



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

“EFECTO DEL FLUJO EN EL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE ÁNODOS GALVÁNICOS
BASADOS EN LA ALEACIÓN DE Al-Zn-Mg”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-CORROSIÓN



PRESENTA: **M. EN C. MARCELA CITLALIM QUEVEDO REYES**

ASESOR: **Dr. JOAN GENESCÁ LLONGERAS**

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. Pedro Roquero Tejeda
Secretario:	Dr. Francisco Javier Garfias Vasquez
Vocal:	Dr. Ricardo Orozco Cruz
Primer suplente:	Dr. Joan Genescá Llongueras
Segundo suplente:	Dr. Gonzalo Galicia Aguilar

Lugar donde se desarrollo el trabajo de tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, edificio D, Departamento de Metalurgia, laboratorio 211 de corrosión. Ciudad Universitaria.

Dr. Joan Genescá Llongueras

Asesor

No hay cosas sin interés, tan sólo personas incapaces de interesarse. Al que no posee el don de maravillarse, ni de entusiasmarse más le valdría estar muerto, porque sus ojos están cerrados.

Albert Einstein

DEDICATORIA

"Aquí estoy para todo mi ángel", gracias João Oliveira por éstas palabras, tus acciones, tu generosidad y complicidad plena. Hoy te dedico este trabajo como una muestra de mi gratitud, por tu apoyo total para culminar este proyecto en mi vida.

DEDICAÇÃO

"Estou aqui para tudo o meu anjo" obrigada João Oliveira por as tuas palavras, as tuas ações, a tua generosidade e a tua plena cumplicidade. Hoje dedico-te este o meu trabalho, como um símbolo da minha gratidão por o teu apoio total para acabar este projeto na minha vida.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

Al Dr. Juan Genescá LLongueras, por apoyarme siempre durante mi formación como alumna de posgrado y sencillamente por recibir su calidad humana en todo momento.

Al Dr. Gonzalo Galicia Aguilar, por todo su apoyo en la parte de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Al Dr. Julio Alberto Juárez Islas, por proporcionar los materiales de la aleación Al-Zn-Mg.

Al M. en C. Carlos Rodríguez Rivera, por recibir su ayuda en lo que concierne al trabajo en el laboratorio de corrosión.

Al Jurado asignado por sus pertinentes críticas.

A la UNAM, a mi querida universidad por otorgarme mis estudios de posgrado, por hacer grandes y positivos cambios en mi vida.

A CONACYT, por otorgarme mi beca para mis estudios de posgrado que corresponde al proyecto desarrollo de nuevos ánodos de Al, CONACYT NC-204 y CONACYT-SEMAR 11513

A CHRYSLER DE MÉXICO S.A. de C.V., a la dirección de ingeniería del producto de México y América Latina, Ing. Edward Vondell por permitirme utilizar las instalaciones para desarrollar parte del trabajo experimental de ésta tesis. Así como también al grupo del laboratorio de desarrollo de materiales, a los ingenieros Carlos Millán Castillo, Luis Barrera Vidal y Gabriela Tinoco Ramírez por compartir sus conocimientos, experiencia en el mundo de los materiales y por hacerme parte de su grupo de investigación.

Al sistema de bibliotecas de la universidad técnica de Lisboa, Portugal, por permitirme utilizar todo su material bibliográfico.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mi madre la Sra. Bernardina Reyes García por su confianza y apoyo. Por ser siempre mi aliada en todos los proyectos de mi vida. Finalmente por hacerme una guerrera.

A mi hermana la Sra. Elisa T. Barra Reyes por su complicidad, confianza y ayuda emocional.

A mi familia política los señores Ana Pereira y António Oliveira por su apoyo y confianza, durante el desarrollo del manuscrito y mi estancia en México.

A toda mi familia materna por encontrar alguna motivación en cada uno. Por ser un grupo tan peculiar.

ÍNDICE	
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
ANTECEDENTES	iii
INTRODUCCIÓN	v
OBJETIVO	vii
HIPÓTESIS DEL TRABAJO	vii
CAPÍTULO 1 : MARCO TEÓRICO	1
1.1. CORROSIÓN	2
1.1.1 <i>CORROSIÓN GALVÁNICA</i>	3
1.2. PROTECCIÓN CATÓDICA	3
1.2.1 <i>ÁNODOS GALVÁNICOS Ó ÁNODOS DE SACRIFICIO</i>	8
1.2.2 <i>CARACTERÍSTICAS DE LOS ÁNODOS DE ALUMINIO, ZINC Y MAGNESIO</i>	11
1.3. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	12
1.3.1 <i>EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL</i>	12
1.3.2 <i>RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, R_p</i>	14
1.3.3 <i>ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</i>	18
1.3.4 <i>MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</i>	29
1.4 FLUJO TURBULENTO	31
1.4.1 <i>HIDRODINÁMICA DE UN CILINDRO ROTATORIO</i>	31
1.4.2 <i>DIFUSIÓN EN LA CAPA LÍMITE</i>	33
1.4.3 <i>LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN UN MEDIO CONDENSADO</i>	34
1.4.4 <i>CORRELACIÓN ENTRE NÚMEROS ADIMENSIONALES</i>	35
1.4.5 <i>CORRELACIÓN DE TRANSFERENCIA DE MASA</i>	37
1.4.6 <i>EFFECTO DEL TRANSPORTE DE MASA EN LA REACCIÓN DE CORROSIÓN</i>	39
CAPÍTULO 2 : PUBLICACIONES PRECEDENTES SOBRE ALEACIONES BASE ALUMINIO, LIBRES DE INDIO Y MERCURIO	41
CAPÍTULO 3 : TÉCNICA EXPERIMENTAL	52
3.1 FABRICACIÓN DE LA ALEACIÓN	54
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA	55
3.2.1 <i>PULIDO ESPEJO</i>	55
3.2.2 <i>MICROSCOPÍA ÓPTICA</i>	55
3.2.3 <i>MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)</i>	55
3.2.4 <i>DUREZA</i>	56
3.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	56
3.3.1 <i>ARREGIO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA</i>	56

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA, EIE	59
3.3.3 EXTRAPOLACION DE TAFEL	60
3.4 ENSAYO NACE PARA LA OBTENCION DE LA EFICIENCIA ELECTROQUIMICA	60
3.4.1 PROBETAS PARA ENSAYO NACE.....	60
3.4.2 REACTIVOS PARA ENSAYO NACE	61
3.4.3 CELDA DE ENSAYO, NACE.....	64
CAPITULO 4 : RESULTADOS Y DISCUSION.....	67
4.1 INSPECCION VISUAL DE LOS ANODOS.....	68
4.2 CARACTERIZACION DE LA ALEACION I.M. Y F.Q.	69
4.2.1 COMPOSICION QUIMICA	69
4.2.2. CARACTERIZACION DE LA MICROESTRUCTURA.....	70
4.2.3 CORROSION Y PRODUCTOS DE CORROSION.....	94
4.2.4 DETERMINACION DE LA MICRODUREZA.....	100
4.3. EFICIENCIA ELECTROQUIMICA.....	102
4.3 CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA.....	103
4.3.1 CURVAS DE POLARIZACION (TAFEL)	103
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIE).....	119
CONCLUSIONES	136
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	137
TABLA DE SIMBOLOS	150
LISTA DE FIGURAS	153
PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES	157

RESUMEN

Los ánodos de sacrificio son utilizados para la protección catódica de estructuras de acero expuestas en un medio marino. Siguiendo con el desarrollo de aleaciones Al-Zn-Mg libres de In/Hg, la intención de este trabajo es estudiar la razón de la baja eficiencia electroquímica de la aleación de los ánodos rechazados, debido a su desgaste prematuro en los cascos de buques en unidades navales. Por otro lado, es también intención de este trabajo reproducir y examinar la aleación de eficiencia óptima. Para realizar el trabajo experimental se emplearon técnicas como, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica, hechas bajo condiciones de flujo turbulento y estáticas (inmóvil), a temperatura ambiente y 40°C. Se obtuvieron valores de eficiencia electroquímica con el método NACE TM190-98. La aleación está formada por α -Al en la matriz, más fase τ (compuesto intermetálico) y eutéctico interdendrítico. El corto tiempo de vida útil encontrado, se debe a la baja eficiencia electroquímica y al control que la velocidad de flujo tiene sobre la cinética de corrosión. Bajo régimen turbulento, el proceso catódico (reacción de reducción de oxígeno y transferencia de masa) tiene el control de la cinética de corrosión en la superficie del ánodo.

ABSTRACT

The sacrificial anodes are used on the cathodic protection of steel structures exposed to a marine environment. Going further on with the development of alloys Al-Zn-Mg free of In/Hg, the purpose of this work is to study the reason of the low electrochemical efficiency of the alloy of the rejected anodes, due to its early wear in the ships hulls in naval unities. On the other hand, the purpose of this work is also to reproduce and examine the alloy with optimal efficiency. In order to do this experimental work, the techniques used were optical microscopy, scanning electron microscopy, polarization curves and spectroscopy of electrochemical impedance, performed under turbulent flow and static conditions, at room temperature and at 40°C. The values of electrochemical efficiency were determined using the NACE TM190-98 method. The alloy is formed by α -Al in the matrix, plus phase τ (intermetallic compounds) and interdendritic eutectic. The short life time found is due to a low electrochemical efficiency and to the control that the flow velocity has on the corrosion kinetics. Under a turbulent regime, the cathodic process (oxygen reduction reaction and mass transfer) has the control of the corrosion kinetics on the surface of the anode.



ANTECEDENTES

La protección catódica de estructuras marinas se basa en el uso de ánodos de sacrificio. Existe toda una metodología para el diseño de sistemas de protección catódica y tipos de ánodos a utilizar, así como sobre su evaluación y cálculos por el diseño.

En el Golfo de México existen plataformas marinas y estructuras las cuales utilizan ánodos galvánicos como protección contra la corrosión. Estos ánodos formados por aleaciones Al-Zn-Sn, Al-Zn-Hg y Al-Zn-In, proporcionan una protección muy efectiva y con una eficiencia alta, que según se ha encontrado es superior al 90%; pero la única desventaja y que es muy importante es la del alto impacto ambiental que ocasiona la presencia de elementos tan tóxicos como el Hg e In. ^(1,2)

Este proyecto se lleva a cabo dentro de un proyecto global titulado "DESARROLLO DE NUEVOS ÁNODOS BASE ALUMINIO, LIBRE DE INDIO Y MERCURIO, PARA LA PROTECCIÓN CATÓDICA DE LOS CASCOS DE UNIDADES NAVALES", y por el cual se ha formado un grupo de trabajo para la generación de nuevos ánodos galvánicos y su evaluación electroquímica. Este grupo está formado por el Dr. Julio Juárez Islas y el Dr. Juan Genescá Llongueras.

Anteriormente, este grupo finalizó un proyecto sobre evaluación de ánodos base magnesio, conocidos comercialmente como Galvomag, y en el cual se pudo resolver la controversia entre la utilización de las normas NOM K 109-1977 o ASTM G 97-1989 para su evaluación. ⁽³⁻⁷⁾ De este trabajo y otras inquietudes surgió la iniciativa de desarrollar un nuevo material anódico tomando en cuenta la desventaja del impacto ambiental que ocasiona las adiciones de elementos tan dañinos. Esto se ha tomado en cuenta en la aleación Al-Mg-Zn, la cual recientemente algunos investigadores la han propuesto como una alternativa. ^(8, 9)

El aluminio puede ser usado como ánodo con pequeñas adiciones de otros elementos, de esta manera la capa pasiva que se forma sobre la superficie del aluminio tiende a ser modificada. Entonces, cuando se utiliza este elemento base, es necesario que experimente una disolución activa. Elementos tales como el Zn, Hg, In y Ti ⁽¹⁰⁻¹³⁾ se han utilizado exitosamente para lograr este estado activo.



Cabe destacar que estos resultados se han visto disminuidos debido a la dificultad que experimenta la preparación de ánodos Al-Ti, así como a los problemas que se tienen con el alto impacto ambiental debido a sus elementos de aleación que son necesarios para activar al material.

La primera generación de ánodos de sacrificio fueron las aleaciones Al-Sb-Zn, pero demostraron no ser tan efectivas, ya que al final conseguían pasivarse. Posteriormente surgieron las aleaciones Al-Zn-Hg las cuales resultaron ser confiables como ánodos, pero muy contaminantes y finalmente surgieron las aleaciones Al-Zn-In, las cuales son más efectivas que las Al-Zn-Hg pero igualmente contaminantes. ⁽¹⁴⁾

El objetivo de la adición de ciertos elementos es la de activar el material base, en este caso el Al. Por ejemplo, la activación del Al depende de la cantidad de In depositado en la superficie, y que posiblemente esté formando una aleación superficial de In-Al, donde los iones Cl^- se adsorben a un potencial más negativo que el aluminio puro. Los depósitos de In inician en el óxido de aluminio picaduras o rupturas. ⁽¹⁵⁾

Algunos investigadores, ⁽⁸⁾ han propuesto las aleaciones Al-Mg-Zn para su uso en la protección catódica en agua de mar. Según estos estudios, estas aleaciones prometen una formación y distribución finas de fases intermetálicas (según diagramas de fases Mg-Zn y Al-Mg-Zn) en la matriz de Al (solución sólida de aluminio, fase α), y se promueve como un factor importante para lograr una buena activación de la superficie del ánodo.

De acuerdo con el diagrama ternario Al-Mg-Zn y en especial la isoterma del mismo a 400°C, ^(16, 17) se tiene la solución sólida α -Al más eutécticos del tipo Mg_2Al_3 y $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, lo que asegura vía tratamientos térmicos ⁽¹⁸⁾ de envejecido una precipitación fina de los mismos y por lo tanto se evitaría la pasivación del ánodo.

Algunos investigadores han detallado la caracterización, que describe la formación de precipitados finos en los límites de grano y zonas libres de precipitados, como una función de los tratamientos térmicos ⁽¹⁹⁻²⁷⁾

Además, un tiempo suficiente en la aplicación del tratamiento térmico tiene una influencia positiva sobre la estructura morfológica de la aleación.



INTRODUCCIÓN

La corrosión de materiales es un problema que afecta a las industrias en general. PEMEX (Petróleos Mexicanos) y CFE (Comisión Federal de Electricidad) son en México algunas de las que mayores problemas tienen, debido a este fenómeno.

La protección catódica es la técnica electroquímica de control de la corrosión, en la cual el metal a proteger actúa como cátodo cuando está conectado a un metal con un potencial más negativo en la serie electromotriz. Existen dos tipos de protección catódica pero únicamente en este trabajo se abordará, la que emplea ánodos de sacrificio. Un sistema de ánodos de sacrificio es muy simple; se requiere únicamente material anódico cuyo objetivo será proteger a algún material en un ambiente específico.

Existen en la actualidad ánodos de sacrificio empleados en la industria y entre los que se encuentran el Mg, Zn y Al. El aluminio dentro de estos tres metales base es el que tiene mayor capacidad de drenaje (cantidad de corriente que puede suministrar a un cátodo), pero con la desventaja que tiene una gran tendencia a la pasivación. Esta capa de óxido es una barrera física contra los agentes corrosivos de un electrólito, y como el objetivo principal del ánodo de sacrificio es disolverse por la reacción de oxidación no es conveniente que se forme dicha capa. Para contrarrestar tal efecto son necesarias pequeñas adiciones de otros elementos, conocidos como activadores, así como un tratamiento térmico adecuado para modificar su microestructura.

Las aleaciones Al-Zn-Mg tienen aplicaciones como ánodos montados en casco de buques, sin embargo, no han cumplido en la práctica con las especificaciones esperadas, especialmente por lo que se refiere a un desgaste prematuro. Una posible hipótesis pudiera estar en el efecto del flujo en la corrosión del ánodo, fenómeno hasta la fecha no estudiado y que pudiera explicar la baja vida útil de estos ánodos.

Hasta el momento dichas aleaciones aplicadas como ánodos se han estudiado en condiciones estáticas. En este proyecto de investigación se evalúa la aleación de Al, 8.6% at Mg y 5.3% at Zn (de eficiencia electroquímica alta) con pequeñas adiciones de metales alcalinos, con el objeto de estudiar el mecanismo de corrosión en condiciones de flujo



turbulento, así como el efecto del tratamiento térmico en la eficiencia electroquímica.

Este trabajo de investigación está estructurado de la siguiente forma, en el capítulo 1, se abordarán las bases teóricas como principios de corrosión, protección catódica y ánodos de sacrificio, fundamentos de técnicas electroquímicas (impedancia electroquímica y extrapolación de Tafel). Finalmente, se abordarán principios sobre la influencia de la velocidad de flujo en la velocidad de corrosión.

Se expondrán en el capítulo 2 una síntesis de las publicaciones precedentes sobre el desarrollo de aleaciones Al-Zn-Mg libres de In y Hg, desde 1970 a la fecha.

La parte experimental se presenta en el capítulo 3, donde se explicará desde el proceso de colada de los ánodos, caracterización de la microestructura, la forma de aplicación de las técnicas electroquímicas hasta el desarrollo del cálculo de eficiencia electroquímica.

Los resultados y discusión se abordan en el capítulo 4. Aquí se exhibe el producto del trabajo de laboratorio, tales como; composición química de las aleaciones, micrografías, composición y distribución de la microestructura, curvas de polarización y diagramas de impedancia para diferentes velocidades de flujo, mediciones de dureza, cálculos de capacitancia etc. Finalmente se exponen las conclusiones.



OBJETIVO

En este proyecto se estudiarán estos nuevos materiales mediante algunas técnicas de análisis electroquímico en el laboratorio. En primera instancia se realizarán las pruebas en el laboratorio. Se intentará reproducir la aleación óptima de composición Al, 6.5% at Mg y 5.3% at Zn ⁽²⁸⁾, junto con la aleación ya montada en campo y utilizada en la protección catódica del buque oceanográfico de la UNAM, PUMA. Se evaluarán tanto su microestructura como la eficiencia electroquímica, siendo la parte más importante de este proyecto la evaluación electroquímica de estos ánodos en condiciones de régimen turbulento.

El objetivo principal de este proyecto de investigación es caracterizar la aleación de composición óptima en condiciones de flujo turbulento, así como su cinética de corrosión y finalmente contribuir a la obtención de ánodos de Al-Mg-Zn, con altas eficiencias de trabajo y lo más importante, que sus productos de corrosión no contaminen el medio ambiente.

HIPÓTESIS DEL TRABAJO

La última generación de ánodos ⁽²⁸⁾ de composición química óptima Al-Mg-Zn, Al 8.6%at. Mg y 5.3%at. Zn, bajo tratamiento térmico se encontró una eficiencia de 85%. Sin embargo, estos resultados observados en laboratorio contrastan con los observados en campo. Dichos ánodos montados en cascos de buques no cumplen con la especificación. Con el preámbulo anterior, la hipótesis de este trabajo es que el efecto del flujo, régimen turbulento, gobierna la cinética de corrosión. La reacción catódica, reacción de reducción del oxígeno, sería la reacción limitante en la cinética de corrosión. Como resultado se tiene la corrosión prematura del ánodo.



Capítulo 1 : **Marco teórico**





1.1. CORROSIÓN

El fenómeno de la corrosión no siempre involucra un deterioro visible, aunque en todos los casos el metal sufre un cambio de sus propiedades, disminuyendo su resistencia. Para el caso de las aleaciones metálicas y particularmente del acero, la corrosión se comprende o detalla con más precisión basándose en la estructura atómica de la materia.

El átomo del metal está formado por un equilibrio de cargas positivas, llamadas protones y de cargas negativas llamada electrones; el material pierde electrones formando un ion positivo, el cual se separa del metal y se tiene como resultado la pérdida masa del metal. Esto sucede cuando un metal entra en contacto con un electrólito. Dicho electrólito es el medio conductor de corriente dando lugar a reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. En ese momento ha comenzado el proceso de corrosión en medio húmedo, con la circulación simultánea de corriente eléctrica.

El fenómeno de la corrosión se ha clasificado en dos formas: ⁽²⁹⁾

a) Corrosión química o corrosión seca. Es la reacción directa de los metales con el oxígeno u otros gases, sin presencia de humedad.

b) Corrosión electroquímica o corrosión húmeda. La corrosión electroquímica ocurre en la presencia de agua. Se tiene flujo de corriente eléctrica en el proceso de corrosión y para que ésta fluya tiene que existir una fuerza impulsora (diferencia de potencial), la cual actúa como una fuente potencial y con esto se completa el circuito eléctrico. La corrosión electroquímica o húmeda resulta de la formación de una o varias pilas galvánicas, es decir de la formación de ánodos y cátodos sobre la superficie del metal. Se entiende como ánodo a aquella porción de la superficie del metal donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (es la porción donde hay corrosión). Es el lugar donde el metal se disuelve y pasa a la solución; al momento de ocurrir esto los átomos metálicos pierden electrones y pasan a la solución como iones.

Un cátodo es el lugar de la superficie metálica que no se disuelve y es el sitio de otra reacción química (reacción de reducción) necesaria para que ocurra el proceso de corrosión. Los electrones se liberan en el ánodo y viajan hasta la zona catódica en donde se consumen por la reacción de un agente oxidante presente en el agua. El consumo de electrones se llama reacción catódica.



Las siguientes reacciones tienen lugar en el proceso de corrosión,

Ánodo,



Cátodo,



1.1.1 CORROSIÓN GALVÁNICA

La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso existe una diferencia de potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de corriente eléctrica a través del agente corrosivo.

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la posibilidad que se presente corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal casi no sufre daño. El metal que se corroe es el más activo y el metal que se conserva es menos activo o más noble. La relación de áreas entre los metales es muy importante. Si el metal noble tiene un área muy grande comparada con el metal activo, se acelera la corrosión de este último y por el contrario, si el metal activo tiene un área grande comparada con el metal noble, disminuye el ataque al primero. ^(30, 31)

1.2. PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica impone corriente de una fuente externa sobre toda la estructura a proteger. Mientras que la cantidad de corriente que fluye sea ajustada apropiadamente venciendo la corriente de corrosión y descargando desde todas las áreas anódicas, existirá un flujo neto de corriente sobre la superficie, llegando a ser toda la superficie un cátodo.

