mejoras por medio de algunos recubrimientos [13].

También se han evaluado otros materiales como lo son Compósitos de grafito, resinas termoplásticas y termoestables, también son ideales para manufacturar placas por inyección o moldeo, además de que son convenientes para utilizarse en los electrolitos en los que trabajan las celdas de combustible. En contraparte, estos materiales no ofrecen una buena estabilidad entre sus propiedades de resistencia mecánica y conductividad

eléctrica [14].

Además del acero inoxidable, se han utilizado otros materiales metálicos entre los que se encuentran el aluminio, níquel y titanio. En trabajos previos para estudiar el comportamiento del titanio ante los parámetros requeridos de un plato bipolar, se encontró que este elemento posee una gran resistencia a la corrosión a consecuencia de la capa de óxido de titanio que se forma en la superficie del sustrato y esta capa funge como protección superficial, pero lamentablemente esta capa protectora tiene la desventaja de que esta capa actúa como aislante eléctrico y en consecuencia provoca una caída en el potencial por resistencia óhmica. Una opción para sustituir esta capa de óxido es aplicar algún tipo de recubrimiento como lo son los nitruros de algún metal noble o cualquier tipo de recubrimiento que conceda una superficie homogénea del mismo para no permitir que se oxide ninguna parte del área superficial. Un perjuicio para poder emplear el titanio como sustrato para los platos bipolares, es su costo en comparación con los aceros inoxidables, por lo que el titanio tendría un uso más efectivo solo como recubrimiento y teniendo como material base algún acero inoxidable [15-19].

Un material que ofrece propiedades similares al titanio ante estos parámetros es el aluminio, y que adicional a estas su costo es mucho menor, pero de igual manera que el titanio necesita de algún recubrimiento para mejorar sus propiedades conductoras, estas ventajas lo hacen un buen candidato para poder ser utilizado para la producción a gran escala de las PEMFC [20,21].

2.2. Intermetálicos como platos bipolares

2.2.1 Antecedentes de los intermetálicos

Una alternativa para sustituir el material de los platos construidos con grafito es el utilizar materiales intermetálicos que tienen su origen en el año de 1899 por N.S. Kurnakov quien publicó el trabajo “Mutual Compounds of Metals” y

en el cual se realizaron los primeros estudios sistemáticos sobre la interacción de los metales con otros metales. Se expuso que los metales alcalinos y alcalinotérreos, tienen una gran tendencia para la formación de compuestos con otros metales. Kurnakov también decretó las propiedades que caracterizaban a este tipo de compuestos, y los cuales se distinguían por tener un punto de fusión alto; y por tanto lo llamó “compuestos metálicos”. En trabajos posteriores y colaborando con M.I. Stepanov, los renombraron como “metaluros” por la semejanza con los compuestos formados por metales y no metales (carburos, siliciuros, fosfuros, aluminuros, etc.). El desarrollo de las investigaciones en esta área por parte de Kurnakov se generalizaron posterior a la “la gran revolución socialista de octubre”, en el instituto de Análisis Físicoquímicos de la Academia de Ciencias, dentro de la cual Kurnakov fue director hasta el 1940, año de su muerte. Investigaciones realizadas dentro del mismo instituto por investigadores recientes, y que se basaron en los principios en la formación de soluciones sólidas y compuestos metal-metaluro y desarrollando un mejoramiento en las normas de Kurnakov sobre los cambios en la combinación de las propiedades con los cambios en la combinación, estructura y el grado de equilibrio en los sistemas metálicos. Gracias a esto se lograron producir grandes estudios e investigaciones en los metales resistentes al calor [22]. Muchas investigaciones fueron impulsadas gracias a los trabajos previos de Kurnakov dentro de estos temas, entre los cuales se encuentran: Baikov, Stepanov y Urazov [23].

2.2.2 Compuestos intermetálicos

Los compuestos intermetálicos ordenados, constituyen una clase única de materiales metálicos que poseen una estructura cristalina con un orden de largo alcance por debajo de su temperatura crítica o asimismo definida como temperatura de ordenamiento crítico [24]. También se podrían definir

simplemente como una aleación de fases ordenadas, que se forma por dos o más elementos metálicos. Los materiales intermetálicos tienen una estructura distinta a los componentes metálicos constituyentes y también exhiben superredes con un ordenamiento de largo alcance en temperatura ambiente y a temperaturas medias. Estos compuestos existen en intervalos de composición estrechos alrededor de simples relaciones estequiométricas. En comparación con los materiales metálicos convencionales, los intermetálicos presentan algunas mejoras, como una baja densidad, elevado punto de fusión, alta resistencia específica y ductilidad, por lo que para ser utilizados como materiales estructurales son los más prometedores para ser aplicados en alta temperatura dentro de industrias como la automotriz, aviación y la aeroespacial. Existen diferentes materiales intermetálicos que se basan en un elemento como base, dentro de estos materiales se encuentran los basados en aluminuros, y gracias a las propiedades que estos ofrecen son fácilmente identificadas del resto de las aleaciones metálicas convencionales [25].

Los intermetálicos presentan nombres relativamente simples, dentro de los cuales se encuentran: $TiAl$, Ti_3Al , $NiAl$, Ni_3Al , $CuZn$, Cu_3Au y Nb_5Si_3 . El creciente interés por encontrar nuevos compuestos en alta temperatura ha hecho crecer el interés hacia los intermetálicos, recientes estudios se han enfocado en los aluminuros de hierro, níquel y titanio [24]. Otra característica de los intermetálicos es que tienen propiedades de metales y cerámicos simultáneamente, sus propiedades mecánicas son intermedias (suaves y dúctiles) y cerámicos (duros y frágiles), debido a que poseen un enlace atómico mixto metálico-covalente. Existen dos tipos de compuestos intermetálicos:

2.2.3 Compuestos intermetálicos estequiométricos

Una característica de estos compuestos es que tienen una composición fija.

Un ejemplo de un compuesto estequiométrico sería el endurecimiento de los aceros, Fe_3C , en este compuesto se tiene una relación de 3 átomos de hierro por 1 átomo de carbono. Los compuestos intermetálicos estequiométricos se representan en el diagrama de fases con una línea vertical.

2.2.4 Compuestos intermetálicos no estequiométricos

Tienen un rango de composiciones y en ocasiones son llamadas soluciones sólidas intermedias. Estos compuestos tienen la ventaja ya que son dispersados en una matriz más blanda y dúctil, pero su interés más prometedor es utilizándolos por sí mismos, ya que se aprovechan sus propiedades como lo son su punto de fusión, rigidez, y su buena resistencia a la oxidación y termofluencia. Dentro de estos materiales se encuentran el Ti_3Al y el Ni_3Al , que mantienen su resistencia y ductilidad que se desarrolla y aprovecha en altas temperaturas [26].

2.2.5 Relación entre la estructura y propiedades

Las propiedades de los materiales siempre están relacionadas con la estructura cristalina de los mismos, esto quiere decir que dependen la forma en que sus átomos están acomodados y también el tipo de enlace que existe entre estos. Cada material ofrece diferentes propiedades, y por ello existen muchas variantes de ellas, por esto es por lo que también existe gran cantidad de estructuras cristalinas y cada una ofrece un orden atómico de largo alcance; y estas estructuras van desde lo más sencillo como las que ofrecen los materiales metálicos hasta lo que presentan los materiales cerámicos y poliméricos que son altamente complicadas [27].

2.2.6 Aluminuros de Níquel.

La necesidad de contar con materiales metálicos para su aplicación en altas temperaturas ha llevado a muchos investigadores a encaminarse en la obtención y caracterización de mejores materiales. Dentro de la línea de

investigación para esta atención, se busca sustituir a las superaleaciones para diferentes aplicaciones, entre los cuales se encuentra el diseñar materiales con una temperatura de fusión alta, para poder ser aplicados en intervalos de temperatura superiores a los de las superaleaciones. Otro objetivo es el de diseñar un material que presente una mejor relación resistencia-masa y una mayor resistencia a la corrosión que las superaleaciones. Con este motivo se estudian y desarrollan intermetálicos basados en aluminuros, dentro de los cuales se quiere investigar el comportamiento de aluminuros de níquel, hierro y titanio que son los que ofrecen mejores aportaciones en las propiedades requeridas [28,29].

El níquel tiene diferentes Aluminuros, entre los cuales se encuentran el NiAl y el Ni₃Al han tomado un interés considerable para ser aplicados en altas temperaturas siendo utilizado como material estructural o como recubrimiento [30,31] gracias a su resistencia en altas temperaturas ante la corrosión, gran conductividad térmica y eléctrica, un punto de fusión alto aproximado de 1638° K y un módulo de elasticidad alto (240GPa), gracias a estas propiedades son grandes aspirantes a ser aplicados en temperaturas elevadas[32,33]

Las densidades bajas de estos materiales han logrado que los Aluminuros de Níquel sean estudiados desde algunos años atrás para poder sustituir las superaleaciones [34-36]

Gracias a que estos aluminuros tienen una excelente resistencia a la corrosión en diferentes electrolitos, se están utilizando como materiales biomédicos sustituyendo a diferentes materiales como el acero inoxidable en implantes y estudiados en solución Hank [37].

Los compuestos intermetálicos como el Ni₃Al presentan una estructura cristalina ordenada de la forma L1₂. Dentro de esta red, los átomos están ordenados en una red centrada en las caras por debajo de la temperatura peritética 1395°C, dentro de esta red los átomos de níquel ocupan posición en el centro de las caras y los átomos de aluminio se encuentran en los

vértices de dicha red, en dicho arreglo cada átomo de aluminio tiene como vecino más próximo solo átomos de níquel. Esta estructura cristalina es la que proporciona al Ni₃Al el comportamiento peculiar en el límite elástico con la temperatura, y acompañado por otras propiedades es que lo hacen muy interesante para ser utilizado en empleos a alta temperatura.

Por otra parte, el compuesto NiAl tiene una estructura cristalina del tipo B₂, siendo una estructura BCC que ofrece un mejor potencial para ser aplicado en altas temperaturas, debido a su punto de fusión que es de 1683°C [38].

Las propiedades más destacadas para el Ni₃Al son:

- Un límite elástico que aumenta con la temperatura alcanzando un máximo en una temperatura de 1073° K.
- Alto coeficiente de endurecimiento, siendo el mejor comportamiento a temperatura ambiente y hasta 473° K.
- Resistencia a la oxidación en altas temperaturas, gracias a la formación de capas protectoras en la superficie (óxidos de aluminio).
- Menor densidad que las superaleaciones.
- Punto de fusión alto (1658°K)
- Estructura cristalina FCC (Figura 2) que hace que su punto de fusión sea alto, y ofrece buena estabilidad estructural gracias a los bajos coeficientes de difusión [37].

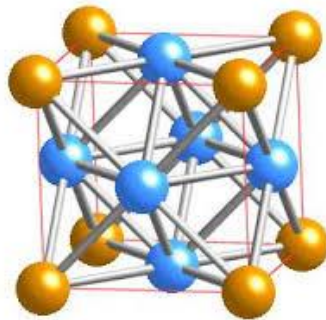


Figura 2. Estructura cristalina del Ni₃Al (FCC).

El diagrama de fases para el NiAl se muestra en la Figura 3, donde se muestran distintos compuestos intermetálicos entre los que destacan los más estables el NiAl y el Ni₃Al, formándose estos en el eje con más contenido de níquel.

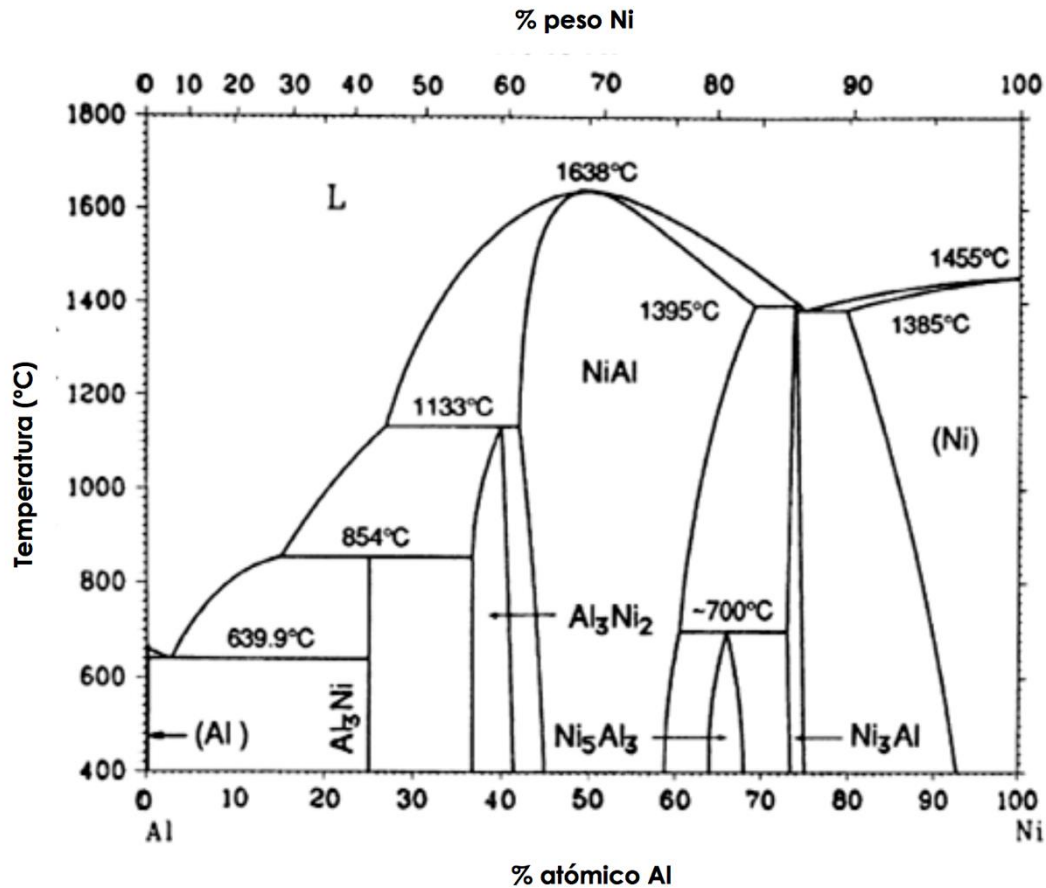


Figura 3. Diagrama de fases del NiAl.

El comportamiento monocristalino del Ni₃Al otorga una buena ductilidad estando en temperatura ambiente, pero la desventaja para uno policristalino es que debido a los límites de grano que tienen poca elasticidad, fallan por fractura.

El compuesto intermetálico Ni₃Al es uno de los pocos compuestos de este tipo que ofrece un comportamiento en el límite elástico, que como ya se mencionó es mayor cuando se incrementa la temperatura. La ductilidad que

ofrece es del 25 al 40% en temperaturas aproximadas de 700°C, y del 15 al 30% por encima de los 1000°C [26].

2.3. Corrosión

Según la NACE y la ASTM en la norma NACE/ASTM G 193-11^a, la corrosión se define como: el deterioro de un material, comúnmente metálico, que es resultado de una reacción química o electroquímica con el medio ambiente que lo rodea [39].

Entrando en concepto químico, la corrosión también puede definirse como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada o combinada concesión de electrones a un no metal, como el oxígeno o el azufre. El elemento metálico retorna a su forma combinada en la que forma óxidos, hidróxidos, sulfuros, entre otro; formas termiónicas más estables, siendo esta forma en la que los metales se encuentran normalmente en la naturaleza [40]. Tomando en cuenta los conceptos de corrosión, se puede decir que lo que el hombre realiza para extraer estos materiales de la tierra es ir en contra de reacción natural espontanea que es la corrosión, para lograr extraer estos metales libres se requiere de una gran cantidad de energía, por consecuencia cuando el metal es recuperado, posee tendencias altas a que esta energía se baje, estabilizándose y reaccionando con el ambiente que lo rodea para regresar a su estado natural, en este caso regresar a su estado mineral. En la Figura 4 se muestra el ciclo de los metales, desde su extracción, hasta su forma combinada y energía cedida [41].

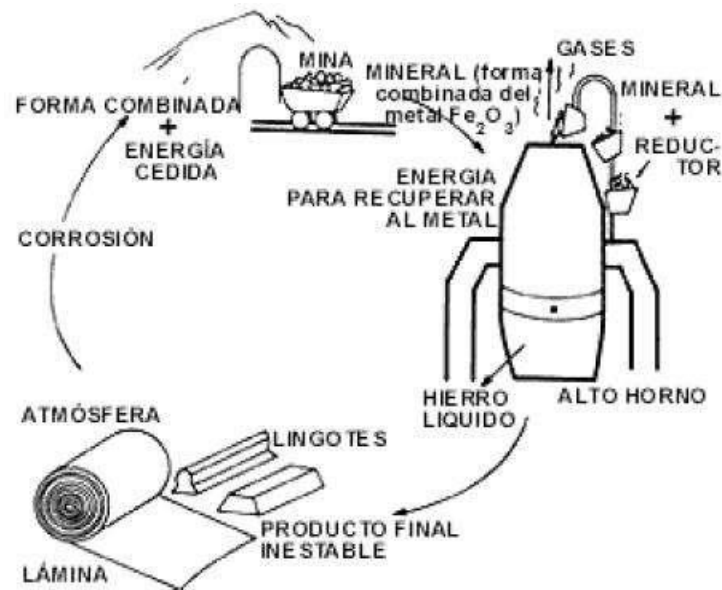


Figura 4. Ciclo de los metales.

Los metales basan su estabilidad en la relación que se da entre metal- medio ambiente que lo rodea, se puede prever el posible comportamiento de un metal con su medio ambiente de acuerdo con la energía libre del sistema:

- Cuando la energía libre es cero o negativa el metal es indiferente a la interacción con su ambiente y por lo tanto no existirá corrosión. Este caso solo es característico para los metales nobles como el oro y el platino.
- Si la energía es positiva, el metal es activo y puede existir corrosión. Este caso es propio de los metales que se utilizan en la industria como el hierro, aluminio y cromo.
- El último caso es cuando la energía libre es positiva, y el metal no presenta corrosión, el metal sometido no es atacado, por lo que se dice que se está pasivando o es pasivo.

La capacidad que tienen los metales para no corroerse dentro de su medio ambiente se le denomina resistencia a la corrosión, esta propiedad a diferencia de las físicas y mecánicas dependerá no solo de su naturaleza,

composición y estructura del metal, sino también de los parámetros que tenga el medio ambiente al que es sometido dicho metal [42]. El fenómeno de la corrosión no es un problema reciente en la historia de la humanidad, ya que desde la prehistoria en el momento que el hombre comenzó a utilizar metales en su vida diaria. No obstante, la corrosión se ha convertido en uno de los mayores problemas técnicos globales más preocupantes en la vida diaria de cada país.

El problema de la corrosión para cada país alrededor del mundo se ve reflejado en las pérdidas irreversibles directas en su producto interno bruto de entre 4 y 5%. Estas pérdidas irreversibles son aquellas en las que involucra tiempo de mantenimiento correctivo en las producciones a consecuencia de los efectos de corrosión en equipos o instalaciones, y en consecuencia se reduce la eficiencia de los procesos o impidiendo totalmente el funcionamiento de estos. Asimismo, el proceso de corrosión puede implicar diferentes tipos de corrosión como: en el aire, suelo, aguas subterráneas, etc. en consecuencia de las fugas de productos nocivos que pueda provocar la corrosión.

Esta situación se ve agravada en el momento que se ven implicadas vidas humanas provocando un gran impacto social [43].

2.3.1 Tipos de Corrosión

La corrosión puede manifestarse de diferentes maneras a causa de diferentes fenómenos, como lo es la naturaleza del material, la interacción con el electrolito o con microorganismos, entre algunas otras. También puede manifestarse de manera uniforme, en la que el material se corroe a la misma velocidad en toda la superficie, otra clasificación en los procesos de corrosión es la corrosión localizada, para este caso la corrosión afecta solo en pequeñas áreas de la superficie [40].

Otras formas de clasificar los tipos de corrosión son a temperaturas bajas y corrosión a altas temperaturas.

Dos clasificaciones más son la corrosión húmeda y la corrosión seca. La primera ocurre en presencia de un líquido, que implica soluciones acuosas de electrolitos y en esta se genera la mayor corrosión.

La corrosión en seco es aquella donde no se tiene una fase líquida, los corroyentes en este caso son vapores y gases, y frecuentemente este tipo de corrosión se asocia a altas temperaturas.

La corrosión también puede clasificarse según su medio en: Química donde no existen electrolitos y también se presenta en interfaces metal-gas, para esta clasificación también se presenta como electroquímica donde existe un conductor y se encuentra en la atmosfera, suelos, soluciones electrolíticas, medios iónicos fundidos y en medios contaminados por microorganismos.

La clasificación de los tipos de corrosión es identificada gracias a la apariencia del material corroído, cada una de las formas es identificada por simple observación [42].

En la Figura 5 se esquematizan algunas formas de corrosión.

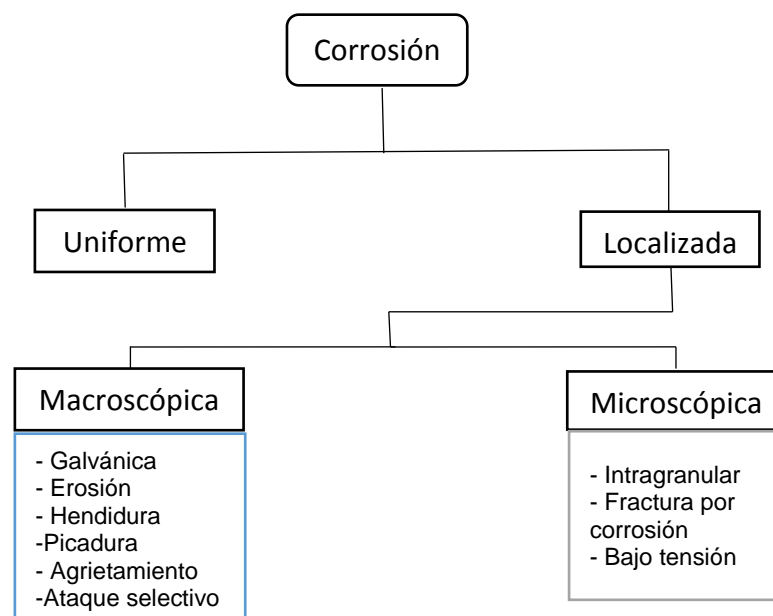


Figura 5. Tipos de corrosión.

A continuación, se da un breve resumen de cada uno de los tipos de corrosión:

2.3.1.1 Corrosión Uniforme

El material sufre un ataque electroquímico uniforme en toda la superficie expuesta. Este ataque electroquímico genera una capa pasiva en la misma superficie, lo cual provoca que dicha superficie se proteja y no permita la degradación continua del material. Dicha capa pasiva dependerá de algunos parámetros, como: la temperatura, la agresividad del electrolito o ambiente entre otros factores. [44]. Debido a su mecanismo, este tipo de corrosión no es de gran interés desde el punto de vista técnico, ya que la vida útil de los materiales que trabajan bajo este mecanismo de corrosión puede ser estimado con buena precisión.

