



Universidad de Concepción

Facultad de Ingeniería

Departamento ingeniería de materiales

**ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE
UN NUEVO CERMET FE-SIC PARA APLICACIONES
MINERAS**

POR: Natalia Beatríz Fuentes Valencia

Profesor Guía: Dr. Nicolás Araya

Memoria de título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad
de Concepción para optar al título de ingeniera civil de materiales

Concepción, Chile 2024

Resumen

El presente trabajo se enmarca en el proyecto FONDEF ID22I10130 ejecutado por el laboratorio de tribología y metalurgia de polvos (TPMS), un grupo de trabajo de la Universidad de Concepción. Actualmente el gran nivel de corrosión y desgaste que sufren los equipos de transporte y procesamiento de minerales en la industria minera motiva la investigación de nuevos materiales con el fin de disminuir los tiempos de detención de equipos y reducir los costos asociados al descarte de piezas, así como optimizar su valor mediante manufactura de piezas más económicas. Un buen candidato para la fabricación de piezas en equipos mineros son los cermets, conocidos por ser compuestos metálico-cerámicos que poseen alta dureza y resistencia a la abrasión. En función de esto, en el presente trabajo se estudia la resistencia a la corrosión de nuevos cermets de matriz de hierro con adición de proporciones de 50%, 70% y 90% en peso de carburo de silicio por metalurgia de polvos vía prensado en caliente (hotpressing). Para obtener el material, se utilizó una presión de 30 MPa y se estudió la influencia de la temperatura (1000, 1100 y 1200 °C) y tiempo de sinterización (30 y 60 minutos) en la densificación, transformaciones de fases y resistencia a la corrosión de este nuevo material. La densificación fue medida de forma gravimétrica mientras que la microestructura fue analizada mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Para la cuantificación de fases se realizó DRX con análisis de Rietveld. La caracterización electroquímica consistió en la inmersión de las muestras en una solución salina 0,5M a pH 10 para emular las condiciones de una planta de beneficio de minerales y se estudiaron distintos tiempos de inmersión. Se inició con la medición de OCP durante 1 hora para establecer potencial de reposo. Esta medición se repitió a 72 y 96 horas. La impedancia electroquímica abarcó el rango de 65 kHz a 3mHz con el fin de establecer comportamientos a alta y baja frecuencias, con un barrido de 0,1mV/s. Se realizó posterior a la medición de OCP a 0 y 72 horas. Por último, la medición de polarización potenciodinámica considerando el potencial de reposo obtenido en el ensayo de OCP a las 96 horas. El rango de barrido fue -50mV con respecto al potencia de reposo hasta +300mV, de manera de caracterizar el comportamiento anódico y catódico. Finalmente, los resultados indican que la composición 50% SiC – 50% Fe a temperatura de sinterización cercana a los 1000°C es la opción más viable debido a su estabilidad electroquímica.

Índice

1. Introducción	6
1.1. Introducción.....	6
1.2. Hipótesis	8
1.3. Objetivos	8
2. Antecedentes bibliográficos	9
2.1. Cermets y tipo de obtención	9
2.2. Cermets obtenidos por fase líquida	11
2.3. Sinterización asistida por presión	12
2.4. Aplicaciones	15
3. Fundamento teórico pruebas electroquímicas.....	16
3.1. Polarización a circuito abierto (OCP).....	17
3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	18
3.3. Polarización potenciodinámica.....	20
4. Procedimiento experimental	22
4.1. Elaboración y preparación de muestras	24
4.2. Acondicionamiento de muestras y montaje de celda electroquímica.....	26
4.3. Pruebas electroquímicas	27
5. Resultados y discusión.....	28
5.1. Caracterización microestructural.....	28
5.2. Difracción de rayos X.....	33
5.3. Microscopía electrónica de barrido	35
5.4. Caracterización electroquímica	38
5.4.1. Resultados OCP	38
5.4.2. Resultados EIS.....	41
5.4.3. Resultados polarización potenciodinámica.....	45
6. Conclusiones	49
7. Bibliografía	51

ANEXO 1

ANEXO 2

Indice de tablas

Tabla 1.....	23
Tabla 2.....	27
Tabla 3.....	29
Tabla 4.....	30
Tabla 5.....	33
Tabla 6.....	45
Tabla 7.....	46
Tabla 8.....	56
Tabla 9.....	57
Tabla 10.....	58
Tabla 11.....	59



Indice de ilustraciones

Figura 1.....	11
Figura 2.....	12
Figura 3.....	13
Figura 4.....	14
Figura 5.....	16
Figura 6.....	18
Figura 7.....	22
Figura 8.....	24
Figura 9.....	25

Figura 10.....	26
Figura 11.....	28
Figura 12.....	32
Figura 13.....	34
Figura 14.....	35
Figura 15.....	36
Figura 16.....	37
Figura 17.....	38
Figura 18.....	39
Figura 19.....	40
Figura 20.....	41
Figura 21.....	42
Figura 22.....	43
Figura 23.....	44
Figura 24.....	44



1. Introducción

1.1. Introducción

Actualmente la minería del cobre en Chile tiene un alto impacto en la economía nacional, representando cerca del 10% del PIB ^[1], siendo considerada soporte económico y social del país debido a la gran cantidad de recursos que genera y aporta al fisco para el progreso en materia social ^[2], entregando cerca de US\$100.000 millones en la última década ^[1]. Un aumento de productividad del 20% al 2030^[3] en esta industria puede traer consigo aumentos de productividad de US\$ 16 mil millones de dólares, equivalente a 5,5 puntos del PIB nacional ^[3]. Para lo anterior, es necesario analizar la cadena de producción minera, en busca de incorporar nuevos desarrollos tecnológicos. Sumado a esto, la industria actual requiere adecuarse a las exigencias ambientales, por tanto, las soluciones propuestas deben abarcar la sustentabilidad y sostenibilidad en su desarrollo e implementación ^[2].

El alto gasto en que incurren las industrias debido a la paralización por fallas prematuras, además del sobre stock de piezas importadas para evitar largos tiempos de espera conlleva gastos extra que pueden optimizarse. Un ejemplo crítico de lo anterior es el circuito de beneficio de minerales en la industria minera, debido a los altos niveles de desgaste y abrasión en sus equipos. En este circuito, un equipo crítico en la cadena productiva es el hidrociclón. Este equipo se encarga de clasificar mineral según su granulometría, trabajando con pulpa de alimentación con cantidades cercanas a los 37% p/p de partículas sólidas ^[4]. En el hidrociclón la pieza de sacrificio es el ápice, zona inferior por donde sale el material con sobre tamaño con una pulpa de 76% p/p de sólidos aproximadamente ^[4]. Esta pieza tiende a fallar por desgaste o fractura debido a las partículas abrasivas o a la presencia de inchancables y necesita ser reemplazada constantemente para que funcione de manera óptima.

Aquí nace la oportunidad de desarrollar un revestimiento competitivo que alcance mayor resistencia al desgaste abrasivo y que pueda manufacturarse en Chile. Al analizar materiales que ya desempeñan estas funciones, se encontró que se fabrican con

componentes tóxicos, bajo procesos costosos y además deben ser importados. Los materiales usados actualmente por la industria son principalmente caucho, carburos cementados WC-Co y SiC ^[5]. En búsqueda de soluciones con enfoque sostenible, se descartó el caucho por su baja vida útil, el uso de cobalto también se apartó del diseño por su costo y extracción bajo condiciones poco reguladas. Por último, se evaluó la fabricación en base a SiC, el cual tiene un buen desempeño con respecto al desgaste abrasivo, sin embargo, es un material frágil, tiene un elevado punto de fusión, lo que hace sumamente difícil de sinterizar y requiere condiciones de ultra alto vacío, haciéndolo sumamente costoso ^[6].

Actualmente el problema en el desempeño del hidrociclón se aborda desde dos aristas: control de diseño y control de parámetros de operación. El estudio de control de diseño se centra en la búsqueda de una geometría del equipo que optimice el comportamiento de la pulpa al interior del equipo ^[7] y en específico, se busca aumentar el diámetro del ápice para aumentar su durabilidad ^[5] la cual también está asociada al material del recubrimiento, ya que una disminución mayor a 5mm cortocircuita el funcionamiento del equipo ^[8].

Como posibles recubrimientos se propuso estudiar cermet con matriz de hierro, debido a su bajo costo y elevada reciclabilidad. En la literatura se encontraron estudios que abarcan el uso de distintos tipos de partículas duras como carburo de titanio ^[9,10], carbonitruro de titanio ^[11,12] y carbonitruro de titanio con adiciones de molibdeno y carbono ^[13], entre otros, sin embargo, se descartó al ser una alternativa de alto costo. Otro tipo de partícula de reforzamiento usada en matriz ferrítica es el carburo de silicio (SiC) donde se encontraron estudios termodinámicos semiempíricos ^[14] y su utilización en el desarrollo de aceros autolubricantes, donde se establece la estabilidad de SiC a temperaturas menores a 1150°C ^[15]. Además, en la investigación Sun et al. ^[16] se estudió el efecto del SiC en las propiedades mecánicas de cermets a base de Fe con adición de Co, Cu y WC entre otros.

Analizando lo anterior, se planteó como solución el desarrollo de un cermet con SiC como fase de refuerzo y hierro como fase ligante debido a su buena unión metalúrgica ^[15]

disminuyendo las temperaturas de fabricación. Se usó como antecedente la investigación de Araya et al. ^[15] donde se estudia el efecto del tamaño de partícula en la disociación de SiC en una matriz de Fe, llegándose a la conclusión que la cinética de disociación es inversamente proporcional al tamaño del carburo, existiendo entonces la posibilidad de producir un cermet Fe-SiC sin disociación completa de la fase cerámica.

Por último, el alcance de la presente investigación es la sinterización de muestras con composición de 50%, 70% y 90% p/p de SiC, a tres temperaturas diferentes, las cuales son 1000°C, 1100°C y 1200°C con dos tiempos de permanencia, 30 minutos y 60 minutos. Luego evaluar un nivel óptimo de densificación y analizar su desempeño frente a la corrosión para obtener criterios de aceptación de muestras. Con esta investigación se espera encontrar una ruta de manufactura a través de la metalurgia de polvos en base a las propiedades deseadas, como resistencia a la fractoténacidad en medio salino.

1.2. Hipótesis

La tasa de transferencia de electrones es directamente proporcional a la cantidad de hierro, por lo tanto, una disminución en la cantidad de hierro en el cermet Fe-SiC disminuye la tasa de corrosión en solución salina 0,5M de NaCl y pH 10.

Un aumento en la densificación provoca una disminución de la tasa de corrosión en el cermet Fe-SiC en solución alcalina a pH 10 debido a la disminución de transferencia de electrones.

1.3. Objetivos

Objetivo general:

- 1) Evaluar el comportamiento electroquímico de distintas formulaciones de Fe-SiC en condiciones salinas y de PH alcalino.

Objetivos específicos:

- a) Estudiar como influyen en las propiedades electroquímicas del material los parámetros de síntesis para diferentes composiciones, tiempo y temperatura.

b) Analizar la respuesta electroquímica del cermet Fe-SiC mediante las técnicas de OCP, EIS y CP

2. Antecedentes bibliográficos

2.1. Cermets y tipo de obtención

Como antecesor a los cermets se tienen los carburos cementados, materiales compuestos de partículas duras como carburo de tungsteno, carbonitruros y nitruros incrustados en una fase ligante, principalmente se usa cobalto, hierro o níquel, incluso combinaciones entre ellos ^[17]. La diferencia en el punto de fusión entre ambos permite que el metal ligue las partículas más duras. Este tipo de material posee buen desempeño con respecto a la dureza y resistencia al desgaste, ya que la fase metálica aporta ductilidad y las partículas cerámicas aportan dureza, por lo que son ampliamente utilizados como herramientas de corte, fresado, brocas, dados, etc. De aquí nace la investigación de probar otro tipo de partículas cerámicas que sirvan como partículas de refuerzo.

Se denomina cermet a materiales compuestos cerámico metálicos unidos a una matriz metálica, excepto compuestos en base a WC ^[18]. Existen varios tipos de cermets, como partículas cerámicas son bastante utilizados el carburo de titanio (TiC), carburo de tantalio (TaC), óxido de aluminio (Al₂O₃), entre otros. Mientras que como aglutinante se utiliza principalmente cobalto, níquel y hierro; junto a elementos aleantes para conseguir propiedades específicas. Actualmente se realizan esfuerzos por reemplazar el cobalto de la matriz en el desarrollo de nuevos cermets, ya que fue considerado cancerígeno según el nuevo Reglamento de Comunidad Europea REACH ^[19]. Sumado a esto se tiene la alta demanda de Co en la industria de vehículos eléctricos lo que elevará su precio ^[24], de manera que el desarrollo de nuevas tecnologías incentiva el uso de aglutinantes de uso seguro y bajo costo. El uso de aleaciones en base hierro ha sido foco de investigación en las últimas dos décadas, ya que presenta mayor potencial de tratamiento térmico, mayor resistencia y es más económico que el Co y el Ni ^[20].

Los cermets permiten el diseño de microestructura ^[17], a través de variables como el tamaño de partículas que van desde micrones a nanómetros ^[31], disminución de temperaturas con respecto a la colada de metales u obtención de cerámicos puros, lo cual disminuye los costos de operación, además de permitir la estructura de un material compuesto.

En general, los cermets se caracterizan por su dureza y la alta estabilidad química a altas temperaturas ^[16], además de adición de elementos aleantes en la matriz. En el caso de cermets basados en carbonitruros de titanio la adición de carburos de niobio o tantalio aportan resistencia al choque térmico.

En resumen, las variables a considerar en el diseño de proceso cambian drásticamente la microestructura a obtener y, por tanto, las propiedades finales de la pieza. La ruta de fabricación de la metalurgia de polvos considera etapas como: obtención y mezcla de polvos, compactación, sinterización y tratamiento térmico. No siempre se realizan todas las etapas como se detallará a continuación.

En la obtención y mezcla de polvos se puede considerar la mezcla de polvos elementales, masteralloys (povos enriquecidos con elementos aleantes) o polvos prealeados los cuales poseen la composición química final de la aleación ^[21]. Es importante recalcar que en los cermets coexisten al menos dos fases distintas (**figura 1**), la fase ligante y la fase dura. A la mezcla de polvos se pueden agregar lubricantes que ayuden a la fluidez del polvo sin interferir en su composición final, es decir, que mediante sinterización se elimine eficazmente sin que interaccione químicamente.

La etapa de compactación depende de cada técnica, para el caso de sinterización en fase líquida se omite, mientras que en sinterización convencional (press and sinter) va antes de la sinterización. También está el caso del prensado en caliente (hot pressing), técnica que se profundizará más adelante, donde la compactación se realiza al interior del horno mientras se aplica temperatura. Posteriormente, se realiza la sinterización, proceso en el cual se consolida el material mediante temperatura a una atmósfera controlada. No siempre se requiere llegar a la temperatura de fusión del metal, ya que a temperaturas cercanas a la T_f metal se activan mecanismos de difusión que ayudan a la densificación

mediante la disminución del área de contacto entre las partículas, formación de cuellos y eliminación de aditivos indeseados como lubricantes o técnica de espaciadores (space holders).

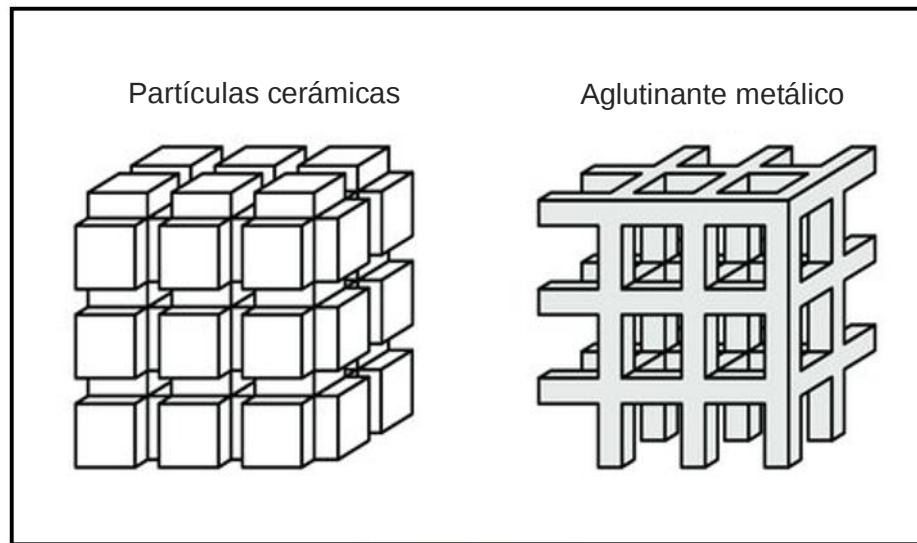


Figura 1. Esquema fase cerámica y metálica de un cermet ^[22].

2.2. Cermets obtenidos por fase líquida

Este tipo de técnica se caracteriza por la ausencia de compactación y una elevada temperatura que genera el cambio de estado en la matriz, de manera que las partículas sólidas coexistan con la fase líquida durante un tiempo determinado ^[23]. Según el tiempo de permanencia de la fase líquida el proceso se divide en dos variantes: sinterización por fase líquida transiente o fase líquida persistente ^[24,25]. Una ventaja de usar fase líquida es un mayor nivel de densificación debido a la activación de mecanismos de sinterización que se produce debido al transporte de masa, en estos casos se tiende a usar fase líquida persistente, donde el objetivo es el cierre de poros. En este caso, la solubilidad juega un rol importante junto con la mojabilidad y la distribución del líquido.