Para que la corriente sea impuesta en la estructura, la diferencia del potencial del sistema aplicado debe ser mayor que la diferencia de potencial de las micro-celdas de corrosión. El mecanismo de la protección catódica



consiste en polarizar el metal o estructura llevándolo mediante el empleo de una corriente externa, a un potencial más negativo que el de corrosión. ⁽³²⁾

Esto se puede explicar de una mejor manera, mediante el diagrama termodinámico potencial pH para el caso del hierro (Fe). Para que una estructura esté protegida catódicamente, se debe llevar el potencial de corrosión a un valor de potencial dentro de la zona de inmunidad. En la figura 1.1, se puede observar el diagrama antes mencionado en -0.62V con relación al electrodo normal de hidrógeno, en -0.85V con relación al electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 , en -0.80V con relación al electrodo de referencia de Ag/AgCl y por último en 0.25V con relación al electrodo de Zn.

Cuando se aplica la protección catódica a una estructura es extremadamente importante saber si ésta estará realmente protegida contra la corrosión. Varios criterios pueden ser tomados en cuenta para comprobar que la estructura está exenta de corrosión; en función de la densidad de corriente aplicada y otro en función de la protección obtenida. No obstante, el criterio más apto y universalmente aceptado es el del potencial mínimo que debe existir en la estructura. Este potencial debe ser medido con un electrodo de referencia. El criterio de potencial mínimo se basa en los estudios realizados por el Profesor Marcel Pourbaix, en 1939, quien estableció a través de un diagrama de potencial de electrodo vs pH del medio equivalente a -850mV con relación al electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre, observando una zona de inmunidad definida para el acero.

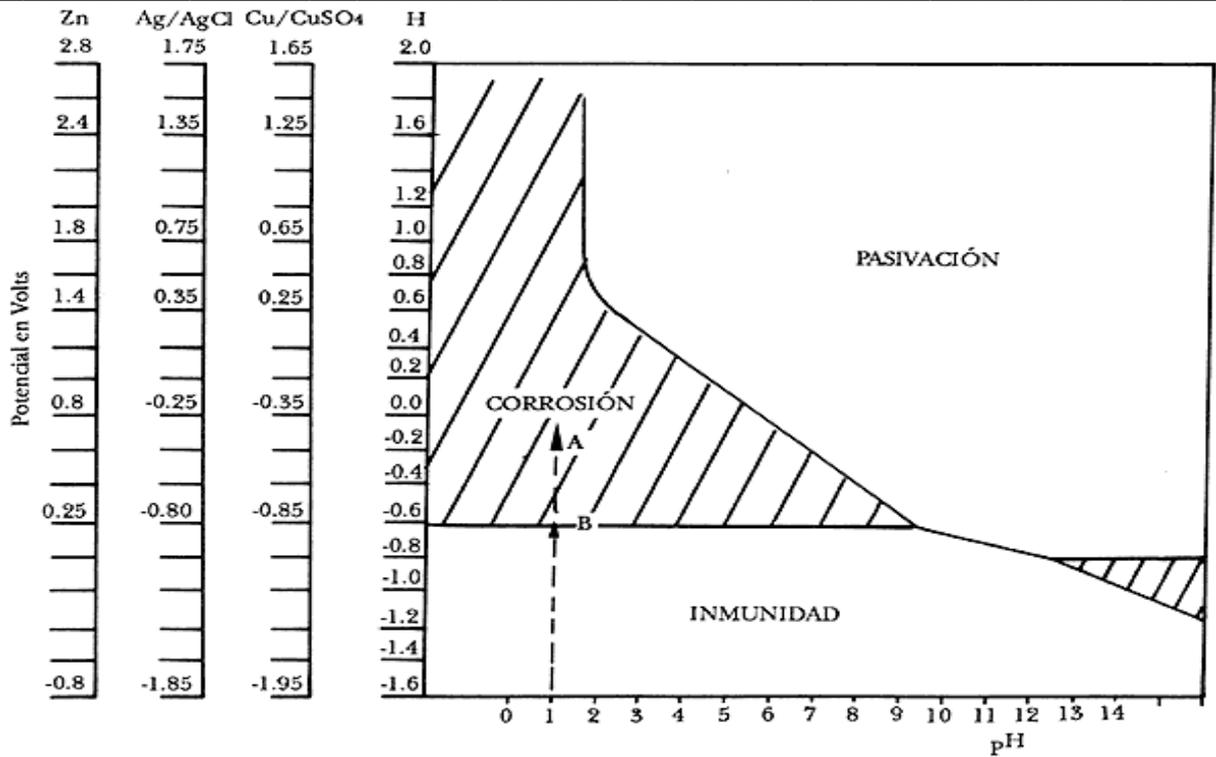


Figura 1.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe – H₂O.

El criterio de potencial mínimo de protección que se utiliza es de -850mV respecto al electrodo de referencia de Cu/SO₄Cu como mínimo y permitiendo recomendar, un máximo de potencial entre los -1200 y -1300mV sin permitir valores más negativos, ⁽³³⁾ ya que se tiene el riesgo de sobreproteger la estructura y esto afecta de manera contundente al material a proteger y a la pintura. Cuando hay sobreprotección existe una reacción catódica de reducción de hidrógeno que se manifiesta como delaminación catódica, así como también fragilización en el material inducido por hidrógeno. ⁽³⁴⁾

Cuando dos metales diferentes A y B (metal con potencial catódico y metal con potencial anódico), ⁽³⁵⁾ se conectan y se sumergen en un electrólito, se desarrolla un flujo de corriente a través del electrólito; de tal manera que los aniones entran en el seno de la solución en el ánodo y al mismo tiempo los electrones se mueven de este electrodo hacia el cátodo a través del conductor metálico. La velocidad o rapidez de la corrosión depende de: la cantidad de corriente que fluye, la fuerza electromotriz total, las resistencias óhmicas y no óhmicas del circuito. ⁽³⁶⁾

Existen mecanismos mediante los cuales se retarda la corrosión al aplicar la protección catódica:



Reducción del potencial de la reacción del metal, de tal manera que el proceso catódico se desarrolla en todas las áreas del mismo, así que se evita la reacción (ecuación 1-1): ⁽³⁷⁾



El electrólito adyacente a la superficie del cátodo es más alcalino debido a las reacciones de reducción del oxígeno y a los iones hidrógeno. El incremento del pH cerca del cátodo producirá la precipitación de algunas sales insolubles, tales, como $CaCO_3$ y $Mg(OH)_2$ que se depositan en el metal produciendo una incrustación calcárea que lo protege.

Los principios de la protección catódica se ilustran mediante el uso de los circuitos equivalentes y son útiles para la demostración de ciertos aspectos teóricos.

En la celda de corrosión existe una fuerza electromotriz o voltaje. Cuando la corriente fluye, aquella cambia de tal manera que, con bastante aproximación se puede representar al metal y al electrólito como una resistencia en serie con una fuente de fuerza electromotriz.

Una celda de corrosión se representa también por un circuito equivalente como se muestra en la figura, donde E_a y E_c son los potenciales asociados con el ánodo y cátodo respectivamente. El metal tiene una resistencia (R_m), R_a es la resistencia de ánodo y R_c la resistencia del cátodo. Por ley de Ohm, la corriente que fluye en la celda sería:

$$\frac{E_a - E_c}{R_m + R_a + R_c} \text{-----} (1-2)$$

La corriente que fluye en la celda, es la causa de la corrosión del ánodo y dicha corriente sería proporcional a la velocidad de corrosión. ⁽³⁸⁾

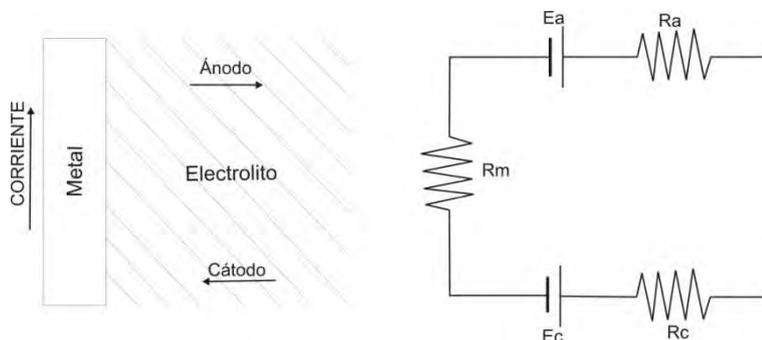


Figura 1.2. Circuito equivalente que representa una celda de corrosión.

La figura 1.3, muestra el circuito equivalente eléctrico para una celda simple de corrosión reconfigurado con $R_m=0$, más un circuito eléctrico adherido.



Este circuito consiste de una fuente de corriente directa, donde el potencial del circuito adherido es E_x y la resistencia es R_x , las corrientes que fluyen en el circuito son; i_a corriente anódica, i_c corriente catódica y i_x la corriente del circuito externo. Por ley de Kirchoff,

$$i_a + i_x = i_c \quad (1-3)$$

y

$$E_a = i_a R_a + E_c + i_c R_c \quad (1-4)$$

Sustituyendo i_c .

$$E_a = i_a R_a + E_c + R_c(i_x + i_a) \quad (1-5)$$

Para prevenir la corrosión no deben existir reacciones anódicas, por tanto i_a debe ser cero. $i_a = 0$

$$E_a = E_c + R_c i_x \quad (1-6)$$

Así en una celda de corrosión es posible evitar la corrosión que ocurre en el ánodo por medio de una corriente externa impuesta, este método de prevención de la corrosión es llamada protección catódica.

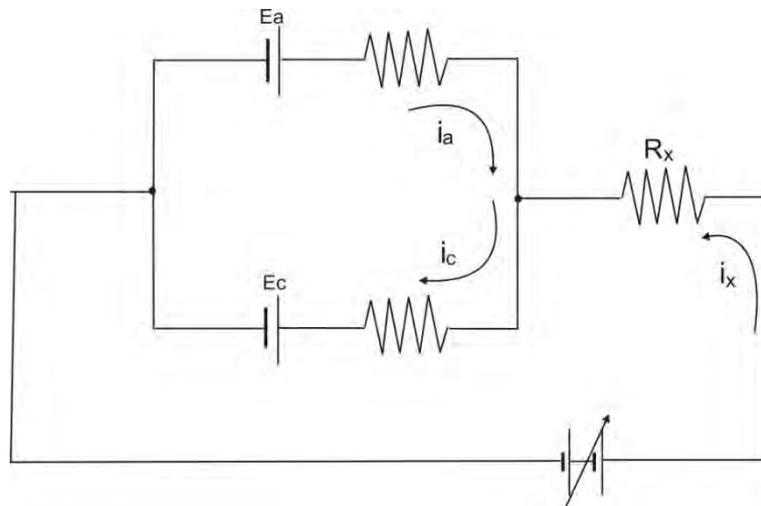


Figura 1.3. Circuito equivalente que representa una celda de corrosión con protección catódica.

La figura 1.4, presenta los mismos efectos pero desde el concepto de la polarización y tanto E_c como E_a representan los potenciales de equilibrio de las medias celdas anódica y catódica que constituyen la reacción de corrosión. La intersección de E_c/I y E_a , en el punto P, es el potencial de corrosión, que corresponde con I_{corr} , que es la velocidad de corrosión. La reducción en el potencial producida por la corriente catódica de magnitud



C_c , incrementará la velocidad de los procesos catódicos hasta I_c y reducirá la velocidad del proceso anódico hasta I_a . La reducción del potencial del ánodo hasta C'' requiere una corriente catódica de magnitud C_c y aquí se observa que C'' corresponde con E_a , el potencial de equilibrio del ánodo. Las corrientes superiores de magnitud C_c provocarán una reacción catódica en las áreas del metal que originalmente fueron anódicas, E_a y K .⁽³⁹⁾

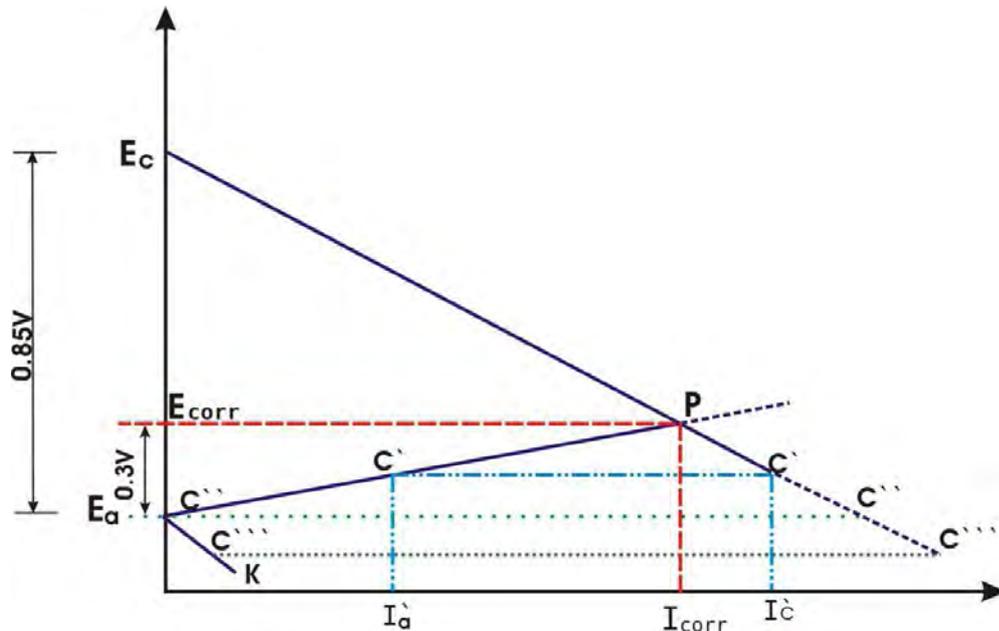


Figura 1.4. Sistema de protección catódica (tomado de Olen L. Riggs and Carl E. Lucke. Theoria and practice in the prevention corrosion⁽³⁹⁾).

El potencial del metal corroible se disminuye mediante el uso de una fuente externa y un ánodo no reactivo o bien, mediante un metal más básico, el cual, debido a su baja afinidad electrónica, origina un paso de corriente hacia el metal que se trata de proteger.

1.2.1 ÁNODOS GALVÁNICOS Ó ÁNODOS DE SACRIFICIO

Se fundamenta el principio de corrosión galvánica en donde la superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica), es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (catódica) permanece inmune al ataque. Ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados de un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica.⁽³¹⁾ La figura 1.5 muestra un esquema de protección catódica.

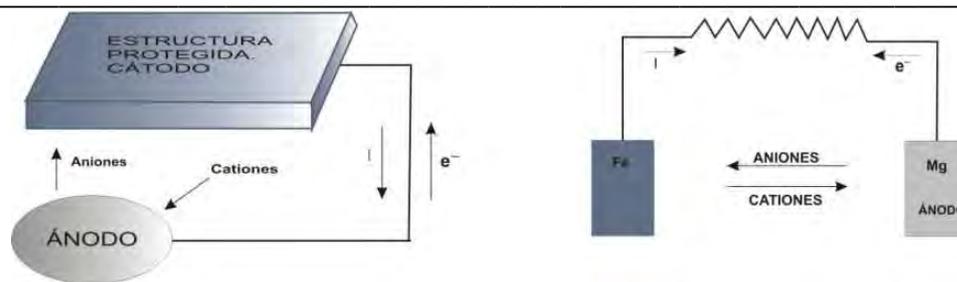


Figura 1.5. Sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio (tomado de Sheir L. L. Corrosion Metal Environment ⁽³⁷⁾, Javier Ávila y Joan Genescá, MÁS ALLA DEL HERRUMBRE II ⁽³⁵⁾)

En la protección catódica por ánodos de sacrificio se utilizan metales anódicos conectados al metal a proteger. La diferencia de potencial existente entre el metal anódico y el metal a proteger es de bajo valor por que este sistema se utiliza en pequeños requerimientos de corriente y medios de baja resistividad.

1.2.1.1 CARACTERÍSTICAS DE UN ÁNODO DE SACRIFICIO

Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura a proteger. Normalmente se desea proteger acero. Sin embargo el potencial no debe ser excesivamente negativo, ya que esto causará un gasto superior, también puede causar al material a proteger fragilización por hidrógeno y desprendimiento del recubrimiento, si es que la estructura está recubierta. El potencial práctico de disolución está comprendido entre -0.95V y -1.7 V.

Capacidad de drenaje de corriente suficientemente elevada (A-h/ Kg).

Buen comportamiento de polarización anódica a través del tiempo.

Bajo costo.

El ánodo deberá ocupar una posición más elevada en la tabla de potenciales en la serie electroquímica (ver tabla 1-1). Los metales que ocupan un lugar activo o negativo en la serie electroquímica se comportan como ánodos con respecto al electrodo de hidrógeno y tienen tendencia a entrar en la solución en forma de iones. Los metales que tienen un lugar positivo o noble en la misma serie, se comportan como cátodos, respecto al electrodo de hidrógeno. Los metales que están arriba en la serie electroquímica reaccionan fácilmente y son poco resistentes a la corrosión. ⁽⁴⁰⁾ Los materiales utilizados como ánodos galvánicos en la protección catódica con mayor frecuencia por su buen funcionamiento y su bajo costo son: Aluminio, Zinc y Magnesio.



Tabla 1-1. Serie electroquímica de los metales.

	Sistema	Semirreacción		Potencial E° , VA 25°C	
NEGATIVO	Li ⁺ / Li	Li + 1e ⁻ ⇌	Li	-3.045	ACTIVO
	K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻ ⇌	K	-2.925	
	Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Cs	-2.923	
	Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ba	-2.90	
	Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Sr	-2.89	
	Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ca	-2.87	
	Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Na	-2.714	
	Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Mg	-2.37	
	Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Al	-1.66	
	Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Mn	-1.18	
	Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cr	-0.913	
	V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	V	-0.876	
	Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Zn	-0.762	
	Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Cr	-0.74	
	Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Fe	-0.44	
	Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cd	-0.402	
	In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	In	-0.342	
	Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Co	-0.277	
	Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ni	-0.250	
	Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Sn	-0.136	
	Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Pb	-0.126	
	Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Fe	-0.036	
	H ⁺ / H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌	H ₂	0.000	
	Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cu	0.337	
	Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Hg	0.789	
	Ag ²⁺ / Ag	Ag ²⁺ + 1e ⁻ ⇌	Ag	0.799	
	Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Hg	0.857	
	Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Pd	0.987	
	Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Pt	1.19	
POSITIVO	Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Au	1.50	NOBLE



1.2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS ÁNODOS DE ALUMINIO, ZINC Y MAGNESIO

Magnesio: Los ánodos de magnesio tienen un alto potencial con respecto al hierro y están libres de pasivarse. Están diseñados para obtener el máximo rendimiento posible, en su función de protección catódica. Los ánodos de magnesio son apropiados para oleoductos, pozos, tanques de almacenamiento de agua, incluso cualquier estructura que requiera protección catódica temporal. Se utilizan en estructuras metálicas enterradas en suelos de baja resistividad hasta $3000 \Omega\text{-cm}^2$ (ver tabla 1-2).^(41,42)

Zinc: Estos ánodos se utilizan para proteger estructuras en agua de mar o en suelos de resistividad eléctrica de hasta $1000 \Omega\text{-cm}^2$.

Aluminio: Este tipo de ánodos se utiliza para proteger estructuras inmersas en agua de mar. Sus ventajas están relacionadas a su mayor capacidad de drenaje de corriente (2965 A-h/kg . Ver tabla 1-2). Debido a estas características un ánodo de aluminio de igual volumen que uno de zinc otorga una similar protección y vida útil que aquel. Como el peso específico del aluminio es aproximadamente un tercio del zinc, un kilo de aluminio equivale en protección y vida útil a casi 3 kilogramos de zinc, con lo que el costo de la protección es más bajo, aun cuando el valor del aluminio por kilogramo es más caro.^(41,42)

Tabla 1-2. Propiedades de los ánodos de Aluminio, Zinc y Magnesio (datos tomados de ASM specialty Hand-Book 1994⁽⁴²⁾).

	ÁNODO ZINC	ÁNODO MAGNESIO	ÁNODO ALUMINIO
EFICIENCIA	95%	50%	95%
RENDIMIENTO A-h/Kg	778	1102	2817
CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE A-h/Kg	820	2204	2965
POTENCIAL DE TRABAJO (VOLTIO) RESPECTO AL POTENCIAL DE H	-1.10	-1.45 A -1.70	-1.10
PESO ATÓMICO (g)	65.38	24.32	26.97
VALENCIA	2	2	3
PESO ESPECÍFICO A	7.14	1.74	2.7



20 °C, g/cm ³			
RELLENO	50%YESO 50%Bentoni ta	75%Yeso;20%Bentoni ta;5% Na ₂ SO ₄	
RESISTIVIDAD DEL MEDIO Ω-cm	20-1000	800-3000	20-400
DESCRIPCIÓN DEL MEDIO.	MAR Y PANTANOS	SUELOS AGRESIVOS	MAR, PANTANOS Y LECHOS MARINOS

Una forma de mejorar el funcionamiento de los ánodos enterrados es utilizando un relleno llamado "Bakckfill". Éste rodea completamente al ánodo produciendo mayor eficiencia, desgaste homogéneo del ánodo, absorbe humedad del suelo manteniendo dicha humedad permanente y evita efectos negativos de los elementos del suelo sobre el ánodo. La composición típica del "Backfill" es yeso (CaSO₄), bentonita, sulfato de sodio y la resistividad de esta mezcla varia de 50 a 250 Ω-cm.

1.3. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

1.3.1. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

La técnica de extrapolación de Tafel, está basada en la aproximación de alto campo de la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación se aplica a las reacciones electroquímicas, en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por la transferencia de carga en la interfaz (electrodo/electrólito). A este fenómeno se le conoce como control activacional y al potencial correspondiente como potencial de activación.

$$i_t = i_0 \left[e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right] \tag{1-7}$$

Donde β, es el factor de simetría, (T) la temperatura del sistema, (R) la constante de gases ideales, (F) la constante de Faraday, (n) el número de electrones intercambiados en el proceso, (η) el sobre-potencial aplicado, (i₀) la densidad de corriente de corrosión y (i_t) la corriente total.



El valor de los coeficientes de Tafel depende del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La ecuación de Butler-Volmer describe la cinética del proceso de transferencia de carga de una manera global, independientemente del mecanismo, a partir de tres magnitudes: densidad de corriente de corrosión, coeficiente anódico y coeficiente catódico.