2.3.1.2 Corrosión Galvánica

Este tipo de corrosión se produce cuando dos metales diferentes se encuentran inmersos en un electrolito o ambiente corrosivo. El metal que ofrezca propiedades más reactivas actuará como ánodo dentro del ambiente corrosivo, y el metal con propiedad más inerte fungirá como cátodo y permanecerá protegido en el electrolito donde se encuentre [27].

2.3.1.3 Erosión-Corrosión

Ocurre cuando se combina la acción de ataque químico con la abrasión o desgaste, y a consecuencia del flujo del electrolito se genera la corrosión por erosión. Generalmente todas las aleaciones mecánicas son propensas a experimentar este tipo de corrosión en diferentes grados de afectación. La corrosión por erosión afecta principalmente a los metales que generan una capa pasiva, ya que la acción de abrasión puede erosionar la película protectora dejando al descubierto la superficie del material. Este tipo de

corrosión puede llegar a ser severa si el material no es capaz de auto protegerse [27].

2.3.1.4 Corrosión Por Hendidura

Este tipo de corrosión ocurre frecuentemente dentro de las grietas y de más áreas protegidas de los metales que se encuentran expuestas a ambientes de corrosión. Es también la consecuencia de las diferencias locales que se tienen en el material de concentraciones de iones o gases disueltos en un electrolito, y se produce en las regiones con menor concentración. Este tipo de corrosión es asociado a volúmenes pequeños de la solución que se encuentran alojada en agujeros, superficies juntas, remaches, cabezas de tornillos, etc. [27].

2.3.1.5 Corrosión Por Picadura

La corrosión por picadura es otra de las formas de corrosión localizada, este ataque corrosivo genera pequeños agujeros en la superficie del material. Las picaduras penetran desde la superficie horizontal hasta el interior de una manera perpendicular al material. La picadura es un tipo de corrosión péfido ya que es muy difícil de detectar debido al tamaño de los hoyos que forma, ya que son casi imperceptibles a simple vista, además de que genera muy poca pérdida de material, hasta que se encuentra una falla en el material. El fenómeno de picadura comienza con un defecto localizado en la superficie como una pequeña grieta o un pequeño cambio en la composición [45].

2.3.1.6 Corrosión Por Agrietamiento

La corrosión por agrietamiento es un tipo de corrosión electroquímica localizada que puede ocurrir en grietas o bajo algún recubrimiento donde se puede estancar alguna solución. Este tipo de corrosión es importante para la ingeniería cuando esta ocurre en áreas como: pernos, remaches, juntas, bajo depósitos porosos, asientos de válvulas, entre discos y algunas otras

situaciones similares. Este tipo de corrosión está presente en diversas aleaciones como, por ejemplo: los aceros inoxidable, aleaciones de aluminio, titanio y cobre [45].

2.3.1.7 Corrosión Por Ataque Selectivo

Es una forma de corrosión similar a la corrosión uniforme, pero a diferencia de esa, se distribuye en áreas extensas. Este fenómeno se da en aleaciones o metales que no son homogéneas, a consecuencia de segregación, inclusiones, presencia de fases o defectos cristalinos. Este fenómeno también se presenta en algunos recipientes en los que se alojan cloruros tales como tanques que almacenan petróleo o algunas tuberías [46].

2.3.1.8 Corrosión Intragranular

Este tipo de ataque localizado se encuentra adyacente a las fronteras de grano en una aleación. Dentro de unas condiciones naturales, el material se corroe de manera uniforme, pero sin embargo las fronteras de grano serán más reactivas que la matriz del material. Pero al cambiar estas condiciones las regiones del límite de grano pueden tener una reactividad alta, y causar corrosión Intragranular que provoca la resistencia mecánica de la aleación o en algunas ocasiones desintegrar las fronteras de grano [45].

2.3.1.9 Fractura Por Corrosión

Este tipo de corrosión es referida al agrietamiento el cual es provocado debido a la tensión que se encuentra en paralelo con esfuerzo de tensión, un ambiente de corrosión y un material susceptible. Durante este tipo de corrosión, el metal o la aleación es parcialmente inatacada en gran parte de la superficie, mientras que las grietas pequeñas avanzan a través del material. Existen dos tipos de corrosión bajo tensión: “season cracking” o agrietamiento por temporada que ocurre en los latones, y la agilización cáustica (caustic embrittlement) que ocurre en los aceros.

2.3.1.10 Corrosión Por Esfuerzo

Para este tipo de corrosión se forman grietas debido a que estas grietas en los metales son provocadas por efectos de combinación de esfuerzos bajo tensión y estar dentro de un ambiente corrosivo específico que reacciona ante el metal. Durante el proceso de este tipo de corrosión, la superficie del material tiende a ser atacada de manera ligera, pero las grietas localizadas se propagan a través de toda la sección metálica. Existen dos tipos de esfuerzos que ocasionan las corrosiones por esfuerzo, residuales o aplicadas. En la Figura 7 se ilustra el mecanismo para la formación de una grieta de corrosión por esfuerzos [45].

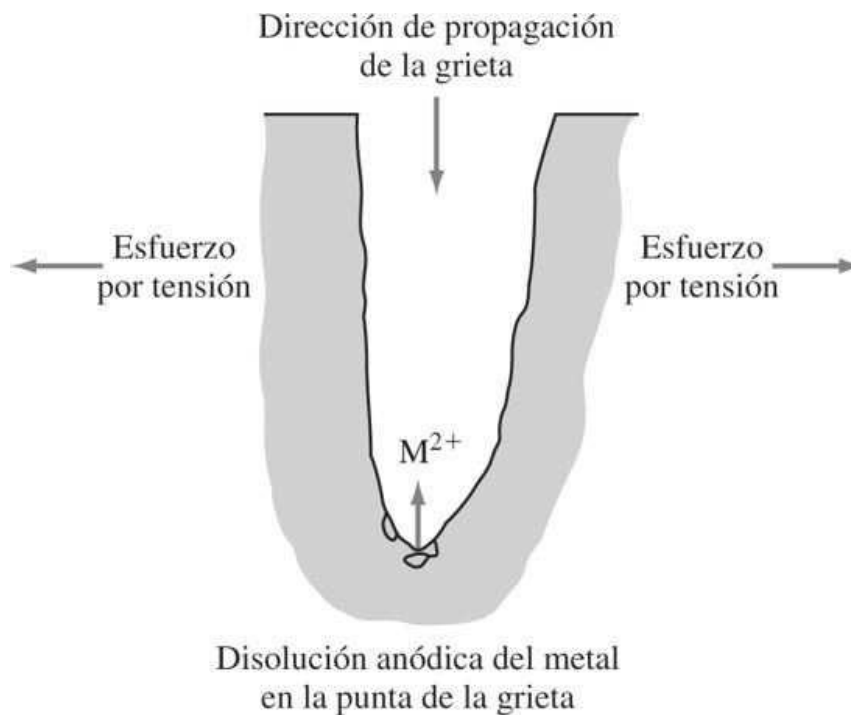


Figura 7. Grieta de corrosión por esfuerzos [Tomado de R. W. Staehle.]

2.4 PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

La corrosión no puede ser detenida o combatida en un 100%, debido a que los metales reaccionarán con uno u otro ambiente corrosivo, pero este sí puede ser controlada de diferentes maneras para alargar la vida de los materiales. Tomando en cuenta el punto de vista industrial, la economía determina que método será utilizado para la protección del material. En la Figura 8 se muestran algunos de los métodos de protección contra la corrosión [45].

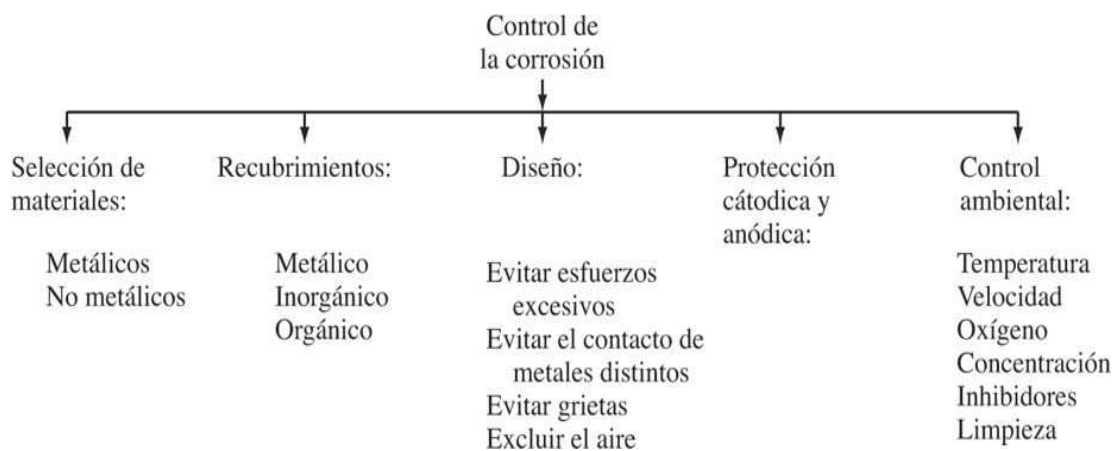


Figura 8. Métodos de prevención contra la corrosión

2.4.1 Selección Del Material

Este método es uno de los más utilizados, y simplemente consiste en elegir un material que tenga una resistencia alta en una atmósfera o electrolito específico, pero sin dejar de tomar en cuenta otras propiedades que pueden ser necesarias en la aplicación que se requiere para ese material [45].

Los parámetros en un ambiente corrosivo que comúnmente se utilizan son: los cambios de temperatura, reducción de velocidad, cambios de

concentración y remoción de óxido además del diseño para lo que se desea aplicar [42].

2.4.2 Recubrimientos

Se clasifican en recubrimientos metálicos y no metálicos, en los segundos existe una subdivisión como orgánicos e inorgánicos.

2.4.2.1 Recubrimientos metálicos

Estos se aplican como capas delgadas en la superficie para crear una separación entre el metal y la atmosfera o medio ambiente corrosivo, este tipo de recubrimiento en algunas ocasiones puede funcionar como ánodos de sacrificio para corroerse en lugar del material matriz. Uno de los ejemplos más comunes es cuando se recubre acero con zinc para crear acero galvanizado, el zinc funciona se corroe actuando como ánodo de sacrificio.

Otra manera de generar recubrimientos metálicos es por medio de electrodeposición, que de igual manera genera una capa protectora en la superficie del material.

2.4.2.2 Recubrimientos no Metálicos (Cerámicos y Vidrios)

Una de las principales aplicaciones es el recubrimiento del acero con materiales cerámicos para poder lograr acabados durables y lisos. Generalmente se utiliza porcelana compuesta por una pequeña capa de vidrio fundido a la superficie del metal para que tenga buena adherencia y obtenga un coeficiente de expansión ajustado al del acero.

2.4.2.3 Recubrimientos Orgánicos

Entre estos se encuentran las pinturas, barnices, lacas y otros materiales poliméricos orgánicos, son los más comúnmente utilizados para proteger a los metales de ambientes corrosivos. Este tipo de materiales ofrecen un tipo de barrera delgada, con buena resistencia y buena durabilidad para los

materiales metálicos que están sometidos en electrolitos o ambientes corrosivos. La efectividad de este tipo de recubrimientos dependerá del peso de este, así como de la aplicación deseable, además que es el de mejor eficacia en la protección contra la corrosión de los metales.

2.5. Nitruración Iónica.

Otra forma de protección ante la corrosión es mediante la nitruración iónica o nitruración por plasma, la cual se explica a continuación.

La nitruración iónica se lleva a cabo mediante un tratamiento por plasma con una atmósfera controlada y que contiene diferentes mezclas de gases [47].

El proceso de nitruración se lleva a cabo en temperaturas de entre 500 y 600° C, y no ocurre transformación de fase [48].

La efectividad de este recubrimiento dependerá de la capacidad del material para poder formar nitruros. Los principales elementos para formar nitruros son Al, Cr, V, Mo. Cuando se tiene una temperatura entre 400 y 450° C en la nitruración, se puede obtener una alta resistencia al desgaste y una baja tendencia a las ralladuras. No es necesario emplear un templado en la nitruración, ya que hay una disociación mínima.

2.5.1. Características del Plasma

- Es el cuarto estado de la materia
- Un gas constituido por átomos y moléculas (neutros) y cuando se suministra la suficiente energía los átomos comienzan a ionizarse y aparecen en el gas partículas con energía (iones y electrones).
- En el momento que las partículas son lo suficientemente grandes para que el comportamiento del sistema quede determinado por fuerzas electromagnéticas de largo alcance se dice que el gas se ha transformado en plasma.

- No existe una transición de gas a plasma, y se produce una variación continua. No se tiene definido la temperatura en la que el gas se transforma.
- El plasma también se define como un gas Cuasineutro de partículas energía potencial es menor a la energía cinética.

En los plasmas con interés para recubrimiento de materiales, se desprecian los efectos cuánticos y relativos. Los plasmas para realizar recubrimientos pueden ser formados con campos de corriente eléctrica alterna y continua. Los alternos van de 100kHz en baja frecuencia hasta 13.56 MHz en el intervalo de radiofrecuencia y hasta 2.45 GHz en el intervalo de microondas [49]. El campo eléctrico acelera los electrones que gracias a su menor masa incrementan la energía cinética más rápidamente que los iones.

Las partículas pesadas, tales como iones, átomos o moléculas, llevan a cabo una transferencia de energía lenta debido a las diferentes masas que se tienen. El resultado en baja presión o baja frecuencia de colisión, los electrones acumulan tanta energía hasta que puedan producir la ionización, así como la excitación en las colisiones de partículas pesadas. Así es como se pueden generar especies relativas como radicales y átomos libres, y estos intervienen en reacciones químicas y también interactúan con las superficies.

2.5.2 Características de la nitruración iónica

El principio básico de la nitruración iónica es diferente a las tecnologías convencionales en las cuales se utilizan baños de sales y atmósferas de amoníaco. El tratamiento térmico mediante plasma o bombardeo iónico aporta nitrógeno a la superficie del sustrato por medio de un plasma que se genera entre 1 y 3 TORR. En el interior de la cámara, las piezas se colocan entre dos electrodos, y uno forma el cátodo del circuito eléctrico y el otro formado por el ánodo que es el recito que la rodea, el cual está en un potencial de tierra.

Entre los electrodos se genera una diferencia de potencial que puede variar de 400 a 900V, generando un plasma de características luminiscentes y esta cubre la superficie de los materiales que serán tratados.

La fuente puede ser continua o pulsada, en el orden de KHz.

El plasma se forma con ayuda de una mezcla de gases (N_2 , H_2 , Ar, etc.), con una proporción y presión adecuadas para poder producir la reacción fisicoquímica de nitruración o deposición. La pieza puede calentarse por la energía generada por la transformación de la energía cinética de los iones que bombardean la superficie del material que desea ser tratado; otra razón por la que se pueden calentar las piezas es la energía que se desprende en las resistencias eléctricas, similar a lo que sucede en un horno de inducción. En diseños más recientes se utilizan los dos diseños de calentamiento para lograr una capa uniforme del tratamiento en la superficie del material a nitrurar.

La reacción ocurrida en la superficie del sustrato llega a ser muy compleja, ya que durante el bombardeo iónico que ocurre en esta, se desprenden átomos que pasan a la zona de plasma, este efecto es conocido como pulverización catódica o bombardeo. La zona más activa del plasma es la llamada zona luminiscente, y se encuentra justo en la superficie de las piezas que se desean tratar, esto permite tratar de manera uniforme distintas piezas sin necesidad de aplicar movimiento en la carga, gracias a que toda la zona superficial queda expuesta a la descarga del plasma.

La nitruración, es un proceso de gran flexibilidad e interés, esto debido al control de las variables que son necesarias para realizar este proceso, entre las que se encuentran: presión, densidad de corriente, atmósfera del plasma, tiempo de tratamiento y la temperatura a la que se trabaje, siendo esta proporcional a la densidad de corriente. Los reactores utilizados para trabajos de estudios experimentales existen distintos diseños, como lo son:

del tipo modular, con diseños verticales que ayudan a las descargas o también pueden ser diseños con simetrías cilíndricas.

2.5.3 Materiales que pueden nitrurarse

La mayoría de las fundiciones pueden ser tratadas mediante nitruración, siendo los más estudiados los aceros y diferentes fundiciones, y con esto mejorar las propiedades mecánicas y físicas en la capa superficial del sustrato. Por otra parte, cada material actúa diferente para este tratamiento y por ello es necesario verificar distintos factores que ayuden a la correcta elección del material. Un parámetro importante en la elección del material es la concentración que se tiene en un compuesto de materiales que sean capaces de formar nitruros. Dos elementos con buena capacidad de formar nitruros son el Ti y el Al. Para el caso de los aceros, tienen su respuesta gracias al contenido Cr, V y Mo. Para que obtener un resultado positivo al nitrurar, es necesario que el contenido de carbono para los aceros sea bajo, o que se tenga una relación conveniente con el contenido de los aleantes que forman carburos, ya que los formadores de carburos también forman nitruros a excepción del Al. Los parámetros de la nitruración son los que dan las características de la capa superficial, y por ello es tener claro la aplicación que se le quiere dar al material a tratar. Para el caso de procesos de desgaste y corrosión, solo es necesario una capa blanca de solo algunas micras de espesor que juega un papel fundamental. Esta es una ventaja importante respecto a los procesos de nitruración convencionales, ya que solo se aplica el espesor de capa necesario para la aplicación que se requiere [49].

Otras propiedades que pueden modificarse con este recubrimiento son la dureza y la resistencia a la fatiga, y esta se puede aumentar debido a una capa de difusión. La ventaja más significativa de la nitruración iónica respecto a las nitruraciones convencionales es la formación de la capa más conveniente para el uso que se le quiera dar al material

2.5.4. Efectos de la nitruración en los materiales

No todos los materiales tienen efectos favorables con el tratamiento de nitruración por plasma, por ejemplo, los aceros al carbón, en estos el efecto del nitrógeno puede resultar contraproducente, ya que, si el nitrógeno penetra demasiado rápido dentro de la estructura, la capa nitrurada tiende a desprenderse. Para el caso de los aceros, es conveniente utilizar una cantidad pequeña de aluminio en la aleación aproximadamente de 1%.

La nitruración las aleaciones base Ti también ofrecen mejoras como el aumento en la microdureza Vickers (HV), así como en una mejora los valores en la resistencia a la corrosión en capas nitruradas que incrementan con el aumento de la potencia del plasma, otra mejora que ofrece este tratamiento en aleaciones base Ti es una mejor resistencia al desgaste gracias a las capas nitruradas, que lo mejoran en dos órdenes de magnitud [50].

Los aceros son los materiales más estudiados dentro del área de nitruración por plasma, entre los más importantes se encuentran:

- Acero Cr-Mo-V de alta resistencia, este acero se compone en porcentaje de la siguiente manera: 0.32%C, 3.25%Cr, 0.40%Mo, 0.22%V. El tratamiento mejora su resistencia mecánica a 120kg/mm². La capa nitrurada tiene una buena adherencia y no presenta una separación de la capa, sus aplicaciones principales son en piezas de alta resistencia y para piezas que necesiten elevada resistencia al desgaste.
- Acero Cr-Mo-V de resistencia media: la composición de este acero es la siguiente: 0.25%C, 3.25%Cr, 0.40%Mo, 0.22%V. Presenta características y aplicaciones similares al de alta resistencia posterior a ser nitrurados, pero su resistencia mecánica es menor 100kg/mm².
- Acero Cr-Al-Mo de alta dureza. Se compone de: 0.40%C, 1.5%Cr, 0.20%Mo, 1%Al. La nitruración en este tipo de acero no ofrece muchas mejoras en la capa superficial, al contrario, la capa nitrurada

puede no adherirse de manera uniforme y tiende a descascararse y tiene una fragilidad alta. Es utilizado para piezas que soporten resistencia media.

Además de los aceros inoxidable, se ha estudiado el tratamiento de nitruración en aceros al Cr-Ni y en algunas fundiciones de Al-Cr. La presencia de los elementos distintos elementos de una aleación y distintos porcentajes de carbono no cambian la cinética de formación en la capa blanca, con mientras las interfaces saturadas van incrementando, los nitruros se van formando acorde con los elementos de la aleación CrN, MoN, AlN, también se forman los carbonitruros de tipo $Fe_3(C, N)$, la alta dureza es resultado de la formación de los nitruros con los elementos de la aleación que a los formados por el Fe [51]. La buena tendencia a nitrurarse de elementos como el Al, Cr, W y Mo en aleaciones de aceros comerciales se debe a la buena estabilidad que tienen en las altas temperaturas de nitruración. El Mo, además de que ofrece una buena tendencia a formar nitruros, también reduce la fragilización debido a las temperaturas de la nitruración. La buena tendencia en formación de nitruros en los aceros que contienen uno o más elementos aleantes, se debe a que estos tienden a la buena formación de nitruros en las temperaturas en las que se lleva a cabo la formación del plasma para este tratamiento. Uno de los elementos que presenta mejor formación de nitruros es el Al, que puede presentarse en los aceros desde un .85% hasta 1.5% dentro de un acero, dentro de este rango de contenido de Al es donde se encuentran los mejores resultados de nitruración en el contenido total de aleaciones. Otro elemento que es buen formador de nitruros es el Cr, que ofrece buenos resultados si se tiene el un contenido lo suficientemente elevado. En cambio, el carbón es un elemento que dentro de los aceros no favorece mucho a la nitruración, debido a que forman una capa superficial bastante quebradiza.

CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental

Dentro del siguiente capítulo se detalla la forma en la cual se realizó el proceso de Nitruración Iónica, así como de las pruebas electroquímicas llevadas a cabo para el estudio del comportamiento del material empleado.

3.1 MATERIAL

3.1.1 Intermetálico Ni₃Al

El sustrato utilizado para los estudios de este trabajo fue el intermetálico Ni₃Al, con un área promedio de 0.5 cm². Los aluminuros de Níquel son utilizados como material estructural o también como recubrimientos en la industria aeronáutica, gracias a su buena resistencia en temperaturas elevadas, en las que sobresale su resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, alto punto de fusión y módulo de Young, [52-55]. Además de esto, los aluminuros de níquel tienen una muy buena resistencia a la corrosión en diversos medios, por lo cual están siendo aplicados como materiales biomédicos, sustituyendo a los aceros inoxidable en implantes [37].

El Intermetálico Ni₃Al tiene una estructura cristalina ordenada tipo L1₂. Los átomos del Ni₃Al están ordenados en una red cubica centrada en las caras, en la cual los átomos de níquel ocupan posición en el centro de las caras, y los átomos del aluminio se encuentran ubicados en los vértices de la red, de una forma en que cada átomo de aluminio tiene como vecino más cercano átomos de níquel. Esta estructura es la que otorga al intermetálico el comportamiento característico en su límite elástico con la temperatura y lo hacen un buen candidato para aplicaciones en temperaturas elevadas. A

continuación, se detallan las propiedades que ofrece la estructura cristalina del Ni₃Al:

- ❖ Limite elástico elevado que aumenta proporcionalmente con la temperatura, hasta llegar a temperaturas aproximadas a 1073° K.
- ❖ Coeficiente de endurecimiento alto, desde temperatura ambiente hasta una un aproximado de 473° K.
- ❖ Buena resistencia a la corrosión en temperaturas elevadas, debido a que forma capas de óxido de aluminio.
- ❖ Densidad menor a otras aleaciones base níquel.
- ❖ Punto de fusión alto (1658° K).
- ❖ Estructura cristalina ordenada que se conserva hasta la temperatura de fusión, por lo que tiene una buena estabilidad estructural a efecto de los bajos coeficientes de fusión [56-58].