Cuando la densificación no es el objetivo del proceso, como en el caso de piezas de precisión, se tiende a usar fase líquida transiente como medio de reforzamiento en el

contacto entre partículas ^[26]. Este tipo de proceso tiene bastante complejidad ya que la velocidad de calentamiento debe ser rápida, de manera de evitar una homogenización que produzca que la fase líquida sea estable por mucho tiempo. Para esto la fase líquida no debe establecer un equilibrio termodinámico con la fase sólida, de manera que, al disolverse en el sólido a alta temperatura alcance dicho equilibrio. Esto ocurre en la etapa inicial del proceso ^[23].

2.3. Sinterización asistida por presión

Existen casos donde la sinterización no es posible debido a dificultades en la densificación del sistema de polvos, como es el caso de materiales que resisten naturalmente las altas temperaturas ^[27]. La fuerza impulsora para la densificación durante la sinterización proviene principalmente de la energía de superficie de los polvos. Una forma de aumentar la tasa de densificación durante la sinterización es mediante aplicación de una presión externa, lo que agrega otra fuerza motriz al proceso de sinterización mediante el aumento del contacto entre partículas y la tasa de deformación de los poros, de esta manera se logra la sinterización de materiales que no densifican adecuadamente mediante el proceso de sinterización convencional (press and sinter). ^[27]. Dicho de otra manera, aplicar presión externa en el proceso de sinterizado genera una fuerza motriz que disminuye la barrera energética de densificación ^[29], por tanto, se puede sinterizar a temperaturas menores a las necesarias en comparación a un proceso no asistido por una presión externa, en la **figura 2** se muestra un esquema del proceso de sinterización en caliente con sus elementos principales.

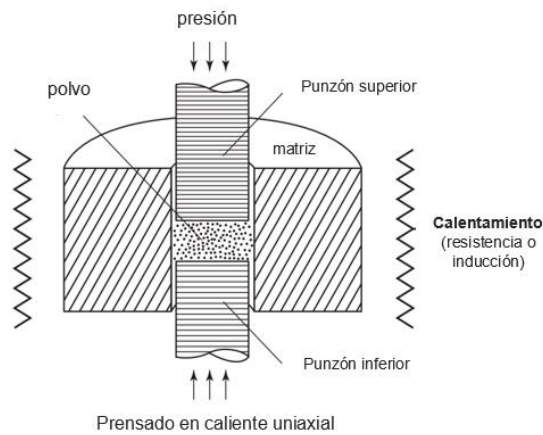


Figura 2. Esquema del proceso de sinterización asistido por presión ^[28].

La presión juega un rol fundamental en la densificación inicial debido a la reacomodación de partículas, gobernada por la fricción, donde se cumple que, a menor tamaño de partícula, mayor fricción, es por esta razón que se tiende a usar lubricantes que eviten entorpecer el proceso. Una vez agotado el espacio disponible de reacomodación, producto de la presión y temperatura se activa el flujo plástico, produciéndose la deformación de las partículas. El efecto de la presión se observa en la **figura 3**. Como la presión aplicada es uniaxial, la distribución de carga responde a la relación altura sobre diámetro generando zonas de tensión compresión. Por tanto, una óptima distribución de presión se asocia a una baja altura y mayor diámetro, así al aplicar la carga, esta será más homogénea a través de la pieza ^[28].

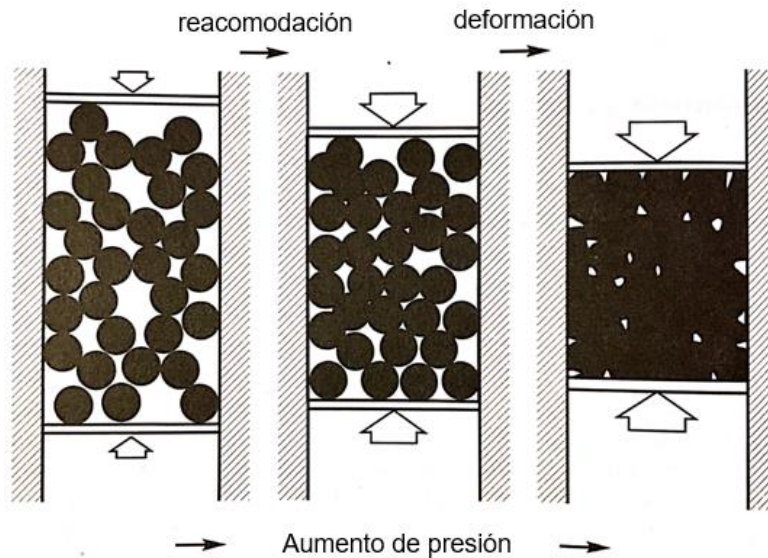


Figura 3. Representación del efecto de la presión al compactar ^[28].

Mientras que el efecto combinado con la temperatura se observa en la **figura 4**, donde se observa la relación entre presión y temperatura requerida para sinterizar polvo de hierro con una densificación del 99%. En la figura se muestra que a menor temperatura se requieren presiones cercanas a los 3000 MPa para alcanzar una densificación del 99%, mientras que a temperaturas superiores a los 800°C se requieren presiones por debajo de los a 250MPa para obtener la misma densificación. La razón de este fenómeno es que las partículas ceden con mayor facilidad a mayores temperaturas producto de la disminución del límite elástico. Dicho de otra forma, el flujo plástico ocurre a presiones más bajas a elevadas temperaturas producto del ablandamiento térmico ^[28]. En resumen, para obtener una misma densificación, la relación presión y temperatura del proceso son inversamente proporcionales.

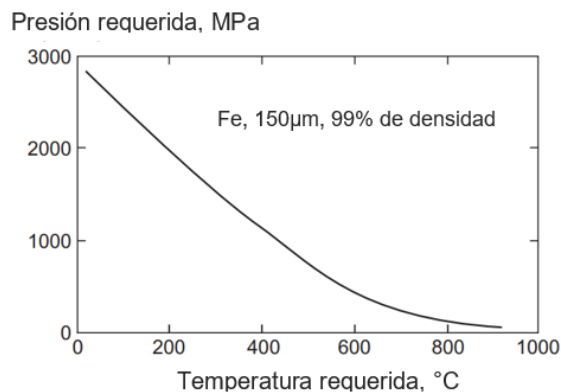


Figura 4. Combinación de presión y temperatura para conseguir 99% de densificación con polvo de 150µm de hierro ^[28].

A medida que el contacto entre partículas se va incrementando la tasa de densificación va disminuyendo ya que el espacio disponible se va agotando ^[28]. Los poros, sitios que aún no se han consolidado, acumulan la tensión dentro del material. Esto sumado a la temperatura activan los eventos difusivos que terminan de consolidar el material. Actúan tres tipos de mecanismos difusivos, estos son: difusión volumétrica donde la masa fluye desde zonas de compresión hacia vacancias o porosidad, difusión superficial que actúa generando un gradiente de concentración desde sitios de compresión a sitios de tracción y por último difusión en límites de grano, ya que al ser zonas con falta de cristalinidad es una vía rápida para el transporte de masa hacia zonas porosas. La eliminación de porosidad residual es una de las ventajas de este proceso, además de una microestructura más homogénea ^[28], sin embargo, aumenta el gasto con respecto a la sinterización convencional. Por tanto, tiende a ser usado en casos difíciles de sinterizar, como cerámicas térmicamente inestables como el carburo de tungsteno puro o el caso de Si_3N_4 que requiere sobrepresión de nitrógeno ^[28].

2.4. Aplicaciones

Las piezas metal cerámicas son ampliamente usadas como herramientas de corte debido a su resistencia al desgaste por deslizamiento, siendo el WC-Co el material más usado en la industria minera, industria de la construcción, fabricación de herramientas de corte de

metales y extracción de petróleo ^[29]. Sin embargo, cermets más actuales como el TiCN han mostrado tener buen desempeño a menores costos y con materias primas menos tóxicas en las mismas aplicaciones mencionadas y, además, se han implementado en boquillas de oleoductos y revestimientos ^[30], presentando buena resistencia a la abrasión severa ^[31]. Los cermets presentan un buen desempeño frente a mecanismos de desgaste por partículas abrasivas ^[32], siendo usados en el transporte de pulpa en industria minera, industria forestal y actividades asociadas a movimiento de tierra como transporte mineral ^[31].

Actualmente los cermets sinterizados con presión asistida se consideran materiales de mayor rendimiento debido a sus niveles de densificación ^[27] y, por tanto, poseen aplicaciones más exigentes, que van desde materiales electrónicos, médicos y aeroespaciales, diseñados generalmente para resistir altas temperaturas. Además, el diseño de microestructura ha llamado a la comunidad científica a buscar nuevas aplicaciones potenciales ^[33].

3. Fundamento teórico pruebas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas entregan vasta información sobre el comportamiento electrodo/electrolito. Según la técnica que se realice, se pueden caracterizar distintas propiedades de los materiales, tales como: la susceptibilidad a la transferencia de electrones, transferencia de masa, la velocidad de transferencia de iones, velocidad de corrosión, entre otros. Cabe destacar que la información obtenida es sensible al medio al que esté expuesto el electrodo de trabajo, así como el tiempo y temperatura de exposición, por lo tanto, la rigurosidad al momento de la obtención de datos es esencial para la correcta caracterización de la muestra y reproducibilidad de los datos. Para esto se utilizan celdas electroquímicas conectadas a un potencióstato o galvanostato (**figura 5**) para generar las condiciones de medición y toma de datos. Las celdas electroquímicas comúnmente utilizadas constan de tres electrodos: electrodo de referencia (calomel saturado), electrodo de trabajo (muestra a medir) y un contraelectrodo (grafito o platino), los cuales van inmersos en una solución conductora. Hay casos donde se utilizan dos electrodos, siendo

el electrodo de referencia el que actúa como contraelectrodo ^[36]. A continuación, se presenta el fundamento teórico de las técnicas electroquímicas aplicadas en esta investigación.

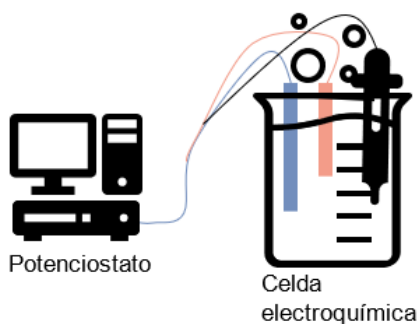


Figura 5. Celda electroquímica conectada a potenciostato.

3.1. Polarización a circuito abierto (OCP)

La polarización a circuito abierto es una técnica electroquímica que mide la transferencia de iones entre el electrodo de trabajo y el electrolito con respecto al electrodo de referencia. No se aplica voltaje externo, ya que se busca establecer el cambio de potencial de la muestra en la solución. Generalmente se utiliza para establecer una condición de equilibrio, es decir, un potencial que refleje el intercambio constante que experimenta el electrodo de trabajo. Para esto, se deja correr el ensayo entre 30 minutos a 2 horas. Una vez establecido el tiempo de duración, este se mantiene fijo para el resto de las muestras.

Los datos obtenidos se presentan en un diagrama de caja reflejando la dispersión de datos en la medición de una misma muestra y el contraste entre los diferentes potenciales de equilibrio con respecto a otras condiciones a evaluar, de manera de tener un dato inicial de diferenciación de muestras. Otra importancia de este ensayo es lograr establecer la condición de equilibrio, ya que hay pruebas electroquímicas que requieren un estado estacionario con respecto al intercambio de iones electrodo/electrolito.

3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una de las técnicas electroanalíticas más utilizadas en la literatura al ser no destructiva y altamente efectiva ^[35]. Debido a la vasta información que entrega, el análisis de la impedancia resulta muy útil, ya que permite conocer distintos comportamientos que ocurren en el sistema electrodo/electrolito logrando distinguir la contribución de los distintos procesos simultáneos ^[37]. Dicho de otra manera, es capaz de evaluar la cinética de iones y el comportamiento de transporte de masa ^[36], esto se debe principalmente a que esta técnica diferencia efectivamente la resistencia de la capacitancia. Este tipo de información es útil para investigaciones en el área de la ciencia y nuevas tecnologías, desde el desarrollo de nuevas generaciones de sensores ^[38] hasta estudio de nuevos métodos de protección de materiales contra la corrosión ^[39,40]. A pesar de esto, el uso de EIS en caracterización de materiales no es tan común, por lo que poco a poco ha ido tomando fuerza en este campo ^[36].

La impedancia mide la cantidad de oposición de un sistema al flujo de corriente alterna aplicado dentro de un circuito eléctrico ^[36,37], mientras se controla la frecuencia sobre la perturbación de la corriente o del potencial. El espectro de frecuencia aplicada comúnmente va desde 100kHz a 10mHz con el fin de abarcar el comportamiento a altas y bajas frecuencias, debido a que la respuesta del material se ve afectada por distintos factores como la naturaleza de interfaz electrodo-electrolito, la composición de materiales del electrodo de trabajo, el electrolito o medio de inmersión y la morfología de la muestra, produciendo cambios medibles a distintas frecuencias como la difusión de iones, transferencia de carga o adsorción de las especies reactivas.

Si bien la representación gráfica depende de los objetivos particulares de la investigación ^[37], comúnmente se presentan los datos obtenidos a través del diagrama de Nyquist, graficando la parte real de la impedancia (Z_{re} o Z'), asociada con la resistencia del electrodo de trabajo, en el eje x y la parte imaginaria de la impedancia en negativo ($-Z_{im}$ o $-Z''$) se grafica en el eje y, la cual representa la reactancia del electrodo de trabajo. El objetivo de la gráfica es visualizar el comportamiento obtenido para interpretar los resultados a través de zonas características de la curva, para lo cual es necesaria una

correcta ortonormalización. Las zonas de interés que se ven típicamente en el diagrama de Nyquist se observan en la **figura 6**. En la zona más cercana al origen se encuentra el comportamiento a altas frecuencias, a lo largo del eje x se va incrementando hasta llegar a la frecuencia mínima donde termina la curva. En la **figura 6.a** se observa que la curva no inicia desde el origen, un semicírculo en la zona de alta frecuencia, esta zona corresponde a la resistencia entre electrodo de trabajo y electrodo de referencia y se le denomina R_s . El semicírculo inicial corresponde a la zona controlada por la transferencia de carga que se da a altas frecuencias y demuestra un comportamiento capacitivo. Posterior al semicírculo puede existir una continuación de tendencia lineal inclinada 45° denominada lardo finito que corresponde a la zona de transferencia de masa. En la **figura 6.b** se observa otros tipos de comportamiento a bajas frecuencias, como es el caso de la formación de un segundo semi círculo que pueden ser producto de procesos de adsorción y desorción de iones, es decir, presenta un comportamiento puramente resistivo [36]. Otro caso típico observado ocurre cuando la curva crece paralela al eje $-Z''$ a bajas frecuencias denominado espacio finito, lo cual sugiere un comportamiento de capacitancia pura.

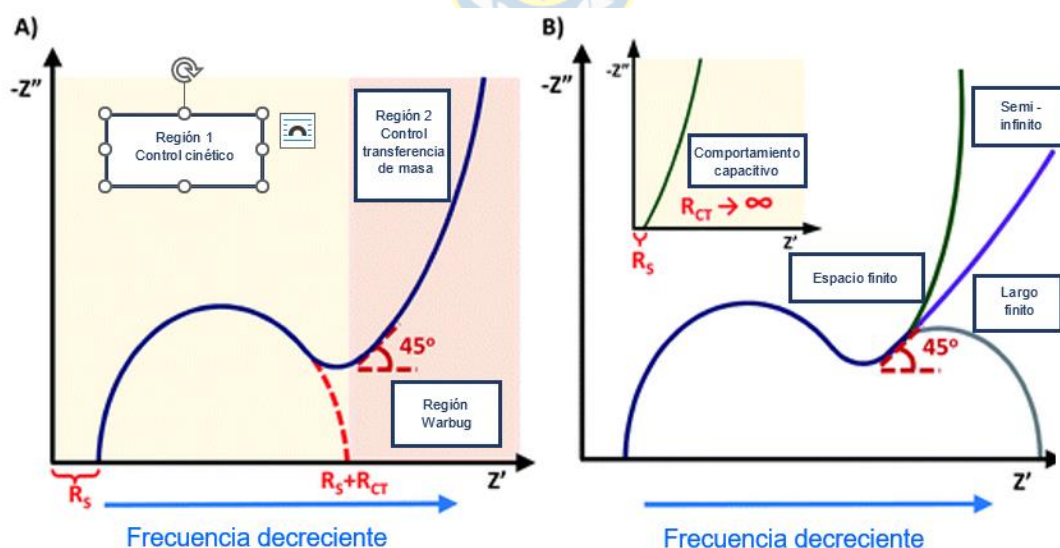


Figura 6. a) Zonas características de un diagrama de Nyquist. b) Diagrama de Nyquist con impedancias de Warburg típicas observadas que ocurren para diferentes tipos de materiales de electrodos. Aumento del comportamiento capacitivo [36].

Con la información obtenida del diagrama de Nyquist se puede obtener un circuito equivalente, el cual no siempre se puede obtener, ya que depende que tan ajustable es la curva a los elementos circuitales ^[41]. Si bien puede aportar una buena modelación de datos, no es imprescindible para una correcta interpretación.