La figura 1.6 es la representación gráfica donde la densidad de corriente está en escala logarítmica como función del potencial.

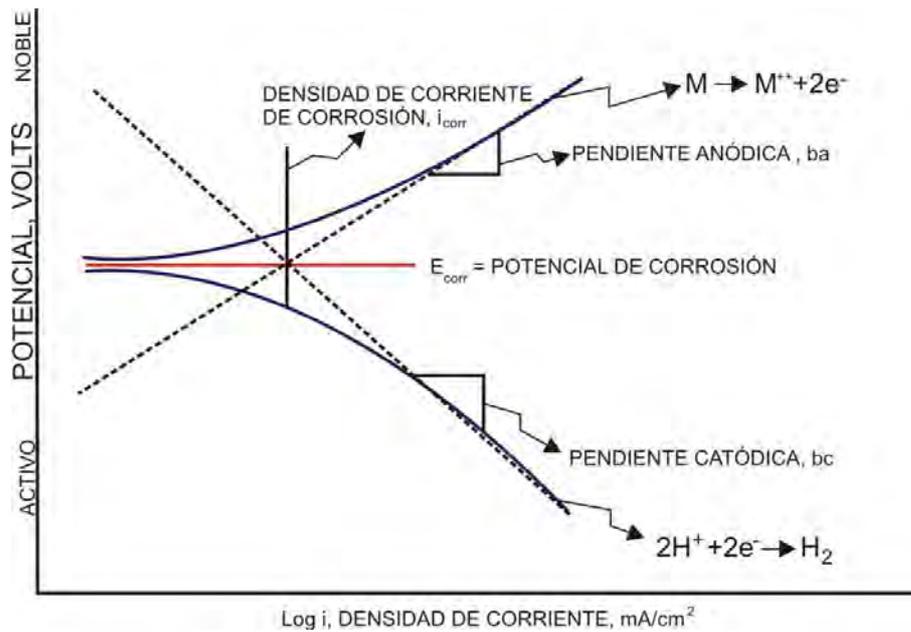


Figura 1.6. Diagrama de polarización catódica y anódica (tomado de Olen L. Riggs and Carl E. Lucke. Theoria and practice in the prevention corrosion ⁽³⁹⁾).

Cuando el sobre-potencial anódico, $\eta_a \gg 100-200$ mV, el término catódico en la ecuación (1-7) es despreciable matemáticamente, por lo que prevalece únicamente la parte anódica. Esta región de la curva es llamada región anódica o zona tafeliana y se describe como,

$$i_t = i_0 \left[e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} \right] \tag{1-8}$$

Tomando los logaritmos,

$$\eta = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln \frac{i_a}{i_0} \tag{1-9}$$

Al convertir a logaritmo base 10, se obtiene la recta de Tafel anódica y también se definen las constantes de Tafel,



$$\eta = 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log i_a - 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log i_0, \quad (1-10)$$

$$\eta = (\log i_a) \quad (1-11)$$

$$\eta = a + b_a \log i. \quad (1-12)$$

De la misma forma para la rama catódica, cuando el sobre potencial tiende a valores muy negativo, $\eta_c \gg 100-200$ mV, se describe,

$$i_t = i_0 \left[e^{\frac{-\beta n F \eta}{RT}} \right], \quad (1-13)$$

$$\eta = \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{i_a}{i_0}. \quad (1-14)$$

La recta de Tafel catódica es,

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \log i_c - 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \log i_0. \quad (1-15)$$

Cuando se obtiene la curva de polarización como se muestra en la figura 1.6 se obtienen las rectas. El inverso de las pendientes son los coeficientes de Tafel.

Para polarizaciones pequeñas, las curvas de polarización se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel, para $\eta=0$,

$$i_a = i_c = i_{corr}. \quad (1-16)$$

1.3.2. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, R_p

Los investigadores Stern y Geary⁽⁴³⁾ desarrollaron la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}. \quad (1-17)$$

$$B = \frac{(b_a)(b_c)}{2.303(b_a + b_c)}, \quad (1-18)$$



donde b_a y b_c son las pendiente de Tafel anódica y catódica respectivamente. La ecuación de Stern y Geary (ecuación 1-7) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización (R_p). Esta ecuación describe, la ya conocida ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos, resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación (1-18) presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Es necesario que exista un comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico para que la ecuación de Stern y Geary puede ser aplicable. ⁽⁴³⁾

La técnica de resistencia a la polarización de una manera directa no proporciona un valor de la velocidad de corrosión inmediata. Una forma de obtener la velocidad de corrosión, es realizando la técnica de extrapolación de Tafel para obtener los valores de las pendientes anódicas y catódicas. Así que con el valor de las pendientes y valor de R_p se podrá obtener el valor de la velocidad de corrosión.

Por otro lado, algunos autores afirman, ⁽⁴³⁾ que el valor de las pendientes de Tafel oscilan entre 60 y 120 mV/década y han optado por tomar el segundo valor, así que se obtiene un valor de $B=26$. Este valor de B, se tiene que tomar con reserva ya que el valor de las pendientes no siempre es el mismo. ⁽⁴⁴⁾

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobre-potencial y la corriente se relacionan en la ec. de Butler-Volmer (diferencia entre dos exponenciales), se puede asumir que el comportamiento del potencial de corrosión es lineal. En la realidad esta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que cabe recordar que la R_p también se define como:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0}, \quad (1-19)$$

O bien,

$$\left(\frac{1}{R_p} \right) = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}} \quad (1-20)$$

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial, en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa



a través del electrólito (difusión). En estas condiciones es recomendable no utilizar esta técnica. Como una alternativa a este problema se ha realizado una aproximación y se muestra a continuación.

Cuando hay control de difusión, se dice que se tiene una corriente límite con una pendiente de Tafel que tiende al infinito. La ecuación de Stern-Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{ba}{2.303R_p}. \quad (1-21)$$

VELOCIDAD DE BARRIDO CORRECTA

Mansfeld y Kendig⁽⁴⁵⁾, han discutido sobre la importancia de seleccionar una velocidad de barrido correcta, en las medidas potenciodinámicas de la resistencia a la polarización, R_p , la cual es determinada como la pendiente a la curva de polarización en el valor del potencial corrosión.

Un límite para la velocidad de barrido, s_{max} , es dado como:

$$s_{max} \leq \frac{\pi \Delta E f_2}{10}, \quad (1-22)$$

donde ΔE , es la amplitud del barrido (frecuentemente 10 mV) y f_2 es una función de una frecuencia característica correspondiente con el "break point" en baja frecuencia en un diagrama de Bode.⁽⁴⁶⁾ El valor de f_2 es dado como:

$$f_2 = \frac{1}{4\pi R_\Omega C_e} \left(1 - \frac{1}{R_p} \sqrt{R_p^2 - 4R_\Omega R_p - 4R_\Omega^2} \right), \quad (1-23)$$

donde, R_Ω es la resistencia de la solución y C_e es la capacitancia del electrodo.

Otro factor que debe ser tomado en cuenta es la estabilidad del potencial de corrosión durante el barrido.

Para una correcta aplicación de la técnica de resistencia a la polarización, es necesario tomar en cuenta la resistencia óhmica. El valor correcto de R_p medido es R_p^1 , que es la suma del valor correcto obtenido por medio de esta técnica, R_p^0 y la resistencia óhmica R_Ω , que es esencialmente la resistencia del electrólito, pero también puede contener la resistencia de la película del metal. R_p^1 se describe como:



$$Rp^1 = Rp^0 + R_{\Omega}, \quad (1-24)$$

el error experimental relativo, ϵ , es:

$$\epsilon = \frac{Rp^1 - Rp^0}{Rp^0} = \frac{R_{\Omega}}{Rp^0}. \quad (1-25)$$

DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

La zona de la interfaz metal/solución donde existen las especies cargadas y dipolos orientados es llamada doble capa electroquímica. Zona comprendida entre dos fases conductoras, donde se origina una diferencia de potencial cada fase es eléctricamente neutra y en la interfaz se presenta una separación de cargas.

Es una capa formada de dos cargas opuestas, de tamaño muy pequeño (molecular) separadas por una distancia (δ^{DCE}) en el orden de 0.1-0.4 nm. El modelo de Helmholtz (1853), asocia a la DCE con un capacitor y su capacitancia depende de δ^{DCE} y del valor de la constante dieléctrica depende del medio entre las placas. ⁽⁴⁷⁾

En la figura 1.7, (m) se asocia con un exceso de concentración de electrones cerca de la superficie física del electrodo, está representada por una línea continua. El interior del plano Helmholtz, (ihp) se asocia con los iones que son específicamente adsorbidos sobre la superficie del metal. El exterior del plano Helmholtz (OHP), es la máxima aproximación de los iones solvatados, que son libres de moverse dentro del electrólito. Los iones en el electrólito cerca de la superficie del electrodo contribuyen a la difusión. ⁽⁴⁸⁾

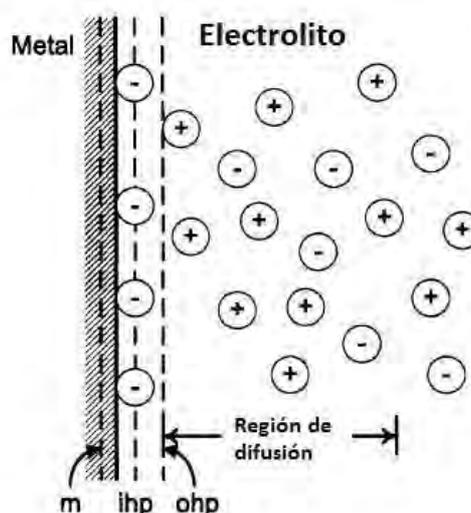


Figura 1.7. Modelo Helmholtz de la doble capa electroquímica (tomado de V. S. Bagotsky. Fundamentals of Electrochemistry ⁽⁴⁷⁾).



1.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica transitoria o *pseudo-estacionaria*. Las medidas de impedancia se han utilizado desde hace mucho tiempo, en las investigaciones de electroquímica fundamental. Dos factores han influido en que esta técnica haya tenido una aplicación muy limitada en los estudios de corrosión. Por una parte se requerían equipos electrónicos muy perfeccionados, costosos y al mismo tiempo, la interpretación de los datos presentaba cierta dificultad.

Actualmente existe una variedad de equipos electrónicos al alcance de la ingeniería en corrosión. Para el segundo inconveniente, Senda y Delahay⁽⁴⁹⁾ propusieron modelos matemáticos para la interpretación de la impedancia faradaica. En los últimos años esta técnica ha tenido un desarrollo extraordinario. La técnica de impedancia ha demostrado ser la más prometedora para separar los distintos fenómenos elementales que tiene lugar sobre el metal que se corroe.

En principio, un proceso electroquímico puede ser modelado por un circuito eléctrico con elementos tales como resistores, capacitores e inductores. Por ejemplo, la reacción de corrosión a menudo puede ser modelada por uno o más resistores. La habilidad para modelar un proceso de corrosión de esta manera, se obtiene con el uso práctico de la técnica de impedancia C.A. (*corriente alterna*). La ingeniería de corrosión puede hacer uso de circuitos C.A. teóricos, establecidos para la caracterización de los procesos electroquímicos de corrosión. Tal caracterización puede facilitar el entendimiento y guiar para una predicción correcta de la velocidad de corrosión y el comportamiento global de corrosión.⁽⁵⁰⁾

Antes de elegir entre algunos de los modelos ya establecidos, es necesaria una apreciación global y breve en el proceso de corrosión. El propósito es introducir el significado físico y el uso de los números complejos, los cuales son muy importantes para la interpretación de los datos y la creación de modelos para la técnica de impedancia C.A. La corriente directa puede ser vista como corriente alterna en el límite de la frecuencia cero. Bajo condiciones de corriente directa, frecuencia cero, la ley de Ohm puede describirse como:⁽⁵¹⁾

$$E = i * R \quad (1-26)$$

$$E = IZ. \quad (1-27)$$



En este caso, la resistencia está compuesta de una sola o más resistencias reales. Cuando la frecuencia no es cero, como podría ocurrir de la imposición de una corriente alterna la ley de Ohm es:

Donde Z , es la impedancia faradaica. Bajo estas condiciones, la resistencia es causa de todos los elementos del circuito que puedan impedir el flujo de corriente, resistores, capacitores e inductores. El valor de la resistencia creada por capacitores e inductores depende de la frecuencia. El valor de la resistencia creada por un resistor es independiente de la frecuencia. Cuando un voltaje C.A. (*corriente alterna*), de función seno o coseno, es aplicada a través de un circuito compuesto solo de un resistor, la corriente resultante también es de señal seno o coseno con la misma frecuencia, sin desfaseamiento en el tiempo (sin cambio de fase), pero con diferente amplitud (Ver figura 1.8 a). Si el circuito consiste de capacitores e inductores, la corriente resultante también será diferente en amplitud y estará desfasada en el tiempo (Ver figura 1.8 b).

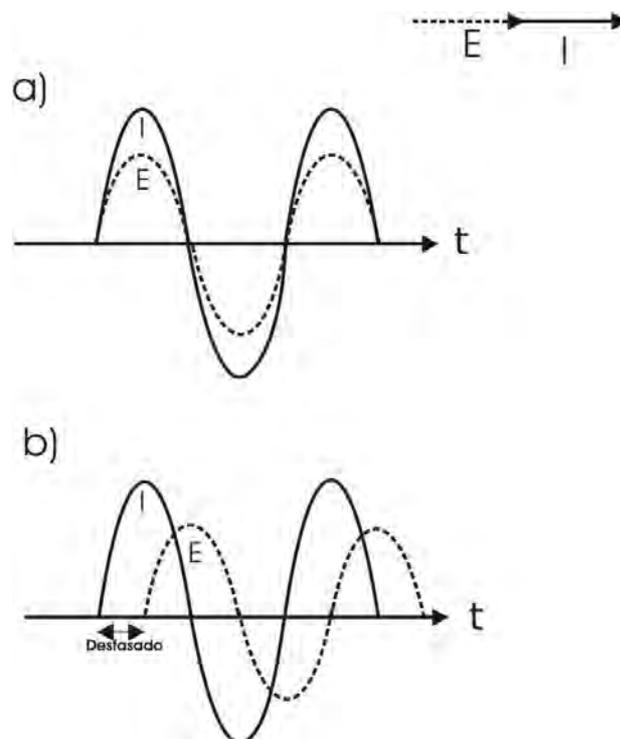


Figura 1.8. a) Señal de voltaje y corriente fasados en el tiempo. b) Señal de voltaje y corriente desfasados en el tiempo.

El uso de senos y cosenos matemáticamente es incómodo. Sin embargo, un análisis vectorial puede proporcionar un método conveniente para describir la analogía del circuito en términos matemáticos. La relación entre tal análisis vectorial y los números complejos proporciona las bases para el análisis de impedancia. Una corriente o voltaje de señal sinusoidal se puede graficar en términos de fasores como se muestra en la figura 1.9, donde la



densidad de corriente es una constante de la frecuencia angular, f (hertz) o ω (radianes- $s^{-1}=2\pi f$), la componente x está definida como la corriente. Por lo tanto, esta será la componente real del fasor. Por consiguiente, y es la componente imaginaria. La descripción matemática de las componentes (x , y) es:

$$I_{,real} = I_x = |I| \cos(\omega t). \quad (1-28)$$

$$I_{,imaginaria} = I_y = |I| \sin(\omega t). \quad (1-29)$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2 \quad (1-30)$$

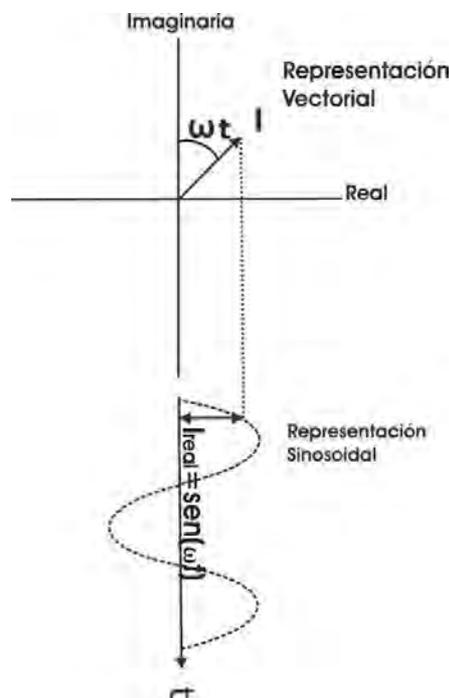


Figura 1.9. Relación entre la señal sinusoidal de corriente alterna y su representación como fasor.

El voltaje, E , también se puede graficar como un fasor (magnitud vectorial) con una amplitud propia. La figura 1.10 a), corresponde a una señal de corriente y voltaje con la misma amplitud, los dos vectores coinciden con la misma rotación. Ésta es una característica de un circuito puramente resistivo. ⁽⁵¹⁾

Cuando la señal de corriente y voltaje no tienen la misma amplitud, pero si la misma frecuencia, los dos vectores no coinciden como se observa en la figura 1.10 (b). Esto se puede observar cuando se tiene un circuito, en donde la resistencia depende de los capacitores e inductores.

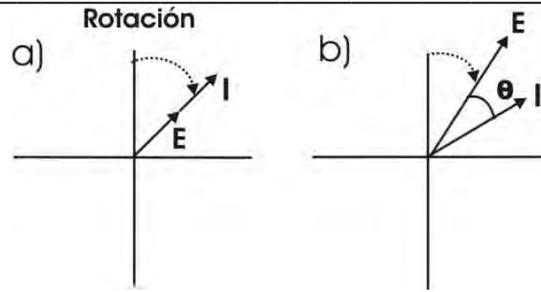


Figura 1.10: a) Representación vectorial donde I y E están fasados en el tiempo. b) Representación vectorial donde I y E están desfasados en el tiempo.

En la figura 1.10, la posición del vector depende de ωt . Además que ambos vectores, corriente y voltaje, están en el mismo punto de referencia. El vector voltaje, E, es dividido entre el vector corriente, I, para obtener resultados en términos de impedancia, como se observa en la figura 1.11.

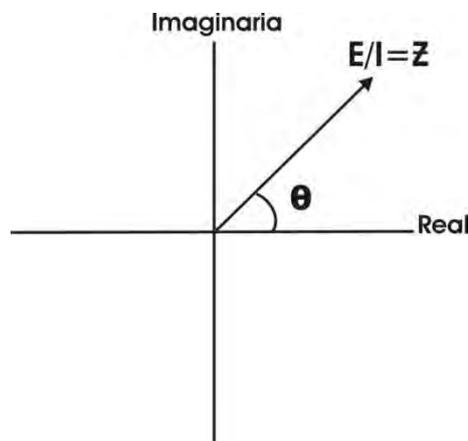


Figura 1.11. Vector impedancia.

La convención matemática para separar las componentes, real (x) e imaginaria (y), se obtiene multiplicando la magnitud de la contribución imaginaria por j y reportando los valores real e imaginaria por separado.

La ecuación de impedancias es,

$$E = E_{real} + E_{imaginaria} = E' + jE'' \tag{1-31}$$

$$I = I_{real} + I_{imaginaria} = I' + jI'' \tag{1-32}$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \tag{1-33}$$

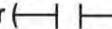
$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \tag{1-34}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \tag{1-35}$$



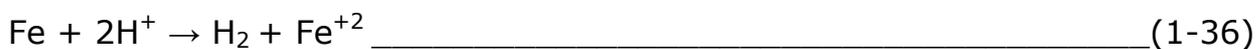
El objetivo de la técnica de impedancia AC, es tener valores de Z , Z' , Z'' y entonces hacer uso de las analogías de un circuito simple, con el modelo de respuesta. Si la amplitud del voltaje inducida al sistema se mantiene en valores bajos (10 mV o menor), la medida de respuesta a menudo está compuesta de una serie de resistores capacitores e inductores. Entonces, el electrodo se modela en términos de series, como resistores, capacitores, etc. Los tres elementos básicos de un circuito son escritos como se observa en la tabla 1-3, en la misma, se muestra que la resistencia solo tiene contribución real. Es decir la respuesta de una resistencia sería paralela al eje real de la x , independientemente de la frecuencia. El capacitor y el inductor, ambos tienen contribuciones completamente imaginaria. Sus contribuciones serían paralelas al eje imaginario. El objetivo de la técnica de impedancia, es tener el modelo del proceso de corrosión en términos de los elementos del circuito, tales como se han mostrado en la tabla 1-3 y de este modelo ser capaz de sacar conclusiones acerca de la característica del proceso de corrosión.

Tabla 1-3. Elementos básicos de un circuito equivalente (tomado de Edward Ghali. Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium ⁽⁵²⁾).

Elemento	Impedancia	
Resistor ()	$Z=R$	
Capacitor ()	$Z=-1/j\omega C$	$\omega=2\pi f$
Inductor ()	$L=j\omega L$	$\omega=2\pi f$

1.3.3.1 PROCESO DE CORROSIÓN SIMPLE

El tipo de proceso de corrosión más simple sería el de la combinación de una reacción de corrosión y una doble capa. Un ejemplo de este tipo de proceso de corrosión uniforme es el que presenta una reacción química. Por ejemplo, la corrosión de acero al carbono en ácido sulfúrico 1 molar. La reacción de corrosión es:



Esta reacción puede ser representada por un simple resistor. La doble capa es creada en el metal que está en contacto con algún agente oxidante, como agua u oxígeno. El último componente tendería a ionizarse en agua, de tal forma que la superficie se carga. Los iones estarán presentes en la capa del líquido adyacente a la superficie del metal para balancear la carga de la superficie. Este modelo responde a una señal de voltaje de una manera análoga al de un capacitor. Si la componente real Z' y la componente negativa, imaginaria, $-Z''$, son medidas como función de la frecuencia y se grafican una contra otra para representar un proceso de corrosión simple. La



gráfica aparecería como se muestra en la figura 1.12 y es llamada diagrama de Nyquist.