Figura 9. Lingotes de Ni₃Al.

3.1.2 Preparación De Las Probetas Para Realizar Tratamiento Por Plasma.

Las probetas utilizadas para este trabajo fueron de diferentes tamaños, debido a que fueron extraídas de un lingote colado, con un área irregular (Figura 9).

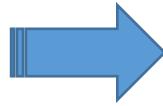
La preparación de las piezas para los distintos experimentos (nitruración, pruebas electroquímicas y caracterización) se realizó por medio de los siguientes pasos:

1. Los lingotes fueron cortados con un disco de diamante para formar piezas en forma rectangular, teniendo un tamaño promedio de área de 0.5 cm^2 .
2. Después, estas probetas fueron lijadas en todas sus caras hasta conseguir una superficie regular en cada una de ellas.
3. Posteriormente se desbastó una de las caras utilizando lijas de carburo de silicio de calibre 120, 240, 320, 400 y 600, para conseguir una superficie monótona. Esto se realizó para lograr un recubrimiento de nitruración iónica uniforme, así como para que en las pruebas electroquímicas el proceso de corrosión se llevara a cabo de manera uniforme en el área que se requería estudiar.
4. Por último, se limpiaron las muestras con agua destilada y alcohol etílico para luego ser secadas.

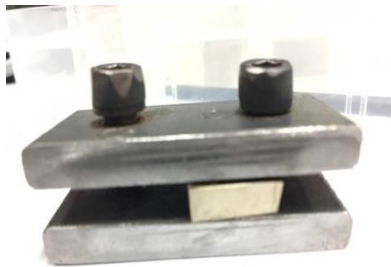
En la Figura 10 se ilustra el procedimiento para la preparación de las probetas tratadas por nitruración iónica.



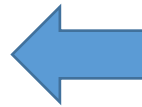
Corte de lingotes del Ni_3Al



Lijado de las probetas



Acabado de área a estudiar



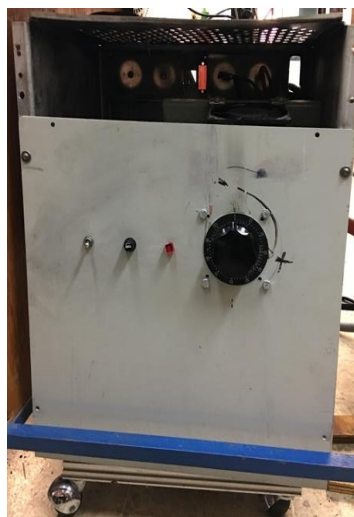
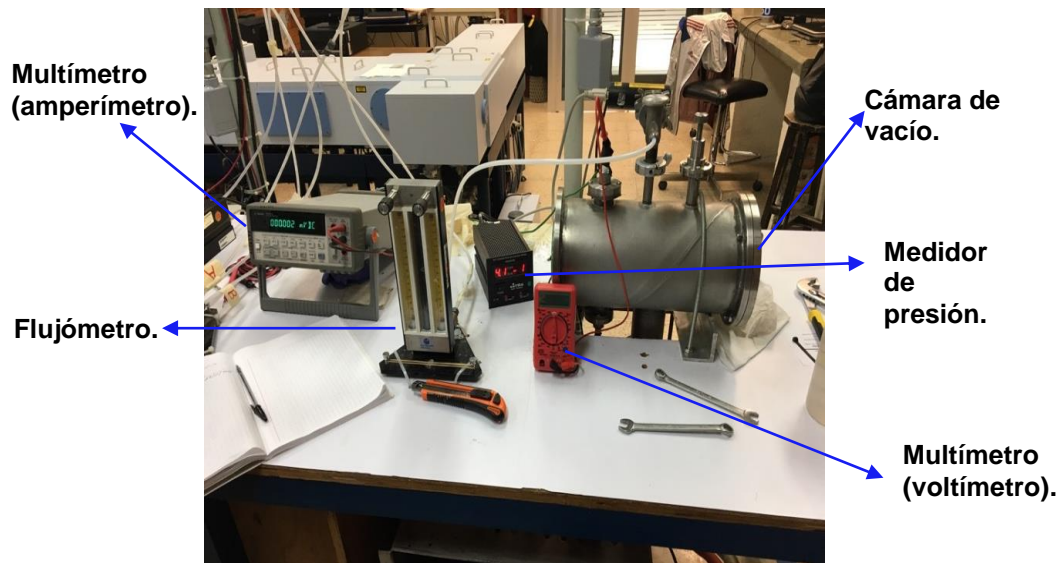
Lavado y secado de probetas

Figura 10. Preparación de probetas para tratamiento de nitruración por plasma.

3.2. TRATAMIENTO DE NITRURACIÓN IÓNICA

La nitruración iónica aplicada a nuestro material base Ni_3Al se llevó a cabo en el Laboratorio de espectroscopia FTIR y espectrometría de masas el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, utilizando el equipo de plasma que se ilustra en la Figura 11. Dicho equipo está formado de distintos dispositivos: cámara de acero inoxidable dentro de la cual se lleva a cabo la nitruración iónica por medio de plasma, dentro de la cual se mantiene el vacío requerido para llevar a cabo la descarga de plasma; bomba mecánica,

la cual tiene como función el limpiar el interior de la cámara, así como el mantener estable la presión estable cuando se está llevando a cabo la descarga de plasma; flujómetro, el cual tiene como función controlar el gas que se requiere para la atmosfera del plasma que se utilizó en este experimento; medidor de presión, el cual tiene la función de estimar la presión interna de la cámara, ya sea en el proceso de limpieza de esta o para mantener la presión que se utiliza en los parámetros del tratamiento; fuente de poder, la cual es la encargada de proporcionar el voltaje y la corriente que se necesita para la descarga; multímetro para medir voltaje, y multímetro para medir corriente, los cuales son utilizados para mantener las condiciones de trabajo requeridas.



Fuente de poder.



Bomba mecánica para realizar vacío.

Figura 11. Equipo utilizado para la nitruración iónica.

3.2.1 Procedimiento Para Nitrurar Muestras

Los parámetros que deben ser monitoreados para llevar a cabo este experimento son: la presión de los gases con los que se trabaja durante la descarga, la proporción de cada uno de los gases que conforman la mezcla, el voltaje y la corriente a las que se realizará la descarga, y la distancia entre electrodos.

Para el ingreso de los gases se utilizó una concentración la cual constó en una mezcla binaria de 80% H y 20% N, manteniendo una presión constante de 3 Torr. La distancia entre los electrodos es de aproximadamente 5mm.

El procedimiento que se siguió para llevar a cabo la nitruración fue el siguiente:

1. El primer paso para el experimento fue colocar las probetas del intermetálico Ni_3Al que se desean Nitrurar entre los electrodos, donde se realiza la descarga, como se puede observar en una vista del interior de la cámara en la Figura 12.



Figura 12. Vista de electrodos sin descarga.

2. El siguiente paso para la nitruración en el equipo, fue limpiar el interior de la cámara por medio de vacío realizado por la bomba mecánica del equipo, y esto se lleva a cabo alcanzando una presión del orden de 3×10^{-2} Torr. Este paso no tiene un tiempo establecido o fijo debido a que este puede variar y se mantendrá hasta alcanzar el vacío necesario. Lo anterior se lleva a cabo para eliminar las impurezas que se pudieran tener dentro de la cámara, así como de oxígeno del aire o agua que pudiera interferir en una nitruración correcta, y para

cerciorarse que las descargas se hagan con la mezcla deseada. Una vez alcanzado el vacío requerido, se deja encendida la bomba mecánica que posteriormente servirá para regular los cambios de presión que puedan existir dentro de la cámara.

3. Al alcanzar la presión deseada en el interior de la cámara se lleva a cabo la purga de esta. Esto se hace aplicando el gas que se utiliza para la nitruración, en este caso una mezcla de Hidrógeno y Nitrógeno en proporciones de 80 y 20% respectivamente, utilizando como parámetro 3 Torr en la presión cuando se incorpora el gas a la cámara. El siguiente paso en la purga es llevar nuevamente la presión interior de la cámara hasta el mismo parámetro utilizado para la limpieza de esta (3×10^{-2} Torr), esto para asegurarnos que el interior de la cámara solo contenga los gases necesarios.
4. Posteriormente se aplica la mezcla de los gases antes mencionada, que serán utilizados para la realización de la descarga de plasma, consiguiendo una presión de 3 Torr en el interior de la cámara (al igual que en el paso anterior se utilizó un flujómetro modelo FM-1050 marca Matheson Tri-Gas, como se puede ver en la Figura 11, esta presión fue la que se mantuvo como parámetro constante a lo largo de las diferentes variantes en la nitruración. El procedimiento se realizó a flujo de gas constante, lo que significa que la bomba mecánica se encontraba funcionando todo el tiempo en que se llevó a cabo el experimento para regular la presión a la que se deseó trabajar.
5. Habiendo obtenido las condiciones de presión y concentración de gases requerida, se procedió a aplicar el voltaje (establecido en los parámetros el principio de este trabajo) a los electrodos para obtener la descarga luminiscente, utilizando la fuente de alimentación del equipo

Figura 11. El procedimiento para este paso fue: confirmar que la perilla de control de voltaje de la fuente de alimentación se encuentre en el mínimo, esto es para que no dañe el aparato al momento de encenderlo, posterior a esto se enciende la fuente y se comienza aplicar poco a poco la corriente girando la perilla hasta conseguir la descarga luminiscente entre los dos electrodos, que es cuando el gas comienza a ionizarse y se observa la descarga luminiscente entre los dos electrodos que se observa en la Figura 13, posterior a se regula la corriente, donde estudiamos el efecto de dos variaciones de la misma, 50 y 75mA.

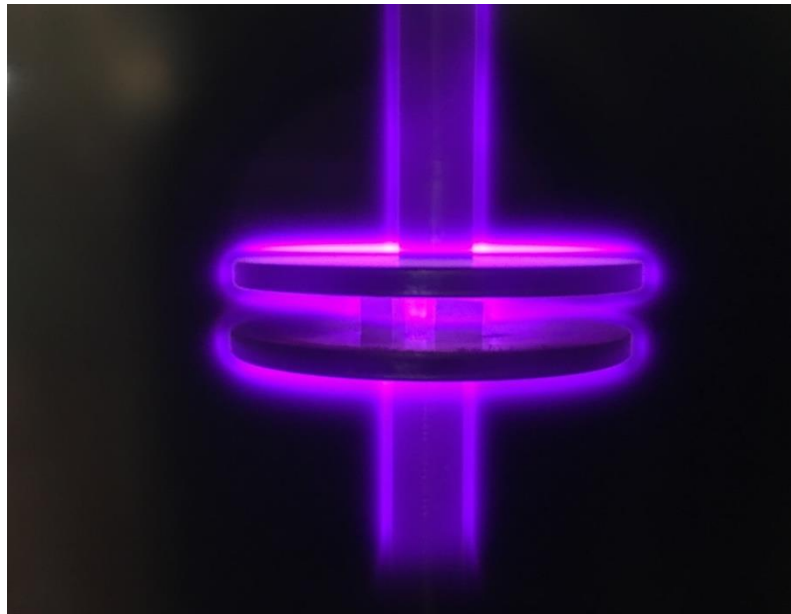


Figura 13. Descarga luminiscente de plasma.

6. El siguiente paso fue regular los parámetros de corriente y presión que varían durante todo el tiempo que se lleva a cabo el tratamiento, realizando el experimento a tiempos de 8, 16 y 24h. Posterior al terminar el tratamiento en las distintas corrientes y tiempos, se deja la bomba realizando vacío durante una hora aproximadamente, para que se puedan extraer las probetas al alcanzar la temperatura ambiente. El

tiempo de espera también se aplica para no dejar entrar gases atmosféricos cuando el material se encuentra en una temperatura alta, lo cual modificaría el resultado del tratamiento.

7. Por último, se extraen las probetas para realizar los experimentos y estudios necesarios para el presente trabajo de tesis.

3.3 FRACTOGRAFÍA DE ESPECÍMENES TRATADOS Y SIN TRATAMIENTO

Posteriormente a realizar el tratamiento de nitruración por plasma, a las muestras se les realizó un ensayo de fractografía con ayuda de nitrógeno líquido, así como a la muestra que no tuvo modificación superficial, esto con el fin de encontrar una diferencia de fractura en la superficie de los especímenes y revelar la capa de nitruración que se produjo gracias al tratamiento al que fueron sometidos. El primer paso para este ensayo fue cortar las muestras hasta un 50% de la longitud de esta por el lado que no fue modificado, esto para facilitar posteriormente la fractura del material. Este experimento fue simple, cada muestra fue sumergida en nitrógeno líquido y gracias a las bajas temperaturas que alcanza en este estado de agregación (-195.8 °C), las muestras se vuelven más frágiles. Posterior a ser inmersas, las muestras se sujetaron cuidadosamente a un tornillo de banco y en el cual se les aplicó un golpe para poder fracturarlas, las piezas fracturadas se ilustran en la Figura 14.

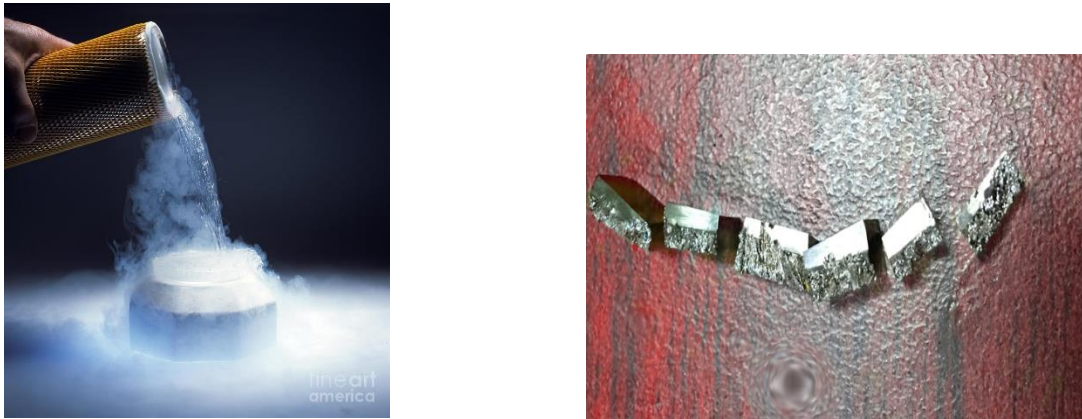


Figura 14. Ensayo de fractografía y piezas fracturadas.

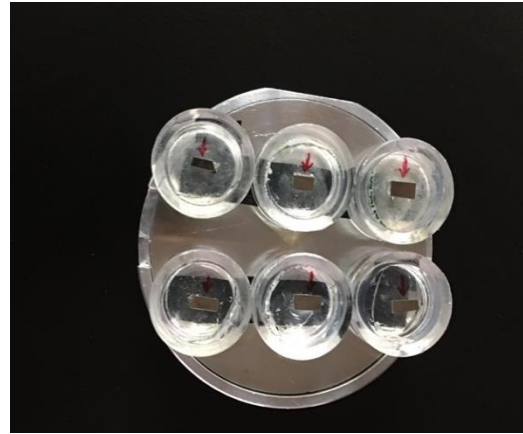
3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

3.4.1 Preparación De Las Muestras Para Pruebas Electroquímicas

Posteriormente a realizar el tratamiento de nitruración iónica, se llevaron a cabo los estudios electroquímicos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Curvas de Polarización Potenciodinámica y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). Para llevar a cabo estas pruebas, así como las de las muestras sin tratamiento, fue necesario utilizar un alambre de cable como conductor soldado a las probetas recubiertas, las cuales también tuvieron que ser revestidas con resina poliéster cristal MC-40. Para las muestras con recubrimiento fue necesario que este encapsulado se llevara a cabo con un pincel, dejando una de las caras expuesta para estar en contacto con la solución electrolítica. Para las muestras sin recubrimiento se utilizó un encapsulado tradicional, donde se utiliza una base cilíndrica donde se vacía la resina y de igual manera se deja expuesta una cara de la probeta para estudiar su comportamiento al entrar en contacto con el electrolito, estas probetas Figura 15.



Encapsulado de probetas tratadas



Encapsulado demuestras sin tratamiento

Figura 15. Encapsulado de probetas.

3.4.2 Preparación del Electrolito.

La solución electrolítica que se utilizó para las pruebas electroquímicas fue una simulación del interior de una celda de combustible (PEMFC), la cual consistió en un electrolito de H_2SO_4 con una concentración de 0.5M y la cual se encuentra a una temperatura de 60° C. La preparación de este electrolito fue sencilla, primero se pesó el ácido sulfúrico diluido con una pureza de entre 95 a 98% y del cual se utilizaron 52.3 g de H_2SO_4 para preparar 1 litro de nuestro electrolito, después de tener el H_2SO_4 en un matraz aforado, donde se le agregando agua destilada cada 60 segundos hasta completar el aforo del matraz, estos intervalos debido a que se provoca una reacción exotérmica.

3.4.3 Arreglo experimental

Para llevar a cabo los estudios electroquímicos antes mencionadas se utilizó la celda electroquímica constituida por 3 electrodos donde el arreglo experimental se muestra en la Figura 16, donde se utilizó un matraz de fondo redondo de 5 bocas, las cuales tienen como función el alojar los

componentes de la celda electroquímica que completan este circuito y los cuales son: (a) el electrodo de trabajo, que en este caso son las probetas de Ni₃Al con un área promedio de 0.5 cm² se observa en la Figura 16, (b) el electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE) con un puente salino, (c) electrodo secundario se utilizó una barra de grafito. (d) un termómetro, el cual medirá la temperatura del electrolito, y por último un (e) refrigerante serpentín que tuvo como función el no dejar que el electrolito no se evaporara. Dentro del matraz se agregaron 250 ml de H₂SO₄ a 0.5 M.

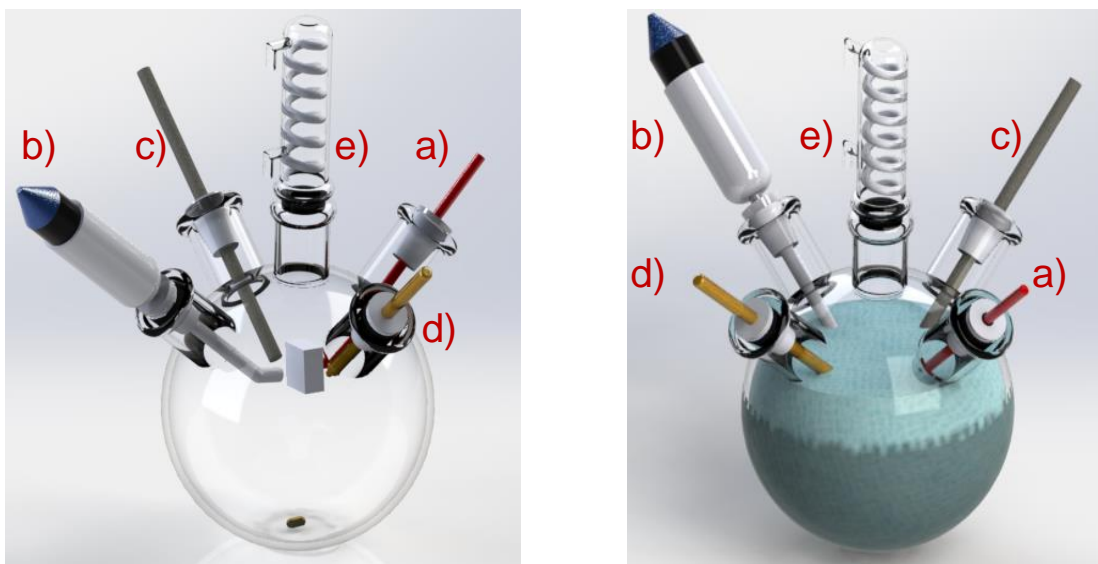


Figura 16. Esquema de celda electroquímica.

3.4.4 Técnicas Electroquímicas

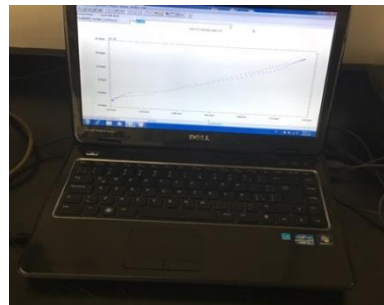
3.4.4.1 Espectroscopia De Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)

Para realizar las pruebas de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se trabajó con un Potenciostato/Galvanostato/ZRA Gamry Interface 1000, y con ayuda del software Gamry Instruments Framework se corrieron las pruebas y se capturaron los datos de las pruebas EIS y LPR, en dichas pruebas se utilizaron los parámetros fueron: barrido de

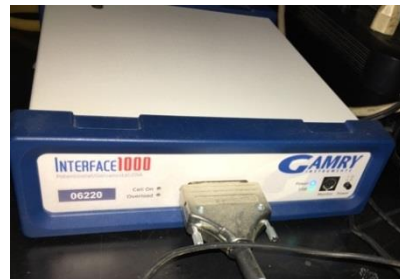
frecuencias de 100,000 a 0.1 Hz con 10ppd en la captura de datos y una excitación de 10mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Para esta prueba también se utilizó una parrilla eléctrica para calentar el electrolito a 60° C que es la planteada para los estudios en las pruebas electroquímicas (Figura 17). Para la prueba de Resistencia a la Polarización Lineal las muestras se polarizan $\pm 15\text{mV}$ con respecto al valor de E_{corr} a una velocidad e barrido de 1mV/s, estas lecturas se hicieron cada 60 minutos durante 24h para EIE como para RPL. Las muestras corroidas con esta prueba electroquímica se analizaron mediante MEB.



Celda electroquímica para EIS y LPR



Controlador del Potenciostato.



Potenciostato Gamry interface 1000

Figura 17. Equipo utilizado para pruebas EIS y LPR.

3.4.4.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica

Las pruebas de curvas de Polarización Potenciodinámica se llevaron a cabo con los parámetros de: velocidad de barrido de 1mV/s, con un rango de potencial de -400 a +800 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Para las pruebas de esta técnica electroquímica se utilizó un potenciostato

automatizado Gill AC de la marca ACM Instruments y con el cual se empleó el software de Gill AC serial no 1656 Sequencer.

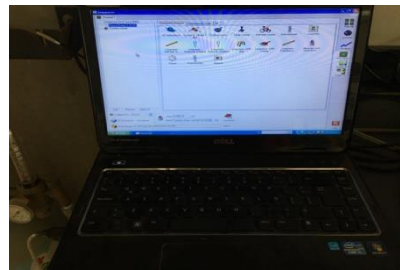
Para esta prueba, se utilizaron para la celda electroquímica: un electrodo de trabajo del mismo material antes mencionado (Ni_3Al), un electrodo de referencia de Calomel Saturado con un puente salino, un electrodo de grafito que fungió como electrodo secundario y un termómetro, para estas pruebas no se requirió de refrigerante debido a que estas pruebas se llevaron a cabo en tiempos cortos, en la Figura 18 se muestra la celda electroquímica utilizada, así como el potencióstato y software utilizados.