Otro tipo de representación de datos es el gráfico de Bode ángulo, el cual consta de dos gráficas superpuestas. Un gráfico de módulo de impedancia $|Z|$ vs. $\log(\text{frecuencia})$ y otro gráfico de ángulo, el cual muestra el ángulo en negativo vs. $\log(\text{frecuencia})$. Si bien estos gráficos no son tan comunes, son de mucha utilidad cuando se trata de comparar modificaciones menores en el electrodo de trabajo ^[36].

El gráfico de módulo de impedancia es analizado a través de la pendiente obtenida. Se asocian pendientes de -1 a bajas frecuencias con materiales capacitivos, mientras que una pendiente cercana a cero a esta misma frecuencia se asocia a un comportamiento capacitivo. Por otro lado, el gráfico de ángulo se analiza principalmente a bajas frecuencias, donde un ángulo cercano a -90° indica un capacitor ideal, lo cual no es posible empíricamente, por lo tanto, ángulos cercanos a este valor se asocian a este comportamiento, mientras que ángulos cercanos a 45° se asocian con comportamientos de pseudocapacitancia, es decir, existe una permeabilidad mayor a los iones en solución. Por último, otra información útil que entrega este tipo de gráfico son los peaks que se presentan, a los cuales se les denomina constantes de tiempo. Generalmente se visualiza una constante de tiempo, pero puede haber más, esto es característico en multicapas.

3.3. Polarización potenciodinámica

Para realizar este ensayo se requiere la estabilización del potencial, es decir, se aplica una prueba de polarización de circuito abierto durante 30 minutos a 2 horas. En base al potencial de reposo obtenido se aplica un barrido de corriente que pase a través del potencial de transición activo-pasivo, y conocer el comportamiento del material en las cercanías. Existen parámetros críticos que hay que considerar para que no alteren la interpretación de las curvas obtenidas. La resistencia de la solución es uno de estos

parámetros, debido a la caída de voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, afectando el cambio de polarización asociado a factores externos^[42]. También se debe considerar el efecto de iones agresivos, como iones cloruro, fluoruro o boruro que pueden cambiar el potencial a una dirección más activa, así como la adición de inhibidores que según su naturaleza anódica o catódica afectan la respuesta del material^[43]. Sin ir más lejos, otros parámetros a considerar son: la temperatura a la que se realiza el ensayo, variables metalúrgicas como cantidad de límites de grano, tiempo de inmersión, rugosidad de la superficie y efecto del pH.

La representación de los datos obtenidos se realiza mediante curvas de polarización. La interpretación se realiza a través de puntos característicos, como el potencial de corrosión, a veces denominado nariz anódica, marcando la transición anódica-catódica e indicando el cambio de control de catódico a anódico de las reacciones del sistema. Mientras más negativo sea el potencial de corrosión, menor resistencia a la corrosión presenta el material. Además, según el tipo de curva obtenida, se puede determinar densidad de corrosión^[44]. Además, en algunos casos se puede realizar análisis de las pendientes de Tafel o en su defecto la ecuación para calcular la constante de Stern-Geary^[45] (**ecuación 1**) según la norma ASTM G59.8885 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements^[46]. Esta ecuación es parte de un modelo matemático usado en la interpretación de curvas de polarización corrosión para calcular la densidad de corriente en la muestra.

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad \text{(ecuación 1)}$$

Donde:

B: constante de Stern-Geary en mV.

b_a: pendiente anódica tafel en mV/década.

b_c: pendiente catódica tafel en mV/década.

Una vez obtenida la constante, se calcula la resistencia a la polarización (R_p) mediante la **ecuación 2** que consiste en calcular el área bajo la curva.

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde:

R_p : resistencia a la polarización en ohmios-cm².

Finalmente se reemplaza el valor obtenido en la fórmula de la densidad de corriente

(ecuación $i_{corr} = \frac{10^6 B}{R_p}$)

Con la obtención de datos, solo queda contrastar los valores obtenidos, donde una mayor densidad de corriente es indicador de una corrosión más acelerada.



4. Procedimiento experimental

Sintetizando lo mencionado anteriormente, se realizaron muestras para ser utilizadas como piezas de descarte en un hidrociclón, equipo clasificador usado en la minería. Para esto se plantea el uso de cermets, piezas metal-cerámicas que usen el hierro como material ligante y carburo de silicio como partícula de refuerzo.

La formulación de muestras considera tres parámetros a variar: composición, tiempo y temperatura de sinterización, en busca de visualizar los efectos de estas diferencias en las propiedades electroquímicas. Se consideraron tres composiciones: 50%SiC, 70%SiC y 90%SiC, donde el remanente es hierro. Como temperatura de sinterización se estableció 1000°C, 1100°C y 1200°C. Por último, se probaron dos tiempos de sinterización: 30 minutos y 60 minutos. Estas condiciones se resumen en la **figura 7**.

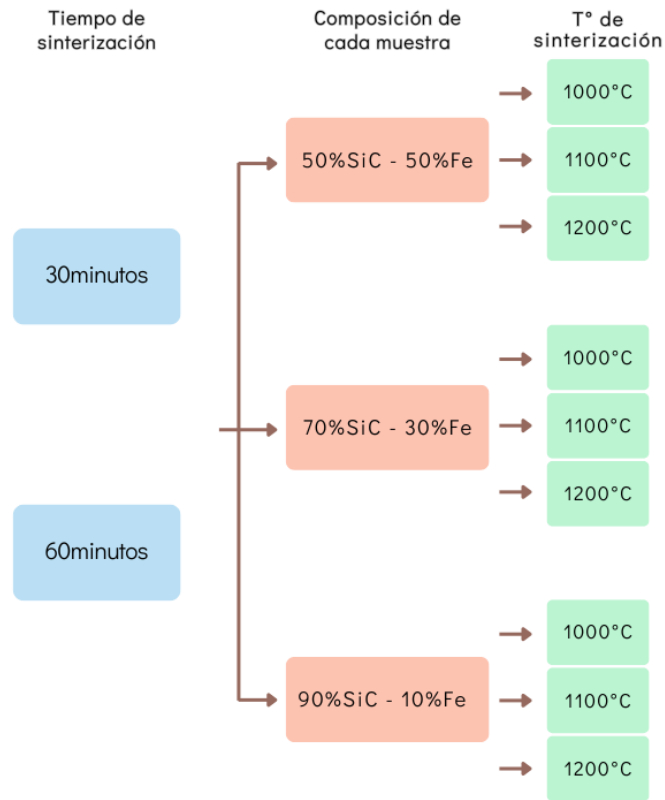


Figura 7. Diagrama parámetros de elaboración de muestras.

La elección de parámetros se realizó en base a trabajos observados anteriormente, en la investigación de Araya et al. ^[15] donde se trabajó con polvos de SiC y Fe a 1150°C a 1 hora, de lo anterior se decidió trabajar a temperaturas cercanas para ver la diferencia en la consolidación a temperaturas mayores y menores a este parámetros. Además, se planteó una disminución de tiempo de permanencia en el horno como forma de generar un proceso menos costoso. Con respecto a la composición, cermets con carburos mayores al 50% p/p muestran una buena consolidación debido al alto porcentaje de fase metálica continua ^[47] mientras que cermets con 90% p/p de carburos poseen resistencias a la fractoténacidad similares a un cerámico ^[48], el cual sería un producto sustituto que se espera reemplazar. Si bien este estudio es electroquímico, aun así, debe tenerse en cuenta otras propiedades para un funcionamiento óptimo de la pieza.

4.1. Elaboración y preparación de muestras

Se trabajó con polvo de hierro de 10 μm , mientras que la granulometría del carburo de silicio es de 100 μm . En la **Tabla 1** se especifica la cantidad de materia prima de polvo utilizada en cada condición y los cálculos se especifican en el anexo 1, donde se consideró una matriz de grafito con 1 pulgada de diámetro y 1cm de altura. La mezcla de polvos se realizó mediante molino planetario PM 400 MA-type marca Retsch (**figura 8.a**) a 200 rpm por 30 minutos para conseguir la homogeneidad adecuada, usando la relación 5:1 de bolas de molienda.

Tabla 1. Cantidad de Fe, SiC y ácido esteárico usado por muestra.

Composición muestra	Gramos de SiC (100 μm)	Gramos de Fe (10 μm)	Gramos ácido esteárico
50% Fe – 50% SiC	11,421	11,421	0,228
70% Fe – 50% SiC	13,86	5,939	0,19
90% Fe – 10% SiC	15,64	1,738	0,17

Para la compactación y sinterización se utilizó el método de prensado en caliente (hotpressing), de manera que ambos procesos ocurren simultáneamente. Se usó prensa caliente marca GT advanced technologies modelo HP20-4560-20 (**figura 8.b**) aplicando 35MPa de presión, temperatura y tiempo según la condición a evaluar.

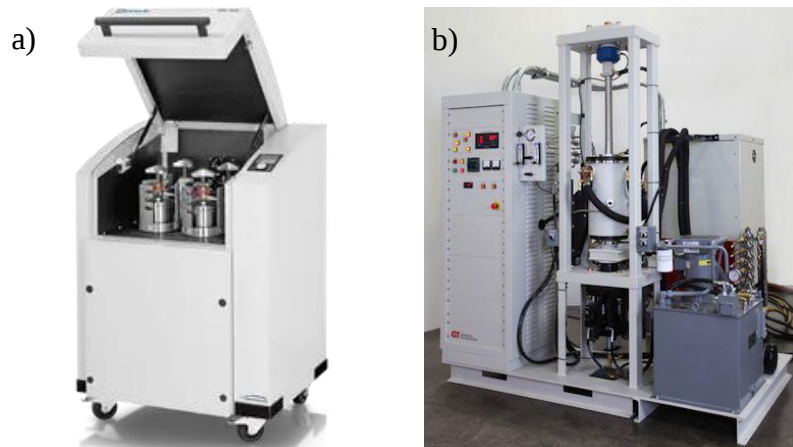


Figura 8. a) Molino Planetario. b) Horno hotpress o prensa caliente.

Una vez obtenida cada muestra, se midió la densificación a través del cociente de la densidad experimental y la densidad teórica. El cálculo de la densidad experimental se midió con el peso y las dimensiones de las muestras obtenidas.

El corte de las muestras fue realizado con la cortadora de precisión Isomet® 1000 precision saw marca BUEHLER (**figura 9.a**) a 250rpm con un peso constante de 300mg. Se cortó transversalmente con disco de diamante dejando 1 mm de espesor. El desbaste se realizó con lijas de diamante de 400 y 600 en ese orden hasta tener una superficie lisa. Posteriormente se sumergieron en etanol y se realizó limpieza ultrasónica en el equipo CD-4820 marca I-Sonic (**figura 9.b**) durante 480 segundos a 45 kHz para retirar residuos de desbaste que pudieran alojarse en los poros. No se realizó pulido, ya que producto de la porosidad natural de las muestras se genera un desprendimiento excesivo de partículas de SiC.

Para la preparación metalográfica se usaron lijas de 400 a 600 y posterior a esto se pulió con paño con pasta de diamante de 3 μ m y 1 μ m. Posteriormente las muestras fueron atacadas con nital al 3%.

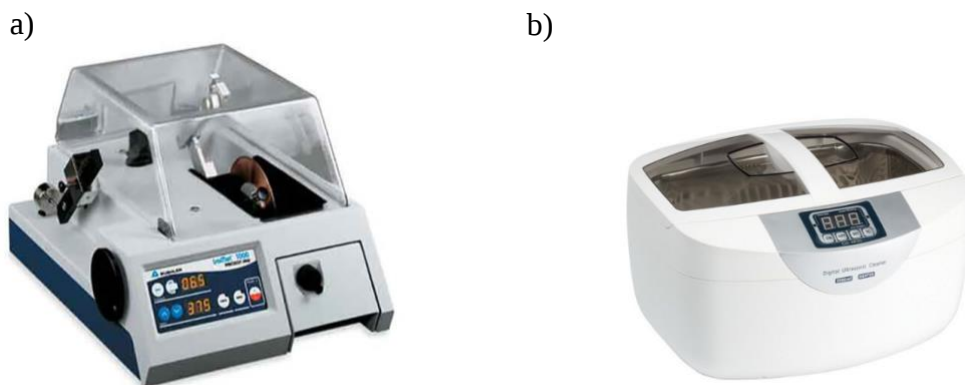


Figura 9. a) Cortadora de precisión Isomet® 1000 precision saw marca BUEHLER.

b) Limpiador ultrasónico modelo CD-4820 marca I-Sonic.

4.2. Acondicionamiento de muestras y montaje de celda electroquímica

La superficie de la muestra a exponer fue demarcada en la parte inferior con un área circular de 96 mm^2 con esmalte solo en uno de sus lados, de manera que la reacción ocurrirá solo en la parte sin pintar. La zona superior de la muestra tampoco fue pintada, ya que es la zona de conexión con el potenciostato. Lo anterior se observa en la **figura 10.a**. Por otro lado, la celda electroquímica (**figura 10.b**) está compuesta por un contraelectrodo de grafito, electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo la muestra preparada. Como medio se usó solución de 0,5 M de NaCl. La celda fue conectada al potenciostato IvyumStat®.

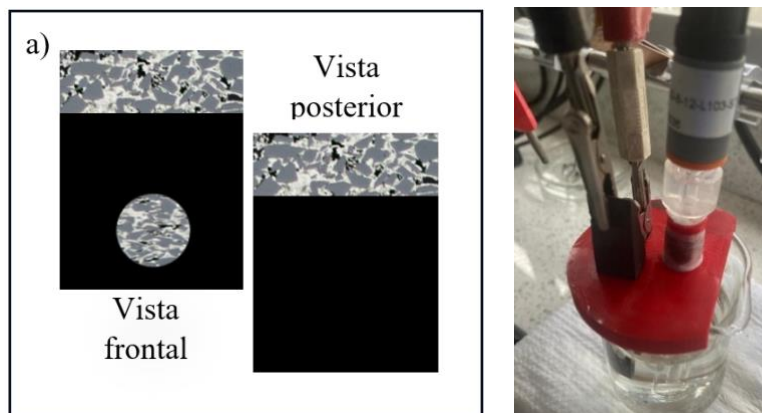


Figura 10. a) Representación acondicionamiento de muestra. b) Celda electroquímica.

4.3. Pruebas electroquímicas

Se inició la caracterización electroquímica con la realización de la polarización a circuito abierto (OCP), en la cual, se busca establecer el potencial de reposo de la muestra a 1 hora. Para esto se sumerge la muestra en la celda electroquímica y se mide a través del potenciostato el voltaje de la muestra en función del electrodo de referencia. Esta medición se realiza a las cero horas de inmersión de la muestra en solución. Se repite la medición a las 72 horas y a las 96 horas. Durante ese tiempo se mantuvo la muestra inmersa en la misma solución, para ver cómo variaba su comportamiento electroquímico en cuanto al tiempo de exposición. Una vez finalizada la medición con el potencial de reposo establecido, se realiza la medición de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), donde se realiza un barrido entre las frecuencias desde 3mHz a 65kHz. Se realizó el ensayo a 1 hora y se repitió a las 73 horas para observar el cambio de la medición en el tiempo. Con esta información posteriormente se graficó el diagrama de Nyquist. La curva de polarización (CP) se realizó como prueba final, de manera de establecer el comportamiento anódico de la curva. Este ensayo se realizó a las 97 horas de inmersión de la muestra en la solución. Cada prueba se realizó en triplicado para establecer un comportamiento y, en caso de ocurrir, eliminar resultados que pudiesen resultar alterados

o fuera de rango. Como contraste, se analizaron muestras de acero martensítico 440B y carburo de silicio, ya que son materiales substitutos en el mercado del material que se está evaluando.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización microestructural

Inicialmente se realizó la caracterización microestructural de las muestras. La **figura 11** muestra la densificación alcanzada en función del tiempo y la temperatura. En la **tabla 2** se encuentran los valores detalladamente. En la **figura 11.a** se observa que para las muestras de composición de 50% SiC un aumento en la temperatura aumenta el porcentaje de densificación. Además, se observa que a 30 minutos se obtiene mayor densificación que a 60 minutos. El patrón de comportamiento descrito con respecto al efecto del tiempo y la temperatura se refleja igual a distintas composiciones. (**figura 11.b y 11.c**). Por otro lado, en la **figura 11.b** se observa una disminución importante en las densificaciones obtenidas con respecto a la **figura 11.a**. Lo mismo ocurre con la muestra de 90%SiC, la cual alcanza niveles muy bajos de densificación menores al 80%, logrando una muy baja consolidación, lo que no permite someterlas a ensayos electroquímicos ya que no es posible la preparación de la muestra, por lo tanto, esta condición fue descartada para futuras caracterizaciones.

Tabla 2. Densificaciones obtenidas a distintas condiciones.