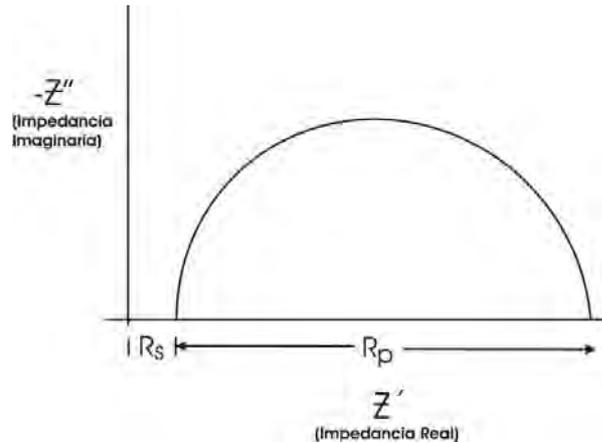


Figura 1.12. Diagrama de Nyquist para un proceso de corrosión simple por transferencia de carga.

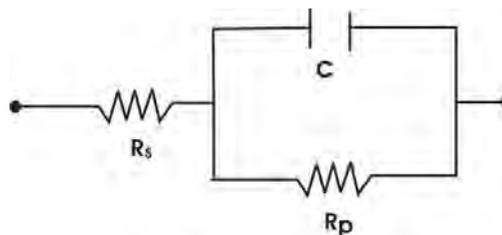


Figura 1.13. Circuito equivalente que modela el proceso de corrosión del diagrama (figura 1.12)

Para este proceso de corrosión, el circuito eléctrico correspondiente es el mostrado en la figura 1.13. En el circuito está una resistencia, R_p , que está en paralelo a un capacitor, C . El circuito eléctrico completo está en serie con otra resistencia, R_s . Para la técnica de impedancia AC, R_s corresponde a la resistencia de la solución. R_p ; es la resistencia a la polarización y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión puede ser estimada utilizando las pendientes de Tafel correspondientes.

En el diagrama (figura 1.13) se describe el proceso de corrosión, la gráfica mostrada en la figura 1.12 puede ser descrita por la ecuación:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} + \frac{j\omega R_p^2 C}{1 + \omega R_p^2 C^2}. \quad (1-37)$$

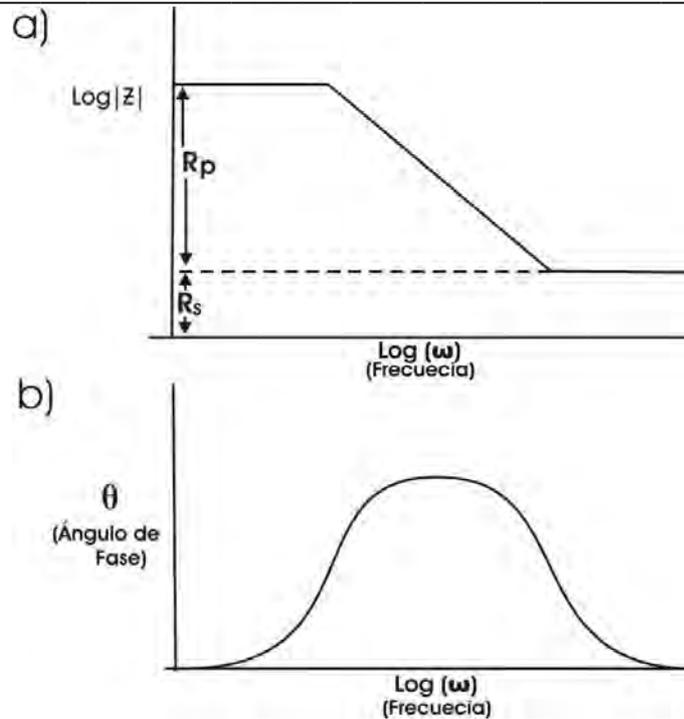


Figura 1.14. Diagramas de Bode.

Al examinar la impedancia en los límites de frecuencia adecuados se puede obtener los valores de R_s (resistencia del electrólito), R_p (resistencia a la polarización) y C (capacitancia) correctamente.

Los diagramas de Bode son una alternativa al uso del circuito mostrado en la figura 1.12. Dichos diagramas se presentan en la figura 1.14 a,b; y proporcionan más información, porque la frecuencia está explícita. Ciertas características de estos diagramas pueden ser usados para obtener los elementos del circuito, R_s , R_p y C . Por ejemplo, R_s tiene límites en valores de alta frecuencia de Z . R_p es la diferencia entre el límite a bajas frecuencias y el límite a altas frecuencias. La capacitancia de la doble capa se puede evaluar en el pico de los valores del ángulo de fase graficada de acuerdo a:

$$\omega^{\theta \max} = \frac{1}{CR_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_s}}. \quad (1-38)$$

Donde $\omega^{\theta \max} = 2\pi f_{\max}$. Desafortunadamente, un gran número de procesos de corrosión no son simples, como el caso de una reacción dominante en el proceso de corrosión representado en el circuito en la figura 1.13 (pág.23).



1.3.3.2 CONTROL DIFUSIONAL

La cinética de una reacción química puede ser influenciada por la difusión de uno o más reactantes. Estos en algunos casos, son productos que se encuentran en la superficie del metal o están presentes en la solución, en la cual está inmerso el metal. Esta situación se presenta cuando la difusión a través de algún tipo de película, formada sobre la superficie, es el proceso dominante. Generalmente es un gas, para el caso de corrosión en agua de mar el elemento difusivo es O_2 y llega a ser un proceso dominante. Este proceso resulta en una superficie que generalmente está cubierta con productos de corrosión o adsorbe componentes de la solución.

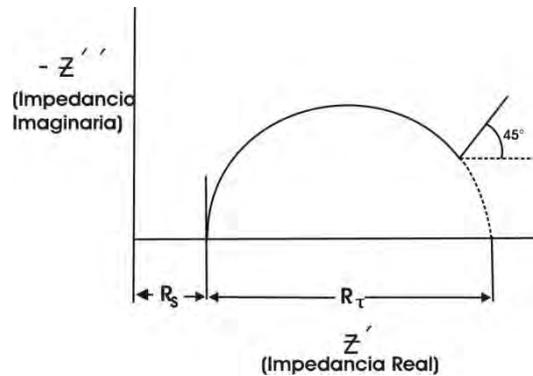


Figura 1.15. Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en presencia de difusión.

La técnica de impedancia electroquímica se utiliza también para caracterizar un proceso de corrosión gobernado por la difusión de las especies involucradas. Este tiene una característica llamada impedancia de Warburg. La gráfica de Nyquist (figura 1.15) es creada por este fenómeno. En el límite de baja frecuencia, la corriente es una constante, la cual está desfasada 45° con la señal de potencial que se le ha impuesto al sistema. Al final, la señal de impedancia de respuesta se desvía en muy bajas frecuencias. ⁽⁵³⁾ El sentido práctico de este resultado es que si el control de difusión está en una fase fluida, el proceso de corrosión sería susceptible a algún flujo.

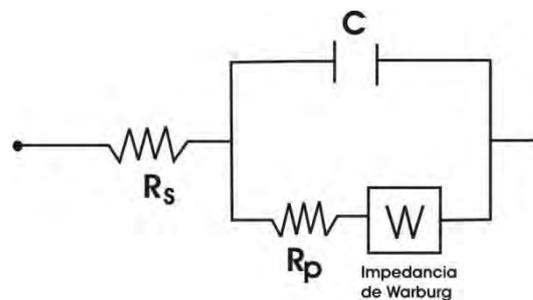


Figura 1.16. Circuito equivalente que modela la impedancia de la figura 1.15.



En el circuito equivalente mostrado en la figura 1.16, el término W es la impedancia de Warburg. Crea las condiciones para que las componentes reales e imaginarias de la impedancia, sean iguales a bajas frecuencias. El valor de Z para un sistema controlado por difusión, varía inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia. Los valores de los elementos del circuito pueden ser evaluados por una manipulación apropiada de los datos de la figura 1.15. Por ejemplo, para una reacción reversible bajo un control de difusión, la impedancia de Warburg es dada por,

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}. \tag{1-39}$$

El coeficiente de Warburg, σ , se utiliza para calcular el coeficiente de difusión. Se indica la extrapolación del semicírculo en altas frecuencias en la figura anterior.

1.3.3.3 INDUCTANCIA

El diagrama de Nyquist frecuentemente tiene a bajas frecuencias una parte por debajo del eje real. Este comportamiento parece surgir de alguna o varias causas, ^(54, 55) por ejemplo, algún tipo de proceso de adsorción. No existe un acuerdo establecido de la causa del comportamiento inductivo. De hecho se le denomina pseudo-inductivo ya que no es igual a un inductor real, ⁽⁵⁶⁾ pero tiene cierto comportamiento y características muy similares a un inductor. Un ejemplo de un diagrama de impedancia en presencia de inductancia se muestra en la figura 1.17.

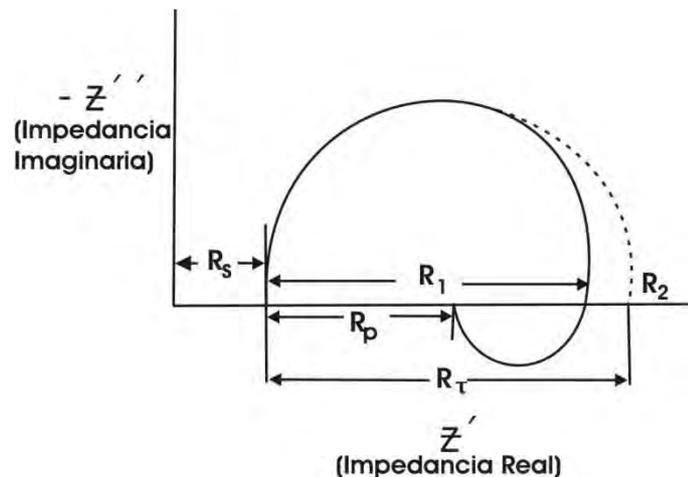


Figura 1.17. Diagrama de Nyquist de un proceso de corrosión simple por transferencia de carga en presencia de una pseudo-inductancia.

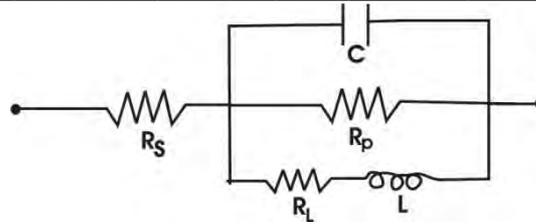


Figura 1.18. Circuito equivalente que modela el diagrama de la figura 1.17

La resistencia a la polarización, R_p , se define como $R_1 - R_s$, cuando la resistencia a la transferencia de carga, R_T , se define como $R_2 - R_s$. Usualmente, $R_1 - R_s$ se utiliza para calcular la velocidad de corrosión (ver figura 1.17). Bajo algunas circunstancias $R_2 - R_s$, parece ser más apropiado, ⁽⁵⁴⁾ aunque este caso puede ser único. ⁽⁵⁷⁾ En cualquier caso, la evaluación de R_s , R_p , y R_T son importantes porque alguno o ambos R_p y R_T están relacionados con la velocidad de corrosión o con el proceso de corrosión.

Si hay una constante de tiempo, el diagrama de impedancia mostrado en la figura 1.17, se modela con el circuito mostrado en la figura 1.18. La precisión de los valores de R_p y R_L calculados se determina por comparación de los valores obtenidos de los diagramas de Nyquist y Bode. Así la velocidad de corrosión puede ser estimada en presencia de inductancia.

DEPRESIÓN DEL SEMICIRCULO EN UN DIAGRAMA DE NYQUIST

En un sistema real, los semicírculos de los diagramas de Nyquist en un proceso de corrosión exhiben frecuentemente algún tipo de depresión. Se observan algo aplastados en el eje real. Un ejemplo se observa en la figura 1.19. Cole y Cole, ^(58, 59) encontraron que este efecto podría describirse, aceptando que la constante de tiempo del sistema electrónico no es constante (su valor depende de la frecuencia), sino que se encuentra en torno a un valor central.

En el caso de la interfaz electrónica, esto podría implicar una dispersión de la constante de tiempo a altas frecuencias. Esta dispersión es probable que ocurra en muchos electrodos, debido a que en la práctica la superficie del metal es raramente homogénea. O bien la superficie no es homogénea y la densidad de corriente no es uniforme en la geometría de la superficie.

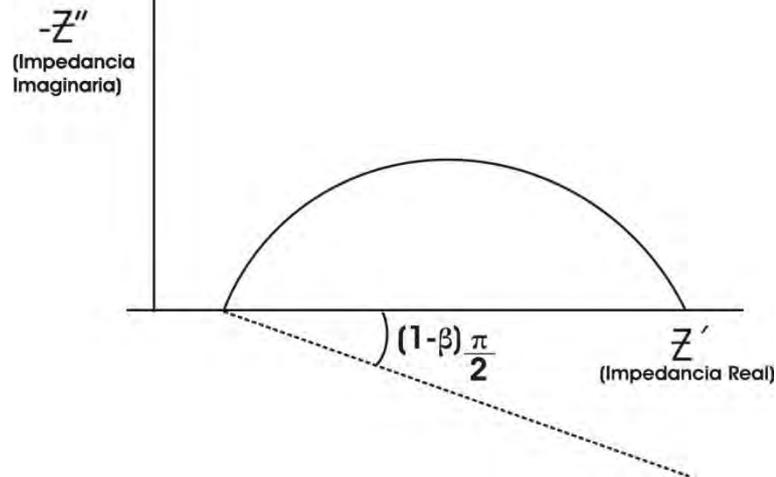


Figura 1.19. Diagrama de Nyquist que muestra la depresión del semicírculo.

Así la habilidad para obtener la resistencia a la polarización de este tipo de diagramas es importante, si los datos de la técnica de impedancia serán usados para estimar la velocidad de corrosión. El diagrama creado con tal depresión es mejor descrito por:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (1-40)$$

En la ecuación (1-40), el término $(j\omega\tau)^\beta$ reemplaza al término $j\omega R_p C$ para el caso cuando $\beta < 1$. En la figura 1.9 $\beta = 1$, se ha encontrado que la depresión es consistente con el centro de la circunferencia, como si estuviera situado debajo del eje real. Siendo el ángulo que forma el centro de la semicircunferencia y el eje real. Así que, la velocidad de corrosión se estima, aun en la presencia de tal depresión.

1.3.3.4 FENÓMENOS MÁS COMPLEJOS

Cuando un metal está recubierto con una película porosa no conductora, el circuito equivalente debe tomar en cuenta, simultáneamente, la resistencia a la polarización causada por el proceso de corrosión (R_p) y la resistencia del poro (R'). El circuito aparece como se muestra en la figura 1.20, ⁽⁶⁰⁾ se asume que la corrosión ocurre solo debajo de la película, también se puede representar simultáneamente picadura o "crevice". Algunas veces, dos o más constantes de tiempo pueden originarse por un proceso de corrosión. El circuito puede ser analizado matemáticamente para obtener los valores de los elementos del circuito. ⁽⁶¹⁾

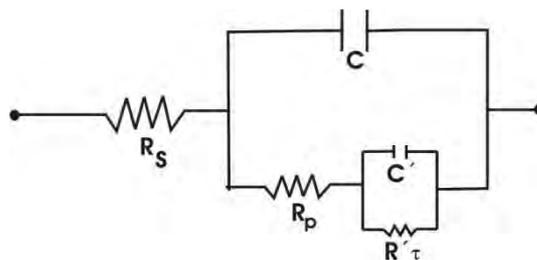


Figura 1.20. Circuito equivalente que modela un metal con recubrimiento.

1.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él, se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad del campo y la sencilla preparación de las muestras.⁽⁶²⁾

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores tales como; el detector de electrones secundarios, para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva permite colocar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos en superficies pulidas.⁽⁶³⁾

La forma en que funciona un microscopio electrónico de barrido es la siguiente; se hace que un haz de diámetro pequeño de electrones trace (barra), una región cuadrada (un patrón de rastreo) sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se traza un patrón de rastreo en sincronía sobre el tubo de rayos catódicos (TRC). Los electrones de baja energía, son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz de electrones, siendo la intensidad en función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el TRC, varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados desde la muestra. Esto provoca la formación de una imagen de la topografía de la superficie, sobre el TRC conforme se traza el patrón de rastreo y esta imagen puede ser vista y fotografiada. Mientras que el microscopio electrónico de transmisión (MET) produce una imagen directa de la muestra,



en un MEB se ve la imagen indirecta. El poder de resolución de MEB, se determina por medio del tamaño del haz de electrones sobre la superficie del espécimen. La distancia resoluble mínima es casi igual al tamaño del haz en la superficie, por lo cual es de desear el tamaño más pequeño posible del haz. El cañón de electrones, actúa como una lente electrostática formando una imagen en el filamento de casi $60\ \mu\text{m}$ de diámetro. Esta imagen actúa como el objeto de la primer lente condensadora y las tres lentes en el MEB tienen la función de reducir el tamaño del haz. También, es función de la tercera lente, L3, enfocar el haz sobre la superficie del espécimen y en ese punto, el diámetro del haz ha sido disminuido por tres lentes a tamaños pequeños como $10\ \text{nm}$ ($100\ \text{Å}$). El haz se muestra en la f como una línea segmentada.

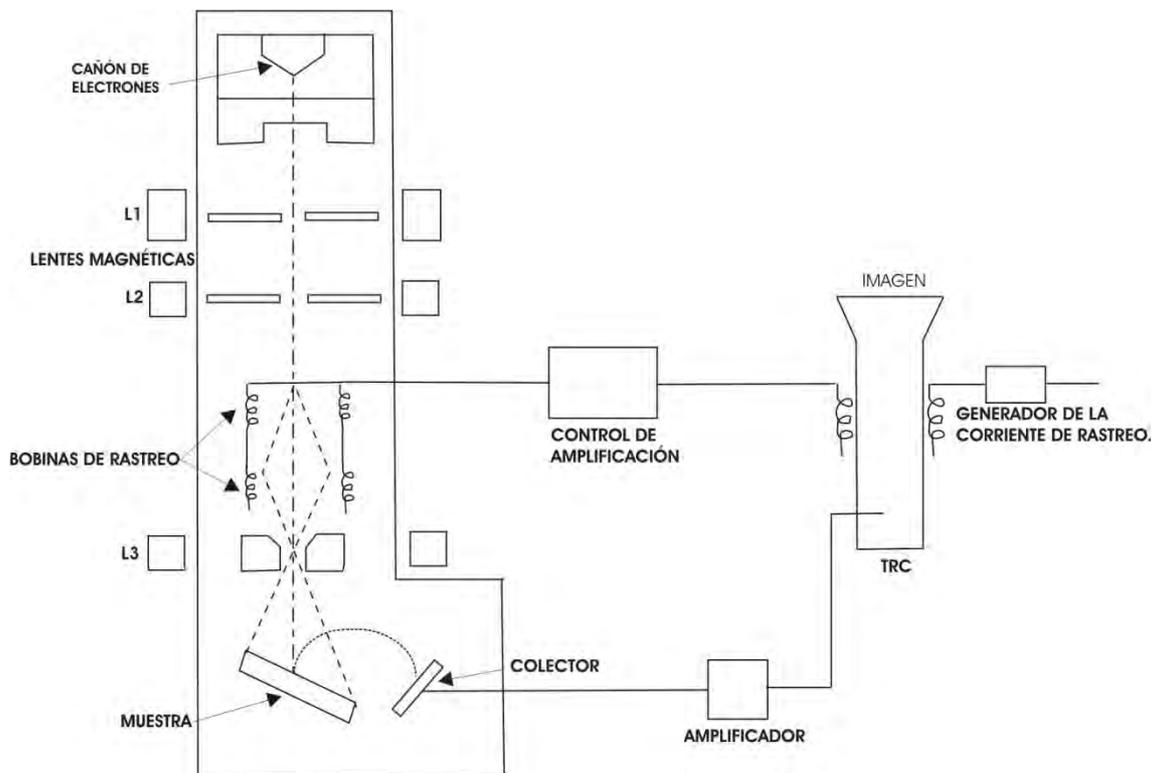
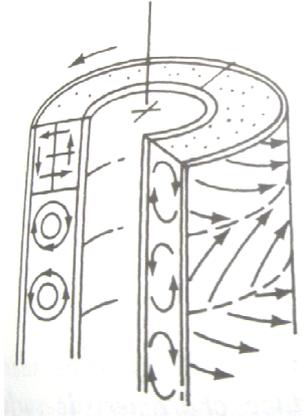


Figura 1.21. Descripción esquemática de un microscopio electrónico de barrido.



1.4 FLUJO TURBULENTO

1.4.1 HIDRODINÁMICA DE UN CILINDRO ROTATORIO



Para entender la física del electrodo de cilindro rotatorio, requiere entender el concepto de la capa límite. Cuando un fluido en movimiento pasa al estado estacionario, ésta es una superficie hidráulicamente lisa ó uniforme, es una idea implícita del fluido estacionario que está en la superficie. Esta idea es llamada frecuentemente "*no deslizamiento en pared (NDP)*". En muchos fluidos cuando prevalecen condiciones de flujo turbulento, el perfil de velocidad muestra un incremento de cero en la interfase electrodo-fluido, para valores de flujo libre, a través de una distancia relativamente corta en el fluido.