Celda electroquímica para CP



Potenciostato utilizado para estas pruebas



Software utilizado

Figura 18. Pruebas de Curvas de Polarización.

3.5 CARACTERIZACIÓN

3.5.1 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización de las probetas nitruradas se llevó a cabo en dos secciones, la primera en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias

Aplicadas de la UAEM, donde se llevó a cabo el análisis topográfico transversal de las muestras para poder ver el espesor de capa para cada parámetro asignado y observar la evolución de la difusión de nitrógeno dentro del material base (Ni_3Al). Previo a llevar a cabo el análisis las muestras fueron fracturadas con ayuda de nitrógeno líquido para observar la diferencia en la fractura. Otra parte del análisis por SEM fue para analizar la topografía de la superficie de las muestras corroídas por medio LPR, que se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM donde se utilizó un microscopio JEOL JSM-IT500 el cual tiene acoplado un detector de rayos X Bruker-XFlash 6|30 (Figura 19). Las muestras que se corroyeron fueron previamente encapsuladas en resina cristal y se lijaron hasta un acabado de lija 600 en tamaño de grano, para poder obtener una superficie homogénea y de igual manera que la corrosión no se enfocara en ciertas áreas.



Figura 19. Microscopio Electrónico de Barrido.

3.5.2 Análisis por difracción de rayos-X (XRD)

Para poder identificar los compuestos que se formaron en el Ni_3Al posteriormente a ser tratados por plasma se utilizó la técnica de análisis por medio de difracción por rayos-X, con un difractómetro X Bruker© modelo D8 Advance que emplea radiación pura Cu-K-alpha1 (Figura 20). La longitud de onda utilizada para recolectar los datos de intensidad fue de 1.5406 Amstrongs. El voltaje de aceleración y la densidad de corriente empleada fueron de 40 kV y 25mA respectivamente. Las mediciones se escanearon en un rango de 2-theta desde 10° hasta 100° con un paso de 0.0203° y un tiempo de residencia de 0.2 segundos. La preparación de las probetas previas a ser nitruradas consistió en una metalografía hasta un acabado de lija 600, para tener una superficie homogénea y así el tratamiento tuviera una difusión tersa del nitrógeno.



Figura 20. Equipo utilizado en Difracción de Rayos-X.

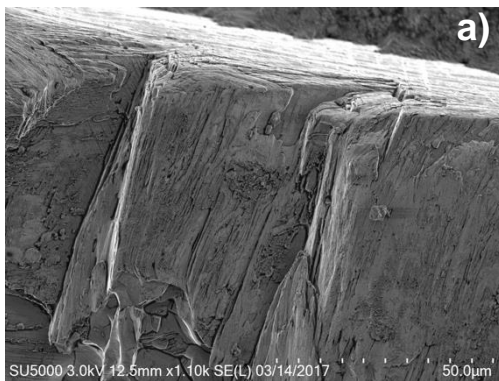
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

4.1 Análisis transversal del Ni₃Al de llegada y tratado por plasma

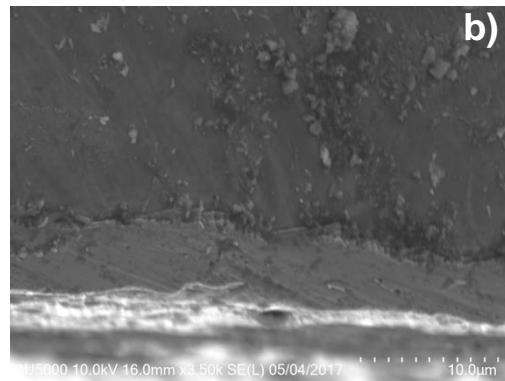
En la Figura 21 se muestra la micrografía de la sección transversal del Ni₃Al nitrurado a diferentes condiciones de corriente y tiempo, en las cuales se muestra el aumento de una capa nitrurada proporcional al aumento del tiempo y corriente de tratamiento. En la fractografía del espécimen blanco que se muestra en la Figura 21 a) se aprecia la uniformidad en toda el área fracturada, en comparación con las muestras que se nitruraron. Para la muestra nitrurada 8 horas y a una corriente de 50mA (Figura 21 b)) mostró una diferencia de fractura entre la superficie y la matriz del espécimen, lo que nos indica un cambio en la estructura superficial del material y un cambio en las propiedades mecánicas del mismo, gracias al efecto de la nitruración haciendo que se tengan estos dos tipos de fractura. Gracias al ensayo de fractografía empleada se puede estimar el espesor aproximado de la capa nitrurada, en la tabla 5 se puede apreciar la comparación de los espesores de capa, para la probeta nitrurada 8h y 50mA (Figura 21 b)) se aprecia un espesor de capa aproximado de 6µm, para la muestra nitrurada a 8h y 75mA (Figura 21 c) y d)) el espesor aproximado de la capa fue de 11µm, en la muestra que fue tratada durante 16h y 50mA (Figura 21 e) y f)) el espesor para la muestra fue de 18µm, mientras que para la muestra nitrurada a 16h y 75 mA (Figura 21 g) y h)) fue la de aproximadamente 22µm. Para las probetas que se nitruraron durante 24h se obtuvieron espesores de capas de 25µm para la tratada a 50 mA (Figura 21 i)) y 28µm para una corriente de tratamiento de 75mA (Figura 21)).

Tabla 2. Espesor de la capa de nitruración estimada en diferentes parámetros de tiempo y corriente de nitruración

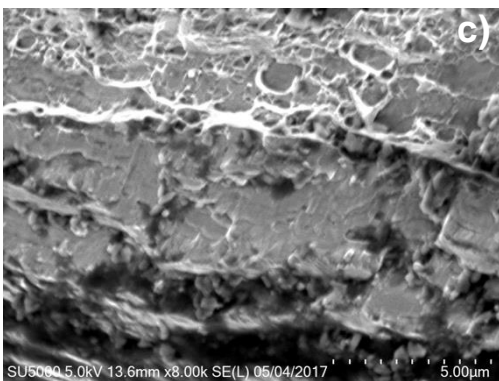
<i>Tiempo de nitruración (h)</i>	<i>Corriente. mA</i>	<i>Espesor de la capa (μm)</i>
8	50	6
8	75	11
16	50	18
16	75	22
24	50	25
24	75	28



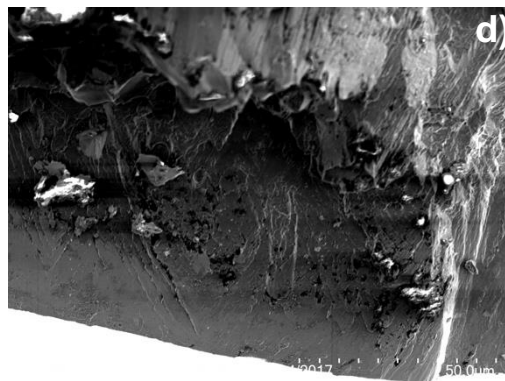
Ni₃Al- Blanco

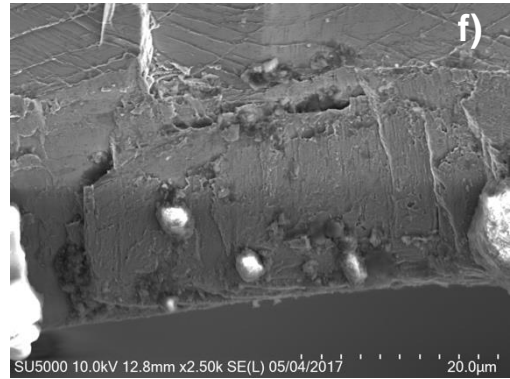
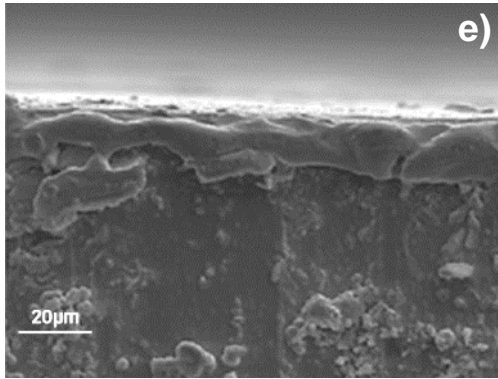


Ni₃Al. 8h- 50mA

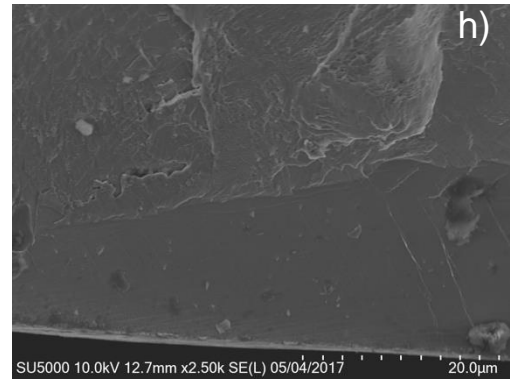
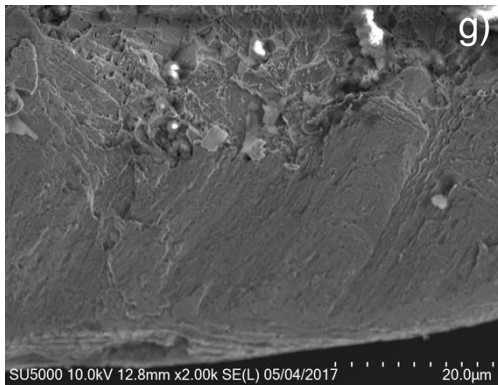


Ni₃Al 8h-75mA

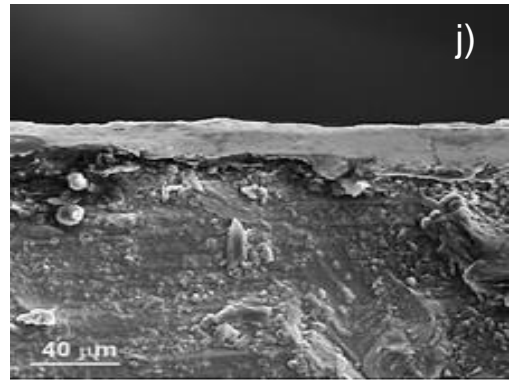
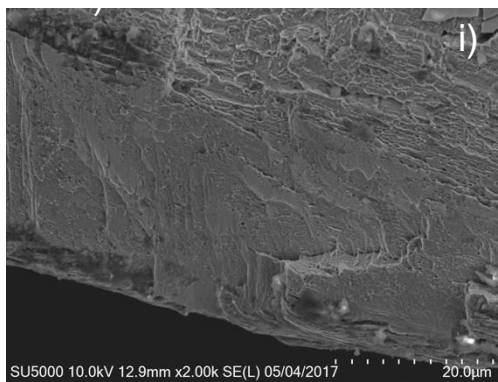




Ni₃Al.16h-50mA



Ni₃Al.16h-75mA



Ni₃Al.24h-50mA

Ni₃Al.24h-75mA

Figura 21. Micrografía transversal de las muestras nitruradas en diferentes tiempos y corrientes, fracturadas y analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.2 DRX del Ni₃Al Tratado y Sin Tratamiento

En la Figura 22 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras tratadas mediante nitruración por plasma y sin tratamiento, en los cuales se observan diferentes fases, entre las que se encuentran Ni₃Al, NiAl, AlN y Al₂O₃. Para la muestra sin tratamiento, se encontraron solo fases de Ni₃Al y NiAl correspondientes a la aleación principal con la que se formó el intermetálico, los picos del Ni₃Al se mantienen en el difractograma para todos los parámetros de tratamiento. Para el caso de las fases de AlN y el Al₂O₃ aparecen en el espectro de la probeta nitrurada 8h y 50mA, para este espécimen los picos de AlN se encuentran tenues, debido a los parámetros a los que fue sometido el material, pero esto comienzan a aumentar en intensidad gradualmente conforme van aumentando los parámetros de tiempo y corriente de nitruración, para la fase de Al₂O₃ el pico característico encontrado en el difractograma de los diferentes parámetros de nitruración comienza a aparecer en 8h y 50mA en el cual es muy tenue, pero para los siguientes parámetros de nitruración comienza a aumentar en todos los parámetros de nitruración, esto puede deberse a la temperatura a la que es sometida el material.

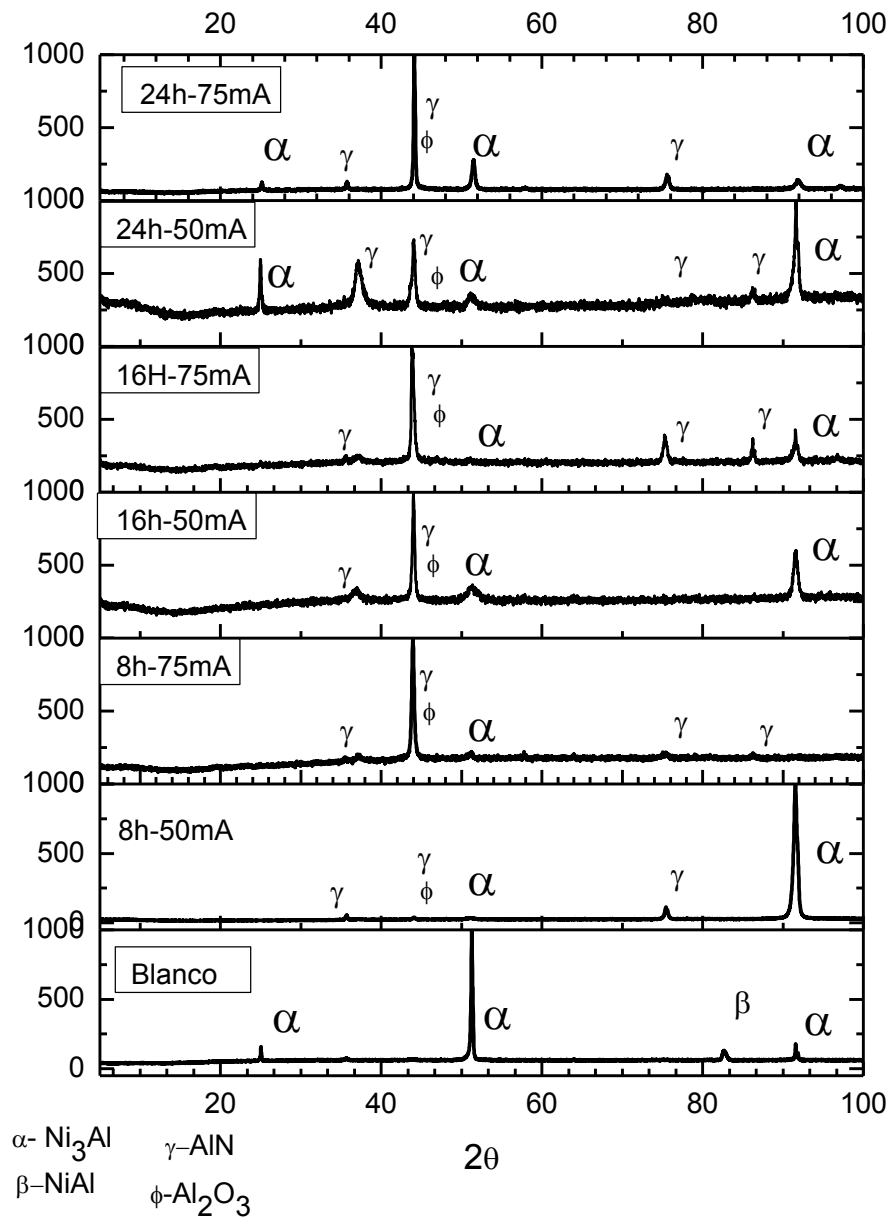


Figura 22. Análisis de difracción de rayos-X para las muestras de Ni₃Al sin tratamiento y nitruradas a diferentes parámetros.

4.3 Técnicas electroquímicas

4.3.1 Resistencia a la polarización lineal (LPR)

Para poder llevar a cabo la determinación de la interacción química existente entre un metal y su medio ambiente, es importante comprender su estabilidad. Una alternativa para obtener información acerca de las capas protectoras y la pasivación de los metales dentro de cierto ambiente corrosivo es mediante el monitoreo del potencial del electrodo de circuito abierto E_{corr} una función del tiempo [65]. Basando en el comportamiento del potencial del metal en su proceso de corrosión se constituye el intercambio de óxidos metálicos, los cuales tienen un papel en la resistencia a la corrosión de los metales, y así mismo estas mediciones son muy importantes para entender las reacciones que se llevan a cabo entre el electrolito y el metal.

El potencial se mueve hacia el lado más positivo debido a la formación de una capa protectora de óxidos sobre la superficie del material. Un comportamiento constante en el potencial indica que se forma una capa de un óxido muy estable y protector soportando hasta ambientes corrosivos a altas temperaturas, para el caso de la Figura 23 se grafica la variación del potencial de corrosión del Ni_3Al tratado mediante plasma a 3 diferentes tiempos y 2 distintas temperaturas dentro de un electrolito de H_2SO_4 a 0.5M y una temperatura de 60°C las cuales se midieron a lo largo de 24 horas. Se observa que el potencial de circuito abierto que el material sin tratamiento durante las primeras horas de inmersión es más noble que de las probetas nitruradas. Pero también se puede observar un cambio hacia valores más activos, decreciendo desde un valor de -260mV hasta -300mV durante las primeras horas. Además, se observa un cambio nuevamente hacia valores más nobles en los tiempos finales de la prueba. Para las muestras nitruradas, el potencial de circuito abierto los valores cambiaron ligeramente hacia valores más activos durante las primeras horas, pero después de algunas

horas en los valores van cambiando hacia valores más nobles durante el resto de la prueba. Para la probeta nitrurada a 24h y 75mA, se aprecia una caída en el potencial muy temprano en la prueba, en las primeras dos horas hacia valores más activos de -270mV a -325mV, esto se puede atribuir a la disolución de una capa de óxido previamente formada, la cual hace que la reacción de disolución anódica sea más rápida [65], por otra parte, los cambios hacia regiones de potencial más positivo se deben a la formación de una capa de óxido de aluminio. Los cambios de potencial de circuito abierto hacia potenciales más activos para las probetas sin tratamiento, corresponden a la formación de una capa de Al_2O_3 previamente formada, la cual se rompe trascurridas las primeras dos horas, los saltos en el potencial a 9 y 20 horas de corrida la prueba, se debe a el rompimiento y reformación de la capa pasiva en la superficie debido a la formación de Al_2O_3 , así mismo en las últimas horas de la prueba se vuelve a formar una capa pasiva más estable que se mantiene desde 20 y hasta 24 horas. Para el resto de los especímenes se tienen comportamientos similares durante las primeras dos horas de la prueba, donde se observa una tendencia hacia regiones más nobles, esto debido a la formación un oxido de aluminio Al_2O_3 durante ese tiempo, posterior a los primeros 120 minutos de corrida la prueba, se puede observar una caída en el potencial de circuito abierto que nos indica el rompimiento de la capa pasiva en el materia, para las dos probetas nitruradas durante 16 horas y la nitrurada 24 horas y 50mA este primer rompimiento se lleva a cabo después de haber transcurrido 3 horas de prueba. Las caídas en el potencial de corrosión para las muestras tratadas por plasma no fueron tan significativas como la caída de la muestra sin nitrurar, lo que nos indica la presencia de otra capa protectora, que se le puede atribuir al AlN que no se disuelve y ayuda a proteger la superficie del material y posteriormente el potencial para estos especímenes tendieron a ir hacia valores más nobles, que nos indica la formación de una nueva película protectora en las horas finales de la prueba. Para la probeta nitrurada a 8h y

75mA se aprecian saltos a lo largo de toda la prueba, lo que nos indica una formación y rompimiento de una capa protectora a distintas etapas de la prueba, donde se genera una mejor formación de AlN que al combinarse con los Al₂O₃ presentan un comportamiento de un solo compuesto superficial que muestra mejores propiedades ante la corrosión en el H₂SO₄ A 0.5M y una temperatura de 60°C.

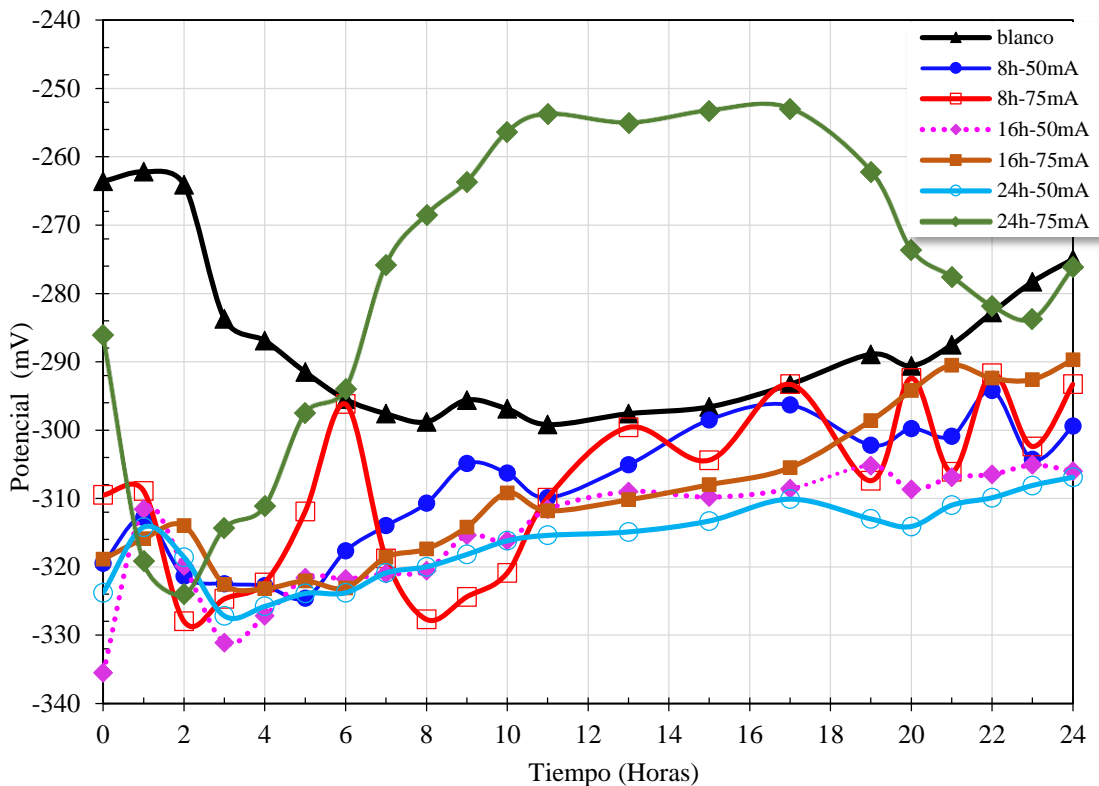


Figura 23. Variación del potencial de circuito abierto para el Ni₃Al tratado por plasma a diferentes parámetros dentro de H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

En la Figura 24 se observa el comportamiento en la variación de valores en la resistencia a la polarización lineal R_p contra el tiempo de las muestras de Ni₃Al modificado superficialmente mediante plasma de nitrógeno e hidrógeno a diferentes parámetros de tiempo y corriente, así como el espécimen sin tratamiento. En esta figura se puede observar que los valores de R_p aumenta en todos los especímenes nitrurados en comparación a excepción del

espécimen que se trató a durante 16h a 50mA que presentó un valor menor de R_p . Este comportamiento coincide con la prueba de EIS donde el diámetro de los semicírculos para el espécimen sin tratamiento y el nitrurado a 16h y 50mA, el comportamiento del espécimen tratado en esos parámetros puede deberse a que genera un comportamiento menos protector pero igualmente estable a lo largo de la prueba de EIS, pero para el espécimen de 16h y 50mA se observa un aumento en la resistencia a la polarización durante las primeras horas, y cerca de las 6h de la prueba de LPR esta se mantiene constante por el resto del estudio electroquímico. La probeta que muestra una mayor resistencia a la polarización es el nitrurado durante 24h y 75mA, que coincide con las respuestas que se observaron en el resto de las técnicas electroquímicas.