Muestra	30 minutos			60 minutos		
	1000°C	1100°C	1200°C	1000°C	1100°C	1200°C
50% SiC – 50% Fe – 1%Ac. esteárico	81.36%	89.85%	93.9%	85.16%	87.12%	87.70%
70% SiC – 30% Fe – 1%Ac. esteárico	78.008%	78.62%	85.16%	76.0176%	78.61%	77.98%
90% SiC – 10% Fe – 1%Ac. esteárico	65.25%	66.19%	66.90%	65.64%	66.38%	66.99%

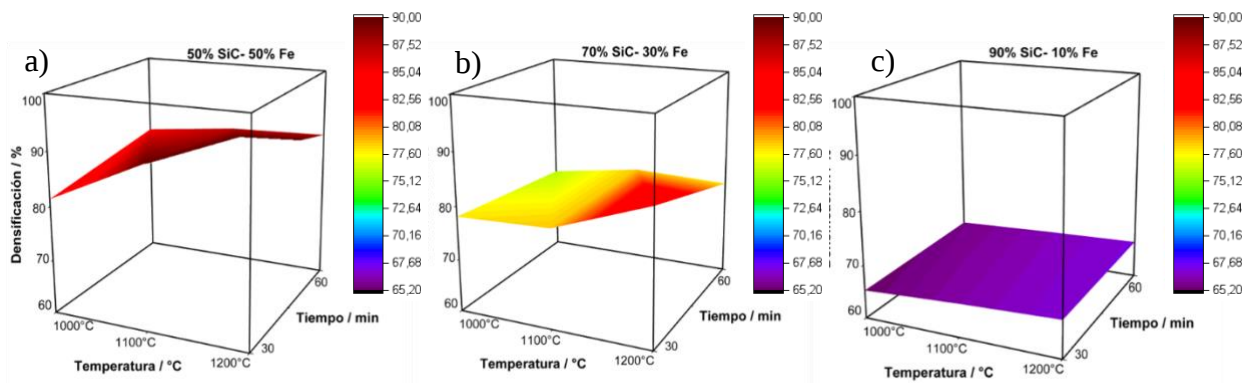
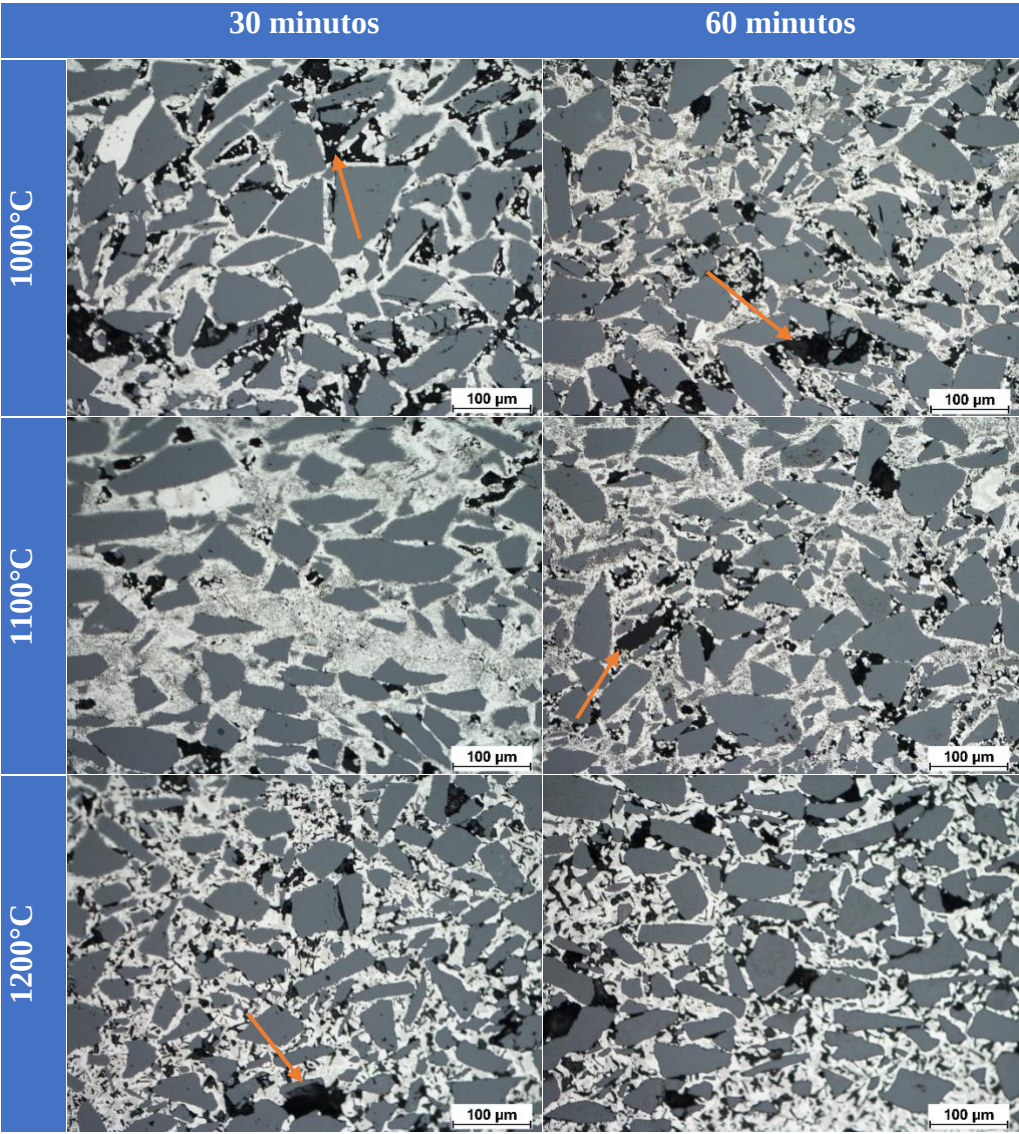


Figura 11. a) Densificación muestra 50%SiC – 50% Fe. b) Densificación muestra 70%SiC-30%Fe. c) Densificación muestra 90%SiC- 10% Fe.

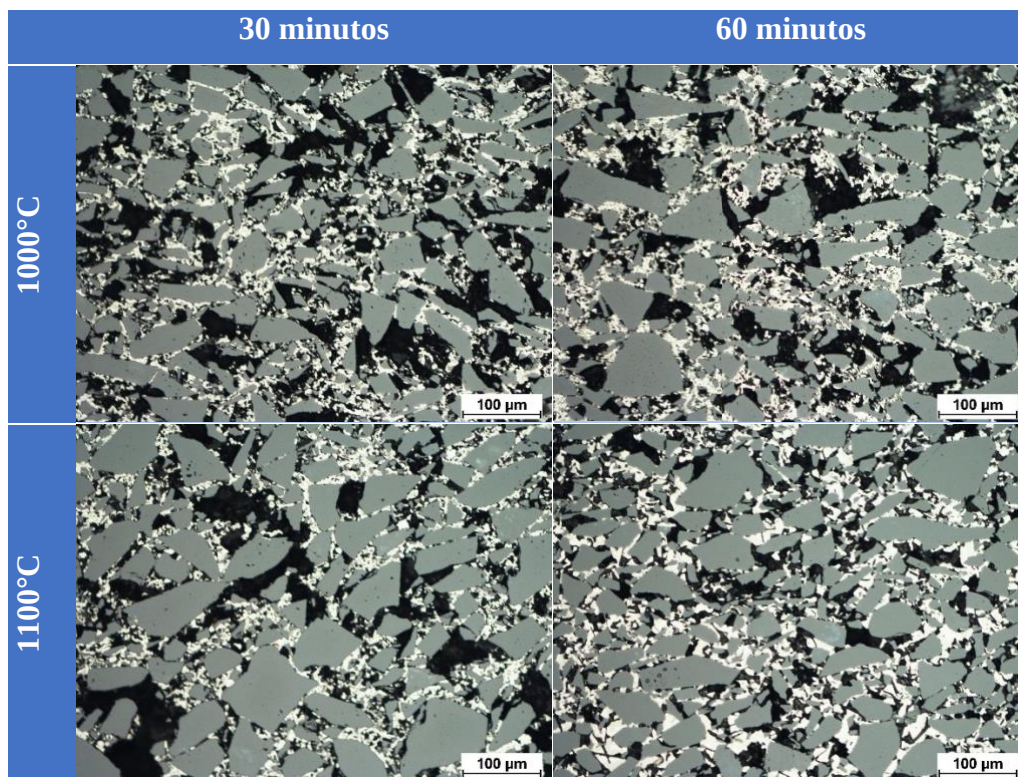
En la **tabla 3** se visualiza las metalografías para las muestras de 50 p/p de SiC a temperaturas de 1000°C, 1100°C y 1200°C con 30 minutos y 60 minutos de sinterización. En las metalografías se observa en gris los carburos de silicio, la zona clara corresponde a la fase metálica rica en hierro y en tonos más oscuros, la presencia de porosidades, señalada con flechas rojas. En las muestras de la **tabla 3** no se visualizan grandes diferencias en la porosidad que puedan responder a los distintos porcentajes de densificación recién vistos, por lo que se plantea la formación de fases de menor densidad, lo cual será analizado con difracción de rayos X. Para las muestras sinterizadas a 1100°C tanto a 30 minutos como a 60 minutos se observan pequeños precipitados en la fase metálica que aumentan considerablemente a los 1200°C. Para un mejor análisis se realizó microscopía electrónica de barrido con mapeo elemental para visualizar cual es la composición química de los precipitados observados.

Tabla 3. Metalografías a 20x de muestras 50% SiC en peso a distintas temperaturas y tiempo de sinterización.



En la **tabla 4** se muestran metalografías para las muestras de 70% p/p de SiC a temperaturas de 1000°C, 1100°C y 1200°C con 30 minutos y 60 minutos de sinterización. El efecto de cambio de composición es evidente, ya que las muestras de 70% p/p de SiC contienen mayor cantidad de porosidad (zonas oscuras señalas con flechas rojas) en

comparación a las muestras con 50% p/p de SiC presentadas en la **tabla 3** o, dicho de otra manera, la fase continua es notoriamente inferior, ya que no se alcanza a analizar la presencia o ausencia de precipitados. Esto concuerda con el estudio de densificación presentado en la **figura 11**. Para las muestras de 70% p/p de SiC sinterizadas a 1200°C tanto a 30 como a 60 minutos se observan cavidades mayores a las que se presentan a menores temperaturas, lo cual puede deberse a la formación de fase líquida transitoria durante la sinterización, ya que son porosidades de mayores dimensiones a las observadas en las otras muestras.



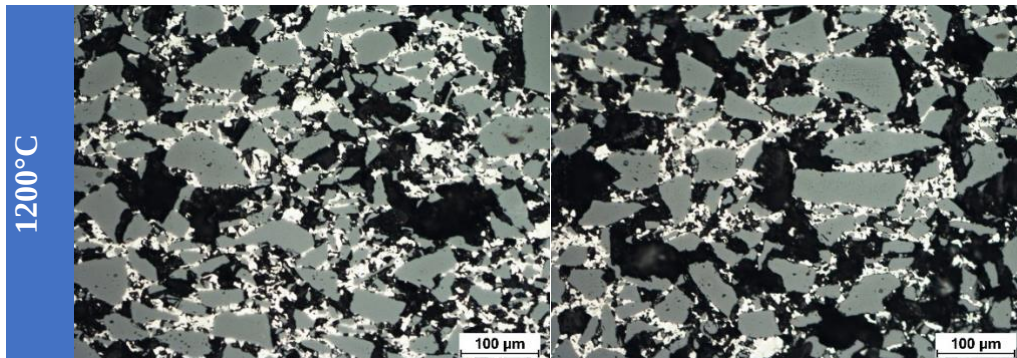


Tabla
4.

Metalografías a 20x de muestras 70% SiC en peso a distintas temperaturas y tiempo de sinterización



A modo resumen, el efecto de la temperatura en las muestras con 50% SiC en peso se asocia a la aparición de precipitados que aumentan su tamaño con el aumento de la temperatura. Mientras que el efecto de la composición permite asociar una disminución del hierro con la presencia de mayor porosidad y cavidades, lo cual es lógico ya que la zona metálica, o también denominada zona continua, actúa como aglutinante de los carburos de silicio, por lo que una disminución de la fase metálica puede indicar falta de cohesión entre las partículas. Por último, en las metalografías no se observa la razón de la disminución de la densificación con el tiempo, por lo que se analizó con otros métodos más adelante.

5.2. Difracción de rayos X

En la **figura 12.a** se observan los Difractogramas para las muestras con 50% SiC en peso a distinta temperatura y tiempo de sinterización. Se detecta la presencia de hierro alfa de estructura cúbica centrada en las caras (BCC) con peaks a 45° , 66° y 84° , los cuales disminuyeron su intensidad conforme aumentaba la temperatura. Los peaks de SiC se ven principalmente a 35° , 46° y 60° , debido a la gran cantidad de polimorfismos el parámetro de red de esta fase es hexagonal (HCP) y cúbico centrado en las caras (FCC). Además, destaca la presencia de fases intermetálicas Fe_xSi_y con peaks a 42° y 46° con un incremento en su intensidad a medida que aumentaba el tiempo y la temperatura de sinterización.

En la **figura 12.b** se presenta el difractograma de las muestras con 70% p/p de SiC, donde se observa un comportamiento bastante similar a las muestras anteriores. La principal diferencia son peaks menos pronunciados de Fe_xSi_y , lo cual es lógico debido a una menor cantidad de hierro disponible en el sistema. Para diferenciar mejor el efecto de la proporción de fases presentes se recurrió al análisis mediante refinamiento de Rietveld.

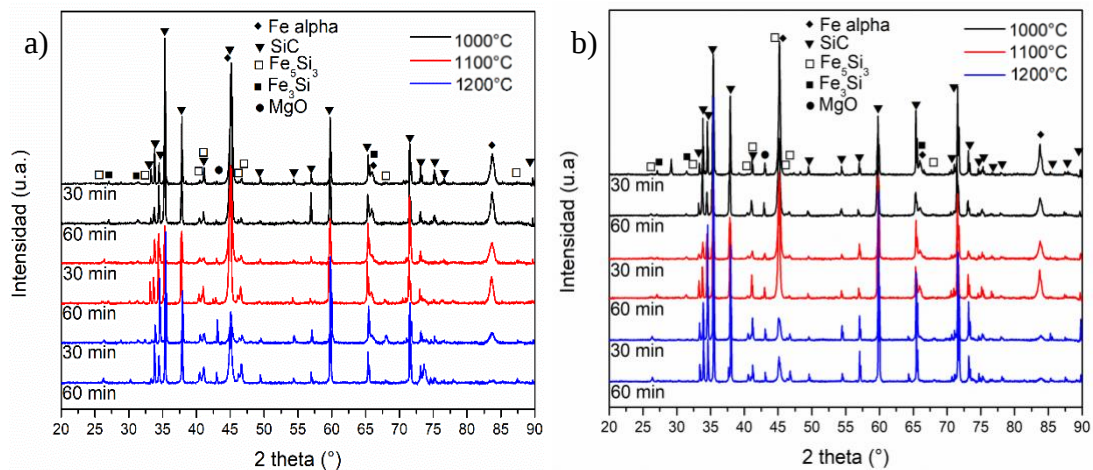


Figura 12. Difractogramas muestras a) 50% SiC- 50% Fe. b) 70% SiC- 30%Fe.

Usando el software MAUD el cual mediante un refinamiento Rietveld permite un análisis cuantitativo de las fases presentes, se obtuvo la **Tabla 5**, donde se observa la cantidad de fases en cada muestra. Para las muestras 50% p/p de SiC, el efecto del tiempo de sinterización tiene un comportamiento similar al de la temperatura, ya que existe un aumento de fases intermetálicas asociado a una disminución de hierro a medida que el tiempo se incrementa. Para el caso de las muestras 70% p/p de SiC se observa la predominancia del SiC y mayores proporciones de Fe_xSi_y con respecto a las muestras con 50% p/p de SiC lo cual es congruente con la diferencia de composición y densificación entre ambas. Sin embargo, es difícil establecer un patrón de comportamiento con la fase ferrítica. Además, la muestra de composición 70% SiC en peso, sinterizada a 1100°C por 60 minutos junto a la muestra de misma composición y temperatura sinterizada por 30 minutos presentan condiciones inusuales con respecto a las fases, lo cual indica una falta de tendencia clara.

Tabla 5. Análisis cuantitativo de fases obtenido por Rietveld.

Tiempo (min)	Composición	Ts(°C)	%p/p SiC	%p/p Fe	%p/p Fe ₅ Si ₃	%p/p Fe ₃ Si
30	50% SiC – 50% Fe	1000	34,8	51,3	9,1	4,8
		1100	55,6	27,6	9,2	7,4
		1200	57,5	19,2	22,4	0,8
60	50% SiC – 50% Fe	1000	34,3	18,0	21,5	26,3
		1100	34,9	19,7	9,1	31,2
		1200	19,4	17,7	56,4	5,9
30	70% SiC – 30% Fe	1000	44,5	0	52,1	3,8
		1100	68,9	3,4	5,5	22,3
		1200	69,6	2,4	18,4	9,6
60	70% SiC – 30% Fe	1000	53,7	3	4,5	38,8
		1100	32,1	26,1	11	28,8
		1200	74,9	1,2	16,8	7,1

Como resumen, se observa la disminución de ferrita y carburo de silicio lo cual se explica con la aparición de la fase Fe_xSi_y. Esta fase puede explicar la disminución de densificación al aumentar el tiempo de sinterización observada anteriormente, ya que es una fase menos densa y en las muestras con 50% SiC en peso aumenta conforme aumenta el tiempo y la temperatura de sinterización.

5.3. Microscopía electrónica de barrido

Mediante microscopia electrónica de barrido se realizó un mapeo elemental en búsqueda de identificar el efecto de la temperatura en las muestras y su relación con los precipitados observados en las metalografías. Para esto, se analizaron las muestras con composición

50% SiC p/p sinterizadas por 30 minutos, ya que obtuvieron los mayores porcentajes de densificación. En la **figura 13** se presenta la muestra sinterizada a 1000°C, con las condiciones recién mencionadas. En la **figura 13.b** se observa que la distribución de hierro disminuye en las cercanías de los carburos de silicio, lo que indicaría la presencia de precipitados ricos en carbono según la **figura 13.d**, por tanto, el carbono de la partícula de refuerzo difundió a la matriz metálica. Por otro lado, en la **figura 13.c** se distingue que el silicio se encuentra concentrado principalmente en las partículas de carburo de silicio.