Aunque en el cilindro rotatorio, la superficie está en movimiento, el fluido adyacente al electrodo se mueve en la misma velocidad que el cilindro rotatorio, de tal manera que el fluido es relativamente estacionario en relación al electrodo y cumple con el criterio de "*NDP*". El espesor de la capa límite, el perfil de velocidad, transferencia de momento y esfuerzo de corte son independientes de la posición de la superficie objetivo o electrodo. ⁽⁶⁴⁾

Una gran transferencia de cantidad de movimiento, dentro de la capa límite turbulenta requiere un gradiente de presión adversa mayor para causar la separación del flujo. ⁽⁶⁵⁾ En la figura 1.22 se muestra la formación de la capa límite para flujo turbulento vs flujo laminar cuando el fluido tiene una viscosidad muy baja. ⁽⁶⁶⁾

En la figura 1.23 se muestran tres diferentes números de Reynolds (Re). Al aumentar Re aparece una capa límite más pronunciada en la pared, debido a un incremento en la velocidad de flujo, esta capa es causada por la condición de *NDP*, para $Re \rightarrow \infty$. ⁽⁶⁷⁾

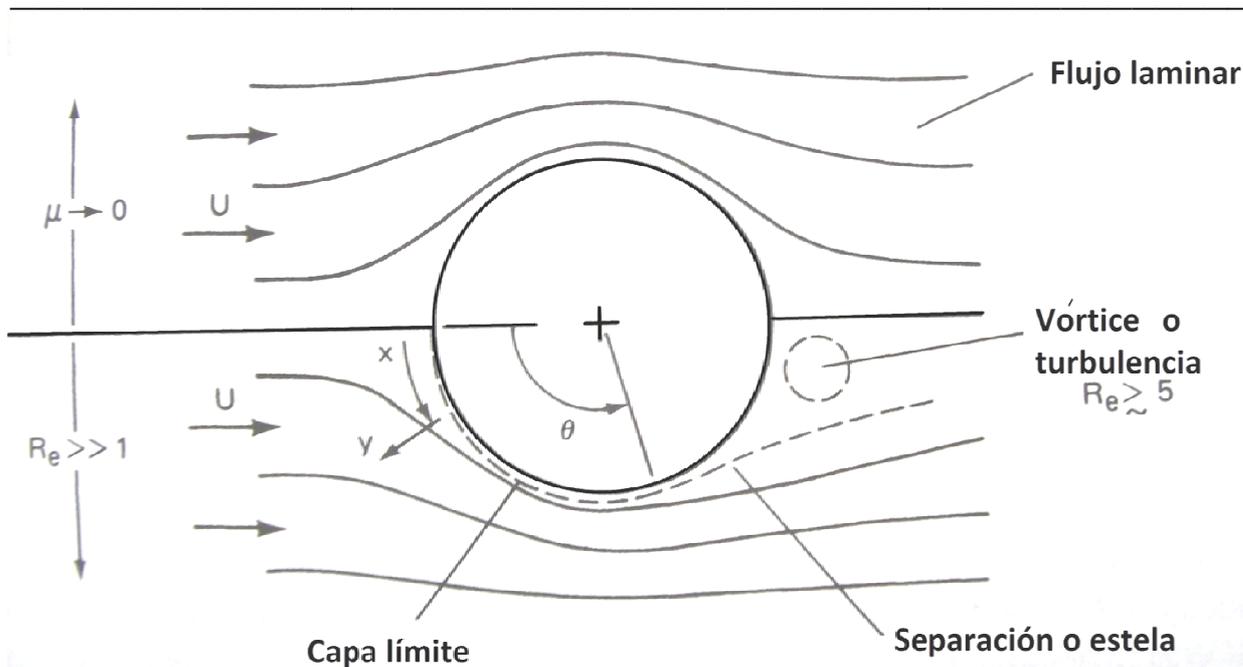


Figura 1.22. Formación de la capa límite (tomado de James P. Vanyo, *Rotating Fluids in Engineering*. 1993⁽⁶⁶⁾).

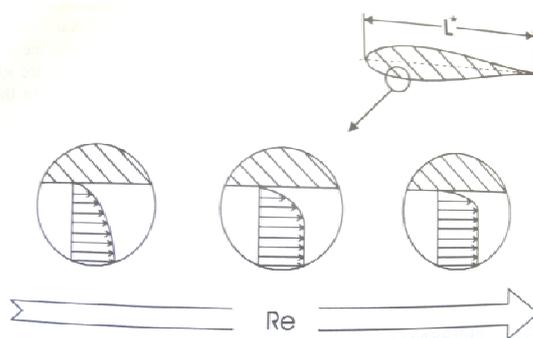


Figura 1.23. Esquema de la capa límite cuando $Re \rightarrow \infty$ (tomado de Alfred Kluwick, *Recent Advances in Boundary Layer Theory*. 1998⁽⁶⁷⁾).

La capa límite hidrodinámica (figura 1.24), está representada en dos secciones, una sub-capa viscosa y una sup-capa turbulenta, en donde el fluido se está moviendo en relación a la superficie. Desde que el fluido se está moviendo, lo perfiles son perfiles de tiempo-promedio.

La transferencia de masa requiere un gradiente de concentración entre la superficie de electrodo y en el seno de la solución⁽⁶⁸⁾. Tal gradiente implica los cambios de concentración, a través de alguna pequeña distancia entre la superficie y el seno de la solución. Está región es llamada capa límite de transferencia de masa.

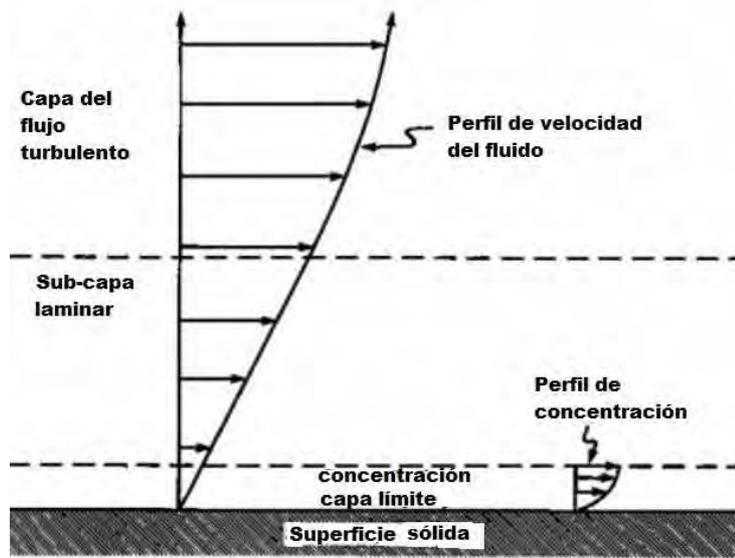


Figura 1.24. Esquema de la capa límite en flujo turbulento.

1.4.2 DIFUSIÓN EN LA CAPA LÍMITE

La reacción del electrodo hace que la concentración de la especie i , varíe con la distancia desde la superficie del electrodo. Estos cambios en la concentración, se producen no solo para las especies que participan en la reacción del electrodo, sino también en otras especies cargadas a su acoplamiento electrostático. ⁽⁶⁹⁾ El progreso de la reacción del electrodo es acompañado por la propagación de la variación de concentración, hacia el interior de la solución, efecto de una región que crece en espesor. Es posible confinar la variación de concentración a una región delgada cercana al electrodo para una agitación vigorosa, la región está estimada en decimas de milímetro. La solución está dividida en dos regiones: la difusión de la capa límite (DFC) adyacente a la superficie del electrodo, en el cual la concentración varía con la posición, así como los efectos de difusión de transporte de masa (figura 1.25); y el seno de la solución en donde la concentración es uniforme por agitación, el transporte se debe a la migración y convección. ⁽⁷⁰⁻⁷²⁾ A través de la transición de estas dos regiones uniformes, se asume prácticamente, que la transición es abrupta o repentina. La asignación del espesor de la DFC, podría ser determinada empíricamente de la velocidad de agitación o de otras condiciones hidrodinámicas del sistema. ^(73,74)

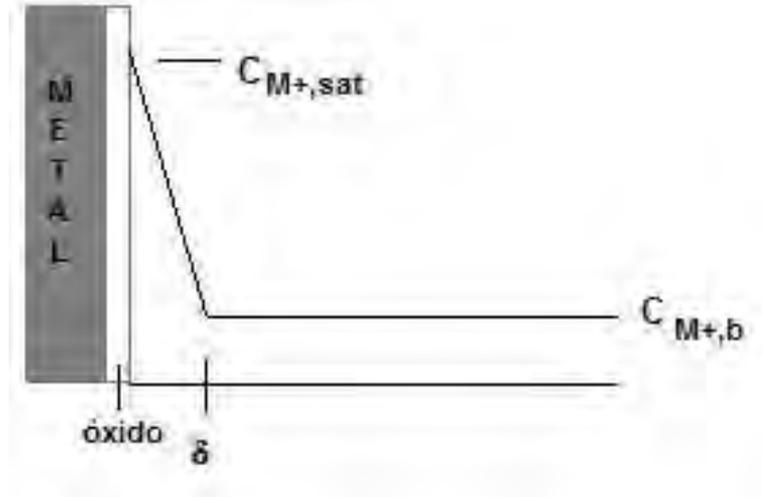


Figura 1.25: Perfil de concentración en la capa límite.

δ ; espesor de la capa de electrólito adyacente y estacionaria

$C_{M+,sat}$; concentración de los iones de metal disuelto

$C_{M+,b}$; concentración de los iones metal, en el seno de la solución

1.4.3 LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN UN MEDIO CONDENSADO

La corrosión de metales y aleaciones en una solución acuosa ocurre en tres fundamentales pasos:

- 1.- El transporte de los reactantes a la superficie del metal
- 2.- El intercambio de electrones como resultado de la pérdida de metal
- 3.- El transporte de los productos de corrosión, desde la superficie hasta el seno de la solución

Estos tres pasos ocurren en serie y uno controla la velocidad de todo el proceso.

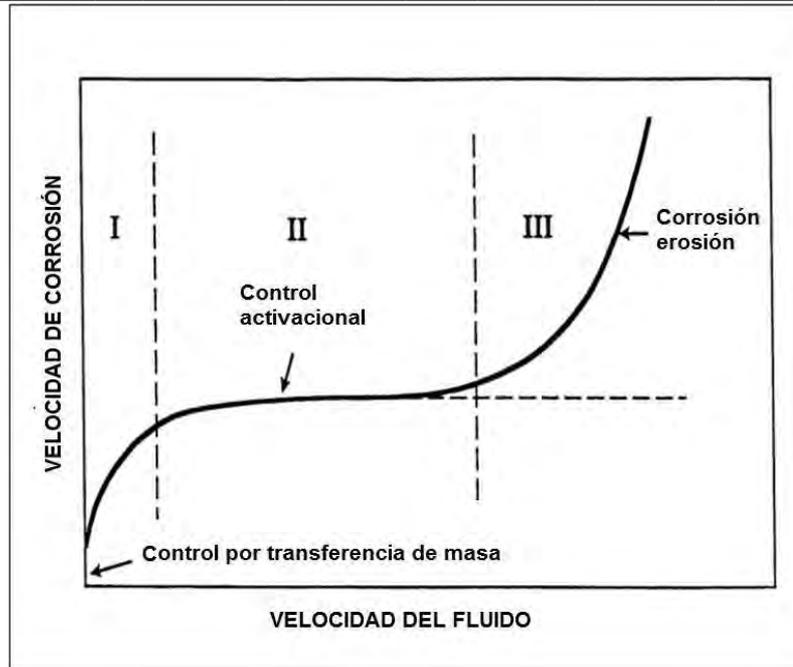


Figura 1.26. Influencia de la velocidad periférica en la velocidad de corrosión.

En la figura 1.26, la fase I; la velocidad de corrosión es total o parcialmente controlada por la velocidad de transferencia de masa de las especies corrosivas. Fase II; en altas velocidades, la velocidad de transferencia de masa es mucho más grande que la velocidad de la reacción de superficie (corrosión) y el control activacional controla todo el proceso. Fase III; a más altas velocidades, el flujo cortante remueven las películas protectoras de las superficie, provocando el aumento de la velocidad de corrosión como también erosión-corrosión.

La influencia de la velocidad de flujo sobre la corrosión en los siguientes parámetros;

- a) Efecto sobre la cinética catódica
- b) Efecto sobre la cinética anódica
- c) Remoción de la capas de productos de corrosión

1.4.4 CORRELACIÓN ENTRE NÚMEROS ADIMENSIONALES

Debido a la naturaleza aleatoria del flujo turbulento, no hay métodos directos para el cálculo de perfiles de velocidad. Las ecuaciones de continuidad y movimiento aplican en condiciones de flujo turbulento, sin embargo, la solución de dichas ecuaciones es extremadamente compleja. Como una alternativa a este problema, se ha desarrollado relaciones empíricas y *semi-empíricas* entre números a dimensionales.



El número de Reynolds (Re), relaciona fuerzas inerciales con fuerzas viscosas. Relaciona la densidad, viscosidad, velocidad y una longitud característica " l ":

$$Re = \frac{u\rho l}{\mu} \quad (1-41)$$

Para el número de Schmidt (Sc_i), está asociado con las propiedades de transporte (transferencia de masa) de un fluido y se define para una cierta especie " i ":

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} \quad (1-42)$$

El número de Sherwood (Sh_i), se define para una cierta especie " i " y está asociado al coeficiente de transferencia de masa de dicha especie " k_i ",

$$Sh_i = \frac{K_i l}{D_i} \quad (1-43)$$

Para las ecuaciones anteriores;

u = Velocidad característica

ρ = Densidad

l = Longitud característica

μ = Viscosidad

D_i = Coeficiente de difusión de la especie " i "

K_i = Coeficiente de transferencia de masa de la especie " i "

$$Sh_i = C Re^x Sc_i^y \quad (1-44)$$

La ecuación 1-44 correlaciona los números adimensionales. Los parámetros C, x, y son constantes y calculados empíricamente.

$$K_i = \frac{D_i}{\delta} = \frac{i_{lim,i}}{n F C_{b,i}} \quad (1-45)$$

Para la ecuación 1-45, se puede asumir que la densidad de corriente límite es proporcional a transferencia de masa.

$i_{lim,i}$ = Corriente límite debida a " i "

δ = Espesor de la capa limite



F = Constante de Faraday

n = Número de electrones involucrados en la reacción

Eisenberg, Tobias y Wilke en 1954, ⁽⁷⁵⁾ desarrollaron una ecuación empírica para calcular el valor de la corriente límite,

$$i_{lim} = 0.00791 n F C_i d_{RCE}^{-0.30} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} u_{RCE}^{0.7} \quad (1-46)$$

Donde,

i_{lim} = Corriente límite en $A.m^{-2}$

F = Constante de Faraday

n = El número de electrones involucrados en la reacción electroquímica

d_{RCE} = Diámetro del cilindro en m

ν = Viscosidad cinemática de la solución en $m^2.s^{-1}$

C_i = Concentración de la especie química en el seno de la solución en $mol.m^{-3}$

D_i = Coeficiente de difusión, $m^2.s^{-1}$

u = La velocidad del cilindro rotatorio en cm/s . donde, $u = (rpm * \pi * \text{diámetro de RCE}) / 60$

1.4.5 CORRELACIÓN DE TRANSFERENCIA DE MASA

La corrosión, siendo limitada por la velocidad de transferencia de masa, se asume, cuando la pendiente de la línea calculada de la velocidad de corrosión vs la velocidad periférica, ambos en formato log-log, es aproximadamente 0.7. ⁽⁷⁵⁾ Este exponente fue derivado usando la analogía Chilton-Colburn. ⁽⁷⁶⁾ En la relación de curvatura del factor de fricción vs el número de Reynolds se ajustan en un rango de 10^3 a 10^5 en formato lineal log-log coordinados por la ecuación,

$$\frac{f}{2} = 0.0791 Re^{-0.3} \quad (1-47)$$

Esta ecuación condujo a la expresión de uso común, que relaciona el número Sherwood con el número de Reynolds,

$$Sh = 0.0791 Re^{0.7} Sc^{0.356} \quad (1-48)$$

Pero esta relación no es solo la relación que ha sido desarrollada para el electrodo de cilindro rotatorio. La ecuación (1-46), es actualmente una



linealización de la función de curvatura. Podría ser a través de la desviación de 0.7 (analogía Chilton-Coltun), la salida de energía, causada por el completo control de transferencia de masa, pero puede tener más desviaciones causadas por las limitaciones de la capacidad de predicción lineal. Entendiendo las restricciones, es importante hacer apropiadas conclusiones acerca del control de transferencia de masa.

Las primeras mediciones de los coeficientes de fricción, sobre el electrodo de cilindro rotatorio, entre en el rango del número de Re 10^3 y 10^6 aproximadamente, resultaron en la siguiente relación entre el factor de fricción y el número de Re ⁽⁷⁷⁾ (ver gráfica, figura 1.27),

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -0.6 + 4.07 \text{Log}_{10}(Re\sqrt{f}) \quad (1-49)$$

La ecuación anterior, fue por si misma derivada como el mejor ajuste, para los datos del factor de fricción graficados como $\frac{1}{\sqrt{f}}$ vs $Re\sqrt{f}$.

De la analogía de Chilton-Colburn, el número de Sherwood o el coeficiente de transferencia de masa pueden ser relacionados con el factor de fricción por,

$$St = \left(\frac{Sh}{ReSc}\right) = \frac{k}{u} = \left(\frac{f}{2}\right) Sc^{c-1} \quad (1-50)$$

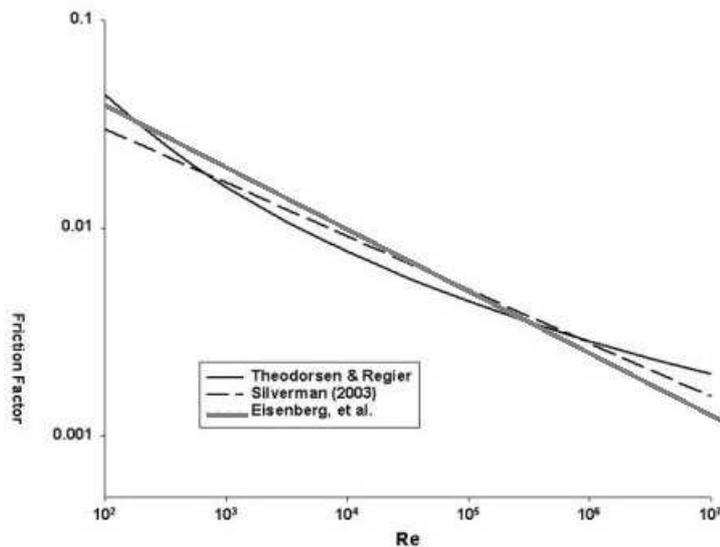


Figura 1.27. Gráfico de la analogía entre factor de fricción y el número de Reynolds (tomado de D.C. Silverman Corrosion 2003 ⁽⁷⁸⁾).

Donde St , es el número de Stanton. El exponente. $c-1$, se .ha evaluado entre -0.644 y -0.69 dependiendo del autor y del estudio. La ecuación (1-49), es sustituida en la ecuación 1-48 para obtener el número de Sherwood



vs el número de Reynolds de la relación del factor de fricción. La ecuación resultante requiere cálculos interactivos. La ecuación 1-47, es solo una aproximación de esta relación.

La gráfica, figura 1.28, muestra varias analogías entre el número de Sh ó número de Sc^n vs el número de Re. El exponente en el número de Sc se asumió como constante

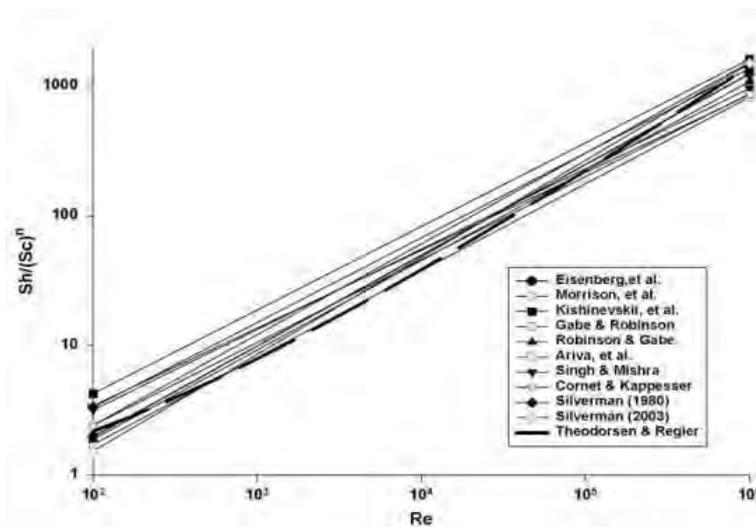


Figura 1.28. Relación entre el número de Sh/Sc vs número Re (Tomado de D.C. Silverman Corrosion 2003 ⁽⁷⁸⁾)

1.4.6 EFECTO DEL TRANSPORTE DE MASA EN LA REACCIÓN DE CORROSIÓN

El transporte de masa es principalmente importante para la velocidad de corrosión en ambientes donde la reacción catódica es la limitante, por ejemplo en soluciones neutras conteniendo oxígeno disuelto. La velocidad máxima de corrosión, en tal situación, es dada por la densidad de corriente límite de la reacción catódica de la superficie:

$$i_{corr} = i_{lim} \quad (1-51)$$

Un ejemplo de corrosión del acero en una solución neutra aireada, en el cual la velocidad de reacción de reducción de oxígeno es fuertemente controlado por transporte de masa. La corrosión de los metales, usualmente lleva a la formación de iones de metal disuelto en la superficie corroída. Estos iones se difunden hacia el seno de la solución y como una consecuencia, de un gradiente de concentración en la capa de difusión adyacente al electrodo.



Con el incremento de la velocidad de disolución, la concentración de la superficie de especies disueltas incrementa, el caso contrario para los reactantes de transporte de masa. Con la concentración de superficie en altas densidades de corriente, puede ser que alcance la concentración de saturación resultando en la precipitación de una sal formada, entre el metal catión y el electrólito anión. Esta precipitación ocurre en la superficie de electrodo y que da como resultado la formación de una película sólida a través de la cual los iones necesariamente migraran después de ser disueltos en la solución. ⁽⁷⁹⁾

.



Capítulo 2 :

Publicaciones precedentes sobre aleaciones base aluminio, libres de indio y mercurio.





(1970) A. J. Sedriks et al. ⁽⁸⁰⁾ Analizaron el efecto del tratamiento térmico de envejecido en la corrosión electroquímica y corrosión bajo tensión, en una aleación de Al- 5.3 %wt Zn- 2.5 %wt Mg en solución conteniendo cloruros. Se varió el pH de 1 a 6.2. Se encontró que la reducción de pH, en valores menores que 4, acelera la corrosión en ausencia de tensión, debido a la mejora del proceso catódico en general. La dependencia del pH en el inicio de la grieta no es tan evidente, en comparación con el aumento de la velocidad de corrosión a $\text{pH} \leq 4$. Se concluye que la propagación de la grieta en corrosión bajo tensión en el sistema metal solución, es provocada por la disolución anódica localizada, como resultado la deformación plástica en una zona libre de precipitados.