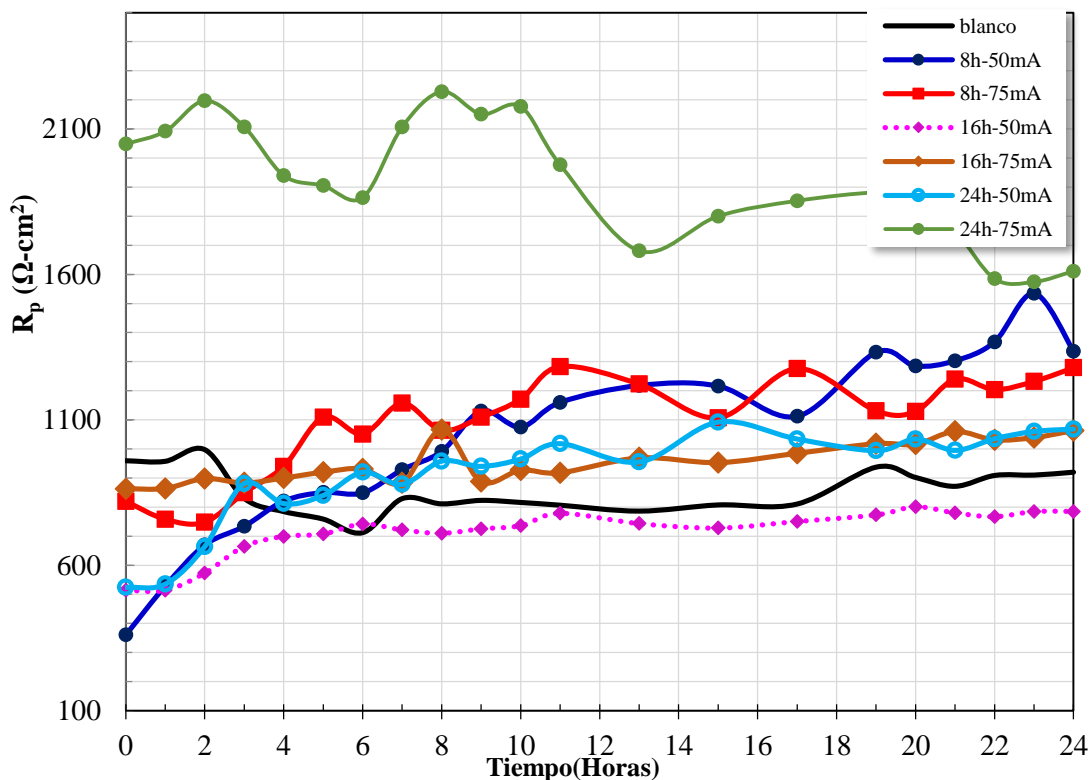


Figura 24. Gráfico correspondiente a la resistencia a la polarización lineal (R_p) del Ni3Al en H_2SO_4 a .5M y 60°C.

4.3.2 Curvas de polarización potenciodinámica

En la Figura 25 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica representativas para el Ni₃Al sin modificación superficial, así como las curvas para este mismo material con el tratamiento de nitruración por plasma a diferentes parámetros de nitruración e inmersas en un electrolito de H₂SO₄ a 0.5M y a una temperatura de 60°C, los parámetros para esta técnica fue una velocidad de barrido de 1mV/s y un rango de potencial de -400 a 800 mV. Estos gráficos presentan un comportamiento activo-pasivo, mostrando un incremento en la densidad de corriente con el potencial aplicado. Dentro de las gráficas de curvas de polarización podemos observar que la probeta nitrurada durante 8h y 50mA presentó un potencial de corrosión más noble (-320mV), mientras que el potencial más pasivo fue el del espécimen nitrurado durante 8h a 75mA con un valor de -284mV.

Las muestras tratadas por plasma presentaron un comportamiento pasivo entre 200 y 700mV sin llegar a una zona de traspasivación a pesar de amplio rango de potencial aplicado. El promedio de la corriente de pasivación de las probetas nitruradas osciló entre .057 y .011 mA/cm², mientras que el potencial de la capa pasiva para el blanco se encuentra entre -1 y 700mV y una densidad de corriente, (i_{corr}) de 1.13mA/cm².

La nitruración juega un papel importante en el comportamiento de las muestras en los parámetros electroquímicos que se tomaron en cuenta para las pruebas de curvas de polarización, como se observa en la Figura 25, las muestras nitruradas tienen una pasivación hacia corrientes más bajas, lo que indica que se está formando una capa pasiva más estable gracias a la formación de nitruros gracias al tratamiento de nitruración, mientras que para la muestra sin tratamiento se observa la formación de una capa protectora más rápidamente, en valores de corriente altos en comparación con las probetas nitruradas, indicando que posiblemente se forme un Al₂O₃ que protege al intermetálico de una nueva disolución.

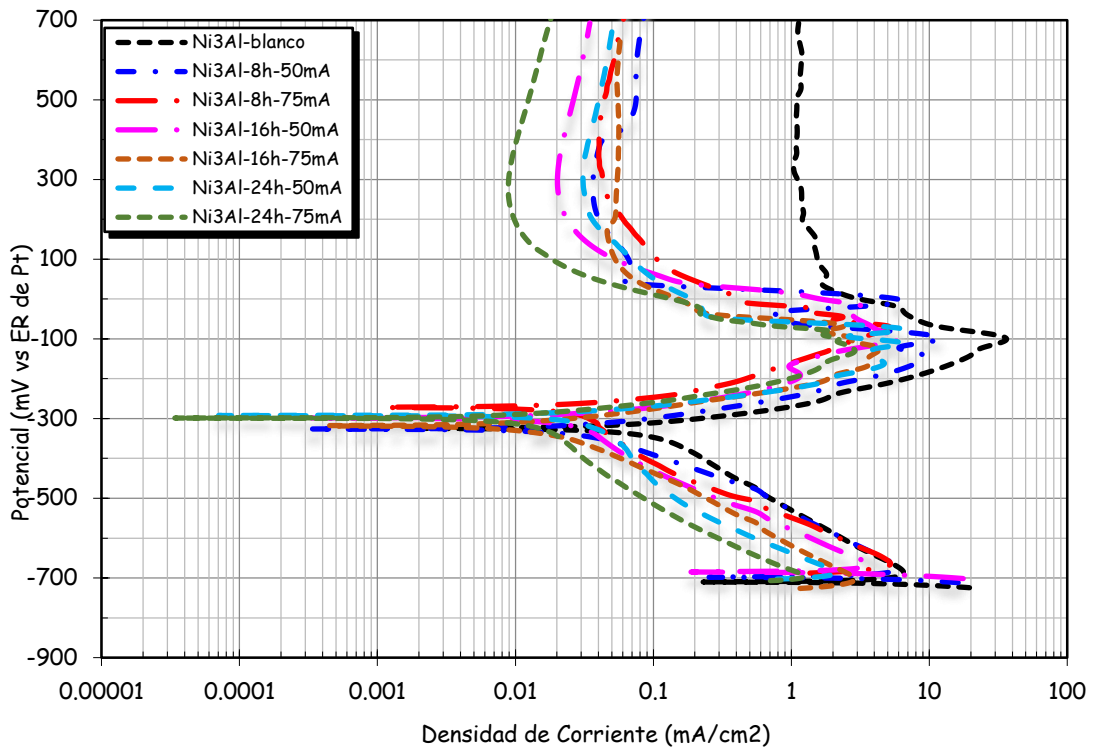


Figura 25. Curvas de Polarización obtenidas del Ni₃Al nitrurado a los diferentes tiempos y corrientes inmerso en H₂SO₄ a 60°C.

Los parámetros electroquímicos obtenidos en las curvas de polarización potenciodinámica para el intermetálico Ni₃Al tratados mediante plasma y el material en blanco se muestran en la tabla 3, en esta tabla se puede observar que la muestra tratada con los parámetros de nitruración más altos fue la que presentó un valor de i_{corr} menor (0.012 mA/cm^2), en comparación con las demás muestras nitruradas, mientras que la muestra sin tratamiento fue la que presentó una velocidad de corrosión más alta (0.12 mA/cm^2), reduciendo un orden de magnitud, y confirmando con estos datos de los parámetros electroquímicos el beneficio a la mejora de la resistencia a la corrosión gracias al tratamiento de nitruración por plasma que se le aplicó al intermetálico Ni₃Al.

Otro aspecto que se debe tomar en cuenta en el comportamiento de la velocidad de corrosión en las probetas nitruradas fue que las de mayor

corriente de nitruración (mayor temperatura de nitruración) tuvieron mejor comportamiento ante el H₂SO₄ a .5M y 60°C. Como se aprecia en la tabla 3, a 16h y 75mA tuvo un valor de i_{corr} , esto puede deberse a que a una mayor corriente se alcanza una mayor temperatura de nitruración (a 75mA se alcanzan 600°C), esto como consecuencia de que a temperaturas más altas el nitrógeno puede difundir mejor a través del material base. Dentro de los parámetros de i_{corr} , i_{pas} y i_{crit} la tendencia de mejora en estos fue en el mismo orden, a excepción de la i_{crit} de las probetas nitruradas a 24h-50mA y la nitrurada a 8h-75mA donde la de menor tiempo y mayor corriente alcanzó una i_{crit} menor en comparación con la de 24h y 75mA. Estos comportamientos de los parámetros antes mencionados pueden comprobar una tendencia de mejora correspondiente en cada condición del tratamiento. En los valores de i_{pas} se aprecia una mejora de dos órdenes de magnitud entre la probeta sin tratamiento y la de mayor tiempo y temperatura de nitruración pasando de 1.13 mA/cm² a 0.011mA/cm².

Tabla 3. Parámetros electroquímicos del Ni₃Al con y sin tratamiento de nitruración obtenidos en las curvas de polarización de la figura 21.

Tiempo de nitruración (h)	Corriente de nitruración (mA)	b_a	b_c	$E_{corr.}$ (mv)	$i_{corr.}$ (mA/cm ²)	i_{crit} (mA/cm ²)	i_{pas} (mA/cm ²)
blanco	blanco	133	218	-310	0.12	34	1.13
8	50	50	187	-320	0.043	11.40	0.057
8	75	51	187	-284	0.025	5.20	0.054
24	50	52	214	-303	0.020	6.50	0.047
16	50	58	159	-302	0.019	6.10	0.038
16	75	56	188	-294	0.017	4.30	0.025
24	75	73	144	-301	0.012	2.90	0.011

Dentro de la Figura 26 aprecian los comportamientos de las capas pasivas, siendo la más inestable el Ni₃Al sin tratamiento, la probeta a mayor tiempo y mayor temperatura fue la que tuvo un porcentaje menor de error con

0.00279, indicando que esta la que tuvo la capa pasiva más estable, y en comparación con el blanco que fue de 0.04887 comprobando nuevamente que el material nitrurado muestra un mejor comportamiento que el material sin tratamiento.

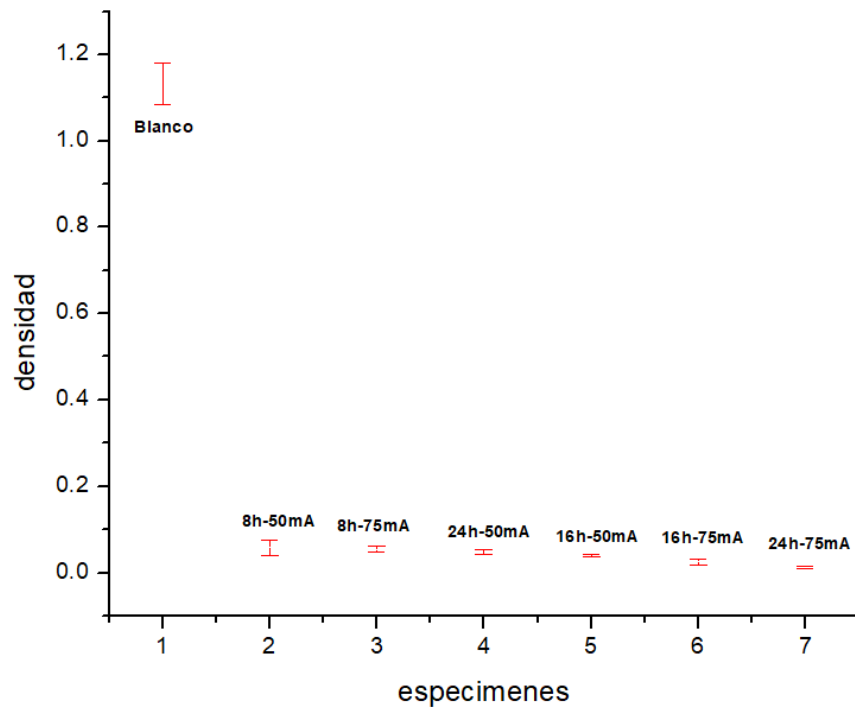


Figura 26. Corriente de pasivación y porcentaje de error en la capa pasiva

Tabla 4. Parámetros de las capas pasivas del Ni3Al sin tratamiento y a diferentes parámetros de nitruración.

<i>Parámetros (h-mA)</i>	<i>Valor Promedio de i_{pas}</i>
blanco	1.13215
8-50	0.05798
8-75	0.05439
24-50	0.04719
16-50	0.03874
16-75	0.02555
24-75	0.01197

4.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los gráficos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) correspondientes a los diagramas de Bode y de Nyquist para los especímenes de Ni₃Al sin tratamiento de nitruración estudiados en el electrolito H₂SO₄ a 0.5M y 60°C se pueden observar en la Figura 27. Los gráficos de EIS están relacionados con el comportamiento de alguna interface electroquímica, la cual puede generar una respuesta dieléctrica, reacciones oxido-reducción y transporte de masa a través de la misma interface, la cual puede ser establecida por las propiedades eléctricas y químicas del electrolito y los electrodos [59]. Partiendo del diagrama de bode se logran identificar elementos para el arreglo de los circuitos equivalentes para poder describir el sistema electroquímico [60]. Resistencias (R) aparecen como plateaus, para este caso $|Z| = R$ y $\phi \rightarrow 0^\circ$, capacitores (C), donde $|Z|$ es una línea recta con una pendiente de -1 y $\phi \rightarrow 90^\circ$, y los elementos asociados con difusión de donde $|Z|$ tiene una pendiente de -0.5 y $\phi \rightarrow 45^\circ$ ($\phi =$ ángulo de fase). Generalmente se distinguen tres zonas de frecuencia, siendo estas: alta, media y baja frecuencia que son encontrados en los diagramas de bode [61,62]. En la zona de frecuencias altas ($f > 1000$ Hz), el diagrama de Bode presenta un plateau (línea horizontal) de los valores de $|Z|$ con un ángulo de fase próximo a 0° . Este comportamiento es asociado al electrodo óhmico resistencia a la solución (R_s) la cual involucra a la resistencia a la solución, geometría de la celda impedancia de los conductores y también al electrodo de referencia. Dentro de la región de frecuencia media (entre 1000 y 10 Hz) el grafico muestra el máximo ángulo de fase aproximándose a -90° con una pendiente aproximada de -1 en el log $|Z|$ mientras el log (f) disminuye. Este comportamiento capacitivo es característico del electrodo y describe las propiedades dieléctricas de la conducción eléctrica de la capa superficial. Para la región de frecuencias bajas ($f < 10$ Hz) se localiza el electrón del proceso se transferencia de carga,

el proceso de transferencia de masa y otros procesos de relajación que toman lugar en la interface película-electrolito o dentro de los poros de la capa superficial.

Para el gráfico de Nyquist se puede observar un semicírculo capacitivo, en toda la región de frecuencia. El incremento en el tamaño de los semicírculos indica una mayor resistencia a la corrosión, y para la probeta de Ni_3Al sin tratamiento muestra un aumento en el diámetro del bucle hasta las 12 horas de la prueba, para posteriormente volver a disminuir a medida que aumenta el tiempo del ensayo. El comportamiento que mostró el material durante las primeras horas de esta prueba fue de un incremento en la resistencia a la corrosión, que se debe a la formación de un óxido protector y del recubrimiento aplicado, posteriormente el recubrimiento formado pudo disolverse disminuyendo la resistencia del material ante el electrolito e indica que el proceso de corrosión fue por transferencia de carga entre el electrolito y el metal por la doble capa electroquímica.

En el diagrama de Bode en alta frecuencia ($f > 1\text{kHz}$) se puede observar un plateau que se aproxima a 0° que es la respuesta a la solución este plateau se forma a frecuencias más allá de 10 kHz lo que indica la formación de una película porosa o viscosa en la superficie del metal. Para la región de media frecuencia se encuentra el mayor ángulo de fase, en este caso se observan dos constantes de tiempo, que se debe a la formación de dos capas protectoras una en contacto con el electrolito y una película de óxido que se forma en la superficie del Ni_3Al sin tratamiento superficial. El ángulo de fase para estos gráficos aumenta conforme pasa el tiempo del estudio EIS pasando de 58° a 0 h y alcanzando un máximo de 72° al final de la prueba y un aumento en la pendiente a lo largo de la prueba, ésta pendiente constante. A bajas frecuencias ($f < 10\text{Hz}$) se observa también una relajación en el material y formando otro plateau con un ángulo de fase aproximado a 0° en los cuales se observan distintos procesos, en este caso transferencia de carga.

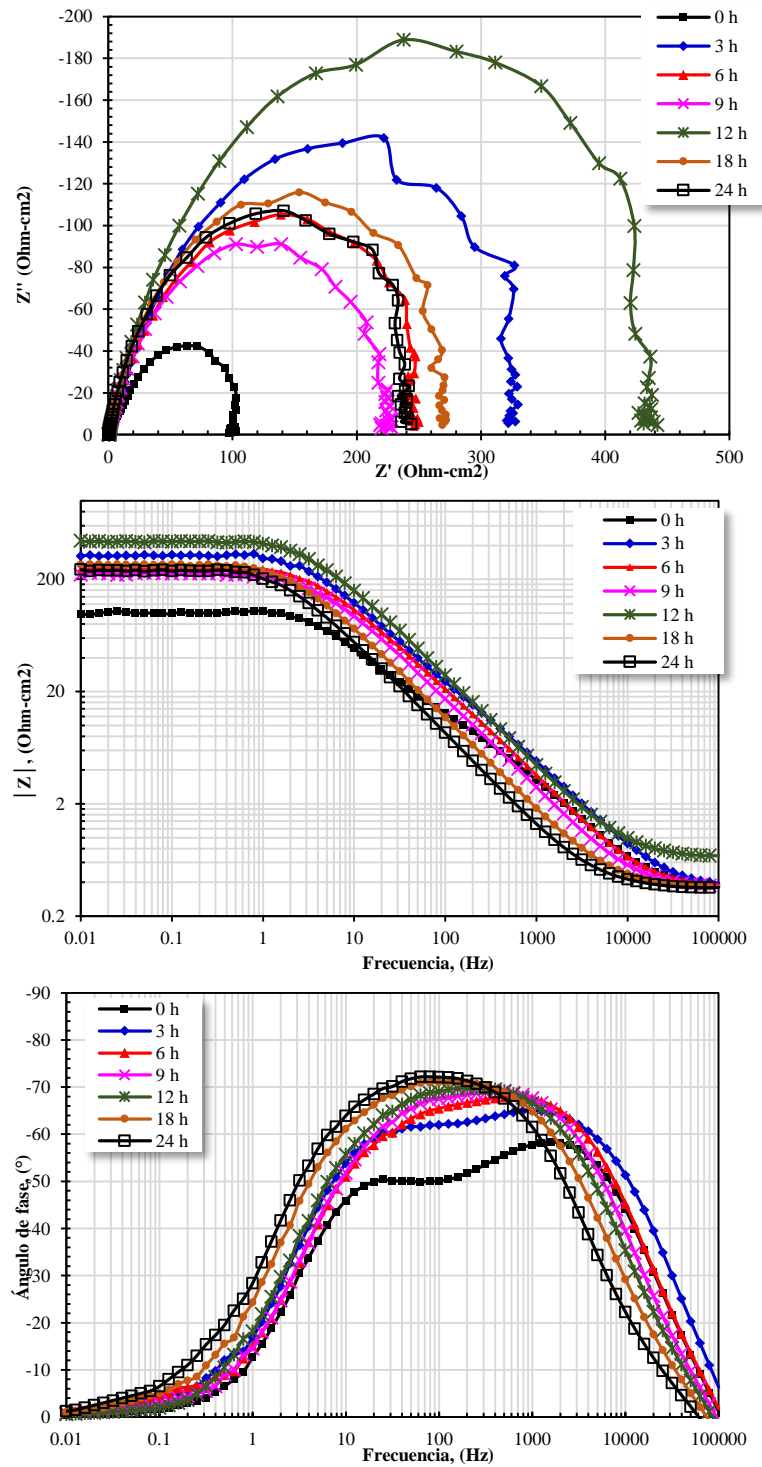
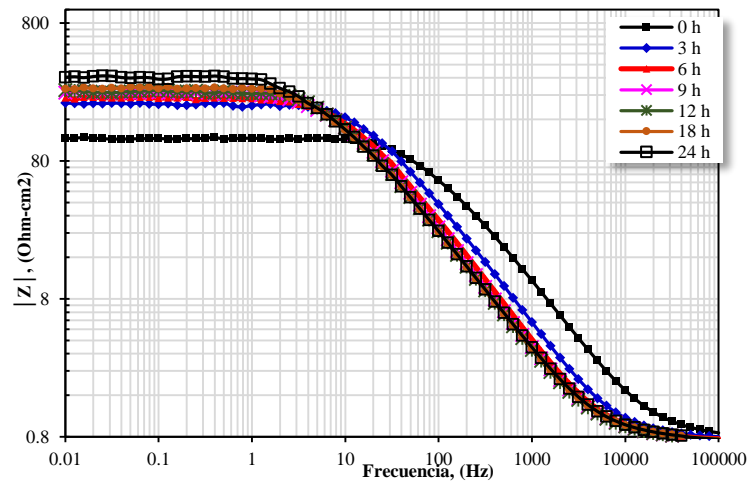
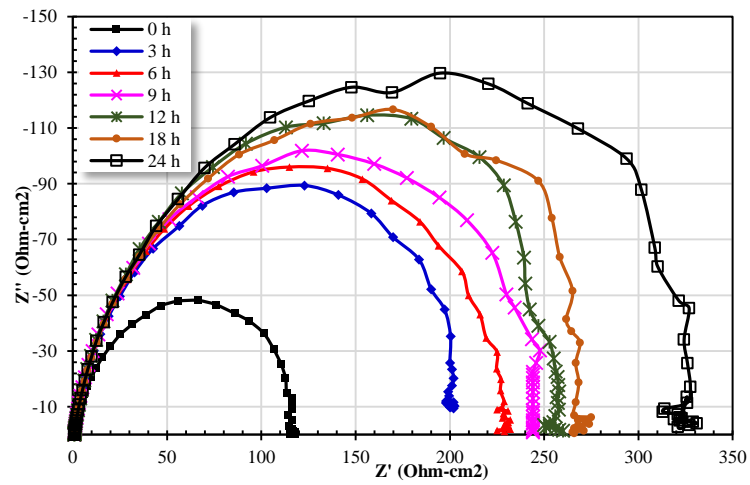


Figura 27. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni₃Al sin tratamiento en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

En la Figura 28 se observan los gráficos de EIS a través del tiempo para Nyquist y Bode respectivamente de la muestra nitrurada en los parámetros de 8h a 50mA en los que se puede observar un aumento gradual en el diámetro de los semicírculos capacitivos, este incremento es la respuesta de una mejor resistencia a la corrosión. Para este espécimen, que a diferencia del material base en el cual en las primeras horas de la prueba hubo un aumento en la resistencia a la corrosión para posteriormente esta misma decrecer al llegar a su punto máximo de la hora 12, el crecimiento de los semicírculos es proporcional al tiempo y podría deberse a la formación de algún nitruro de aluminio o algún compuesto en la superficie gracias al tratamiento de nitruración. En el diagrama de Bode también se puede observar un incremento en el módulo de impedancia, que también se encuentra al aumento en el mayor punto del ángulo de fase. El mayor ángulo de fase también se encuentra asociado con una respuesta más capacitiva de la capa protectora formada en la superficie, además de la capa superficial protectora este comportamiento se asocia a la acumulación de productos de corrosión la cual disminuye o detiene la difusión del medio corrosivo en el la parte superior del material. Para la región de alta frecuencia se puede observar un plateau que se aproxima a 0° que es la respuesta a la solución y este plateau continua a frecuencias más allá de 10kHz lo que indica la formación de una película porosa o viscosa en la superficie del metal. Para este espécimen en la región de media frecuencia se observa el mayor ángulo de fase y una sola constante de tiempo con el material nitrurado durante 8h a 50mA, el ángulo de fase aumenta con respecto al tiempo comenzando en 60° a las 0h de la prueba y a las 12h obtuvo el mayor ángulo a 74° , también se aprecia un aumento en la pendiente que se localiza en la frecuencia media (10-1000Hz), para la región de baja frecuencia ($f < 10\text{Hz}$) se aprecia la formación de otro plateau en los valores de ángulo de fase aproximado a 0° donde se encuentra el proceso de transferencia de carga, también se observa un mayor módulo de impedancia conforme avanza el tiempo de la

prueba, esto también se asocia al incremento del máximo ángulo de fase que se debe a una respuesta más capacitiva en la protección en la superficie del espécimen, esta respuesta se atribuye a la formación de un óxido protector, así como de la presencia de nitrógeno en la matriz posterior al tratamiento que beneficia a la protección contra la corrosión del material.