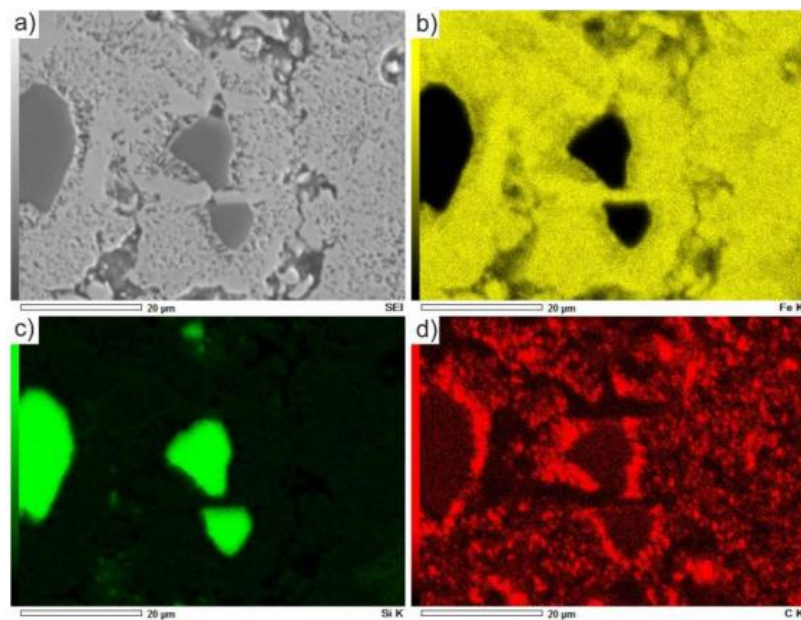


Figura 13. Mapeo elemental de muestras 50% SiC - 50% Fe %p/p sinterizadas a 1000°C durante 30 minutos. a) Imagen MEB. b) Distribución de hierro. c) Distribución de silicio. d) Distribución de carbono.

En las imágenes de la muestra con 50% SiC en peso sinterizada a 1100°C a 30 minutos que se muestra en la **figura 14.a** se observa una disminución en el tamaño de los carburos de silicio. En la **figura 14.b** es evidente la disminución de ferrita observada en la difracción de rayos X, mientras que en la **figura 14.c** se ve el comienzo de difusión de silicio a la matriz, lo cual se puede asociar al aumento de la fase Fe_3Si en el análisis de

DRX. Por otro lado, en la **figura 14.d** se visualiza una dispersión de precipitados de carbono, el cual se puede asociar al aumento de difusión de silicio.

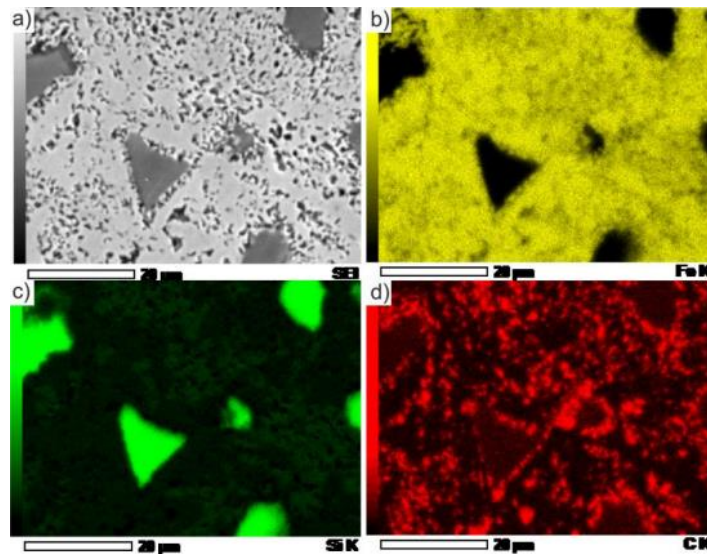


Figura 14. Mapeo elemental de muestras 50% SiC - 50% Fe %p/p sinterizadas a 1100°C durante 30 minutos. a) Imagen MEB. b) Distribución de hierro. c) Distribución de silicio. d) Distribución de carbono.

Por último, la muestra de composición 50% SiC en peso sinterizada a 1200°C por 30 minutos se presenta en la **figura 15.a** donde la disminución del tamaño de carburo de silicio es evidente. En la **figura 15.c** destaca la presencia de siliciuros en la matriz metálica y en la **figura 15.d** la presencia de precipitados de carbono con forma de bastones. En base a la literatura se encontró que la presencia de siliciuros en la matriz de hierro resultaba perjudicial debido a su baja densidad ^[16], por tanto, se plantea la adición de carbono en la matriz de hierro, para evitar la disociación de los carburos de silicio y, de esta manera, tener una partícula de refuerzo más estable.

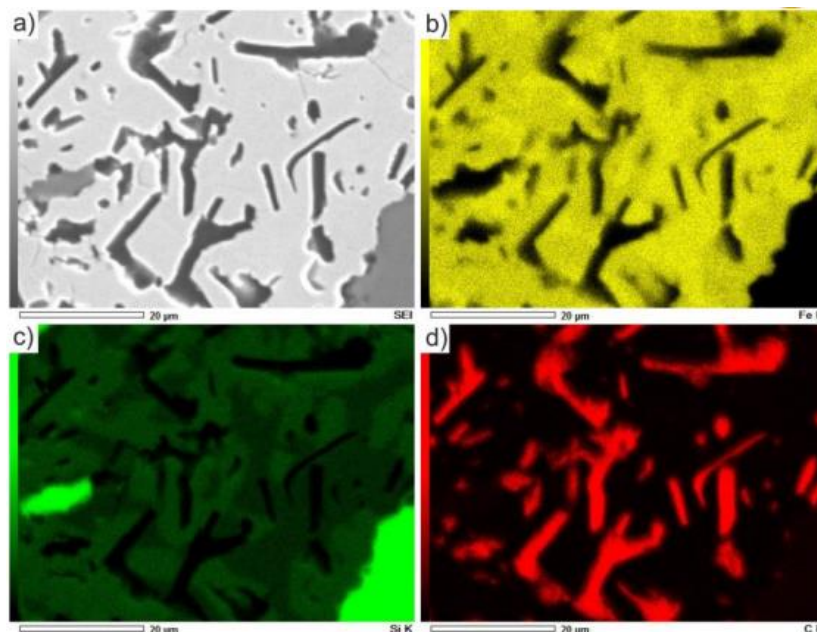


Figura 15. Mapeo elemental de muestras 50% SiC - 50% Fe %p/p sinterizadas a 1200°C durante 30 minutos. a) Imagen MEB. b) Distribución de hierro. c) Distribución de silicio. d) Distribución de carbono.

En síntesis, a medida que aumenta la temperatura, el carbono presente en los carburos de silicio precipita en las vecindades. Producto de esta disociación, a 1200°C ya se observa una difusión del silicio en la matriz ferrítica, lo cual concuerda con la formación de siliciuros observados en la difracción de rayos X.

5.4. Caracterización electroquímica

5.4.1. Resultados OCP

Como se mencionó anteriormente, la medición de OCP busca establecer los potenciales de reposo para conocer el comportamiento de transferencia electrónica de la muestra sin aplicar un voltaje externo. Este ensayo mide el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia. Con el resultado obtenido se busca establecer estabilidad y una tendencia en el sistema. En la **figura 16** se observan los valores obtenidos y su respectiva desviación a través de gráfico de cajas para muestras con 30

minutos de sinterización a distinta temperatura y composición. El efecto de la diferencia de composición se ve claramente, ya que las muestras con 50% en peso de contenido de hierro tienden a tener potenciales de reposo más bajos con respecto a muestras con misma temperatura y tiempo, pero con menores cantidades de hierro. Esto puede atribuirse a una mayor facilidad de cedencia de electrones de la fase metálica, que se encuentra en mayor proporción. Con respecto a la diferencia entre las temperaturas de sinterización, para el caso de las muestras con 50% p/p de SiC se tiene que a menor temperatura de sinterización se obtuvieron potenciales de reposo más estables, mientras que, al incrementar la temperatura, tiende a descender con el paso del tiempo, lo cual a medida que disminuye la resistencia a la corrosión, ya que la muestra presenta mayor afinidad a la cedencia de electrones. Para las muestras con 70% p/p de SiC no se pudo establecer este patrón, lo que puede asociarse a mayores niveles de porosidad en la muestra.

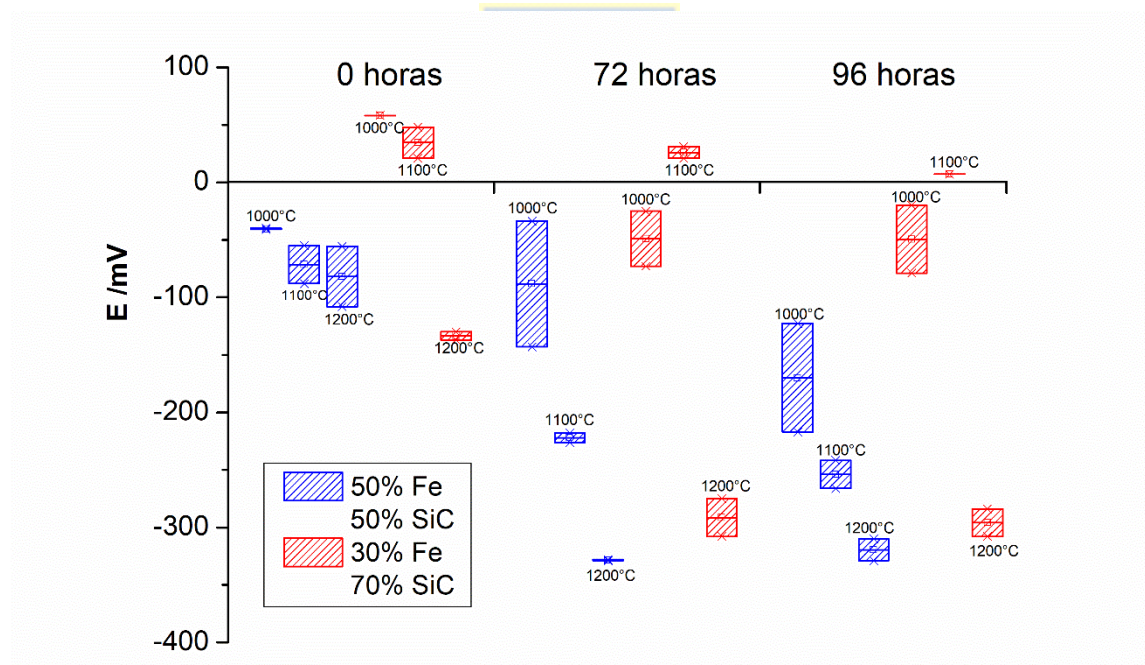


Figura 16. Potencial a circuito abierto muestras con 30 minutos de sinterización.

En la **figura 17** se observan los potenciales de reposo obtenidos para muestras con 60 minutos de sinterización, a distinta composición y temperatura. Para el caso de muestras

con 50% p/p de SiC se observa el mismo comportamiento percibido en las muestras sinterizadas a 30 minutos de igual composición, es decir, el potencial de reposo disminuye con el tiempo y la temperatura. Para las muestras con 70% en peso de SiC se visualizan potenciales de reposo más nobles, con respecto a las muestras de 1100°C, sin embargo, nuevamente no existe un claro comportamiento.

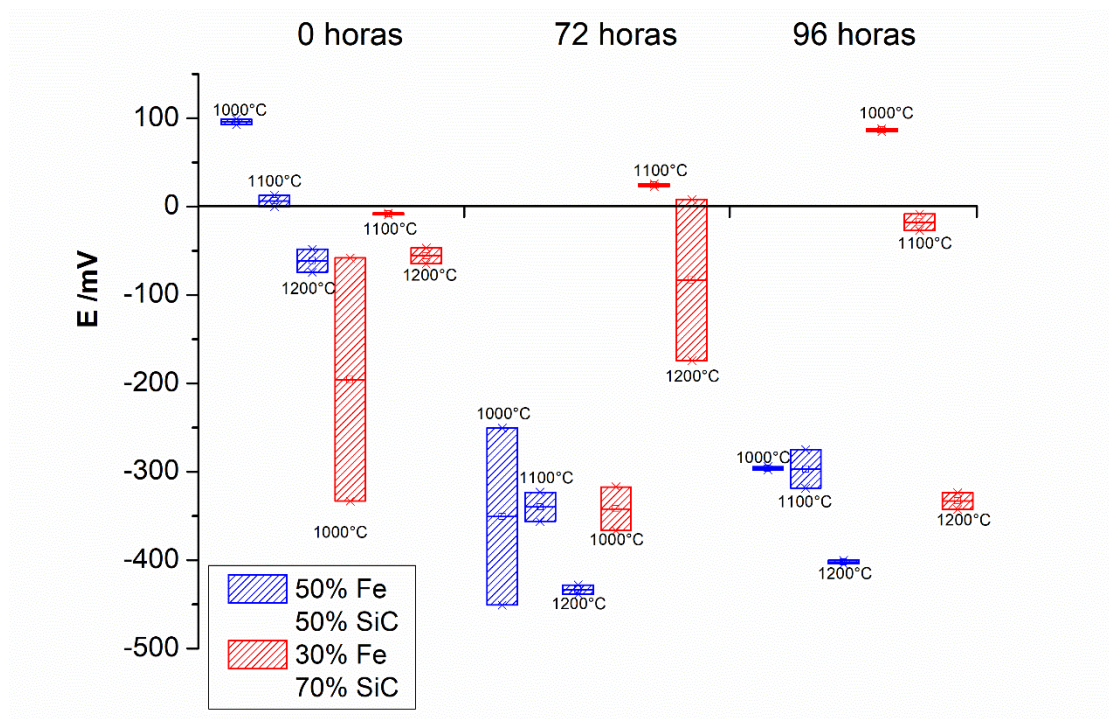


Figura 17. Potencial a circuito abierto muestras con 60 minutos de sinterización.

En la **figura 18** se observa la misma medición de OCP para carburo de silicio puro y el acero martensítico 440B, considerados materiales competitivos en el desarrollo del revestimiento que se desea fabricar. El desempeño de la muestra de carburo de silicio es favorable respecto a la resistencia a la transferencia de iones, debido a la tendencia a aumentar su potencial a valores positivos, llegando sobre los 100mV a las 96 horas. Por otro lado, las muestras del acero martensítico presentaron el potencial más bajo con respecto al universo de muestras, lo que no varió con el tiempo. Al contrastarlo con los comportamientos presentados en la **figura 16** y **figura 17**, corresponde a los valores más

bajos de voltaje, lo que podría indicar una mayor transferencia de iones metal/electrolito lo que podría indicar disolución de la muestra.

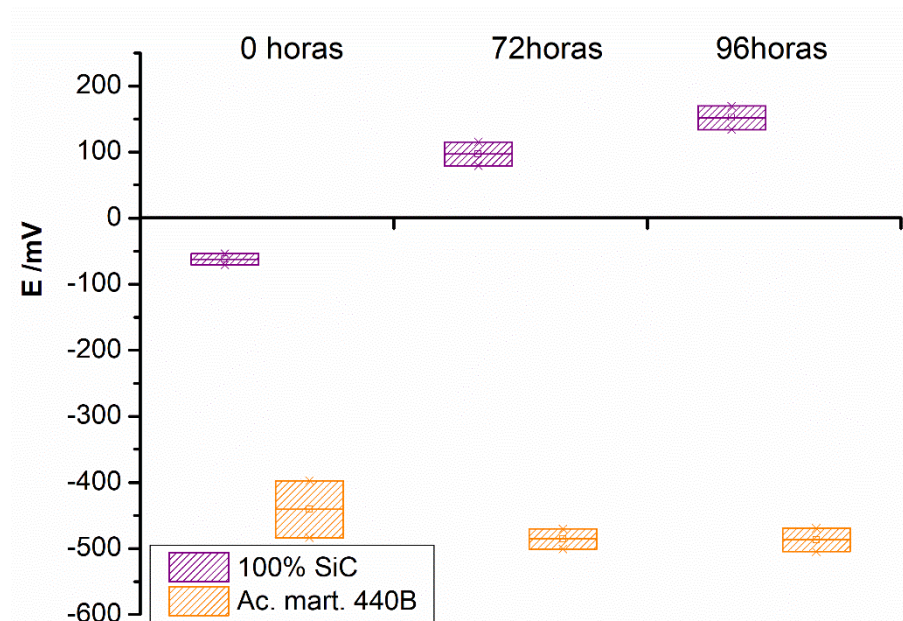


Figura 18. Potencial a circuito abierto muestra carburo de silicio y martensítico.

5.4.2. Resultados EIS

Con los datos obtenidos de la espectroscopía de impedancia se graficaron diagramas de Nyquist para cada muestra con la finalidad de evidenciar el comportamiento con distintos tiempos de exposición. A diferencia de la medición de OCP donde se graficaron todas las muestras incluyendo los duplicados, en este caso se escogió la muestra más representativa en cada condición.