(1970) A. J. de Ardo et al. ⁽⁸¹⁾ Investigaron el impacto de la microestructura en la corrosión bajo tensión, de una aleación de alta pureza de Al- 6.8 %wt Zn- 2.3 %wt Mg en solución acuosa (3 %wt de NaCl). Los resultados de especímenes con una microestructura controlada y una carga de 40,000 psi, indican una fuerte influencia del tipo y tamaño de precipitado en la corrosión bajo tensión. Incluso el espacio entre los precipitados en la matriz, tiene cierto dominio en el proceso de deformación. El precipitado en el límite de grano tiene influencia en la deformación, solo en casos específicos. Los resultados anteriores se obtuvieron por microscopía electrónica, en probetas deformadas y no deformadas. Las conclusiones de este modelo se basaron en las observaciones.

(1974) P. K. Poulouse et al. ⁽⁸²⁾ Se estudió la cinética de fractura de la aleación Al- 5.5 Zn- 2.5 Mg, en solución de NaCl al 3 %wt, utilizando diferentes tratamientos térmicos. En las pruebas de velocidad de fractura como función de la tensión aplicada, se encontró que la velocidad de fractura es inversamente proporcional al volumen de precipitados de MgZn_2 , en el límite de grano. P.K. Poulouse et al., propone que los precipitados pueden tomar la función de ánodos de sacrificio y detener la corrosión bajo tensión ó grietas.

(1991) J. A. Juarez-Islas et al. ⁽⁸³⁾ La creciente demanda de materiales de baja densidad y peso, especialmente en la industria aeroespacial. Incrementa el desarrollo de nuevos materiales, tomando en cuenta costo y rendimiento. Los candidatos para tal desarrollo son; magnesio, aluminio y titanio, especialmente por su baja densidad. La presente es una contribución con el progreso de las aleaciones Al-Zn-Mg. Se midió la microdureza como magnitud inicial de la estabilidad térmica, después de 1



hora, a una temperatura de 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C, en especímenes de rápida solidificación. Para la caracterización se apoyó con técnicas de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. La aleación Mg- 12Al- 2.5Zn- 3Si (%wt) tiene resultados promisorios, en comparación con las aleaciones de tipo AZ91-HP y EA65, bajo las mismas condiciones de solidificación y tratamiento térmico.

(1995) P. Lengfeld et al. ⁽⁸⁴⁾ Analizaron la microestructura y las propiedades mecánicas del proceso de atomización de las aleaciones 7xxx. Antes y después, del tratamiento térmico de envejecido y el proceso de extrusión. En aleaciones variando el contenido de Zn, se clasificaron como; 7075 (5.4 %wt), 7150 (6.62 %wt) y 7150x (12.4 %wt). Utilizaron técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión. En el máximo de envejecido y condiciones de extrusión, la aleación 7150x reveló la presencia de partículas de fases secundarias, $Mg(Zn,Cu)_2$ y $MgSi_2$. Resultados similares para la aleación 7075, más la presencia de la fase Al_7Cr . En los procesos de envejecido y extrusión, fue requerido reducir el tiempo de envejecido, para alcanzar la dureza máxima. En el máximo del proceso de envejecido en todas las aleaciones incrementa la cantidad Zn conforme incrementa la fracción en volumen de precipitados η' , lo cual mejoró el comportamiento mecánico, a temperatura ambiente. Por otro lado disminuyó la resistencia a la fractura, en un rango de carga de 12 a 16 Mpa \sqrt{m} . Este comportamiento se atribuyó a la presencia de poros, que sirvió como puntos de inicio de grietas, tal hipótesis se apoyó con la técnica MEB. Se observó la mayor resistencia mecánica para la aleación 7150x.

(1995) P.L. Cabot et al. ⁽⁸⁵⁾ Estudiaron el efecto de la microestructura, sobre la pasivación y la corrosión de la aleación Al-Zn-Mg (5 %Zn, 1.66 %Mg, Cu 0.23%Nb), en una solución de NaCl (concentración, 0.1 mol-dm⁻³). Se hicieron mediciones de potencial a circuito abierto, voltagramas cíclicos y espectroscopía de impedancia electroquímica. Se obtuvieron cambios en la composición de la matriz y el tamaño del precipitado, via tratamiento térmico. Se midió el potencial de corrosión en la solución NaCl con oxígeno saturado (1 atm). Las medidas de impedancia se hicieron después de estabilizar el potencial. En todos los espectros de impedancia obtenidos, en el diagrama de Nyquist (en la región pasiva), se observó un semicírculo capacitivo. En la región de picaduras un *loop* inductivo, se relaciono con la relajación de las especies adsorbidas. La depresión observada en el semicírculo capacitivo, fue relacionada con el tamaño de



los precipitados. Los circuitos equivalentes propuestos, se desarrollaron de acuerdo con la microestructura observada.

(1996) J. A. Garrido *et al.* ⁽⁸⁶⁾ Examinaron la resistencia a la corrosión localizada, de la aleación Al- 5% Zn-1.7% Mg-0.23% Cu, denominada como aleación *H*. Se le adicionaron elementos y las aleaciones se clasificaron como; 0.14% Cr (L), 0.053% Nb (J), 0.14% Cr y 0.053% Nb (O). Por recocido (A), laminado en frío (ST), templado (F), templado y envejecido (B), templado en dos etapas, más envejecido (C). Apoyado con técnicas como; microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y voltagramas cíclicos (VC), en soluciones de NaCl, con un rango de concentración 0.1- 1 mol-dm⁻³. El potencial de ruptura se encontró en el espécimen F, basado en la fase super-saturada. También se encontró en los especímenes A y ST basado en dos fases; la matriz de solución sólida y grandes precipitados de MgZn₂ (0.2-0.4 μm). Se observó que los precipitados desaparecían, antes que el potencial de ruptura se presentara. Por el contrario con la máxima anódica, el potencial de ruptura fue encontrado en los especímenes B y C, consistente de fases; matriz solución sólida y pequeños precipitados (0.02 μm). El potencial de ruptura después de la máxima anódica, se relaciono con la propagación de la picadura, previamente nucleadas al azar. Los VC de los especímenes B y C, corresponden, a las aleaciones con mayor resistencia a la corrosión bajo tensión y agrietamiento. Potenciales de repasivación, se caracterizaron, como la buena resistencia a la corrosión, que se incrementa con la adición de Cr y Nb. Estos elementos se vincularon con la buena distribución en la aleación y en la película de óxido. El potencial de repasivación incrementa en el orden; H ≤ J ≤ L ≤ O. Para un tratamiento térmico dado; F ≤ A ≈ ST ≤ B ≈ C para una composición dada.

(1997) A. Barbucci *et al.* ⁽⁸⁾ Se estudiaron la electroquímica y el fenómeno de la corrosión, en la aleación Al-Zn-Mg, en soluciones de NaCl al 3 % y Na₂SO₄ al 3%. Se hicieron curvas de polarización con corriente alterna y corriente directa. Se caracterizó la estructura de superficie con técnicas como; MEB y espectroscopía de rayos x. Aplicaron diferentes tratamientos térmicos, analizando la dispersión de la fases intermetálicas. Concluyeron que una buena dispersión de precipitados (τ), corresponde a una buena eficiencia electroquímica. Es necesario un contenido mínimo de Mg y Zn (5 %at.), para la formación de intermetálicos y así, promover la ruptura de la película protectora de óxido. La aleación 90Al-5Mg-5Zn, tiene un buen comportamiento electroquímico y se propone como material para los nuevos ánodos de sacrificio.



(1998) A. Deschamps *et al.* ⁽⁸⁷⁾ Analizaron la cinética del tratamiento térmico de envejecido en la fase ternaria de la aleación Al-Zn-Mg. También, relacionó la tensión superficial y un posterior envejecimiento. Para estudiar la secuencia de precipitación, utilizó el calorímetro de barrido diferencial. La microestructura se examinó con la técnica de microscopía electrónica de transmisión. Encontraron que los cambios en la tensión superficial dependen en gran medida, de los parámetros del tratamiento térmico. Debe considerarse la competencia entre la precipitación homogénea y heterogénea, en las dislocaciones. La nucleación de la fase η , controla el efecto de tensión, en la medida más alta de dureza. Depende de la velocidad de calentamiento y de la temperatura de envejecimiento. El efecto del envejecimiento en la tensión superficial, es el incremento de la cinética total, debida a; una precipitación rápida en las dislocaciones y disolución homogénea.

(1998) A. Barbucci *et al.* ⁽¹⁷⁾ En una investigación metalúrgica de aleaciones Al-Zn-Mg ($\text{Al}_{90}\text{Mg}_5\text{Zn}_5$ y $\text{Al}_{95}\text{Mg}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}$), demostraron la existencia de una solución sólida basada en aluminio (matriz α -Al), más una fase intermetálica (τ) finamente dispersa en la matriz de aluminio. Fase τ , de composición $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$. La morfología de la aleación Al-Zn-Mg y los intermetálicos da la capacidad de activación de la aleación, cuando se expone a un medio agresivo conteniendo Cl. Los intermetálicos son sitios anódicos generando la ruptura de la película de óxido, por consecuencia la disolución de la misma. Las técnicas para esta investigación fueron microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

(1999) K.Stiller *et al.* ⁽⁸⁸⁾ Las propiedades mecánicas de la aleación Al-Zn-Mg, dependen en gran medida de precipitación de la fase metaestable rica en Zn y Mg. Este trabajo investigó la precipitación de las fases, en el área industrial. El tratamiento térmico se hizo en dos etapas; 100°C y 150°C. Utilizaron; microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía de iones de campo. Observaron dos formas paralelas de precipitación. Una involucra la formación y disolución ordenada de las zonas GP (I). La otra forma involucra la formación de grupos, tipo II, con arreglo atómico diferente a la matriz de Al, que se desarrolla en fase η . Generalmente la razón de Zn:Mg en todos los tipos de soluto atómico, incrementa con el tiempo de envejecido. Después del envejecimiento en dos etapas (5 hrs a 100°C más 6 hrs a 150°C) mostró una distribución de precipitados de 6 nm de tamaño aproximadamente. De composición 84.5% Al:9% Zn:7.5% Mg.



(2000) J.C. Werenskiold *et al.* ⁽⁸⁹⁾ Se investigó la cinética de los precipitados en la aleación AA7108.7 Al-Zn-Mg, utilizando, ángulo de dispersión de rayos X, MET y un equipo con un modelo de estado variable, en relación a; (I) la precipitación y crecimiento, (II) el crecimiento y engrosamiento. El modelado y los experimentos se realizaron para el tratamiento térmico isotérmico a 120, 140, 150, 160 y 170°C. La evolución de la temperatura en la precipitación dependen de los parámetros, ΔG_0 , reflejando importante cambios, en los mecanismos de nucleación. Estos cambios encontrados en tratamientos térmicos, bajo diferentes condiciones. El modelo, es capaz de describir diferentes condiciones de nucleación.

(2000) A. Barbucci *et al.* ⁽⁹⁰⁾ El aluminio, es aleado con otros elementos y tratado térmicamente. Para mejorar y adaptar sus características requeridas. Estos procesos de cambio en la estructura original de Al son a partir de una solución sólida homogénea a una estructura polifásica compleja. El crecimiento de intermetálicos en la matriz, permite el endurecimiento de la aleación. En este trabajo se investigó y discutió, la influencia de los intermetálicos formando en algunos binarios y aleaciones ternarias (Al-Cu, Al-Cu-Be, Al-Zn-Mg). Técnicas utilizadas; polarización anódica, impedancia electroquímica y análisis de superficie (MET, MEB, EEA). Se demostró que en soluciones con iones agresivos (Cl^-), la disolución de metal comienza en sitios activos (intermetálicos), así como la ruptura de la capa de óxido. Conocer los potenciales de ruptura, es una herramienta para conocer la capacidad anticorrosiva de la película de óxido.

(2001) R. H. Jones *et al.* ⁽⁹¹⁾ Se demostró que la corrosión bajo tensión y corrosión en general, de la aleación Al-Mg y AA5083, dependen de la precipitación del Mg fase rica en β (Al_3Mg_3), pero no esencialmente en los límites de grano. Estos resultados se determinan midiendo el progreso del enriquecimiento, de Mg y de la precipitación de la fase β . Utilizaron técnicas como; espectroscopía de electrones Auger (EEA), microscopía electrónica analítica (MEA), microscopía electrónica de barrido y por análisis electroquímicos (curvas de polarización, medidas de potencial). Las pruebas de desarrollo de fractura demuestran, el crecimiento de la grieta a potenciales anódicos sin aumento de potencial catódico. Los medidas electroquímicas demuestran que la fase β en el Al tiene velocidades de corrosión altas a potenciales de circuito abierto, promueve considerablemente la reducción de H. En la aleación AA5083 incrementa la fase β , como resultado del tratamiento térmico (100 hora a 175°C).



(2001) L. K. Berg et al. ⁽⁹²⁾ Analizaron la estructura de las zonas GP de la serie 7xxx (Al-Zn-Mg), por métodos como; microscopía electrónica de transmisión y difracción del área seleccionada. Existen dos tipos de zonas GP; (I) y (II), se caracterizan por sus patrones de difracción de electrones. Concluyeron: Zonas GP(I), se forman desde temperatura ambiente hasta 140-150°C, independientemente de la temperatura de temple. Estas son coherentes con la matriz de Al y el ordenamiento interno de Zn y Al ó Mg en la red matriz. Propusieron que se basan en AuCu (I). Zona GP (II), se forman después del temple con temperaturas superiores a 450°C, por envejecimiento a temperaturas superiores a 70°C. Son capas ricas en Zn, con orden interno y forma elongada.

(2001) C. Wolverton et al. ⁽⁹³⁾ Demostraron como los principios de cálculos de energía total se utilizan, para dilucidar las entalpias de formación de los precipitados complejos en aleaciones de Al. Se calculó la energía, para cada uno de los modelos de estructuras cristalinas de los precipitados; S (Al-Cu-Mg), η' (Al-Zn-Mg) y Q(Al-Cu-Mg-Si), disponibles en la literatura, que permita una evaluación crítica. Para S y η' las estructuras recientemente propuestas (basado en MEB), producen energías muy altas y se sugiere, que estos modelos deberían ser re-evaluados. Para los tres precipitados, las estructuras basadas en mejoras de difracción de rayos X, proporcionan energía y parámetros razonables. Además pueden predecir, la reducción de energía de los sitios ocupados y la estequiometría de las fases precipitadas, donde la información experimental es incompleta. Se propone que los principios de cálculo para energía total pueden ser utilizados en el futuro, como una técnica complementaria, para el estudio de estructuras de los precipitados.

(2001) A.V. Benedetti et al. ⁽⁹⁴⁾ Analizaron el efecto de la adición de Fe en la microestructura y la resistencia a la corrosión de la aleación Al-Zn-Mg, en condiciones de fundición, recocido y envejecido, en soluciones conteniendo cloruros. Utilizaron microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, energía de dispersión de rayos x, polarización cíclica y potencial a circuito abierto. El 0.3% de Fe en la aleación limitó el crecimiento de los precipitados ($MgZn_2$), en condiciones de recocido y envejecido. Se observó una grande cantidad de partículas ricas en Fe y una pequeña cantidad de precipitados $MgZn_2$. Encontraron en las medidas de potencial a circuito abierto, en solución de NaCl (0.1M saturada de O_2), potenciales más anódicos y más susceptible a la corrosión por picaduras. Las picaduras se encontraron principalmente junto a las partículas de Fe.



(2002) M. A. Talavera et al. ⁽⁹⁵⁾ Desarrollaron aleaciones de Al libres de In/Hg, como ánodos de sacrificio para la protección catódica. Se midió; su eficiencia electroquímica de acuerdo con la norma DNV RP 401, potencial de corrosión vs tiempo, impedancia electroquímica y curvas de polarización. En electrólito 3% NaCl. Encontraron eficiencias de 61.43% que corresponde a una densidad de corriente de 1833 A-hr/Kg, en condiciones de colada. Una posible explicación de la baja eficiencia, sería la formación de productos de corrosión en la superficie y una auto-corrosión. La presencia de una segunda fase, afecta el comportamiento electroquímico de la aleación estudiada, Al-Zn-Mg-Li.

(2002) T. Engdahl et al. ⁽⁹⁶⁾ Estudiaron el efecto del tratamiento térmico y la composición del material precipitado, de la aleación Al-Zn-Mg. Usando; microscopía electrónica de transmisión y microscopía de iones de campo. Analizaron dos tipos de aleaciones; aleación a) con proporción de Zn:Mg (1.7 y 3.2), aleación b) con bajo contenido, de Cu y Zn:Mg. Encontraron que en materiales libres de Cu, contenían zonas GP(II), para todos los tratamientos térmicos. El número de precipitados η' aumento a lo largo del tiempo de envejecido, siendo la fase dominante, precipitando en un máximo de 6 hrs a 150°C. También se observaron zonas GP en el material conteniendo Cu. En un análisis dimensional de átomos, muestra que la cantidad de Zn:Mg en los precipitados decrece con el incremento del tratamiento térmico y la densidad de las partículas disminuye. El Cu se incorpora a los precipitados, decrece la densidad de la partícula e incrementa su tamaño. Altas proporciones de Zn:Mg reduce el tamaño de partícula e incrementa la densidad.

(2002) A. H. Moreira et al. ⁽⁹⁷⁾ Investigaron la corrosión electroquímica y pasivación de la aleación Al-5Zn-1.7Mg-0.23Cu-0.053Nb, con diferentes tratamientos térmicos (laminado en frío, recocido, templado y envejecido), en soluciones conteniendo cloruros y sulfatos. Con la ayuda de técnicas como; polarización cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y microscopía electrónica de barrido. En las curvas de polarización cíclica, se observó que la adición de sulfatos a la solución de Cl^- , el potencial de ruptura se desplazó a potenciales más anódicos, este cambio es poco reproducible. Con la adición de sulfatos el potencial de repasivación se desplaza ligeramente en dirección negativa, estos potenciales son más reproducibles. Cuando las aleaciones son polarizadas potenciodinámicamente en la región de potencial pasivo, el sulfato se incorpora a la película de óxido, lo que limita la adición de Cl^- , promoviendo el consumo de Zn y disminuyendo el Mg. El sulfato hace las aleaciones más



sensibles a la corrosión, aumenta las propiedades de fractura de la película superficial y favorece el ataque por picaduras.

(2003) C. Gonzalez et al. ⁽⁹⁸⁾ De las aleaciones de Al se caracterizaron sus propiedades electroquímicas y microestructura, como ánodos de sacrificio. La aleaciones fueron fundidas y vaciadas por gravedad en moldes de acero, en una atmosfera de argón. La microestructura consistió, en α -Al dendritas, más fase τ con el 0.68 a 2.22 % Vol. en la matriz y eutéctico en las regiones interdendríticas. Después del tratamiento térmico, la fase τ incremento al 5%. Las eficiencias electroquímicas se obtuvieron en un máximo de 73% y 87%, en condiciones de colada y tratamiento térmico, respectivamente. Los resultados de este análisis ayudaron a la selección de la composición y microestructura de la aleación, para la generación de nuevos ánodos de Al, libre de In y Hg. Proponen la aleación Al-5.3 % at Zn-6.2 % at Mg, con 87 % de eficiencia y 5 % vol. de fase τ .

(2004) R. G. Song et al. ⁽⁹⁹⁾ Se investigó la corrosión bajo tensión, la fragilización por hidrogeno y el efecto de un máximo de envejecido, en la aleación Al-Zn-Mg-Cu. Durante el proceso de envejecido, se tomaron dos máximos. Encontraron que para un envejecido a 413°K disminuyó la corrosión bajo tensión, indicando que es posible para el tratamiento de envejecido 7175 el incremento de dureza. La fragilización por hidrogeno es directamente proporcional a la carga de H utilizada e inversamente proporcional al tiempo de envejecido. La segregación de Mg en el límite de grano en las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu, reduce la energía total del sistema y es considerado un comportamiento espontaneo. La segregación de Mg e H en límite de grano disminuye la dureza, resultando en fragilización. La fragilización por H es aun más seria cuando se conjuga con la concentración de Mg. Por lo tanto la segregación juega un papel muy importante en la corrosión bajo tensión.

(2005) J. Soto et al. ⁽¹⁰⁰⁾ De la aleación Al-5.3 Zn % at. (12 %wt) con adiciones de Mg de 5.5-11 % at. (4.6-9.2 % wt), se determinó y pronosticó la distribución del soluto en la matriz α -Al. Con uso del modelo de solidificación dendrítica de las aleaciones multicomponentes, con diferente coeficientes de difusión líquida. Se encontró una distribución de Zn+Mg ≤ 7.0 % at. y un contenido da fase τ , de 5.94 % vol. De acuerdo con la cuantificación y distribución de soluto, la aleación Al-5.3 % at. Zn-6.5 % at. Mg tiene características prometedoras como ánodo de sacrificio. Los datos de concentración de soluto, se utilizaron para predecir la máxima



cantidad de fase τ en la matriz α -Al, lo cual posiblemente tiene un impacto positivo, en la eficiencia electroquímica.

(2005) O. Alvarez et al. ⁽¹⁰¹⁾ Caracterizaron la microestructura obtenida por solidificación de la aleación Al-Zn-Mg, utilizando la sección vertical del diagrama ternario 5.3 % Zn, los datos del análisis térmico y las ecuaciones para el crecimiento dendrítico e intermetálicos. Los resultados de la caracterización y predicción de la microestructura, se utilizaron para seleccionar una apropiada composición de la aleación Al-Zn-Mg, como ánodos de sacrificio para la protección catódica contra la corrosión en estructuras expuestas a ambiente marinos. En este trabajo se propone la aleación Al-5.3 % at. Zn-6.5 % at. Mg.

(2006) Yonng-Dong et al. ⁽¹⁰²⁾ Estudiaron el efecto de pequeñas adiciones, de Sc y Zr en la microestructura y propiedades mecánicas de la aleación Al-8.2 Zn-2.1 Cu. Utilizaron técnicas de caracterización tales como; de microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los resultados muestran, que con la adición del 0.18 % (fracción en masa) de Zr y Sc los granos pueden ser refinados en cierta medida. Zr y Sc generan un efecto de refinamiento del grano y estructura equiaxial, porque $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ se forma frente a la precipitación de los granos de α -Al. La adición de 18% de Zr no aporta mayor elasticidad y resistencia a la tensión, pero si una mejor resistencia a la recristalización, este efecto es mayor en la adición conjunta de Zr y Sr. El incremento de la dureza y elasticidad de las aleaciones, se relaciona con el aumento del refinamiento de granos, la consolidación de las partículas precipitadas y fortalecimiento de los principios de la sub-estructura.