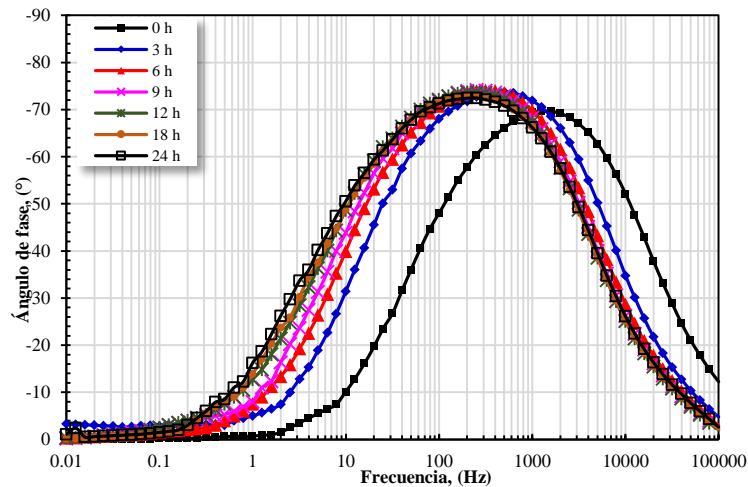
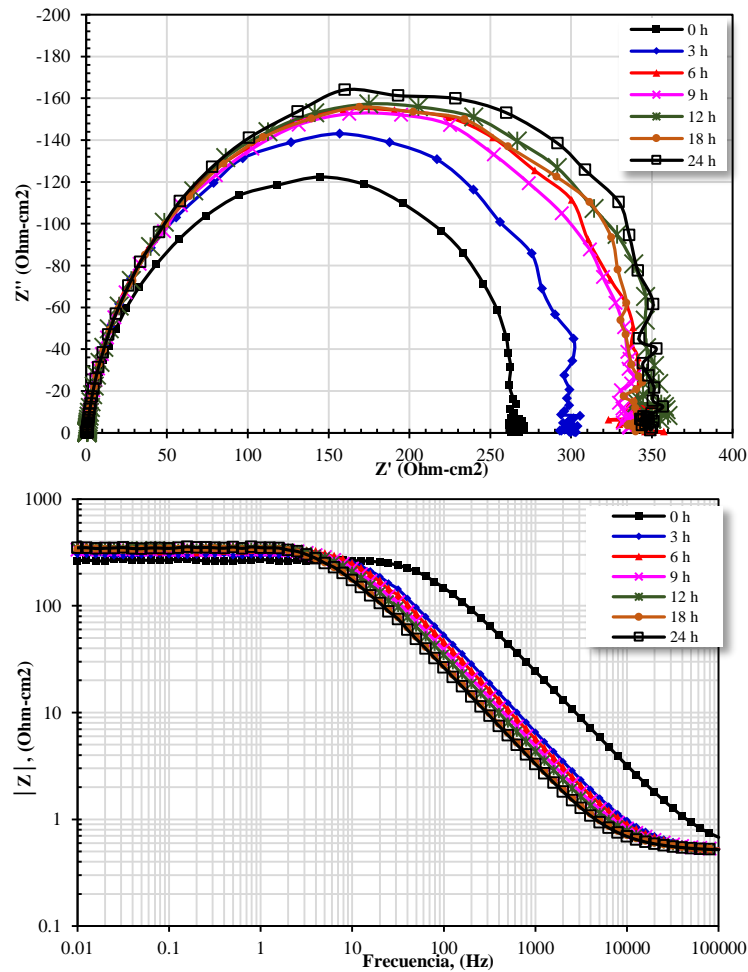


Figura 28. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni₃Al nitruado por 8h a 50mA en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

En la Figura 29 se presentan los resultados para la prueba de EIS del Ni₃Al nitruado a durante 8h y 75mA de corriente, en donde se puede observar primeramente el diagrama de Nyquist en el cual se percibe un solo semicírculo de tipo capacitivo, la cual aumenta en diámetro proporcionalmente al tiempo en el que transcurre la prueba electroquímica. Comparando los dos gráficos de Nyquist para los especímenes anteriores, para estos parámetros de nitruración el material presento un aumento en el diámetro de los semicírculos formados, el aumento en el diámetro de estos loops capacitivos indica una mejor resistencia a la corrosión y en este gráfico a 12 y 24h se mostraron los mayores diámetros del espécimen a lo largo del experimento.

En el diagrama de bode a altas frecuencias ($f > 1000\text{Hz}$) se aprecia un comportamiento similar en la prueba realizada al espécimen nitruado 8h a 50mA y el Ni₃Al sin nitruar, donde el plateau se genera en una frecuencia mayor a los 10kHz, respuesta típica para la formación de una capa porosa o viscosa en la superficie de la muestra. Para la región de frecuencia media (1000-10Hz) se muestra un aumento en la pendiente del gráfico comparado

con el espécimen anterior, en esta región se observa el ángulo de fase máximo, que aumenta proporcionalmente al transcurrir la prueba, siendo de 73° a las 0h de la prueba y a las 24h se generó el ángulo más alto alcanzando 79° . En la zona de bajas frecuencias ($f < 10\text{Hz}$) el ángulo se aproxima a los 0° y se observa de nuevo la formación de un plateau en esta región, indicando que se genera el proceso de relajación por transferencia de carga. El módulo de impedancia también presentó un aumento proporcional al tiempo de transcurrida la prueba que se relaciona al aumento del ángulo de fase máximo, esta respuesta indica una mayor capacitancia en la protección de la superficie, dicha respuesta protectora se atribuye a la formación de algún óxido y de los nitruros formados gracias al tratamiento superficial al que fue sometido el material.



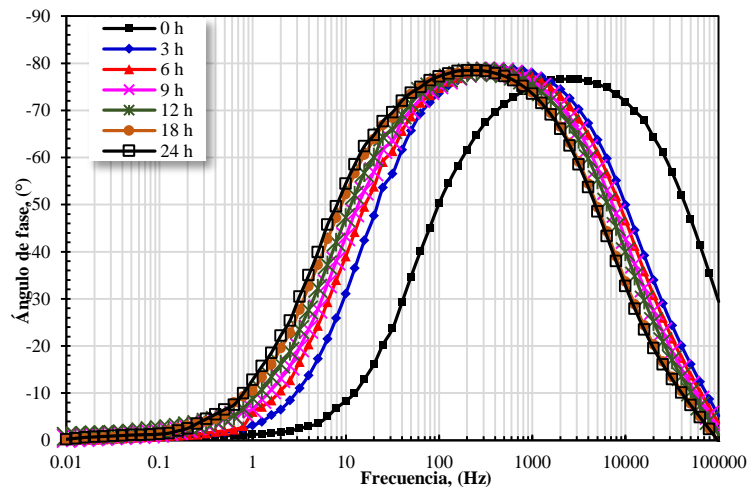
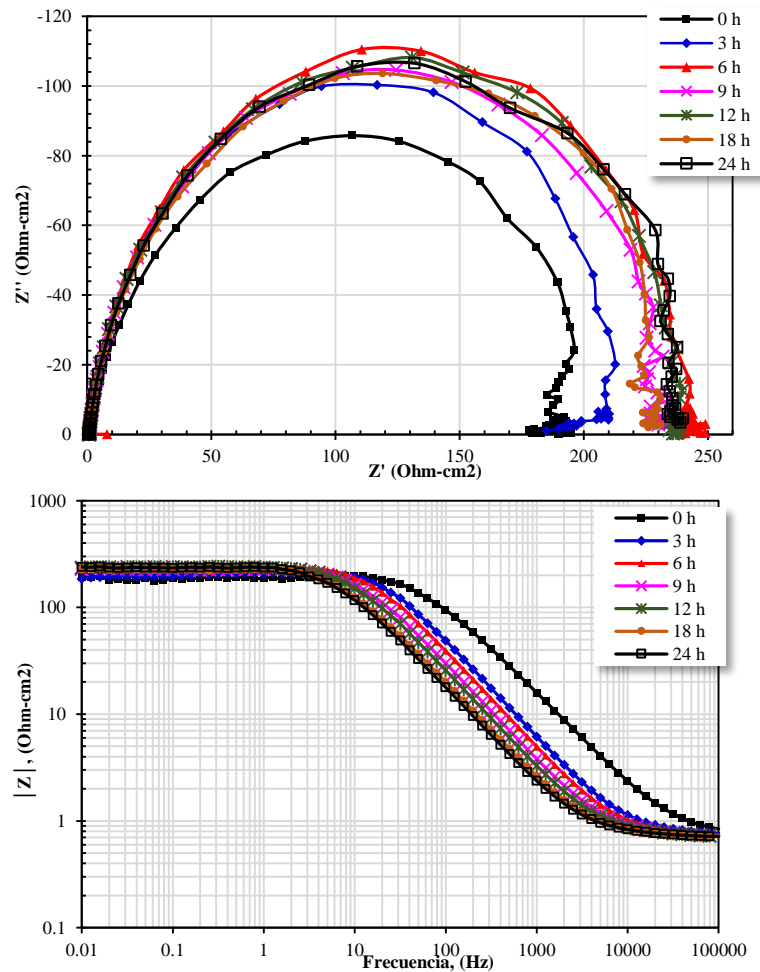


Figura 29. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitruado por 8h a 75mA en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

Los gráficos de la prueba de EIS para el espécimen nitruado por 16h y 50mA se muestra en la Figura 30 el cual tuvo comportamiento similar en los diagramas de Nyquist y de Bode. Para Nyquist se generó un solo semicirculo de tiempo, su diámetro aumenta proporcionalmente al tiempo de la prueba hasta llegar a las 6h de la prueba para que después de 9h se, lo cual puede deberse a que la disminución en la resistencia a la corrosión del material en ese tiempo del experimento, pero a las 12h el diámetro del semicírculo capacitivo vuelve a aumentar en tamaño, esto como respuesta de la generación de un nuevo oxido o nitruro superficial protector más estable.

En el diagrama de Bode se mostró un comportamiento similar a los especímenes anteriores, donde se forma un plateau en la región de frecuencias altas, apareciendo el mismo a partir de 10000Hz. Esta respuesta se debe a la formación de una película porosa o viscosa en la superficie. Para la región de frecuencia media se observa un aumento en la pendiente a través del tiempo que se mantuvo constante, así como el máximo ángulo de fase, que al inicio de la prueba fue de 71°, mientras que a las 24 horas transcurridas se observa un ángulo de 77°. En comparación con los

especímenes anteriores, para esta prueba el ángulo de fase no fue proporcional al tiempo. En la región de baja frecuencia encontramos de nuevo una línea horizontal cercana a un ángulo de 0° , que para esta región corresponde al proceso de transferencia de carga. El módulo de impedancia tuvo variación a lo largo de la prueba y este se relaciona al aumento del ángulo de fase máximo, esta respuesta indica la respuesta capacitiva para la protección superficial del material, y esta respuesta favorable se debe a los productos formados en la superficie del material, para este caso algún óxido o nitruro formados como respuesta al ambiente sometido y al tratamiento respectivamente.



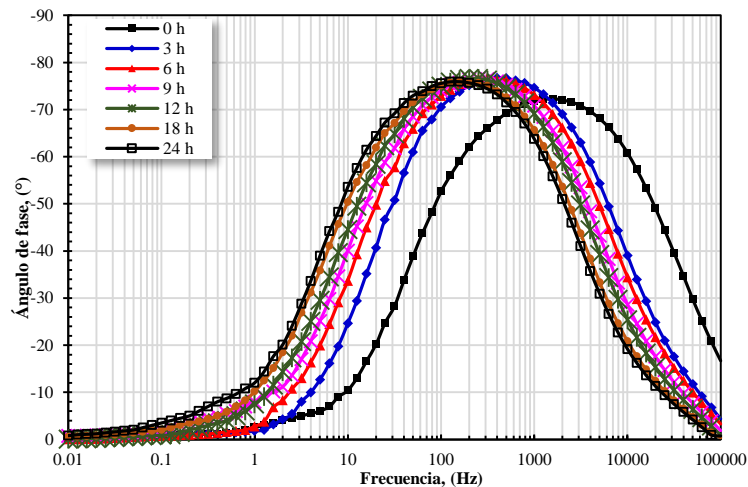
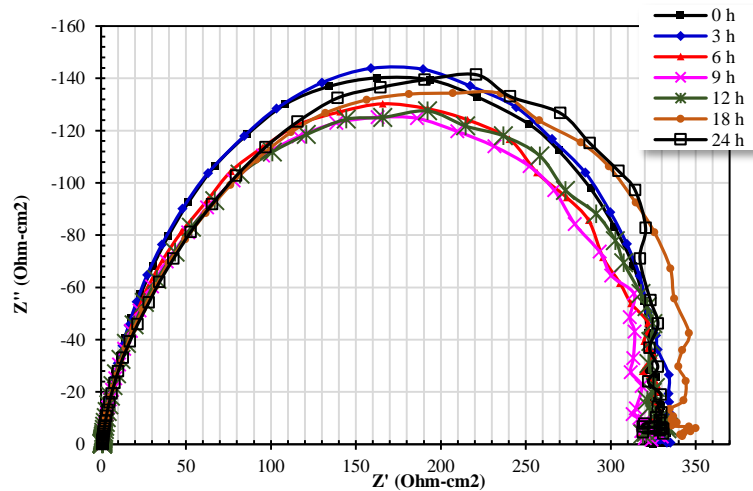


Figura 30. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 16h a 50mA en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

Los diagramas de EIS para el espécimen nitrurado en los parametros de 16h y 75mA se manifiestan en la Figura 31, para el diagrama de Nyquist se aprecia un solo semicírculo a lo largo de toda la prueba, el diametro de los semicirculos capacitivos fue muy similar a lo largo de toda la prueba, esto puede deberse al oxido o nitruro que se formó en la superficie y que fue muy eficiente a lo largo de toda la prueba. En comparacion con los especimenes tratados por 8 y 16h a 50mA este aumento en diametro y comparandolo con el de 8h y 75mA el diametro fue muy similar, las dos muestras tratadas a 75mA presentan una mejor resistencia a la corrosión que las nitruradas a una corriente de modificacion de 50mA.

En el gráfico del diagrama de Bode a altas frecuencias ($f < 1\text{kHz}$) se observa la formación de un plateau aproximado a 0° a partir de 10kHz, este comportamiento es correspondiente es característico de la formación de una capa porosa y viscosa sobre la superficie de la probeta. Dentro de la región de frecuencia frecuencias medias se encuentra el máximo ángulo de fase asociado al aumento en el modulo de impedancia. El aumento en el ángulo de fase corresponde a una respuesta más capacitiva en la capa superficial, pero para esta prueba en especifico no se observa un cambio en el ángulo de fase debido a la formación de algún producto muy estable que es capas

de resistir el tiempo completo de la prueba sin sufrir modificaciones considerables. El ángulo de fase máximo fue de 74° similar al de las probetas anteriormente estudiadas, este comportamiento en el ángulo de fase también se encuentra asociado a la formación de productos de corrosión en la interfase. La pendiente en esta zona se mantuvo constante (-1) a lo largo de toda la prueba hasta llegar a la zona de baja frecuencia ($f < 10\text{Hz}$), se aprecia la formación de otro plateau aproximado a 0° donde se da lugar al proceso de transferencia de carga, en dicho plateau de baja frecuencia se observa la evolución del módulo de impedancia a lo largo de la prueba, que al igual que en el diagrama de Nyquist se mantiene estable y similar durante todo el ensayo. Y como se explica en el gráfico de Nyquist esto se puede atribuir a la formación de una película superficial muy estable.



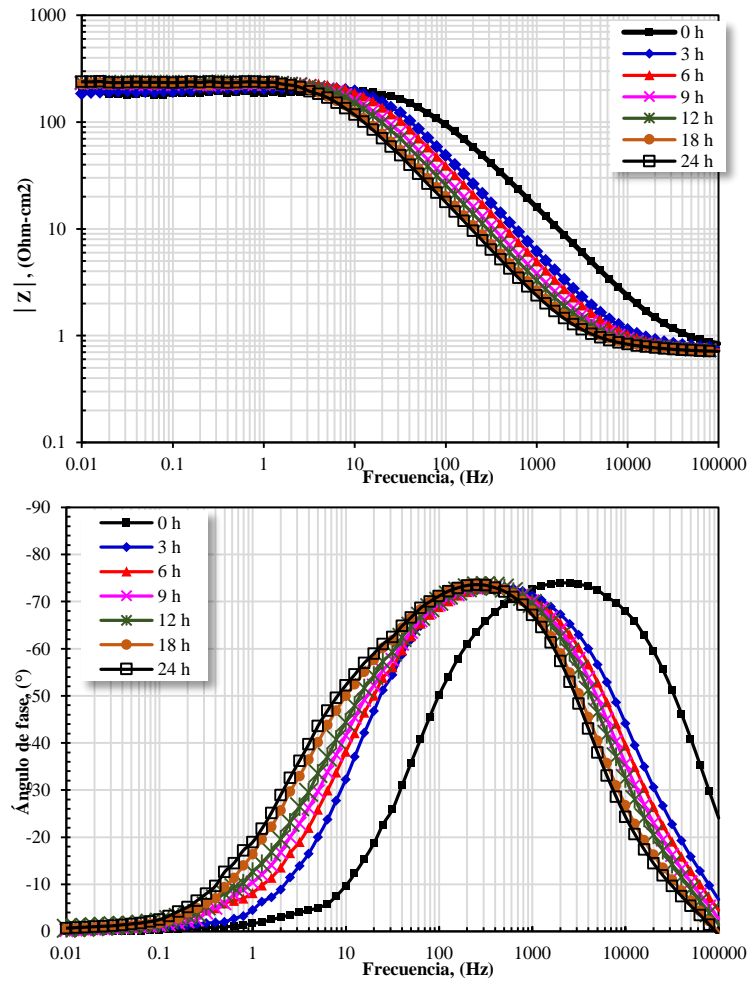
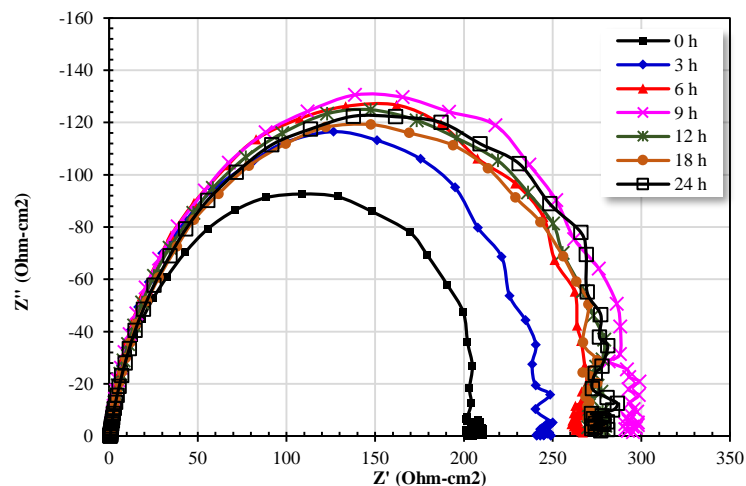


Figura 31. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni₃Al nitrurado por 16h a 75mA en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

Los análisis de EIS de la muestra de Ni₃Al tratada durante 24h a 50mA se esquematiza en la Figura 32 y en la cual se puede observar para el diagrama de Nyquist la formación de un solo semicírculo capacitivo el cual tiene modificación en su diámetro a lo largo de la prueba, a las 0h de la prueba para este espécimen se aprecia el menor diámetro de los semicírculos capacitivos, el tamaño de los loops capacitivos aumenta gradualmente hasta las 9h de prueba que es donde se alcanza el máximo tamaño de diámetro de los semicírculos que es donde alcanza una mayor resistencia a la corrosión, posteriormente el diámetro de los semicírculos comienza a disminuir en 12 y

18h de prueba reduciendo su resistencia para después a 24h aumentar nuevamente sin alcanzar el máximo diámetro y resistencia a la corrosión. En el diagrama de bode se puede observar para la región de alta frecuencia ($f > 1\text{kHz}$) la formación de un plateau aproximado a 0° , este plateau aparece en frecuencias mayores a 10kHz lo que es una respuesta característica de la formación de una capa porosa o viscosa en la superficie del espécimen. Para la región de media frecuencia (1000 a 10Hz) se observa el máximo ángulo de fase, así como la pendiente aproximadamente en -1 en el log de $|Z|$ que se mantiene constante mientras el log de (f) va disminuyendo. Para este espécimen el módulo de impedancia tuvo variantes similares al diagrama de Bode, donde este módulo aumentó hasta un tiempo de prueba de 9h para posteriormente disminuir en 12 y 18h y volver a aumentar a las 24h. Para el ángulo de fase al comienzo de la prueba fue de 76° , y el máximo ángulo presentado para este diagrama fue a las 3h de la misma (78°). En la región de baja frecuencia se observa otra relajación con la formación de otro plateau aproximado a 0° donde se pueden distinguir procesos como la transferencia de carga y el módulo de impedancia que está asociado al máximo ángulo teniendo un comportamiento similar en ambos.