En la **figura 19** se presentan los resultados de las muestras con 50% en peso de SiC y 30 minutos de sinterización a distintas temperaturas a través de diagramas de Nyquist. En la **figura 19.a** se observa la muestra sinterizada a 1000°C, donde lo primero que se evidencia es la disminución de la resistencia con el paso del tiempo. A una hora se ve el inicio de la formación de un semi círculo a altas frecuencias, mientras que a bajas frecuencias se presenta la zona de Warburg, es decir, presenta un comportamiento semi infinito, lo que

indica difusión de especies electroactivas. A 72 horas se observa el mismo comportamiento, pero con una menor resistencia a la transferencia de iones, lo cual resulta negativo ya que indica una mayor permeabilidad de iones. La muestra sinterizada a 1100°C se visualiza en la **figura 19.b**, es posible ver la formación de un semicírculo abierto a 1 hora asociado a un comportamiento capacitivo asociado a formación de capas. Pasadas las 72 horas de inmersión de la muestra en solución se observa una disminución de la resistencia de la muestra, sin embargo, a bajas frecuencias se observa un pequeño semicírculo suele relacionarse con la capacitancia de doble capa, este comportamiento se produce por una acumulación de cargas eléctricas en la interfaz electrodo-electrolito. En la **figura 19.c** se observa la muestra sinterizada a 1200°C con una mayor resistencia a la transferencia de electrones en ambos tiempos de inmersión con respecto a las otras muestras analizadas, esto puede asociarse a una mayor consolidación de la muestra con respecto al estudio de densificación.

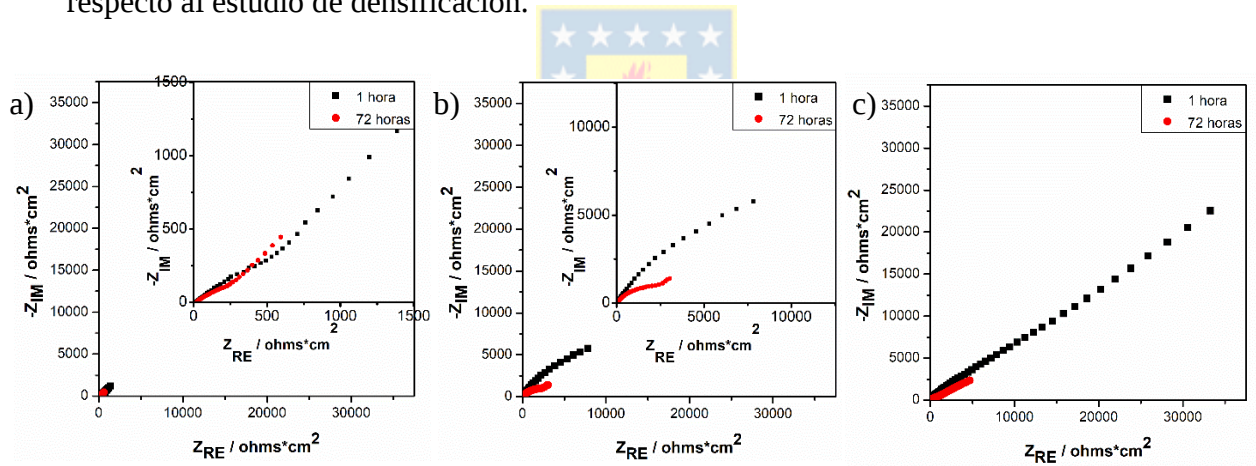


Figura 19. Diagrama de Nyquist muestras 50% SiC - 50%Fe sinterizadas 30min. a distintas temperaturas. a) Muestra sinterizada a 1000°C. b) Muestra sinterizada a 1100°C. c) Muestra sinterizada a 1200°C.

En la **figura 20** se presentan las muestras con 50% en peso de SiC sinterizadas por 60 minutos a 1000°C, 1100°C y 1200°C respectivamente. En la **figura 20.a** nuevamente se ve una mayor resistencia a menor tiempo de inmersión, con una marcada zona de Warburg a bajas frecuencias relacionada a procesos difusivos, mientras que a 72 horas se observa

un semicírculo a altas frecuencias asociado a la acumulación de carga y una menor resistencia a fenómenos corrosivos. En la **fig. 20.b** se observa una marcada zona de Warbug indicando un comportamiento de difusivo limitado por la difusión de especies electroactivas, lo cual es positivo con respecto a la resistencia de la muestra. Por último, en la **figura 20.c** se observa un semicírculo abierto a 1 hora de inmersión de la muestra, pero a 72 horas se observa un semicírculo completo, lo cual indica una mala respuesta frente a la corrosión. En general, las muestras 50% SiC en peso sinterizadas durante 60 minutos presentan malas respuestas frente a la corrosión, lo cual puede asociarse a los siliciuros de hierro, ya que esta era la principal diferencia en base a la diferencia de tiempo de sinterización.

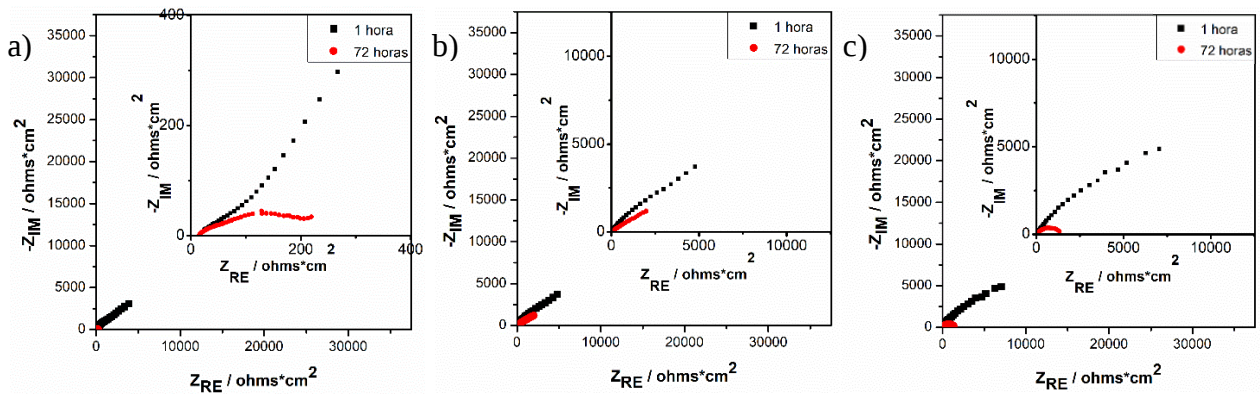


Figura 20. Diagrama de Nyquist muestras 50% SiC - 50%Fe sinterizadas 60min. a) Muestra sinterizada a 1000°C. b) Muestra sinterizada a 1100°C. c) Muestra sinterizada a 1200°C.

En la **figura 21** se observan los diagramas de Nyquist de las muestras con 70% SiC en peso, sinterizadas 30 minutos a 1000°C, 1100°C y 1200°C respectivamente. En la **figura 21.a** se presenta la muestra sinterizada a 1000°C donde lo primero que se distingue es una resistencia levemente inferior entre la inmersión a 1 hora y a 72 horas, lo cual indica un mejor comportamiento en el tiempo y una mejora importante con respecto a las muestras anteriormente analizadas, sin embargo, logra formarse un bucle capacitivo abierto más pronunciado a las 72 horas, lo que puede indicar la presencia de una

capacitancia de doble capa. Para la muestra sinterizada a 1100°C que se presenta el la **figura 21.b** se observa que a ambos tiempos de exposición hay un comportamiento difusivo, ya que se observa una inclinación de 45° grados típica de la zona de Warburg. Por último, para la muestra sinterizada a 1200°C que se muestra en la **figura 21.c** se observa a altas frecuencias la presencia de un semicírculo, sin embargo, a bajas frecuencias el comportamiento es lineal, mostrando un comportamiento difusivo con una mayor resistencia a la transferencia de electrones a menor tiempo de exposición. En general se esperaba que las muestras con menor porcentaje de hierro tuviesen una mejor desempeño electroquímico con respecto a las muestras con el mismo tiempo y temperatura de sinterización, pero mayor porcentaje de hierro en la matriz, lo cual no se visualizó. Una explicación posible es la porosidad de la superficie de la muestra, generando más zonas de intercambio de electrones debido a la tortuosidad de la muestra.

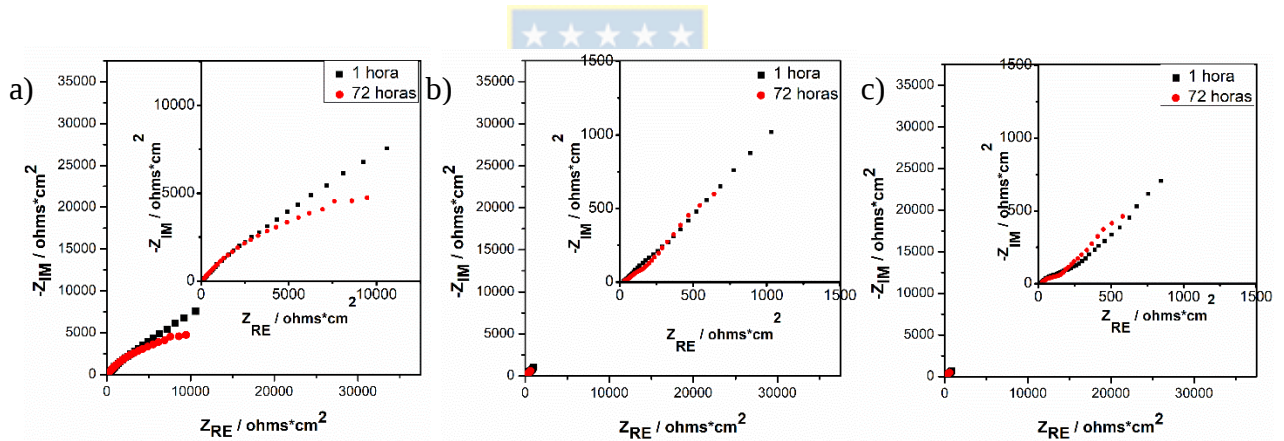


Figura 21. Diagrama de Nyquist muestras 70% SiC p/p sinterizadas 30min. a distintas temperaturas. a) Muestra sinterizada a 1000°C. b) Muestra sinterizada a 1100°C. c) Muestra sinterizada a 1200°C.

En la **figura 22** se observa la representación de datos de las muestras con 70% SiC p/p sinterizadas durante 60 minutos a 1000°C, 1100°C y 1200°C respectivamente. Si bien se presenta uno de los resultados obtenidos, las muestras no serán mayormente analizadas, debido a la falta de tendencia con respecto a sus duplicados. Al ser una representación fenomenológica, no se pueden promediar los resultados obtenidos. Lo anterior se

evidencia al contrastar la muestra sinterizada a 1000°C que se muestra en la **figura 22.a** presenta el orden de magnitud mas bajo en el universo de muestras analizadas, mientras

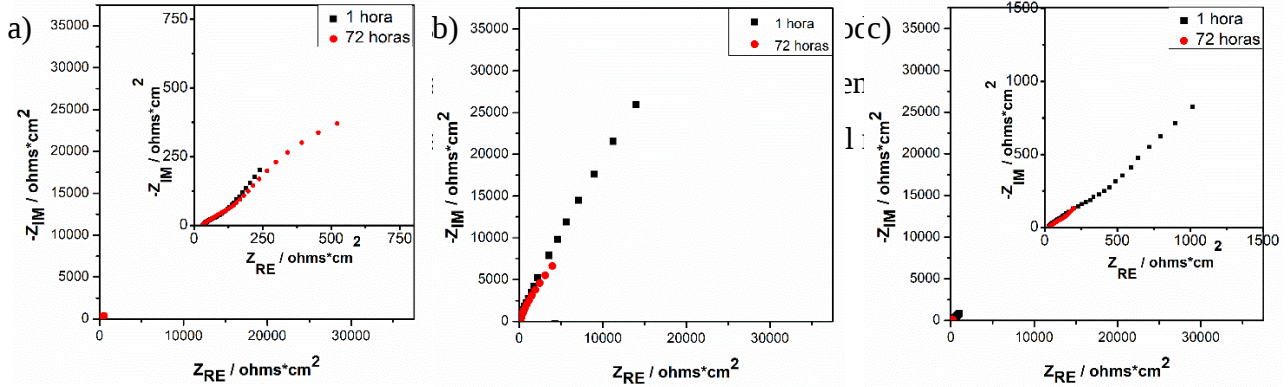


Figura 22. Diagrama de Nyquist muestras 70% SiC - 30%Fe sinterizadas 60min. a distintas temperaturas. a) Muestra sinterizada a 1000°C. b) Muestra sinterizada a 1100°C. c) Muestra sinterizada a 1200°C.

5.4.3. Resultados polarización potenciodinámica

En la **figura 23** se muestran las curvas de polarización de las muestras con 50% SiC p/p a 1000°C, 1100°C y 1200°C, en la **fig. 23.a** a 30 minutos de sinterización y en la **fig. 23.b** a 60 minutos de sinterización. Se observa que a 30min. las muestras disminuyen su potencial de corrosión a medida que se incrementa la temperatura. Lo mismo se observa en la **fig. 23.b**. De lo anterior, sin embargo, el potencial de corrosión es menor para muestras sinterizadas durante 60 minutos, lo que puede asociarse a una menor densificación y por tanto a una mayor reactividad producto de los poros en la superficie. La densidad de corrosión aproximada es similar para todas las muestras.

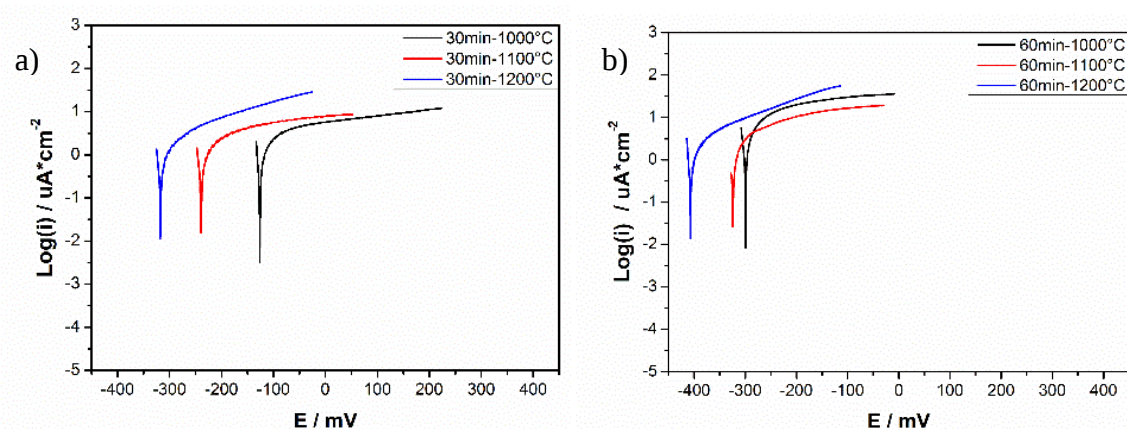


Figura 23. a) Curva de polarización muestras 50%SiC-50%Fe sinterizada 30min. a distintas temperaturas. b) Curva de polarización muestras 50%SiC-50%Fe sinterizada 60min. a distintas temperaturas.

En la **figura 24** se observan las curvas de polarización de las muestras con 70% SiC. En ambos casos se observan comportamientos similares con respecto a la temperatura de sinterización, pero existen grandes diferencias en cuanto al tiempo de sinterización con respecto a la muestra de 1200°C a 60 minutos. Además, se observa que las densidades de corrosión son bastante diferentes siendo difícil establecer un comportamiento claro. Es esperable este comportamiento, ya que concuerda con lo ocurrido en la medición de polarización a circuito abierto.

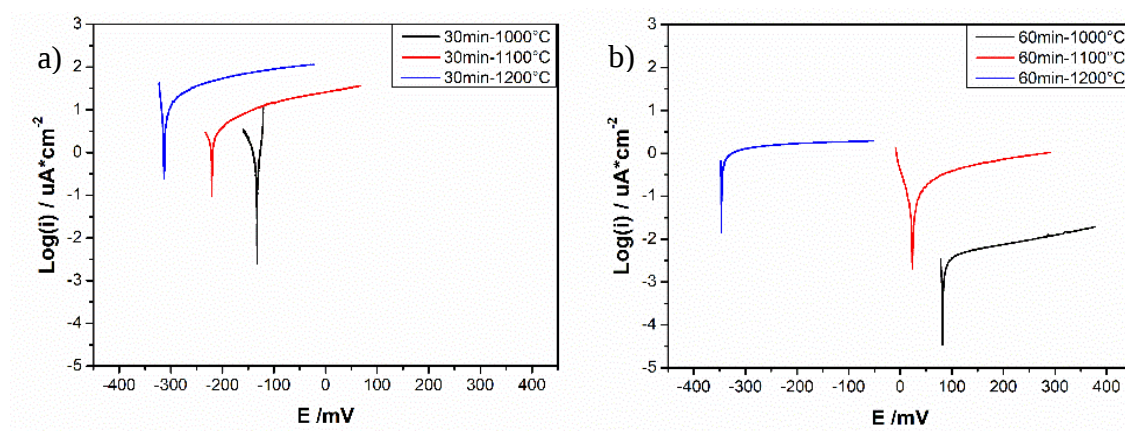


Figura 24. a) Curva de polarización muestras 70%SiC-30%Fe sinterizada 30min. a distintas temperaturas. b) Curva de polarización muestras 70%SiC-30%Fe sinterizada 60min. a distintas temperaturas.