(2007) R. Orozco et al., 2007 ⁽¹⁰³⁾: En el presente trabajo se caracterizó la microestructura y el comportamiento electroquímico de la aleación Al-5.3 % at. Zn-x % at. Mg% ($x = 5.5-8.5$), para evaluar su desempeño como ánodos de sacrificio de Al, para la protección catódica de estructuras expuestas a entornos marinos. Los experimentos se centraron en la influencia del contenido de Mg en el comportamiento electroquímico, la eficiencia electroquímica y revelar cualquier tendencia a la pasivación. Se utilizaron ensayos electroquímicos, DNV RP B401, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica y microscopía electrónica de barrido. Se ha demostrado que al aumentar el contenido de Mg existe una mejora de las propiedades electroquímicas de aleación de aluminio, tales como la capacidad actual y la eficiencia electroquímica.



(2007) L. P. Huang *et al.* ⁽¹⁰⁴⁾ Investigaron de la aleación Al-Zn-Mg los efectos de la alta temperatura en los tratamientos de precipitación, la dureza, la corrosión bajo tensión, corrosión intergranular y corrosión exfoliación. Con técnicas como MEB, MET, curvas de polarización y pruebas mecánicas de tensión. Utilizaron soluciones salinas como electrólito. Encontraron de la alta temperatura, la pre-precipitación se puede mejorar la discontinuidad de la distribución de lo precipitados en el límite de grano, aumentar el contenido de cobre en el límite de grano y conducir al aumento en el factor de intensidad de tensiones críticas, con la misma fuerza y ductilidad. Además, la aleación Al-Zn-Mg con el tratamiento pre-precipitación tiene una mayor resistencia a la corrosión intergranular y corrosión-exfoliación.



Capítulo 3 : Técnica experimental





INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se estudiaron dos diferentes aleaciones Al-Zn-Mg. La primera aleación pertenece al grupo de ánodos fabricados en el instituto de materiales para la protección catódica de buques. Este ánodo no fue utilizado, el resto fueron montados para protección catódica, los cuales tuvieron que ser retirados antes del tiempo esperado, ya que habían dejado de cumplir con su función (protección catódica). A esta aleación se le denominó I.M.*, ver Figura 3.1 (a). El objetivo de estudiar este ánodo radica en investigar la razón del mal funcionamiento de esta serie de ánodos y contribuir con los resultados obtenidos con el desarrollo de ánodos Al-Zn-Mg.

La segunda aleación fue fabricada en la facultad de Química y se le denominó aleación F.Q.* (ver figura 3.1 b). El propósito de fabricar dicha aleación fue tratar de reproducir (es uno de los principios esenciales del método científico y se refiere a la capacidad que tenga una prueba o experimento de ser reproducido o replicado), la aleación con mejores características electroquímicas reportada en investigaciones previas.⁽²⁸⁾ Finalmente estudiar su comportamiento electroquímico bajo diferentes condiciones de trabajo, especialmente en condiciones de flujo turbulento.

Para estudiar el comportamiento electroquímico de cada aleación fue determinada la composición química, se caracterizó la microestructura con la aplicación de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se evaluó su dureza con durómetro rockwell y vickers. Se utilizaron técnicas electroquímicas tales como extrapolación de Tafel e impedancia electroquímica.

Los resultados y discusión se presentan de acuerdo con cada técnica utilizada, con el orden mencionado anteriormente, en el capítulo 4.

F.Q.* Aleación fabricada en la Facultad de Química, UNAM.

I.M.* Aleación fabricada en el Instituto de Materiales, UNAM.

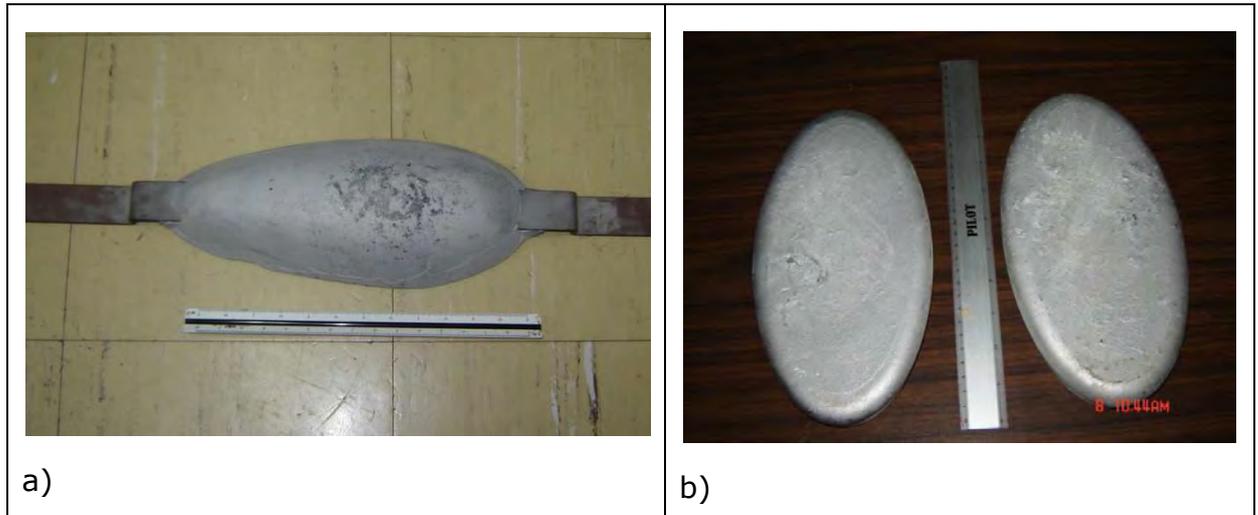


Figura 3.1. a) Ánodo I.M. fabricado en el Instituto de materiales y b) ánodos F.Q. fabricado en el Depto. de Metalurgia de la Facultad de Química.

3.1 FABRICACIÓN DE LA ALEACIÓN

Como primer paso para la fabricación de la aleación, se verificó la composición química de los materiales aluminio, magnesio y zinc (de pureza comercial 99.9%) con un análisis de espectrometría de emisión óptica. El material se cortó utilizando una sierra vertical, después se limpió con cepillo posteriormente con acetona para eliminar algún exceso de grasa o suciedad. ⁽¹⁰⁵⁾

La temperatura de fusión fue de 760°C controlada con un termopar tipo K. Se utilizó un crisol de carburo de silicio con capacidad para 3 kg se colocó el material de carga, el zinc se puede introducir sin problemas con el ambiente aun por arriba de su punto de fusión. El magnesio se manejó con cuidado especial, se envolvió en papel aluminio para entrar en la carga. Antes de vaciar la carga se desgasificó con gas argón de pureza comercial durante 1 minuto aproximadamente.

Se retiró la escoria y después se vació por decantación en moldes de metal. El lingote se enfrió a temperatura ambiente, enfriando con mayor rapidez en las paredes de la lingotera, disminuyendo la velocidad hacia el centro.

Posterior al enfriamiento se realizó el tratamiento térmico de envejecido, 5hrs a 400°C, con la finalidad de elevar el número de precipitados que repercute en la eficiencia electroquímica. Durante el tratamiento térmico se



desgasificó con gas Argón. Los lingotes se templaron en agua. Finalmente se maquinaron de acuerdo a las necesidades de cada prueba.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

3.2.1 PULIDO ESPEJO

Las probetas de experimentación se desbastaron con papel de carburo de silicio 240, 320, 400 y 600 en el mismo orden. Al terminar cada desbaste la probeta se giró 90° con el fin de eliminar las marcas del desbaste anterior, después se pulieron en una pulidora (en este caso, marca metalserv), paño y alúmina, tamaño de grano 1.0 y 0.3 μ . Se hace una limpieza por ultrasonido con agua destilada y al final se secaron con acetona.

3.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Como primer paso, se pulieron las probetas a terminado espejo, posteriormente se reveló la microestructura con solución Keller (2 ml 48%HF. + 3 ml HCl conc. + 5 ml HNO₃ + 190 ml agua destilada). Se utilizó esta técnica para caracterizar la microestructura en condiciones de colada y después del tratamiento térmico, usando un microscopio óptico metalográfico Zeiss Olympus.

3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El objetivo de la técnica fue caracterizar la microestructura, identificar cada fase de la aleación y determinar un análisis de composición puntual. Se utilizó un microscopio JEOL JSM-5900LV, los análisis utilizados fueron, detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie. El detector de energía dispersiva, permite colocar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos en las superficies pulidas. Los aumentos usados van desde 43x hasta 15,000x.



3.2.4 DUREZA

Las pruebas de dureza se realizaron en condiciones de colada y de envejecido, para cada aleación. Las muestras montadas en baquelita (ver figura 3.2) preparadas a pulido espejo, se utilizaron principalmente para medir la microdureza con un durómetro Vickers. La técnica consiste en horadar el material, con un penetrador de diamante con forma de pirámide cuadrangular y medir la resistencia que el material tiene a la deformación. Por otro lado también se midió la dureza Rockwell, que es básicamente penetrar la aleación con un cono de diamante. Esta técnica de caracterización se utilizó para conocer de manera indirecta la presencia de precipitados.

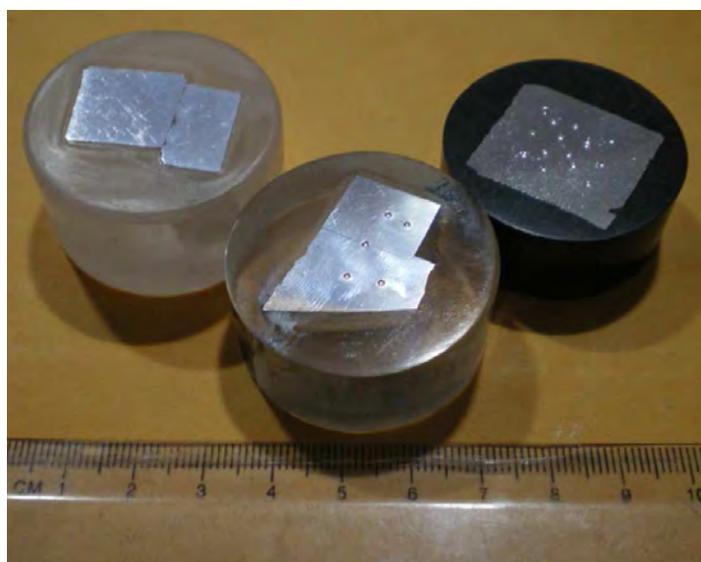


Figura 3.2. Muestras montadas en baquelita para medición de dureza.

3.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3.3.1 ARREGIO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Para caracterizar electroquímicamente la aleación de Al-Zn-Mg bajo condiciones de flujo turbulento, se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio (ECR), ver figura 3.3 y agua de mar sintética como electrólito.

El ECR se ha utilizado en muchas investigaciones debido a su baja complejidad de uso, el flujo turbulento se logra a muy bajas velocidades de rotación. ^(106, 107) La transición entre flujo laminar a turbulento se logra entre 50-300 revoluciones por minuto (rpm). ⁽¹⁰⁸⁾ El ECR cuenta con un motor y un controlador de tal manera que la velocidad de rotación puede



ser manipulada según las necesidades requeridas (ver figura 3.4). Se hizo el arreglo de celda de acuerdo con investigaciones previas,⁽¹⁰⁹⁾ con el electrodo de referencia (Ag/AgCl, saturado), el contra-electrodo de grafito y un electrodo de cilindro rotatorio (ver figura 3.5). El contra-electrodo estuvo sumergido en el electrólito la mayor área posible.



Figura 3.3. Dimensiones del electrodo de trabajo del cilindro rotatorio.



Figura 3.4. Equipo del electrodo de cilindro rotatorio, motor, vástago y controlador de velocidad.

Para las pruebas a 40°C se hizo con la ayuda de un matraz de cinco bocas con sistema enchaquetado. Se introduce agua en la chaqueta con la ayuda de una pequeña bomba y un baño, hasta estabilizar la temperatura en el electrólito. Se midió la temperatura con un termómetro de mercurio.



Figura 3.5. Arreglo de celda de trabajo.

Para las pruebas electroquímicas, tales como extrapolación de Tafel e impedancia electroquímica, se hicieron con un equipo Gill A.C., en condiciones estáticas y flujo turbulento a 500, 1000, 3000, 5000 y 7000 revoluciones por minuto (rpm). A dos temperaturas (temperatura ambiente y 40 °C). Las probetas de experimentación (ver figura 3.6) fueron desbastadas con papel lija 320, 400 y 600. Se les hizo limpieza por ultrasonido con agua destilada y al final se secaron con acetona. Todas las pruebas electroquímicas se hicieron en principio por duplicado y en caso que hubiera discrepancias, se procedería a realizar una tercera prueba.



Figura 3.6: Probetas para las pruebas de flujo turbulento, en electrodo de cilindro rotatorio.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIE

Para aplicar impedancia electroquímica se utilizó, un barrido de frecuencia de 10 KHz a 0.1 Hz, se tomaron 60 lecturas por prueba, imponiendo una señal de 10 mV. Para hacer esta prueba se monitoreo el potencial hasta encontrar un potencial estable (aproximadamente 1.5 hrs o 5 hrs, según la prueba) y así comenzar los ensayos. Cabe mencionar, que para cada prueba se hizo con una probeta sin utilizar previamente, es decir nueva.

En las pruebas de impedancia catódica y anódica se impuso el potencial con el equipo Gill A.C., -850 mV y -950mV, anódico y catódico respectivamente (ver esquema de la figura 3.7). Uno de nuestro propósito en este trabajo fue estudiar la cinética catódica, así que también se corrieron más pruebas de impedancia catódica con un potencial de -1200 mV (ver figura 3.7). Durante estas pruebas, el tiempo de estabilización de potencial fue de 5 Hrs. aproximadamente y se hicieron bajo régimen turbulento (1000 rpm).

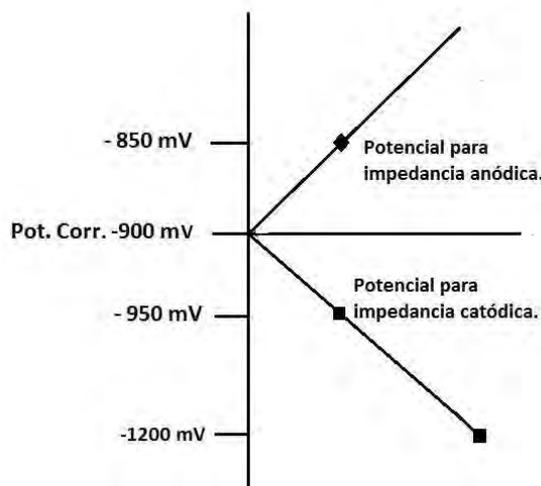


Figura 3.7. Esquema del potencial utilizado para las pruebas de espectroscopía impedancia electroquímica (anódica y catódica).

3.3.3 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Para llevar a cabo la técnica de extrapolación de Tafel se utilizó una velocidad de barrido de 60 mV/min, con un sobrepotencial de 300 mV en sentido anódico y 500 mV en sentido catódico. Estas pruebas también se hicieron con equipo Gill A.C. Para obtener la velocidad de corrosión en mpy (mili-pulgadas por año) se utilizó la ley de Faraday.

$$mpy = \frac{1A}{cm^2} \times \frac{1C}{1A \cdot S} \times \frac{1eq.}{96500C} \times \frac{1molAl}{3eq.} \times \frac{13gr}{1molAl} \times \frac{cm^3}{2.7gr} \times \frac{1in}{2.54cm} \times \frac{1000milipulg.}{1pulg} \times \frac{3600s}{1hr} \times \frac{24hr}{1dia} \times \frac{365dias}{1año}$$

Los datos obtenidos se graficaron con el programa Excel para obtener las curvas de polarización correspondientes.

3.4 ENSAYO NACE PARA LA OBTENCIÓN DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA

3.4.1 PROBETAS PARA ENSAYO NACE

Las probetas utilizadas para la obtención de la eficiencia (ver figura 3.8), bajo norma NACE TM1090-98, ⁽¹¹⁰⁾ son de forma cúbica con un orificio en una área de modo que se sujetará de un vástago de acero inoxidable recubierto



con un barniz aislante. El cubo con un volumen de 8 cm^3 , todas las áreas del cubo se pulieron terminado espejo.

Las probetas de experimentación se montaron por duplicado, una vez perfectamente limpias y libres de grasa, se introdujeron por cinco minutos en la solución pre-limpieza (tabla 3-2), inmediatamente después se limpiaron con suficiente agua destilada y se secaron con acetona. Posteriormente se sumergieron en HNO_3 concentrado durante unos segundos, hasta que los productos negros formados desaparecieran, nuevamente se lavaron con agua destilada y se secaron en una mufla a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Las muestras se depositaron en un desecador, hasta alcanzar la temperatura ambiente y posteriormente, se pesaron por triplicado para proceder a montarse como lo indica el diagrama de la figura 3.9.

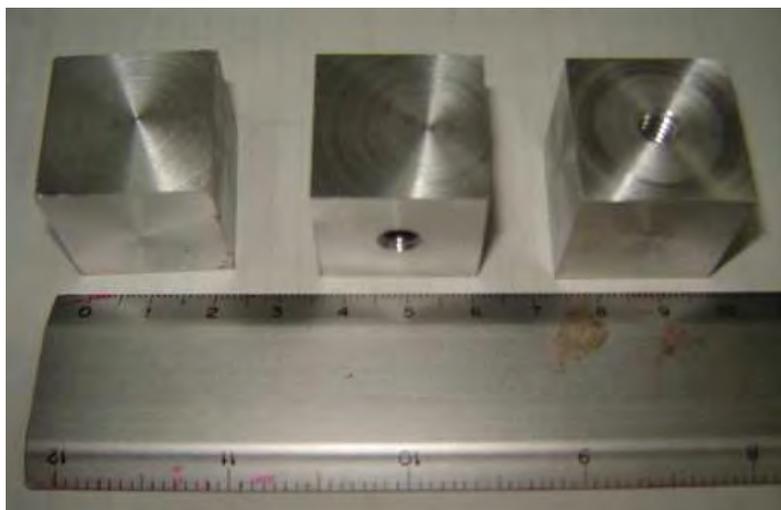


Figura 3.8: Probetas para la prueba de eficiencia electroquímica.

3.4.2 REACTIVOS PARA ENSAYO NACE

Preparación de agua de mar sintética, pH 8.2, de acuerdo con la norma Norma ASTM D1141. ⁽¹¹¹⁾

**Tabla 3-1. Reactivos para la preparación de agua de mar sintética**

10 litros de agua destilada.	
REACTIVO	GRAMOS
NaCl	245.3
MgCl \cdot 6H $_2$ O	52.0
Na $_2$ SO $_4$	40.9
CaCl $_2$	11.6
KCl	6.95
NaHCO $_3$	2.01
KBr	1.01
H $_3$ BO $_3$	0.27
SrCl $_2$ \cdot 6H $_2$ O	0.25
NaF	0.03

Los siguientes reactivos están estipulados en la norma NACE TMO190-98, ⁽¹¹⁰⁾ se utilizaron para la evaluación de la eficiencia electroquímica. Solución pre-limpieza.

Tabla 3-2. Solución para el decapado de la muestra.

50 gramos de NaOH
1000 ml de H $_2$ O destilada
HNO $_3$ concentrado

Solución post-limpieza,

Tabla 3-3. Reactivos para la solución post-limpieza

28 gramos de CrO $_3$
41 ml de H $_2$ PO $_4$
1400 ml de agua destilada



Decapado de la malla de acero galvanizado,

Tabla 3-4. Reactivos para la preparación de solución

90 partes de H ₂ O
10 partes de HNO ₃

Solución para el coulombímetro,

Tabla 3-5. Reactivos para preparar la solución del coulombímetro.

100 gramos de CuSO ₄ ·5H ₂ O
27 ml de H ₂ SO ₄
62 ml de etanol
1000 ml de agua destilada

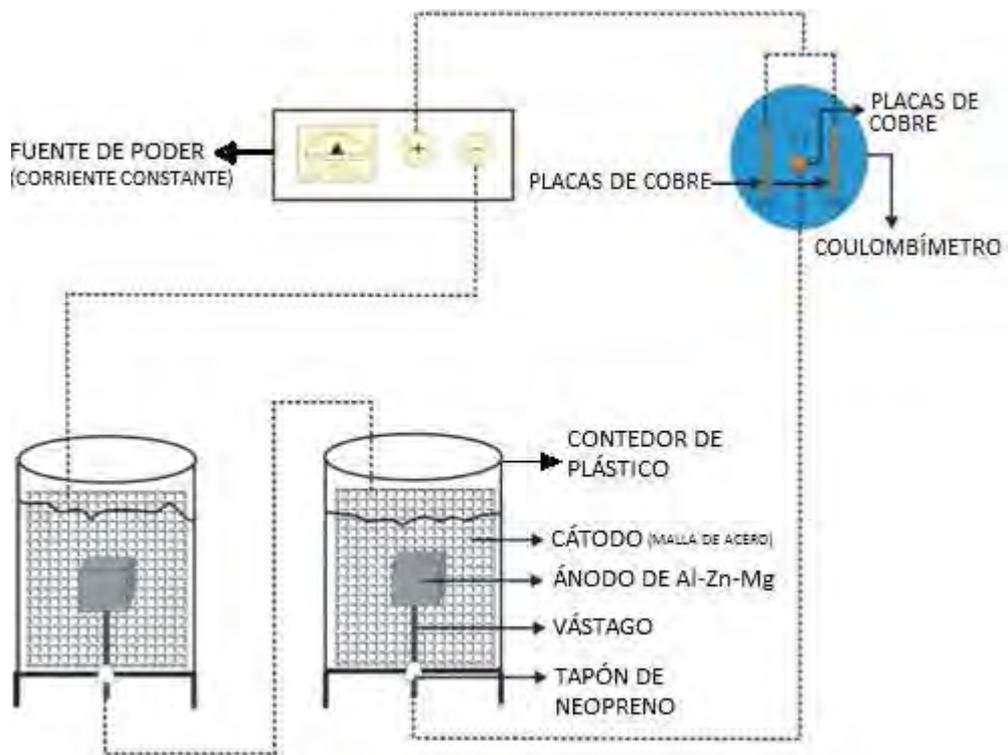


Figura 3.9: Diagrama de conexión para el ensayo NACE TM0190-98.