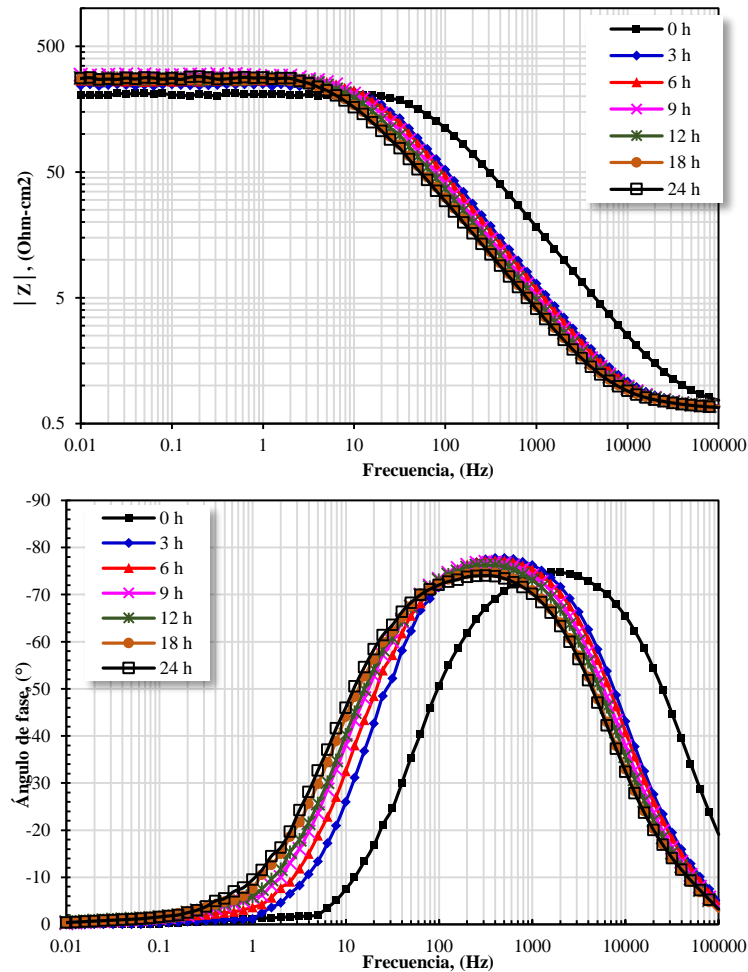


Figura 32. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni3Al nitrurado por 24h a 50mA en H_2SO_4 a 0.5M y 60°C.

En la figura 33 se pueden observar los gráficos de EIS para Nyquist y Bode respectivamente para la probeta con parámetros de tratamiento de 24h y 75mA (esta probeta fue la de mayores parámetros en este trabajo).

En el diagrama de Nyquist se puede observar la formación de semicírculo capacitivo, a lo largo de todos los valores de frecuencias, posteriormente el diámetro del semicírculo fue disminuyendo y a 6,9 y 12h de la prueba se volvió estable para posteriormente seguir disminuyendo en diámetro hasta 18h y siendo a este tiempo de prueba el que presentó menor resistencia de esta probeta, a las 24h del ensayo la corrosión volvió a aumentar. Este comportamiento en las primeras horas y al final del ensayo pudo deberse a la

protección de un óxido protector acompañado de un nitruro de mayor resistencia que en los anteriores parámetros de nitruración, pero al transcurrir el tiempo del ensayo este fue perdiendo sus propiedades que resistieron hasta 18h de la prueba, lo que sucedió a continuación de este tiempo pudo ser la formación de un óxido de aluminio que de igual manera presenta muy buena resistencia ante la corrosión.

Para el diagrama de Bode se pudo observar la formación de dos constantes de tiempo, también se observan dos plateaus, uno en la zona alta frecuencia ($f < 1000$) esta línea horizontal aparece con un ángulo de aproximadamente 0° siendo esta la respuesta a la solución, y al aparecer en una zona con frecuencia mayor a 10kHz nos indica la formación de una capa porosa o viscosa en la interface del Ni_3Al . En la región de media frecuencia (entre 10 y 1kHz) se puede observar el máximo ángulo de fase, así como una pendiente continua de -1 en el log de $|Z|$ mientras el log de (f) disminuye. Para este gráfico el ángulo de fase a las 0h de la prueba fue de 74° mientras que el ángulo de fase máximo fue a las 3h de la prueba con 77° . En la región de baja frecuencia ($f < 10\text{Hz}$) se observa una relajación a partir de 1Hz donde se forma un plateau con un ángulo aproximado a 0° , en esta región se da lugar a los procesos de transferencia de carga, en esta región también se observa la evolución del módulo de impedancia a lo largo de los distintos tiempos de la prueba donde se observa un mayor módulo de impedancia a las 0h de la prueba mientras que el menor se da a las 18h de la prueba, dicho comportamiento es similar al presentado en el diagrama de Nyquist y se explica en dicho gráfico sobre la respuesta que se ofrece el material tras haber sido tratado en las condiciones de 24h y 75mA.

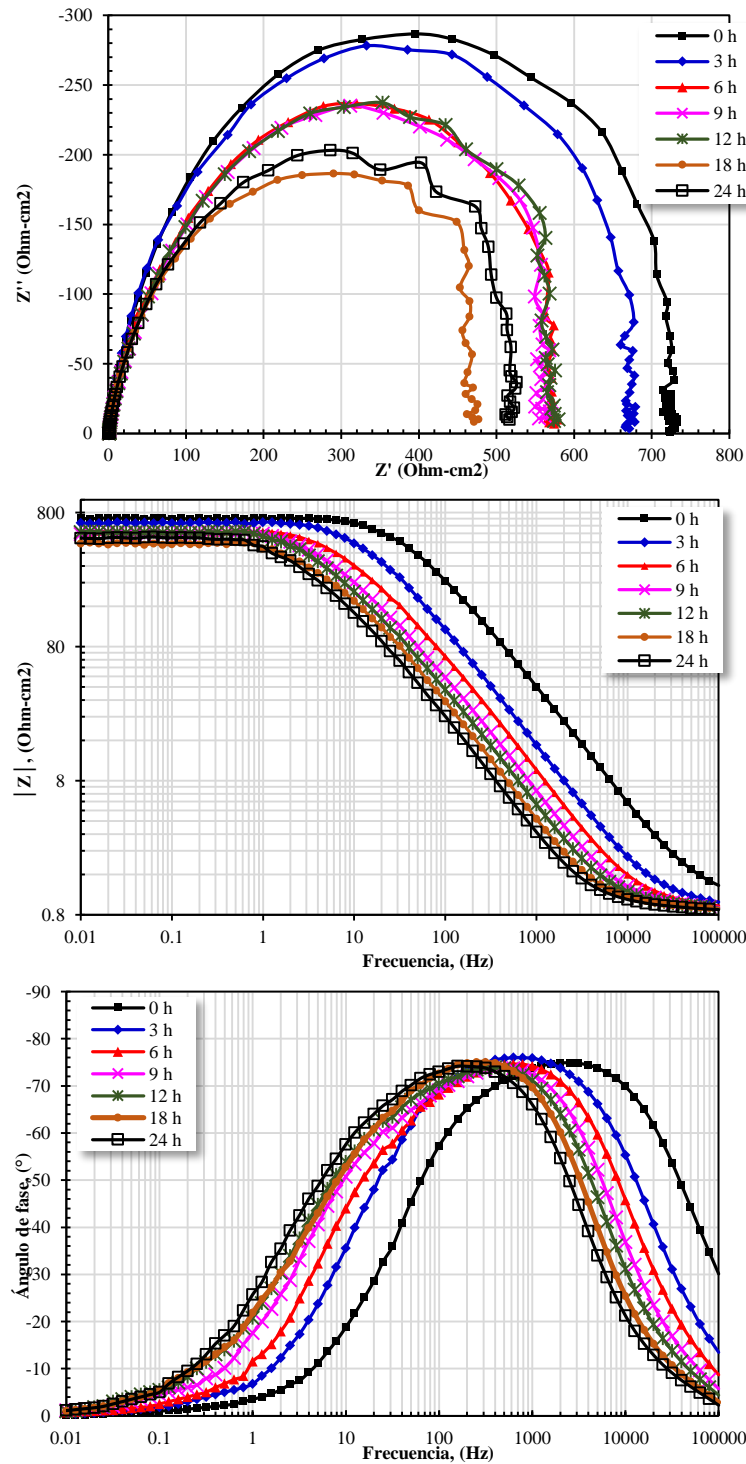
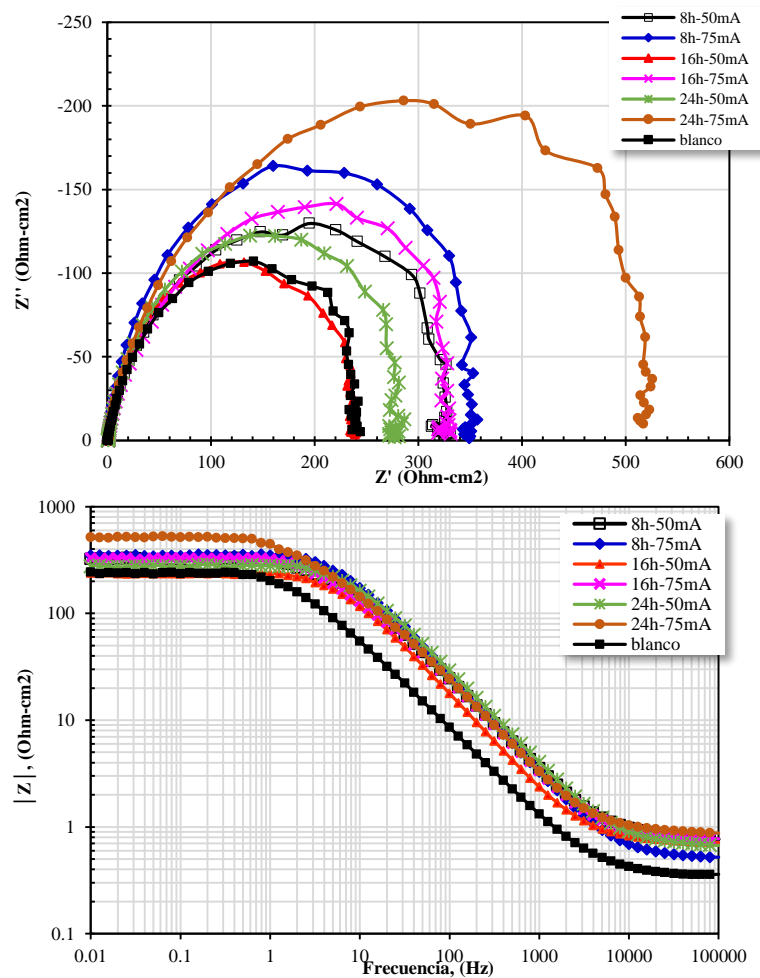


Figura 33. Evolución en el tiempo del diagrama de Nyquist y de Bode del Ni₃Al nitrado por 24h a 75mA en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

En la Figura 34 se puede observar el grafico de EIS para los diagramas de Nyquist y de Bode de todos los especímenes estudiados a 24h de la prueba. Este grafico es importante para comparar el comportamiento de las muestras posterior a sufrir cambios en la protección superficial y observar que parámetro de tratamiento superficial fue el que presentó mejores propiedades ante la corrosión. Para el diagrama de Nyquist se puede observar que el material de Ni₃Al sin tratamiento y el nitrurado 16h a 50mA presentaron un diámetro muy similar en el semicírculo capacitivo al final de la prueba de EIS, esto puede deberse a que la capa superficial formada con el tratamiento no fue muy estable y al final del ensayo estos dos parámetros tuvieron una respuesta muy similar para el diagrama de Nyquist. El espécimen que mostró un mayor diámetro en el semicírculo para las 24h de la prueba fue el de los parámetros 24h y 75mA, que aumentó al doble el tamaño del loop capacitivo en comparación con el Ni₃Al sin modificación, esto se atribuye a que la capa formada a este parámetro fue más estable y resistente ante la corrosión. Los otros dos tiempos de las muestras nitruradas a 75mA de igual manera presentaron un mayor tamaño en el diámetro, esto se debe a que a una corriente más alta de nitruración se puede obtener una mejor difusión de nitrógeno en la superficie y crear películas con mayor estabilidad y mejores propiedades.

Para el diagrama de Bode comparando todas las muestras a 24h de ensayo se puede observar en alta frecuencia ($f > 1000\text{Hz}$) la formación de un plateau a 0° para todos los especímenes que es la respuesta a la solución, y al formarse a frecuencias mayores a 10kHz es el comportamiento característico de la formación de una capa porosa o viscosa en la interface del material. Para la región de media frecuencia (entre 1000 y 10Hz) , donde se encuentra el mayor ángulo de fase y la mayor pendiente (-1), se pudo observar que la mejor respuesta se obtuvo en el espécimen nitrurado por 8h y 75mA con un ángulo de 79° y el menor se encontró para el espécimen sin recubrimiento a 72° , este mayor ángulo de fase también está asociado al módulo de

impedancia, el cual se forma en regiones de baja frecuencia ($f < 10\text{Hz}$) y en la cual se forma un nuevo plateau que muestran una respuesta similar al diagrama de Nyquist que indica un proceso de relajación por transferencia de carga, donde el que presentó un mayor módulo de impedancia fue el espécimen nitrurado por 24h y 75mA, y los de menor impedancia fueron los especímenes tratados por 8 y 16h a 50mA.



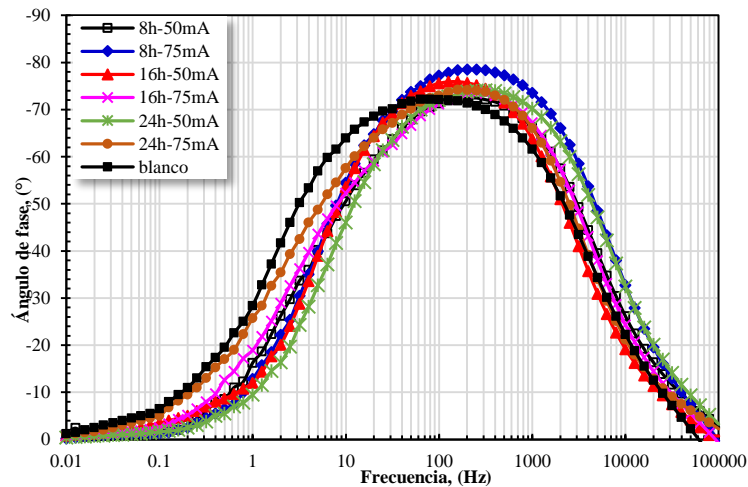


Figura 34. Comparación del efecto de la nitruración en el Ni₃Al en los diagramas de Nyquist y Bode a 24h de la prueba de Impedancia en H₂SO₄ a 0.5M y 60°C.

4.3.4 Circuitos eléctricos equivalentes

Los datos de EIS para los diagramas de Nyquist para el Ni₃Al con y sin tratamiento fueron simulados en un circuito eléctrico, estos circuitos muestran una interpretación más del espectro de impedancia, gracias a que los componentes de estos modelados pueden simular fenómenos físicos, entre los que se encuentran capas protectoras [63]. Existe una gran gama de modelados de circuitos equivalentes que se utilizan para sistemas característicos, entre los cuales hay tres modelados de circuitos que pueden ajustarse correctamente a los datos experimentales de los gráficos, el circuito más sencillo y conocido es el circuito de Randles el cual se utiliza para simular recubrimientos no muy conocidos ni estudiados, para metales que tienen una buena protección en ciertos ambientes [64]. Para este trabajo de investigación se pueden definir dos circuitos equivalentes, el primero se presenta en la 35 donde R_s representa la resistencia al electrolito H₂SO₄, C_{dl} se asigna a la capacitancia de la doble capa, y R_{ct} representa la resistencia a la transferencia de carga. El modelado de circuito electroquímico correspondiente para el diagrama de Nyquist de los especímenes nitrurados en los cuales se forma un gran semicírculo capacitivo que puede deberse a

la formación de un compuesto de óxido y nitruro de aluminio, que presenta un mejor comportamiento ante el electrolito.

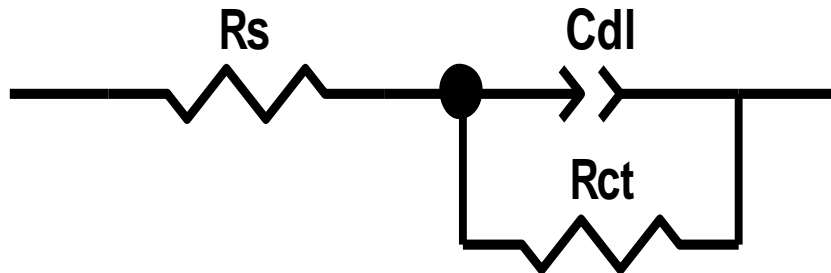


Figura 35. Circuito equivalente para muestras nitruradas.

Tabla 5. Parámetros de los componentes de los circuitos equivalentes para los especímenes de Ni₃Al tratado con plasma y sin modificación superficial.

Tiempo de prueba EIS	Parámetros de nitruración	R _s (ohm.cm ²)	R _{ct} (ohm.cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ⁻²)	n _{dl}	R _f (ohm cm ²)	CPE _f (μF cm ⁻²)	n _f
0h	Blanco	0.359	94	0.00048	0.89	9	0.00030	0.82
6h		0.365	245	0.00022	0.86	8	0.00048	0.84
12h		0.671	422	0.00015	0.89	21	0.00055	0.80
24h		0.3513	187	0.00064	0.92	57	0.00120	0.81
0h	8h, 50mA	0.790	116	4.71E-5	0.86			
6h		0.770	229	0.00010	0.89			
12h		0.766	261	0.00013	0.88			
24h		0.758	327	0.00016	0.85			
0h	8h. 75mA	0.535	269	1.45E-5	0.90			
6h		0.526	346	5.49E-5	0.92			
12h		0.523	355	7.75E-5	0.91			
24h		0.524	357	0.00010	0.91			
0h	16h, 50mA	0.756	192	2.78E-5	0.88			

6h		0.752	244	6.56E-5	0.92			
12h		0.740	240	0.00010	0.91			
24h		0.731	241	0.00016	0.91			
0h	16h, 75mA	0.830	330	1.49E-5	0.88			
6h		0.810	326	8.12E-5	0.86			
12h		0.773	328	0.00011	0.86			
24h		0.756	335	0.00017	0.85			
0h	24h, 50mA	0.683	208	1.97E-5	0.90			
6h		0.689	270	5.22E-5	0.92			
12h		0.682	280	7.63E-5	0.90			
24h		0.668	284	0.00011	0.88			
0h	24h, 75mA	1.03	701	1.28E-5	0.88	29	3.96E-5	0.92
6h		0.91	106	6.76E-5	0.91	74	9.53E-5	0.88
12h		0.90	546	0.00013	0.88	43	0.00017	0.92
24h		0.89	456	0.00025	0.89	75	0.00025	0.90

El segundo circuito equivalente se asigna a materiales activos que forman una película protectora y posteriormente una capa protectora del material base se aprecia en la figura 36 este circuito es asignado para el diagrama de Nyquist que corresponde a la formación de dos semicírculos capacitivos. El primer semicírculo es más pequeño debido a que puede corresponder a la capa de sulfatos en la superficie que no es muy resistente, el segundo semicírculo corresponde a un compuesto con mayor resistencia al electrolito, donde C_{ox} representa la capacitancia del óxido, R_{ox} es la transferencia de iones de la capa. Esta resistencia es asignada al Al_2O_3 en la probeta de Ni_3Al sin tratamiento y para la probeta nitrurada durante 24h a 75mA corresponde al compuesto que se forma entre el Al_2O_3 en conjunto con el NaI .

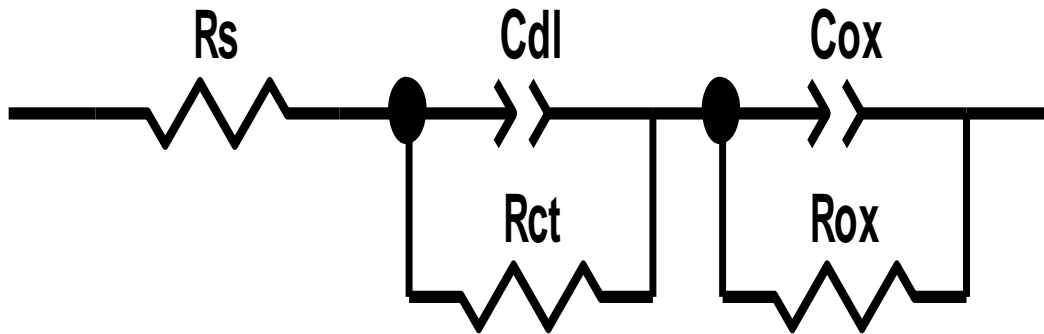


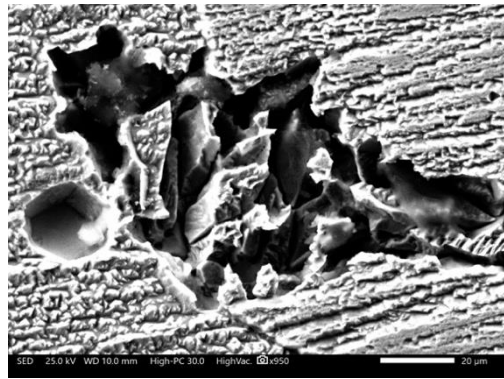
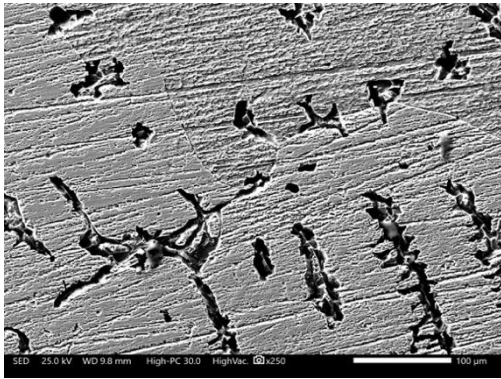
Figura 36. Circuito equivalente del Ni₃Al blanco y nitrurado 24h a 75mA.