Además de la interpretación anterior, se utilizó la constante de Stern-Geary (**ecuación 1**) para calcular la densidad de corriente de cada condición. El cálculo se presenta en el **anexo 3**. En la **tabla 6** se presentan los valores obtenidos para las muestras con 50% SiC en peso. Primero, analizando los valores de resistencia a la polarización, los cuales indican la resistencia que opone el material a la transferencia de carga con el medio donde todos los valores corresponden al mismo orden de magnitud. En cuanto a la densidad de corrosión, las muestras sinterizadas durante 60 minutos son menos susceptibles a la corrosión, en específico las muestras de 1100°C y 1200°C, lo que concuerda con lo observado en los diagramas de Nyquist. Por otro lado, las muestras sinterizadas a 30 minutos no presentan grandes diferencias en cuanto a densidad de corriente.

Tabla 6. Resistencia a la polarización y densidad de corrosión calculados a través del análisis de la curva de polarización potenciodinámica realizada a las muestras con 50% SiC en peso.

		$R_p (\Omega\text{-cm}^2)$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A/cm}^2)$
30 minutos	1000°C	9,31615	0,104
	1100°C	6,48542	0,084
	1200°C	3,21173	0,170
60 minutos	1000°C	3,5415	0,330
	1100°C	5,85024	0,298
	1200°C	7,40248	0,060

En la **tabla 7** se presentan los valores obtenidos para las muestras con 70% SiC en peso. Primero se corrobora la resistencia a la polarización con valores dentro del mismo orden de magnitud. Analizando las densidades de corrosión se observa que los valores que corresponden a las muestras con 60 minutos de sinterización tiende a aumentar la densidad de corriente, contrario a lo observado en las muestras con 50% SiC. Mientras que la muestra sinterizada a 30 minutos a 1000°C corresponde a la densidad de corrosión mas alta, es decir, es mas susceptible a la trasferencia de carga. Sin embargo, las muestras a 30 minutos sinterizadas a 1100°C y a 1200°C no obtuvieron una densidad de corriente que se relacionara con la disminución de hierro en la matriz, como se planteaba en la hipótesis, lo que puede deberse a la porosidad presente.

Tabla 7. Resistencia a la polarización y densidad de corrosión calculados a través del análisis de la curva de polarización potenciodinámica realizada a las muestras con 70%

		SiC en peso.	
		$R_p (\Omega\text{-cm}^2)$	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A/cm}^2)$
30 minutos	1000°C	6,958	0,296
	1100°C	4,660	-0,037
	1200°C	6,063	0,043
60 minutos	1000°C	8,299	0,120
	1100°C	5,310	0,161
	1200°C	4,290	0,416

A modo síntesis del estudio electroquímico, las muestras con una mayor densificación tuvieron un mejor desempeño, lo que puede deberse a una zona de exposición más homogénea, estas muestras correspondían principalmente a las muestras sinterizadas a 30 minutos con un 50% en peso de SiC. Las muestras sinterizadas a 60 minutos tendían a una alta permeabilidad en la transferencia de electrones, por tanto, puede asociarse los siliciuros de hierro a un mal desempeño electroquímico. Por otro lado, quedo evidenciado

que la falta de hierro en las muestras con 70% SiC se asocia a un mal comportamiento electroquímico, lo cual explicado desde el punto de vista metalográfico, una falta de continuidad en la zona metálica genera zonas activas para la transferencia de electrones, actuando como sumideros.

6. Conclusiones

La investigación presentada se enmarca en un proyecto de investigación que busca medir las propiedades electroquímicas de un nuevo cermet Fe-SiC con variación en los parámetros de tiempo, temperatura y composición.

Para el caso de los cermet con composición 90% p/p de SiC no se pudo realizar el estudio debido a problemas en la densificación, impidiendo la preparación de las muestras.

El cambio de composición marcó una clara tendencia, ya que las muestras con menor contenido de SiC presentaron una mayor densificación y un comportamiento electroquímico más estable. Esto se produjo principalmente por la continuidad de la fase metálica, consolidando mejor las muestras a distintas condiciones.

El efecto de la temperatura de sinterización se asocia a la precipitación de siliciuros de hierro lo que explica una disminución en los potenciales de corrosión obtenidos, esto se observó principalmente en las muestras con 50% de SiC, donde el carbono de las partículas de refuerzo precipitaba en la matriz, dejando silicio disponible que aumentó su difusión a la matriz metálica a medida que se aumentó la temperatura de sinterización. Esto fue similar al efecto del aumento del tiempo de sinterización, como se observó en la difracción de rayos X. En donde se propone añadir carbono a la matriz metálica, de manera de aumentar la barrera energética para la formación de carburos en las vecindades de las partículas de refuerzo.

En cuanto a los tiempos de inmersión de las muestras, en general la resistencia a la transferencia de carga disminuía con el tiempo. Por otro lado, la porosidad asociada a las muestras con 70% SiC generó heterogeneidad en la superficie expuesta al ensayo, lo cual explicaría la falta de tendencias claras en cuanto a parámetros más específicos en el ámbito electroquímico.

Con respecto a las hipótesis planteadas, al contrario de lo que planteó en la primera hipótesis un aumento de hierro en la composición no aumentó la tasa de corrosión, sino al contrario, las muestras con mayor contenido de hierro consiguieron una mayor estabilidad, lo cual puede asociarse a la continuidad de la fase metálica y mayor consolidación del material. Lo que prueba la segunda hipótesis, ya que mayor densificación de la muestra disminuye la actividad electroquímica, disminuyendo la tasa de corrosión. Incluso la presencia de fases menos densa, como la presencia de siliciuros, lo cual ya se mencionó bastante.



7. Bibliografía

- [1] Á. Videla, El valor proporcionado por la minería chilena a la sociedad, Minería Chil. (2019). <https://www.mch.cl/columnas/el-valor-proporcionado-por-la-mineria-a-la-sociedad> (accessed February 2, 2021).
- [2] Hidalgo, C. (2023, 28 septiembre). *Minería y permisología*, por Jorge Riesco. CPI.
- [3] Hidalgo, C. (2021, 17 agosto). *Aumentar inversión en I+D, Infraestructura, minería y energía podría generar US\$ 16.300 millones en productividad al 2030*. CPI. <https://www.infraestructurapublica.cl/aumentar-inversion-en-id-infraestructura-mineria-y-energia-podria-generar-us-16-300-millones-en-productividad-al-2030/>
- [4] R.C. Antunez Garcia, EVALUACIÓN TÉCNICA-ECONÓMICA DEL AUMENTO DE DIÁMETRO DE APEX EN LA EFICIENCIA DE CLASIFICACIÓN EN MOLIENDA SECUNDARIA, Universidad de Concepción, 2019.
- [5] Annexuswa, Hydrociclones, (n.d.). <https://www.annexuswa.com/hydrocyclones/> (accessed February 15, 2024)
- [6] Isesa, Abrasivos, (n.d.). <https://www.isesa.cl/abrasivos/polvo-esmeril> (accessed January 4, 2024).
- [7] CHU, Liang-Yin. CHEN, Wen-Mei. LEE, Xiao-Zhong. Effects of geometric and operating parameters and feed characters on the motion of solid particles in hydrocyclones. En: Separation and Purification Technology. Elsevier Vol. 26 (julio, 2001) p. 237 – 246 [citado en 12 de febrero de 2024].
- [8] Manosalva, M. M. (2018). Diseño de planta de lavado por hidrociclón para el área secundaria del Quebrador Ochomogo Ltda. TECNOLÓGICO DE COSTA RICA ESCUELA DE INGENIERÍA ELECTROMECAÁNICA.
- [9] Aigner, K., Lengauer, W., & Ettmayer, P. (1997). Interactions in iron-based cermet systems. Journal Of Alloys And Compounds, 262-263, 486-491. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00360-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00360-5)

- [10] Sabatello, S., Frage, N., & Dariel, M. (2000). Graded TiC-based cermets. *Materials Science And Engineering: A*, 288(1), 12-18. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(00\)00889-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(00)00889-3)
- [11] Gordo, E., Gómez, B., Ruiz-Navas, E., & Torralba, J. M. (2005). Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe–TiCN composite powders. *Journal Of Materials Processing Technology*, 162-163, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.154>
- [12] Gómez, B., Gordo, E., & Torralba, J. M. (2006). Influence of milling time on the processing of Fe–TiCN
- [13] Guo, Z., Xiong, J., Yang, M., Wang, J., Sun, L., Wu, Y., Chen, J., & Xiong, S. (2009). Microstructure and properties of Ti(C,N)–Mo₂C–Fe cermets. *International Journal Of Refractory Metals & Hard Materials*, 27(4), 781-783. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.01.003>
- [14] Neves, G. O., Pio, E., Martín, P., Aguilar, C., Binder, C., & Klein, A. N. (2020). Semi-empirical computational thermodynamic calculations used to predict carbide dissociation in Fe matrix. *Materials Chemistry And Physics*, 240, 122313. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122313>
- [15] Araya, N., Neves, G. O., Filho, A. R., Aguilar, C., De Mello, J. D. B., Binder, C., Klein, A. N., & Hammes, G. (2020). Study of silicon carbide dissociation into Fe and Fe C matrixes produced by die pressing and sintering. *Materials Chemistry And Physics*, 253, 123442. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123442>
- [16] Sun, Dm., Jiang, Xs., Sun, Hl. et al. Efecto del contenido de SiCP sobre la microestructura y propiedades mecánicas de cermets a base de Fe. *Int J Adv Manuf Technol* 118, 2539–2557 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08101-3>.
- [17] García, J., Ciprés, V. C., Blomqvist, A., & Kaplan, B. (2019). Cemented carbide microstructures: a review. *International Journal Of Refractory Metals & Hard Materials*, 80, 40-68. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.
- [18] *Comprehensive Hard Materials*, 1st ed.; Vinod, K.S. (Ed.) Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; Volume 1.

- [19] Substance Information - ECHA. (s. f.). https://echa.europa.eu/es/substance-information/-/substanceinfo/100.028.325?disssubinfoWARdisssubinfoportletbackURL=https%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Fes%2Finformation-on-chemicals%3Fp_id%3DdisssimplesearchhomepageWARdissearchportlet%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26disssimplesearchhomepageWARdissearchportletsessionCriteriaId%3D.
- [20] Kübarsepp, J., Juhani, K., & Tarraste, M. (2021). Abrasion and Erosion Resistance of Cermets: A Review. *Materials*, 15(1), 69. <https://doi.org/10.3390/ma15010069>.
- [21] Danninger, H., R. de Oro Calderon, and C. Gierl-Mayer, The Use of Transient Liquid Phases in Powder Metallurgy. *Materials Science Forum*, 2021. 1016; p. 69-76.
- [22] Buss, K. (2004). High temperature deformation mechanisms of cemented carbides and cermets. En thesis. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-3095>
- [23] De Oro Calderon, R., Gierl-Mayer, C., & Danninger, H. (2022). Fundamentals of Sintering: Liquid Phase Sintering. En Elsevier eBooks (pp. 481-492). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819726-4.00127-7>.
- [24] Kieffer, R., G. Jangg, and P. Ettmayer, Sintered Superalloys. *Powder Metall. Int.*, 1975. 7(3): p. 126- 130.
- [25] Cannon, H.S. and F.V. Lenel. Some Observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering. in 1st Int. Plansee Seminar. 1953. Metallwerk Plansee GmbH, Reutte F.Beneosvsky ed.
- [26] Kwon, Y., Kim, J., Moon, J., & Suk, M. (2000). Transient Liquid phase bonding process using liquid phase sintered alloy as an interlayer material. *Journal Of Materials Science*, 35(8), 1917-1924. <https://doi.org/10.1023/a:1004762318057>
- [27] H.V. Atkinson, S. Davies, Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview, *Metall. Mater. Trans.* 31A (2000) 2981 - 3000.
- [28] German, R. M. (2014). Sintering with external pressure. En Elsevier eBooks (pp. 305-354). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-401682-8.00010-0>

- [29] Wang, F., Zhao, Y., Yang, C., Fan, N., & Zhu, J. (2016). Effect of MoO₃ on microstructure and mechanical properties of (Ti,Mo)Al/Al₂O₃ composites by in situ reactive hot pressing. *Ceramics International*, 42(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.138>
- [30] Fernandes, C.M. and A.M.R. Senos, Cemented carbide phase diagrams: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011. 29(4): p. 405-418.
- [31] Umanskii, A.P., Titanium carbonitride composite with iron chromium binder. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2001. 40(11-12): p. 637-640.
- [32] J. Pirso, M. Viljus, S. Letunovičs, K. Juhani, R. Joost, Three-body abrasive wear of cermets, *Wear*. 271 (2011) 2868–2878. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.06.005>.
- [33] Gee, M., Gant, A., & Roebuck, B. (2007). Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals. *Wear*, 263(1-6), 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.046>
- [34] I. Konyashin, B. Ries, Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I: ASTM wear tests, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 46 (2014) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.021>.
- [35] Mansfeld, F. (1981). Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. *Corrosion*, 37(5), 301-307.
- [36] Laschuk, N. O., Easton, E. B., & Zenkina, O. V. (2021). Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC Advances*, 11(45), 27925-27936. <https://doi.org/10.1039/d1ra03785d>
- [37] Bandarenka, A. S. (2013). Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst*, 138(19), 5540. <https://doi.org/10.1039/c3an00791j>
- [38] Prodromidis, M. I. (2010). Impedimetric immunosensors—A review. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4227-4233. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.081>

- [39] Maurice, V., & Marcus, P. (2012). Passive films at the nanoscale. *Electrochimica Acta*, 84, 129-138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.158>
- [40] P. Marcus *Corrosion mechanics in theory and practice*, Corrosion Technology , P. A. Schweitzer Marcel-Dekker, New York, NY, USA, 2002.
- [41] Roberge, P. R. (2019). *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill Education.
- [42] Esmailzadeh, S., Aliofkhazraei, M. & Sarlak, H. Interpretación de los resultados de las pruebas de polarización potenciodinámica cíclica para el estudio del comportamiento de corrosión de metales: una revisión. *Prot Met Phys Chem Surf* 54 , 976–989 (2018).
- [43] Finsgar, M., Fassbender, S., Nicolini, F., and Milosev, I., *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, p.525.
- [44] Choudhary, S., Garg, A., & Mondal, K. (2016). Relation Between Open Circuit Potential and Polarization Resistance with Rust and Corrosion Monitoring of Mild Steel. *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 25(7), 2969-2976. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2112-6>.
- [45] Stern, M. R., & Geary, A. L. (1957). Electrochemical polarization. *Journal Of the Electrochemical Society*, 104(1), 56. <https://doi.org/10.1149/1.2428496>
- [46] ASTM INTERNATIONAL (2014), *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* (G59.885) <https://www.astm.org/g0059-23.html>
- [47] I. Konyashin, B. Ries, Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part II: Laboratory performance tests on rock cutting and drilling, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 45 (2014) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2014.04.017>.
- [48] K. Plucknett, Cermets and hardmetals, *Metals* (Basel). 8 (2018) 4–6. <https://doi.org/10.3390/met8110963>.

ANEXO 1

Cálculo de masa de mezcla según condición de composición.

Para calcular la masa de cada polvo para una matriz de 1pulg. de diámetro y 1 cm de alto se calculó como sigue:


$$V = \pi r^2 h$$
$$V = 5,076 \text{ cm}$$

Luego, sabiendo que:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (\text{ec.1})$$

Sea

$$\frac{1}{\rho_a} = \frac{x}{\rho_b} + \frac{y}{\rho_c} \quad (\text{ec. 2})$$

Sabiendo que:

$$\rho_{Fe} = 7,874 \text{ g/cm}^3 \text{ y } \rho_{SiC} = 3,21 \text{ g/cm}^3$$

Para el caso 50% SiC se tiene que $x = y = 0,5$. Reemplazando en ec.2 y resolviendo se tiene que:

$$\rho_a = 4,5 \text{ g/cm}^3$$

Reemplazando en la ec. 1 y resolviendo queda que:

$$m = 22,842gr \text{ polvo} + 1\% \text{ acido esteárico}$$

Para las muestras de 70%SiC, se reemplazó $x = 0,3$ e $y = 0,7$ en la ec.2, de manera que $\rho_b = \rho_{Fe}$ y $\rho_c = \rho_{SiC}$. De lo anterior se obtuvo que:

$$\rho_a = 3,9 \text{ g/cm}^3$$

Reemplazando en la ec.1 se tiene que:

$$m_T = 19,796g \text{ mezcla polvo} + 0,18g \text{ acido esteárico}$$

$$m_{SiC} = 17,88gx0.7 = 13,86g \text{ de SiC}$$

$$m_{Fe} = 17,88gx0.3 = 5,939g \text{ de Fe}$$

Para las muestras de 90%SiC, se reemplazó $x = 0,1$ e $y = 0,9$ en la ec.2, de manera que $\rho_b = \rho_{Fe}$ y $\rho_c = \rho_{SiC}$. De lo anterior se obtuvo que:

$$\rho_a = 3,425 \text{ g/cm}^3$$

Reemplazando en la ec.1 se tiene que:

$$m_T = 17,384g \text{ mezcla polvo} + 0,17g \text{ acido esteárico}$$

$$m_{SiC} = 16,79gx0.9 = 15,64g \text{ de SiC}$$

$$m_{Fe} = 16,79gx0.1 = 1,738g \text{ de Fe}$$

ANEXO 2

Estudio de estabilidad del electrodo – electrolito a través de OCP.

Tabla 8. Medición de OCP para muestras con composición 50% SiC p/p a 30 minutos de sinterización.