4.4 Análisis de MEB de las Muestras Corroídas Mediante RPL.

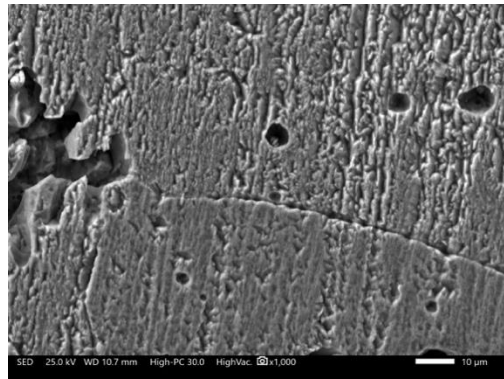
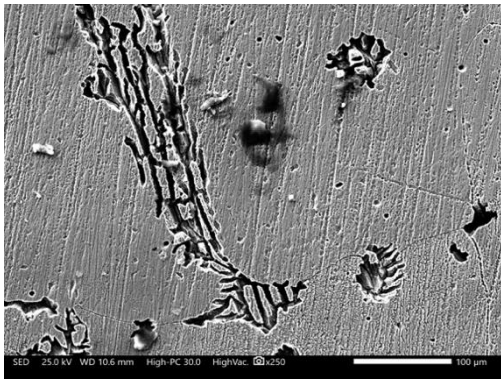
En la Figura 37 se aprecia el análisis superficial de las muestras de Ni₃Al mediante Microscopio Electrónico de Barrido, para las probetas tratadas mediante plasma y sin tratamiento después de ser corroídas mediante la técnica LPR. Este tipo de análisis es necesario para conocer el tipo de proceso de corrosión que está ocurriendo con las muestras mediante esta técnica.

En las muestras de Ni₃Al se encontraron dos tipos de corrosión sobre la superficie, que son corrosión localizada y corrosión uniforme. En la corrosión localizada se distinguen picaduras a bajas magnificaciones las cuales decrecen conforme aumentan los parámetros de corriente y tiempo en el tratamiento de nitruración, y en comparación con la probeta sin tratamiento se aprecia una mejor resistencia a la corrosión por picadura en las probetas nitruradas. El diámetro de las picaduras oscila entre 5 y 10 μ m para las muestras con tratamiento y siendo la nitrurada a 8h y 75mA, mientras que en la probeta sin nitrurar los cráteres tienen un diámetro aproximado de 20 μ m, otro tipo de corrosión localizada que se distingue en las muestras corroídas

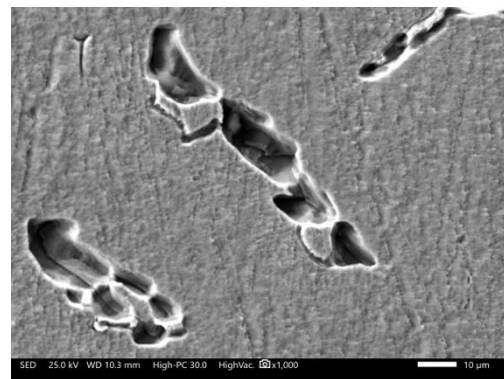
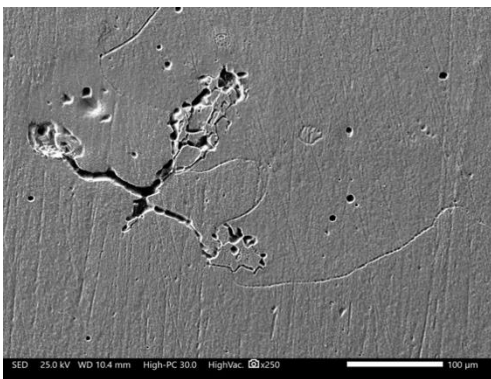
son dendritas que se encuentran en distintos sitios de la superficie, esto se debe al tipo de enfriamiento al que fue sometido el material posteriormente a ser fundido, estas dendritas se forman del borde del molde hasta el centro del mismo. Estas dendritas al igual que las picaduras disminuyen cuando aumentamos los parámetros de nitruración, y el beneficio de la nitruración es más evidente en los diferentes tiempos a una corriente de tratamiento de 75mA, corriente en la que la temperatura del tratamiento es más alta y logra que la difusión del nitrógeno a través del material matriz. Otro tipo de corrosión que se distingue sobre la superficie de las muestras corroídas mediante el análisis por Microscopio Electrónico de Barrido es la corrosión uniforme que se extiende sobre toda la superficie de los especímenes y en la cual se muestra una superficie con más rugosidad a altas magnificaciones en la probeta sin tratamiento, mientras que para las muestras tratadas es apreciable el cambio en la rugosidad en comparación con la muestra sin tratamiento, la rugosidad para las muestras tratadas es menor conforme van aumentando los parámetros de tiempo y corriente de nitruración, estos cambios favorables en la superficie del material corroído son gracias a la difusión del nitrógeno en la matriz de los especímenes. Las probetas que fueron nitruradas a una corriente de 75mA fueron las que presentaron una mejora más notoria debido a la temperatura que alcanza el tratamiento con plasma en ese parámetro donde logra una mejor difusión del nitrógeno y así poder ofrecer mejoras superficiales para las probetas de Ni_3Al .



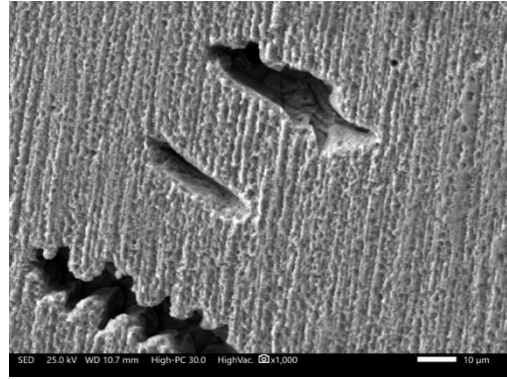
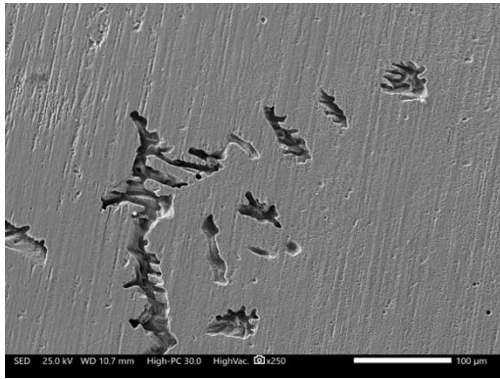
Ni₃Al - Blanco



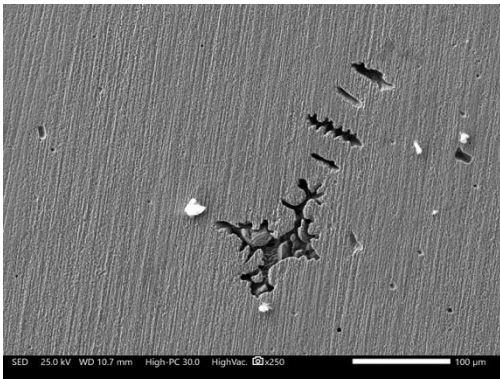
8h - 50mA



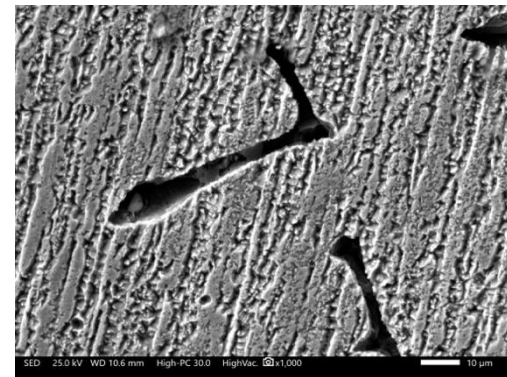
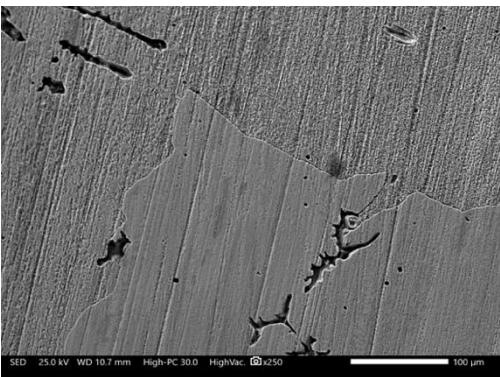
8h - 75mA



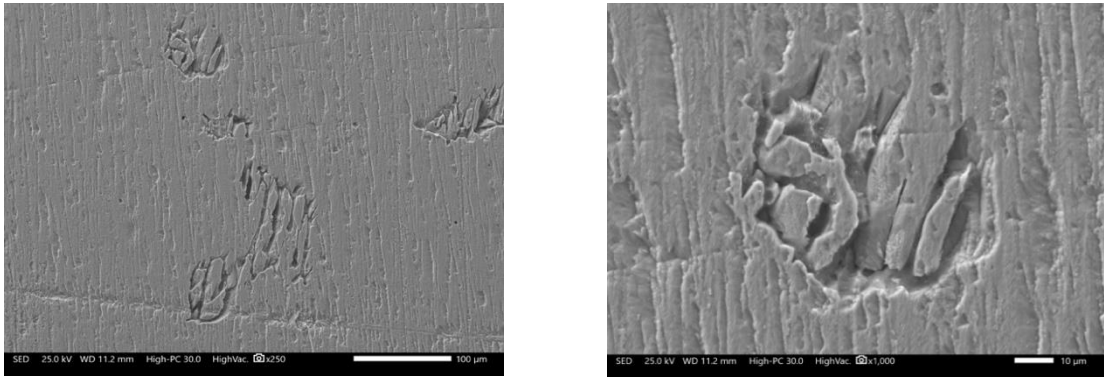
16h - 50mA



16h - 75mA



24h - 50mA



24h - 75mA

Figura 37. Micrografías de las muestras nitruradas en diferentes condiciones de nitruración después de ser corroídas.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo fueron las siguientes:

- Las muestras de Ni_3Al se modificaron superficialmente lo que se comprobó mediante el análisis de difracción de rayos X, que muestra la presencia de nitruros de aluminio en la capa superficial.
- La curva de polarización de la muestra nitrurada a 24 horas a una corriente de descarga de 75mA, presentó una densidad de corriente de un orden de magnitud menor con respecto a la muestra base, indicando una disminución en la velocidad de corrosión.
- De los resultados de Impedancia se observa una mayor protección ante la corrosión en la probeta tratada durante 24h a 75mA.
- De los resultados de resistencia a la polarización lineal la muestra nitrurada a 24h y 75mA mostro un aumento de aproximadamente un 80 % en su resistencia a la polarización comparada con la muestra base, siendo esta la que presenta mejores propiedades ante la corrosión.

Referencias

1. Larminie, James. Dicks, Andrew. 2003. *Fuel Cell Systems Explained*. Segunda Edición, Editorial Wiley. Estados Unidos.
2. Castillo Cano, Ulises. 1999. Las Celdas de Combustible: verdades sobre generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *México Boletín IIE*. Vol. 23. Número: 5.
Grove, W. R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine Series 3*. 14(86-87): 127 – 130.
4. (B.C. Hacker and C.C. Alexander, On the Shoulders of Titans: A History of Project).
5. Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engleman R.R. y Klett M.G. *Fuel Cell Handbook*. 4° ed. Ed. Parsons Corporation Reading. 1998.
6. I. D. Raistrick In: R.E. White, K. Kinoshita, J.W. Van Zee and H.S. Burney, Editors, Proc. Symposium on Diaphragms, Separators and Ion Exchange Membranes vol. 86-13 (1986), p. 172.).
7. Domínguez Sánchez, Juan José. 2002. Celdas de Combustible I. *Anales de Mecánica y Electricidad*. Vol. 79. Número: 2. Pags. 14 - 18.
8. EG&G Services Parsons, Inc. 2000. Science Applications International Corporation. *Fuel Cell Handbook*, Estados Unidos. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. (5a Edición). Pág. 1.1, 1.3, 1.4, 1.9, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13.
9. Comisión Nacional para el Uso Efectivo de la Energía. México. Fuentes Renovables de Energía: Hidrógeno. Disponible online: http://www.conuee.gob.mx/wb/CONAE/CONA_2080_hidrogeno?page=4.
Consultado el 17 de mayo de 2011.]
10. www.Ballard.com
11. S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, PEFC Chapter in “Advances in Electrochemical science an Engineering, Volume 5, edited by R. Alkire, H. Gerischer, D. Kolb, C.

Tobias, pp. 197-200, 1998.

12. Oliver J. Murphy, Alan Cisar and Eric Clarke, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp 3829-3832, 1998

13. Rivas Gándara, S. (2009). “*Estudio de materiales metálicos y diseños de placas de flujo para celdas de combustible de membrana protónica*. Doctorado. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Cuernavaca,

14. Wilkinson, D. P., G. J. Lamont, H. H. Voss, and C. Schwab, Method of fabricating an embossed fluid flow field plate, U. S. Patent #5,527,363,1996.

15. Muocheng Li, Suzhen Luo, Chaoliu Zeng, Jianian Shen, Haichao Lin, Chu’nan Cao. Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments. *Corrosion Science* 46 (2004) 1369-1380.

16 Yan Wang, Derek O., Northwood. An investigation in to TiN-coated 316L stainless steel as bipolar plate material for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 165 (2007) 293-298.

17 Ying Li, Li Qu, Fuihui Wang. The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti, Al) N coatings in acid and salt solution. *Corrosion Science* 45 (2003) 1367-1381.

18 V. K. William Grips, V. Ezhil Selvi, Harish C. Barshilia, K. S. Rajam. Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3461-3468.

19 Szu-Hua Wang, Jihchyan Peng, Wai-Bun Lui Surface modification and development of Titanium bipolar plates for PEM fuel cells. Short communication, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 485-489.

20 A.S. Woodman, E.B. Anderson, K.D. Jayne, and M.C. Kimble. Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates. American Electroplaters and Surface Finishers Society. AESF SUR/FIN ’99 Proceedings, 6/21-24, 1999.

21 M. C. Kimble, A. S. Woodman, and E. B. Anderson. Characterization of Corrosion-Protective Methods for Electrically Conductive Coatings on Aluminum. American Electroplaters and Surface Finishers Society. AESF SUR/FIN ’99

Proceedings, 6/21-24, 1999.

22 I. I. Kornilov. Intermetallic compounds - a new base for heat-resisting materials, Institute of Metallurgy of the Academy of Sciences of the USSR. Translated from *Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov* (1967), 3-12.

23 I. I. Kornilov. Metallochemistry and some of its problems. Institute of Metallurgy of the Academy of Sciences of the USSR. January 23, 1957.

24 C.T. Liu, K.S. Kumar. Ordered Intermetallic Alloys, Part I: Nickel and Iron Aluminides. *JOM*, May 1993.

25 Zhengwei Li, Wei Gao. High temperature corrosion of intermetallics. *Intermetallics Research Progress*, Ed. Nova Science Publishers, pp. 1-64, 2008.

26 Askeland D.R. Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thomson Editores. Tercera Edición. 1998.

27 Callister W.D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Limusa Wiley. Segunda Edición, 2009.

28 D.P. Pope. "High temperature ordered intermetallic alloys". En *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol 81, 1987, 3-11.

29 D.N. Dimiduk y D.B. Miracle. "Directions in high temperature intermetallics research". En *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, vol 133, 1989, 349-359.

30 L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, J.T. Guo, H.Q. Ye, *Material Science and Engineering A* 555 (2012) 131-138

31 J. T. Guo, L.Y. Sheng, Y. Xie, Z. X. Zhang, V. E. Ovcharenko, H. Q. Ye. *Intermetallics*, 19 (2011) 137-142.

32 H. Schweiger, O. Semenova, W. Wolf, W. Püschl, W. Pfeiler, R. Podloucky, H. Ipser. *Scripta Materialia*, 46 (2002) 37-41.

33 H. L. Zhao, F. Qiu, S. B. Jin, Q. C. Jiang. *Material Science and Engineering, A* 532 (2012) 22-25.

34 J. Zhou, J.T. Guo. *Material Science and Engineering, A*339 (2003) 166-174.

35 S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato, A. Sato. *Materials Transactions*, 52 (2011)

1216-1221.

36 J.H. Liao, H.Y. Bor, C.G. Chao, T.F. Liu. *Materials Transactions*, 52 (2011) 1989-1997.

37 I.E. Castañeda, J.G. Gonzales-Rodriguez, G. Dominguez-Patiño, R. Sandoval- Javalera, M.A. Neri-Flores, J.G. Chacón-Nava, A. Martinez-Villafañe. *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 404-418.

38 C.T. Liu, J.O. Stiegler. *ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. p 913-942.

39 NACE/ASTM G193-11a.

40 Juscamaita, H. (2004). *Prevención de la corrosión en una planta de gas*. Curso Tecnología y diagnóstico de fallas y reparaciones de elementos de máquinas. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú.

41 Ávila, J., Genesca, J. (1986) *Más allá de la Herrumbre*. Primera edición. Fnd de cultura económica. México. En línea: < <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx>>

42 Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill.

43 Raichev, R., Veleva, L., & Valdez, B. (2009). *Corrosión de metales y degradación de materiales*. Universidad Autónoma de Baja California: CINVESTAV.

44 Schweitzer, P.A. (2003). *Metallic Materials. Physical, Mechanical, and Corrosion Propieties*. York, Pennsylvania, U.S.A.: Marcel Dekker.

45 William F. Smith, Javad Hashemi. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*. Ed. Mc Graw Hill. Cuarta edición, 2006.

46 Quilyam Casallas Salinas. *Conceptos básicos de corrosión*.

47 Avner S. (1988), “introducción a la metalurgia Física”, McGraw-Hill, interamericana de México.

48 Lajtin Yu (1987), “Tratamiento químico térmico de los metales”, editorial Miy., Moscu.

49 Abstracts of contributed papers (2001), XII-ICPEAC, Santa Fe, Nuevo México, USA. Julio 24-18.

- 50 Menthe, E., Rie, K.-T., Schultze, J. W., & Simson, S. (1995). Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 74-75(Part 1), 412–416. doi: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08246-8](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08246-8)
- 51 Núñez Segundo (1994), Andreone Carlos, “Aceros”, Comisión Nacional de Energía Atmica, Argentina.
- 52 L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, J.T. Guo, H.Q. Ye, *Material Science and Engineering A* 555 (2012) 131-138.
- 53 J. T. Guo, L.Y. Sheng, Y. Xie, Z. X. Zhang, V. E. Ovcharenko, H. Q. Ye. *Intermetallics*, 19 (2011) 137-142.
- 54 H. Schweiger, O. Semenova, W. Wolf, W. Püschl, W. Pfeiler, R. Podloucky, H. Ipsier. *Scripta Materialia*, 46 (2002) 37-41.
- 55 H. L. Zhao, F. Qiu, S. B. Jin, Q. C. Jiang. *Material Science and Engineering, A* 532 (2012) 22-25.
- 56 J.W. Patten. ‘Nickel aluminides for diesel engines’. *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, TMS, 1990,493-503.
- 57 V.K. Sikka. “Commercialization of nickel aluminides”. *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, TMS, 1990, 505-520.
- 58 V.K. Sikka, J.T. Mavity y K. Anderson. “Processing of nickel aluminides and them industrial applications”. *Maten Sci. Eng. A153*, 1992,712-721
- 59 Liu C., Bi Q., Leyland A. and Matthews A. (2003). 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 modelling, *Corros. Sci.*, Vol. 45. 1243-1256.
- 60 Freger V. and Bason S. (2007). “Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: I. Principles and theory, “*Journal of Membrane Science*, vol. 302, no.1-2, pp.1–9.
- 61 Gonzalez J.E.G. and Mirza-Rosca J.C. (1999)” Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, “*Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.471, no.2, pp.109–115.

- 62 Tamilselvi S., Raman V., and Rajendran N. (2006). "Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy, "Electrochimica Acta, vol. 52, no. 3, pp. 839–846.
- 63 González Y., Pineda Y. y Vera E. (2009). Mediciones EIS para monitoreo de la corrosión bajo condiciones de flujo multifásico; Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; **S1** (1): 298-304.
- 64 Zeng C. L., Wang W., Wu W.T. (2001). Electrochemical Impedance Models for Molten Salt Corrosion; Corrosion Science 43, 787-801.
- 65 Gurrappa I. (2001). "Identification of hot corrosion resistant MCrAlY based bond coatings for gas turbine engine applications, "Surface and Coatings Technology, vol.139, No.2-3, pp.272–283.
- 66 K. Rahmouni, M. Keddou, A. Srhiri and H. Takenouti, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 3249.

ANEXO I

Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 11323 – 11334, doi: 10.20964/2018.11.03

ELECTROCHEMICAL

International Journal of

SCIENCE

www.electrochemsci.org

Corrosion Behavior of Nitrided Ni₃Al Intermetallic Alloy in 0.5 M H₂SO₄

E. Tapia-Bahena¹, H. Martinez², J. Porcayo-Calderon^{1,2}, J.G. Gonzalez-Rodriguez^{1,},
L. Martinez-Gomez^{2,3}*

¹Universidad Autonoma del Estado de Morelos, CIICAp, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209- Cuernavaca, Mor., Mexico.

²Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Instituto de Ciencias Fisicas, Av. Universidad S/N, Col. Chamilpa, 62209-Cuernavaca, Mor., Mexico.

³Corrosion y Protección, (CyP), Buffon 46, 11590 Mexico D.F., Mexico

*E-mail: ggonzalez@uaem.mx

Received: 4 June 2018 / *Accepted:* 8 August 2018 / *Published:* 1 October 2018

The effect of plasma nitriding on the corrosion behavior of Ni₃Al intermetallic alloy in 0.5 M H₂SO₄ solution at 60 °C has been investigated by using potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization resistance (LPR) measurements. Specimens were plasma nitrided at 500 and 600°C during 8, 16 and 24 hours and were characterized by x-ray diffraction and scanning electronic microscopy. Results have shown that the thickness of nitride layer increased with nitriding time and temperature. Passive film properties were improved by nitriding. The corrosion resistance of nitride specimens increased with an increase either in the nitriding time or temperature. Specimens were susceptible to both uniform and localized types of corrosion.

Keywords: Ni₃Al, nitriding, acid corrosion.

**XXVI INTERNATIONAL
MATERIALS RESEARCH
CONGRESS (IMRC 2017)**

August 20-25, 2017 • Cancun, Mexico



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Elias Tapia Bahena

in the XXVI International Materials Research Congress

Claudia Gutiérrez-Wang
PRESIDENT (2017-2018)



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

MRS MATERIALS RESEARCH SOCIETY®
Advancing materials. Improving the quality of life.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, a 26 de noviembre de 2018.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada PROTECCIÓN DEL Ni_3Al TRATADO POR PLASMA CONTRA LA CORROSIÓN EN H_2SO_4 A 0.5M Y 60°C. que presenta el alumno **ELIAS TAPIA BAHENA**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	APROBADO	
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN	APROBADA	
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA	APROBADA	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RJRD*RSU/nmc

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx

**UA
EM**

Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023