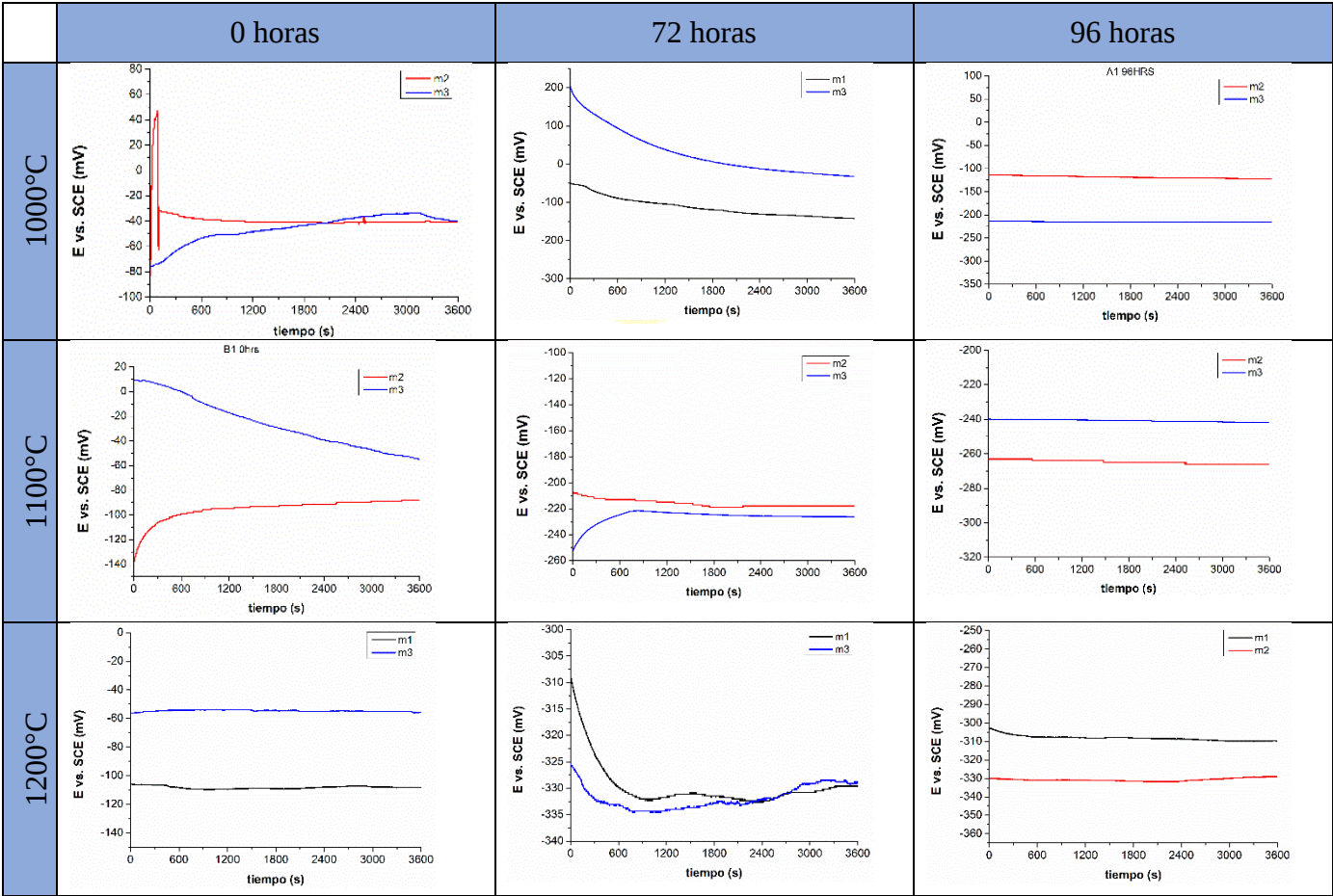


Tabla 9 . Medición de OCP para muestras con composición 50% SiC p/p a 60 minutos de sinterización.

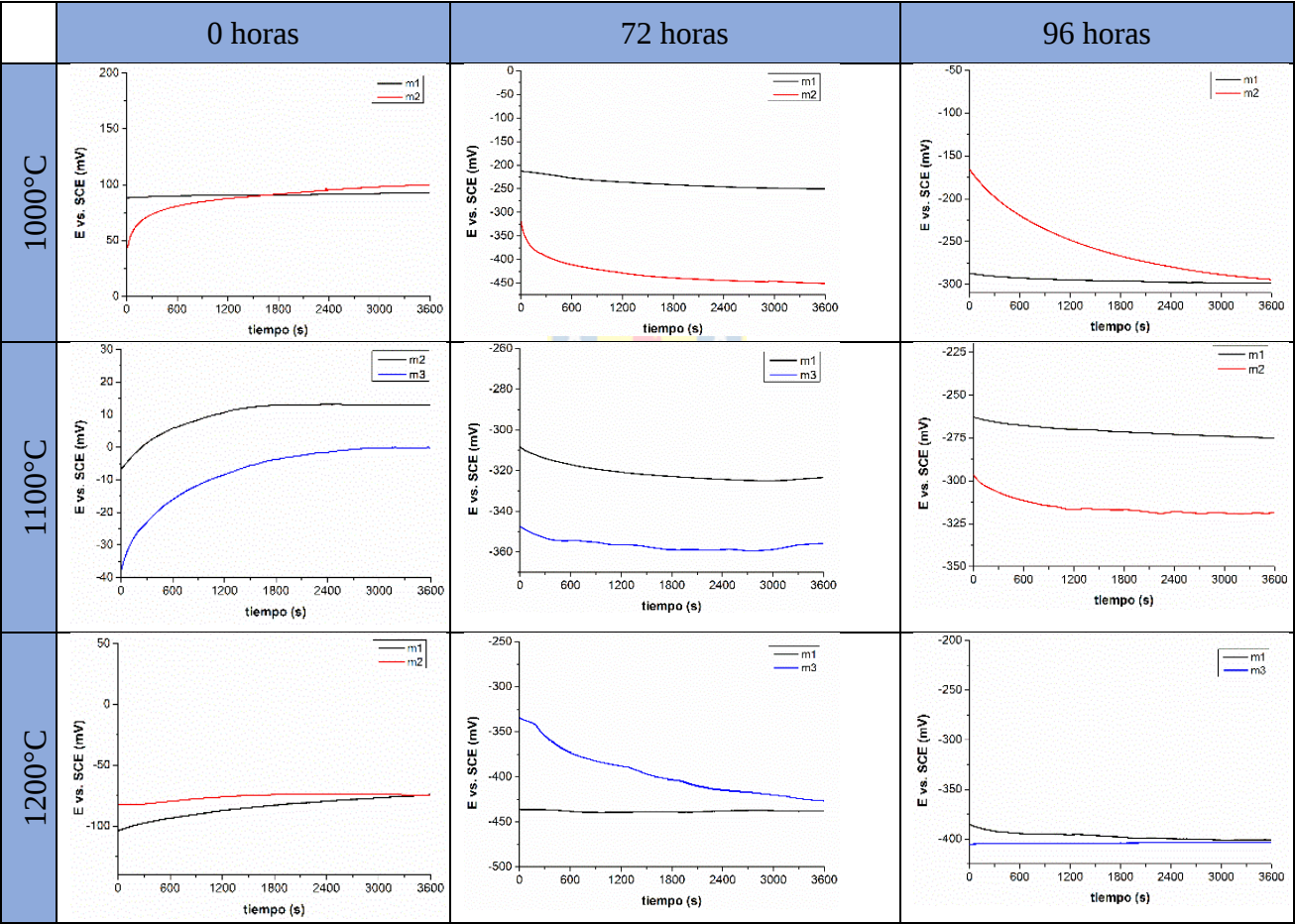


Tabla 10. Medición de OCP para muestras con composición 70% SiC p/p a 30 minutos de sinterización.

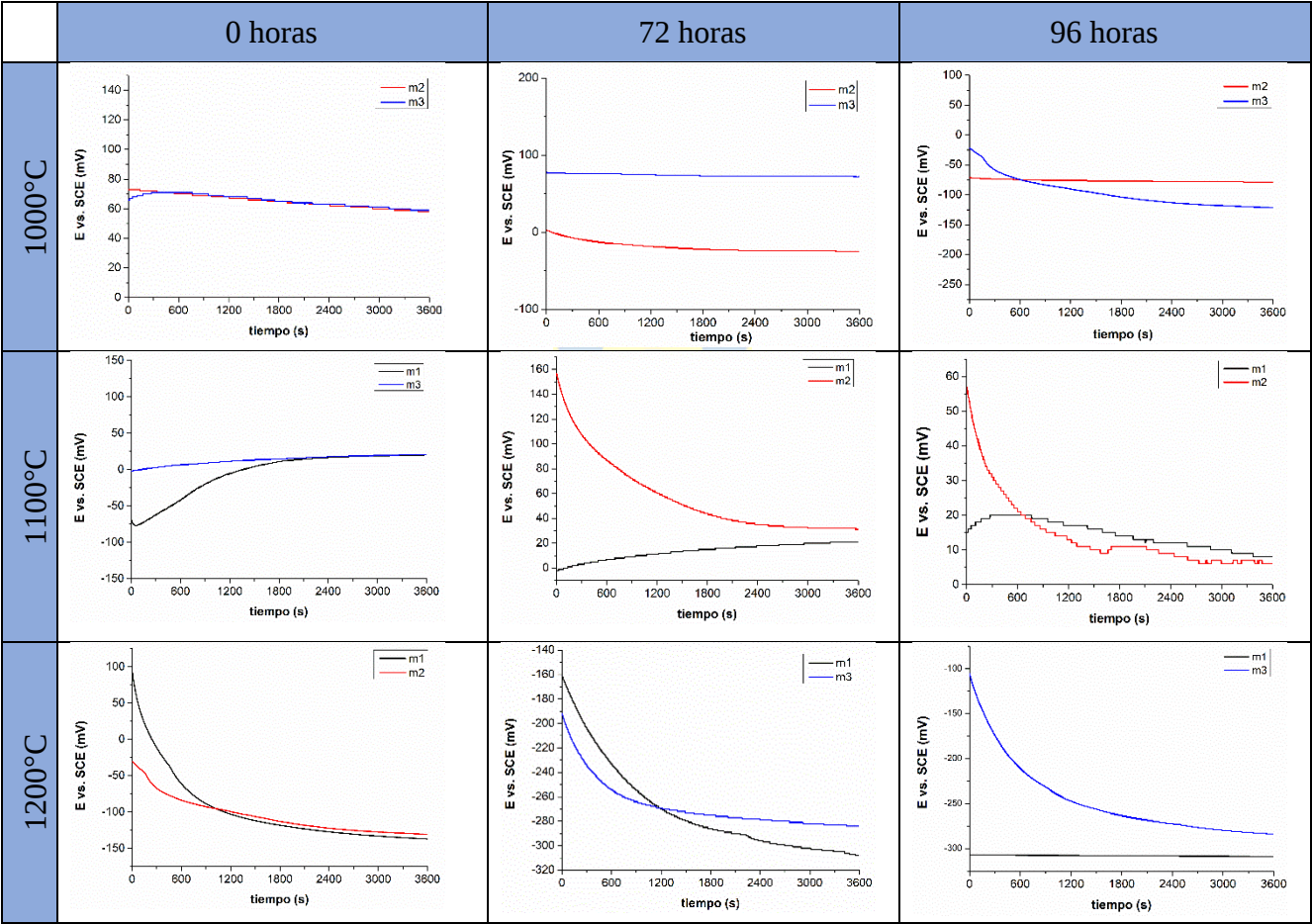
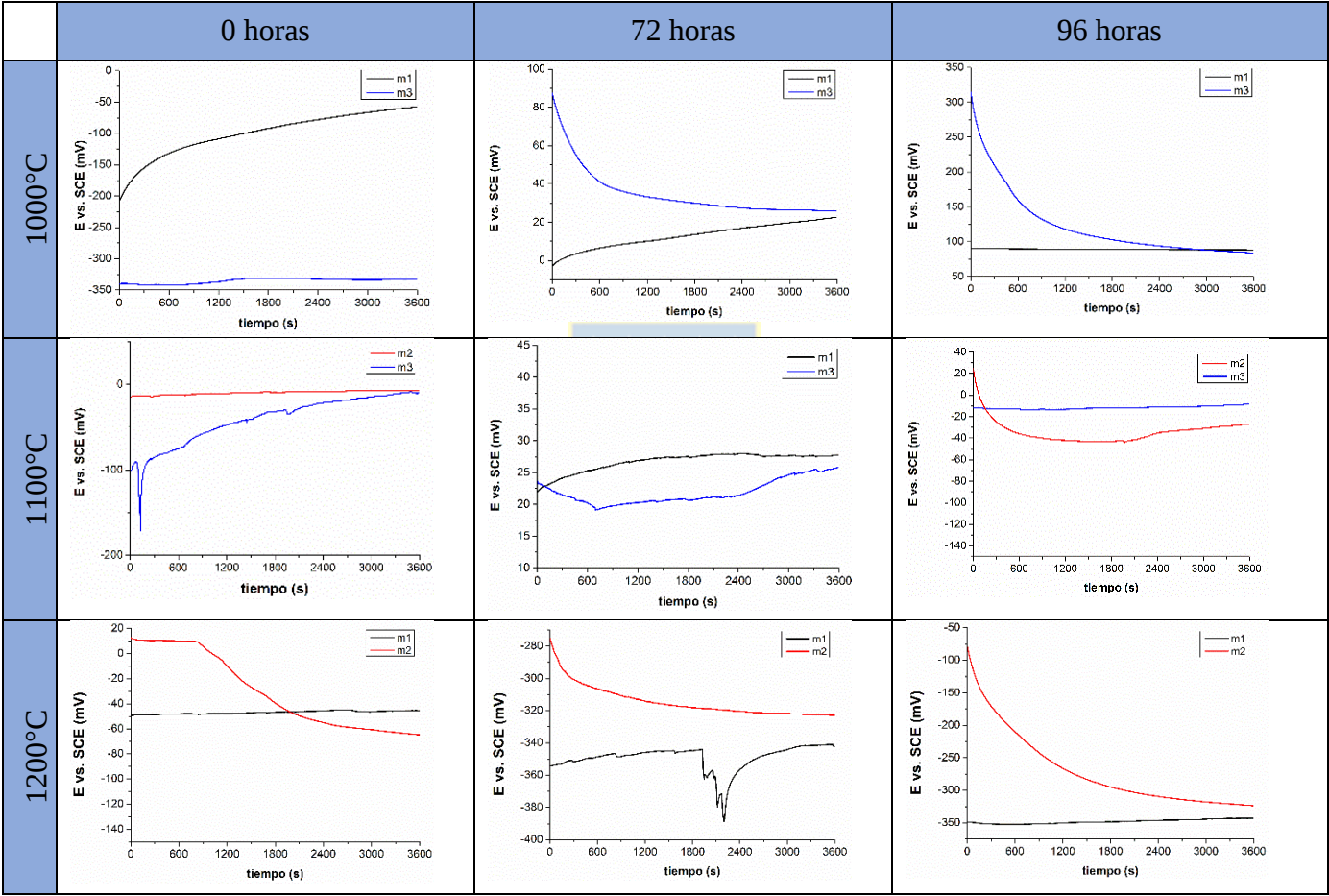


Tabla 11. Medición de OCP para muestras con composición 70% SiC p/p a 60 minutos de sinterización.



ANEXO 3

Cálculo de densidad de corrosión por medio de constante usando la norma ASTM G59 .

Primero se inició con el cálculo de la constante de Stern-Gaery, mediante la **ecuación 1**.

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (\text{ecuación 1})$$

Experimentalmente se encontraron los valores de las constantes b_a y b_c a través de la interpolación de tafel como lo indica la norma ASTM G 59, estos se presentan en la **tabla 10**. Una vez obtenida las constantes, se calcula la resistencia a la polarización (R_p) mediante la **ecuación 2** que consiste en calcular el área bajo la curva de la curva de polarización en las vecindades de la condición de equilibrio. Esto se realizó a través del software OriginPro 8.5. Finalmente se reemplazaron los datos obtenidos en la ecuación 3

Tabla 12. Datos obtenidos a través del análisis de la curva de polarización potenciodinámica realizada a las muestras con 50% SiC en peso.

		b_c (mV)	b_a (mV)	B (mV)	R_p ($\Omega\text{-cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)
30 minutos	1000°C	-0,403	0,341	0,969	9,316	0,104
	1100°C	-0,262	0,216	0,542	6,485	0,084
	1200°C	-0,226	0,192	0,547	3,212	0,17
60 minutos	1000°C	-0,334	0,297	1,168	3,542	0,33
	1100°C	-0,422	0,382	1,743	5,85	0,298
	1200°C	-0,352	0,262	0,447	7,402	0,06

Tabla 13. Datos obtenidos a través del análisis de la curva de polarización potenciodinámica realizada a las muestras con 70% SiC en peso.

		b_c (mV)	b_a (mV)	B (mV)	R_p ($\Omega\text{-cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)
30 minutos	1000°C	-0,294	0,277	2,060	6,958	0,296
	1100°C	-0,144	0,227	-0,171	4,660	-0,037
	1200°C	-0,225	0,164	0,262	6,063	0,043
60 minutos	1000°C	-0,501	0,411	0,994	8,299	0,120
	1100°C	-0,174	0,160	0,853	5,310	0,161
	1200°C	-1,368	1,026	1,786	4,290	0,416