3.4.3 CELDA DE ENSAYO, NACE

Para el cálculo de la eficiencia electroquímica bajo norma NACE se utilizó una celda de acrílico circular de 20 cm de largo y 15 de diámetro, con una capacidad de volumen de aproximadamente 1.5 litros. Esta celda tiene un orificio por la parte inferior, el cual permite introducir un vástago en el que está sujeto el ánodo. En esta celda se obtiene una distancia de 5.5 Cm desde el ánodo que está sujeto del vástago hasta el cátodo (malla de acero galvanizado).

CÁTODO

Por otro lado como cátodo se utilizó una malla de acero galvanizado. Para remover el galvanizado de la malla, se sumergió en una solución decapante (tabla 3-4) a 55 °C hasta observar que todo el galvanizado se ha consumido. La superficie de cátodo debe tener un mínimo de 20 veces la superficie del ánodo como lo estipula la norma NACE TM1090-98.

COULOMBÍMETRO DE COBRE

El coulombímetro, consta de dos placas (ver figura 3.10) de cobre lijadas y limpias, un alambre perfectamente lijado y limpio. El alambre se secó en la mufla a 120 °C, después de llegar a su temperatura ambiente en un desecador, se peso por triplicado y se obtuvo el promedio. Las placas de cobre, el alambre de cobre y la solución del coulombímetro se depositan en el recipiente de acrílico de aproximadamente 10 cm de largo y 7 cm de diámetro. El espacio de separación entre las placas y el alambre es de 1.5 cm, aproximadamente.

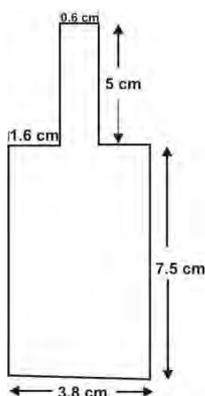


Figura 3.10: Tamaño de las placas de cobre para el coulombímetro.



El coulombímetro se utilizó con el fin de medir la energía ganada en el cátodo, que es igual a la masa ganada en el alambre de cobre del coulombímetro.

FUENTE DE PODER

Fuente de corriente constante de 1 a 100 mA, modelo FCC-05, de la marca VIMAR. La corriente impresa requerida en este ensayo fue de 4 mA/in² o 0.61 mA/cm². Una vez que se han completado todos los elementos se procedió a la instalación como se indica en el diagrama de la figura 3.9.

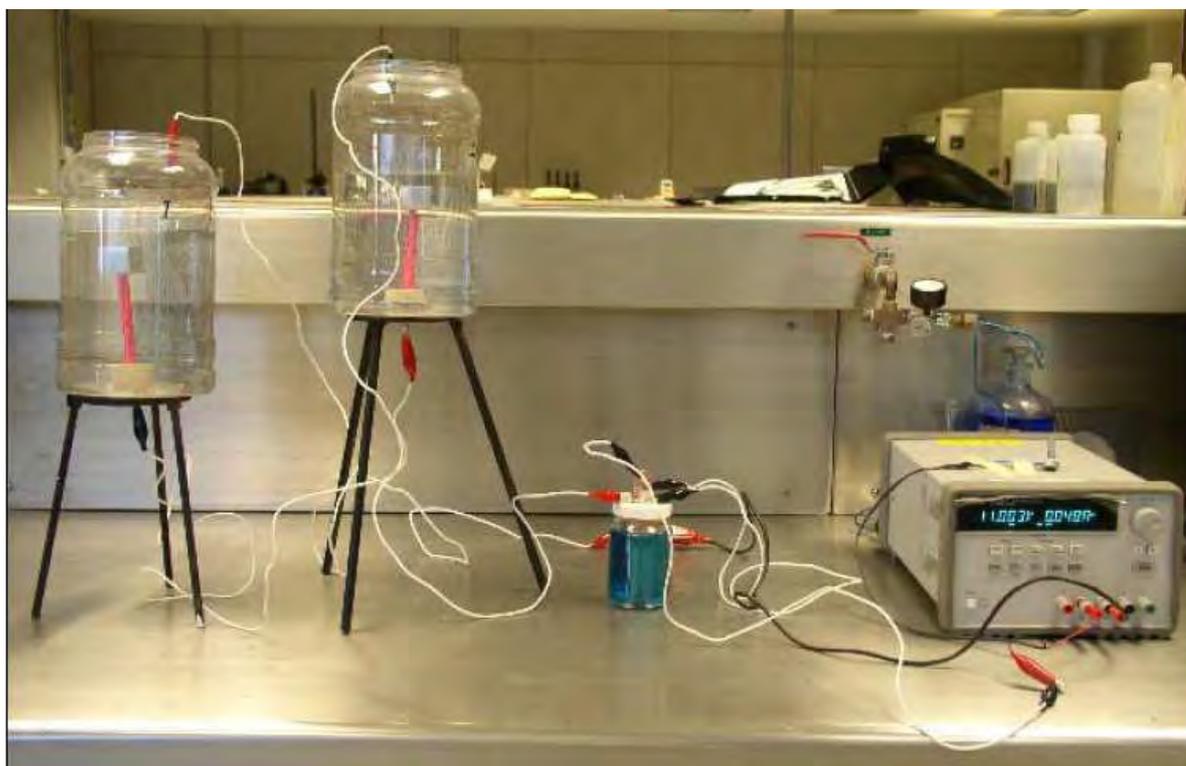


Figura 3.11. Ensayo experimental para el cálculo de la eficiencia electroquímica.

CÁLCULO DE LA EFICIENCIA

$$A \cdot \text{hr/Kg} = (C^a/w) \cdot 1000$$

Donde, $C^a = 0.8433 \cdot W_{\text{Cu}}$

W_{Cu} = La masa ganada en el cátodo, es igual a la masa ganada en el alambre de cobre en gramos (ver figura 3.12.).

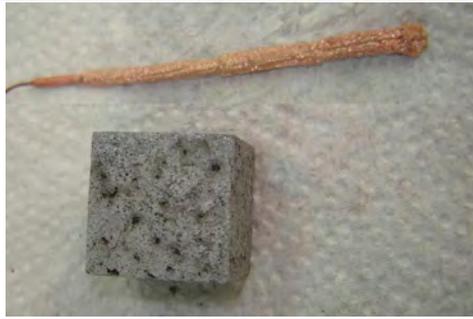


Figura 3.12. Condiciones de probetas después del ensayo NACE, aleación F.Q.



Capítulo 4 : **Resultados y discusión**





Los resultados obtenidos de las aleaciones I.M. y F.Q., se presentan desde la base de la metalurgia, tal como; **composición química**, **microestructura** (caracterizadas con las técnicas, microscopía óptica y MEB) y mediciones de **dureza**. Con la finalidad de entender posteriormente la conducta electroquímica de las aleaciones, bajo diferentes parámetros (velocidad de flujo, temperatura etc).

Las siguiente parte consta de mostrar el comportamiento electroquímico de las aleaciones en el electrolito (agua de mar sintética); **forma de corrosión** (con técnica MEB) y **eficiencia electroquímica** (Norma NACE TM190-98).

La última parte de resultados estriba en la conducta de las aleación bajo condiciones de régimen turbulento a temperatura ambiente y 40°; es decir el análisis electroquímico por medio de técnicas como **curvas de polarización** y **espectroscopía de impedancia electroquímica**.

Para cada sección de resultados se presenta la correspondiente discusión.

4.1 INSPECCIÓN VISUAL DE LOS ÁNODOS

De acuerdo con la norma de aceptación de ánodos, ⁽³³⁾ la primera inspección es visual en la superficie externa de los ánodos, cumpliendo con la calidad de manufactura para cada ánodo.

La Figura 4.1 muestra el ánodo I.M. en el cual es evidente la porosidad. Esto tiene un impacto en el comportamiento electroquímico de la aleación, originando una caída de potencial y reduce la eficiencia electroquímica. ⁽¹¹²⁾



Figura 4.1. Ánodo I.M. fabricado para la protección catódica del buque naval.



La aleación F.Q. se presenta en la figura 4.2, en una revisión visual la aleación no presentó porosidad o rechupe, lo cual podría contribuir a buen desempeño como ánodo de sacrificio.



Figura 4.2. Ánodo F.Q. fabricado con el propósito de reproducir, la aleación con mejores características para la protección catódica.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN I.M. Y F.Q.

4.2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La tabla 4-1 presenta la composición química de la aleación I.M. obtenida por espectroscopía de emisión óptica.

Tabla 4-1. Composición química de la aleación I.M.

	Al	Zn	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Ti
% wt.	Bal.	13.320	6.060	0.1076	0.013	0.294	0.261	0.0076
% at.	Bal.	5.947	7.278	-----	0.006	0.153	0.138	-----

La tabla 4-2 composición química de la aleación F.Q. obtenida por la técnica de espectrometría de emisión óptica.



Tabla 4-2. Composición química de la aleación F.Q.

	Al	Zn	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Ti
% wt.	Bal.	13.25	8.22	0.071	0.349	0.28	0.269	0.005
% at.	Bal.	5.916	9.8		0.1604	0.0006	0.142	

El contenido de Zn y Mg en la matriz de Al reduce el potencial de corrosión. ⁽¹¹³⁾ En un estudio hecho sobre la distribución de soluto Zn + Mg durante la solidificación dendrítica, contenidos de Mg y Zn < 7.0 % at. mostraron buenos resultados en el comportamiento electroquímico. ⁽¹¹⁴⁾ El lado negativo del aumento de la adición de Zn y Mg, reside en que puede disminuir su resistencia a la corrosión, por lo cual, se debe tener un estrecho control sobre las adiciones de los mismos. Estos influyen directamente sobre el tratamiento térmico y la microestructura de lo que depende la resistencia a la corrosión. ⁽⁴²⁾

En aleaciones Al-Mg-Zn, el aumento del contenido de Mg desplaza el potencial en sentido anódico, lo cual indica la susceptibilidad a la corrosión localizada, ⁽¹¹⁵⁾ ya que los precipitados de Mg están preferentemente en los límites de grano como una alta fase anódica (Mg_5Al_3 ó Mg_5Al_8), con estos precipitados la aleación también es susceptible de agrietamiento intergranular y corrosión bajo tensión. ⁽⁴²⁾

De acuerdo con la literatura se encontraron buenos resultados en contenidos de Mg y Zn < 7.0 % at. Contenidos altos en Mg y Zn pueden provocar corrosión localizada.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

El proceso de solidificación determina las características de su microestructura y por lo tanto, este proceso tiene una influencia decisiva sobre las propiedades físicas de los mismos. Una solidificación rápida, incrementa una estructura homogénea ó uniforme. ⁽¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾

4.2.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

La aleación Al-Zn-Mg en condiciones de colada a temperatura ambiente, la situación de equilibrio implica la existencia de una base aluminio, solución sólida- α , una fase intermetálica (τ) que tiene una composición variable ($Al_2Mg_3Zn_3$) ^(1; 119-121) y un eutéctico interdendrítico. La caracterización detallada describe la formación de finos precipitados en los límites de grano y en zonas libres en la matriz α -Al, como función de los tratamientos térmicos. ⁽¹²²⁾



La microestructura observada por microscopía óptica, después del tratamiento térmico en la aleación I.M. y F.Q. (ver figura 4.3), es consistente principalmente de dendritas, matriz α -Al (ver flechas blancas) y eutéctico interdendrítico (ver flecha negras).⁽¹²¹⁾

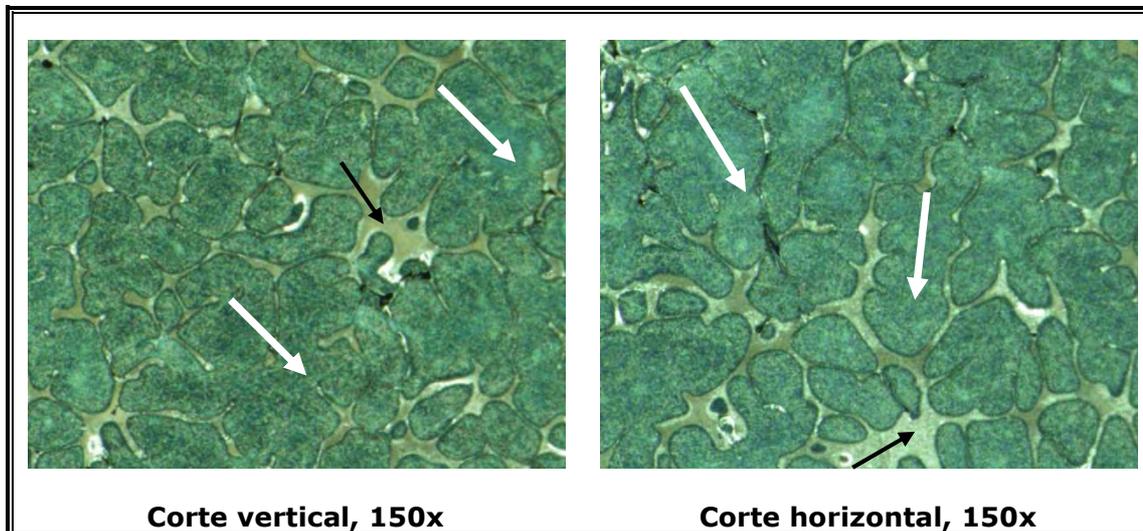


Figura 4.3. Microestructura observada por microscopía óptica para la aleación I.M. después del tratamiento térmico.

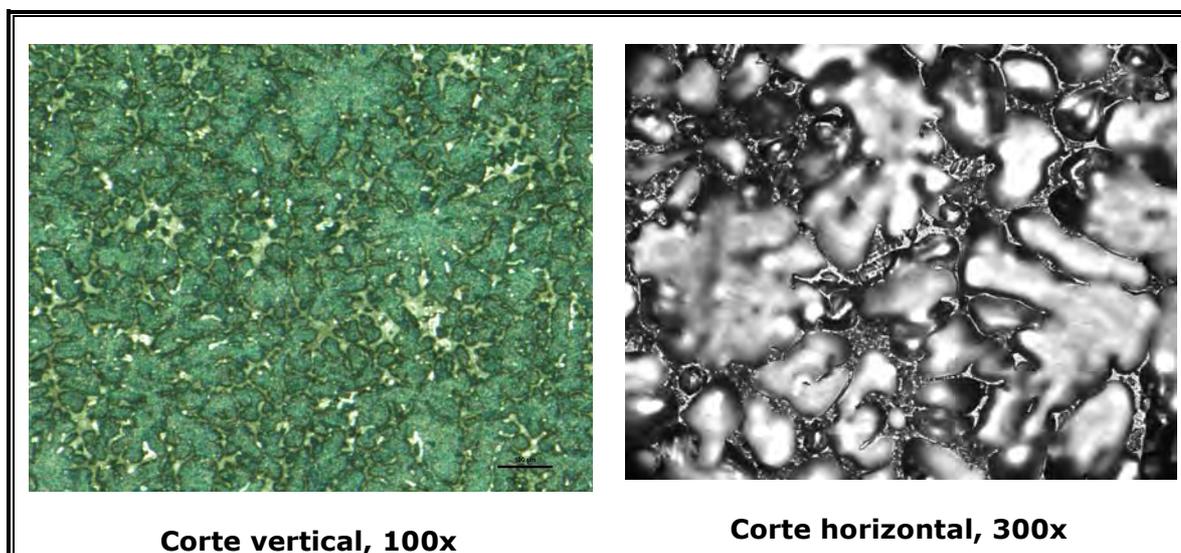


Figura 4.4. Microestructura de la aleación F.Q. después del tratamiento térmico.

4.2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En las fotomicrografías, figura 4.5 y figura 4.6, se tiene un panorama más claro de la estructura dendrítica de la aleación. La matriz α -Al corresponde a la zona oscura, así como el eutéctico interdendrítico (zona clara) son islas rodeando las dendritas.

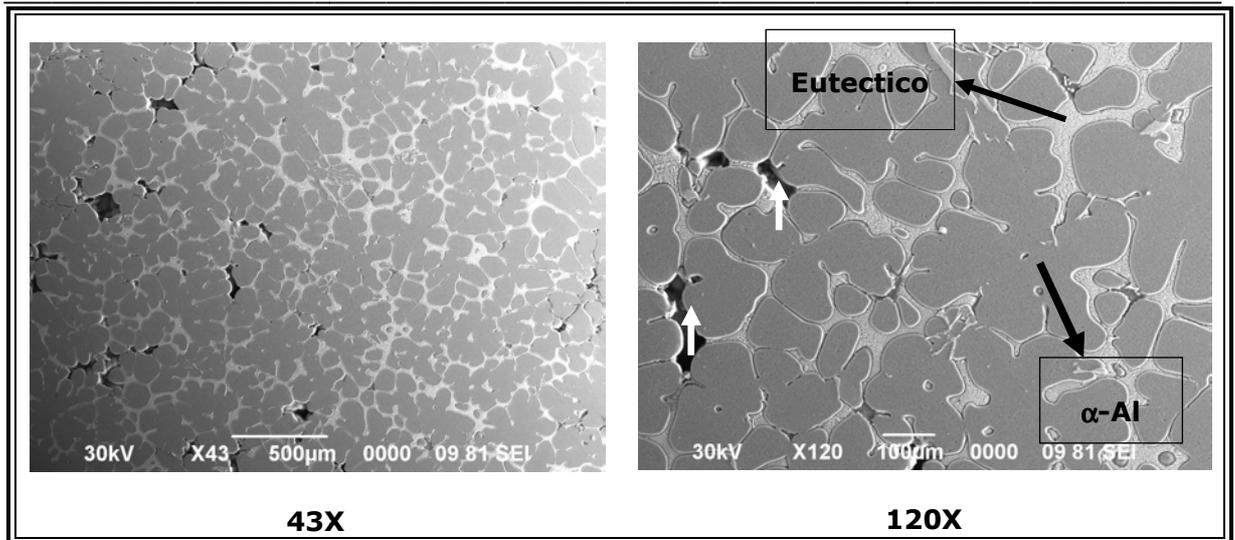


Figura 4.5. Las fotomicrografías corresponden a la microestructura observada en la aleación I.M. después del tratamiento térmico utilizando la técnica MEB.

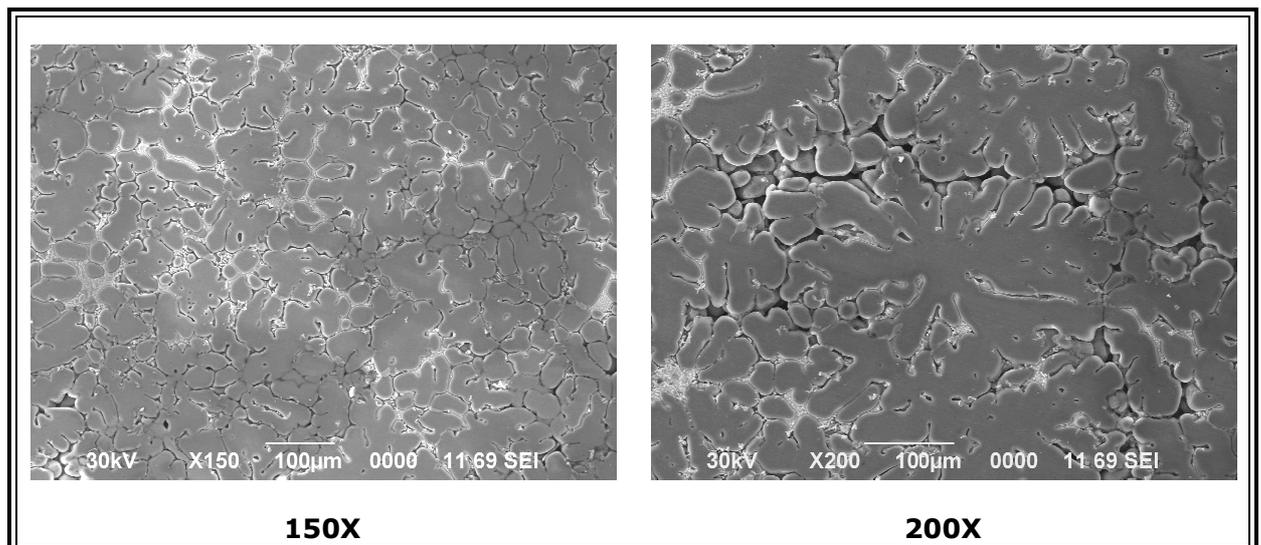


Figura 4.6. Corresponde a la microestructura observada por MEB para la aleación F.Q.

En la microestructura de ambas aleaciones, se observan imágenes en color negro en el contorno de la dendrita, esto se puede atribuir al eutéctico consumido durante el ataque químico con solución Keller aun cuando se hicieron varias pruebas de tiempo de ataque, también se le puede adjudicar a microporosidad (ver figura 4.5, flechas blancas), el cual es considerado como defecto en la aleación y se localiza en los límites de grano. Éste se debe a la contracción por solidificación del último metal fundido en la estructura dendrítica, debido a la forma prolongada en que ocurre la solidificación.



La aleación F.Q. tiene los granos más pequeños, comparándola con la aleación I.M., esto se nota en la diferencia de aumentos que se utilizó para observar la microestructura de cada aleación (figura 4.5 y figura 4.6). Es debido a que los tamaños de los granos, dependen de la velocidad con que se forman y crecen los núcleos. Tanto la velocidad de formación de los núcleos, como la velocidad de su crecimiento depende en gran grado de la velocidad de enfriamiento. Un enfriamiento rápido conduce a la formación de muchos núcleos y con ello a un tamaño del grano menor a diferencia de un enfriamiento lento.

Se hizo un análisis modo mapeo (figura 4.7 y figura 4.8) por la técnica MEB, con el fin de analizar la distribución de los elementos químicos presentes en las aleaciones, lo cual también influenció en el comportamiento electroquímico y la eficiencia electroquímica. De acuerdo con este análisis, el Mg tiene una distribución más homogénea en comparación con el Zn que se deposita preferentemente en los límites de grano. Salinas et al ⁽¹²³⁾, concluyeron que las zonas interdendríticas o límites de grano son los sitios de inicio de ataque y auto-corrosión causantes de la pérdida de eficiencia especialmente para bajos contenidos de Zn (1-5 % wt.).

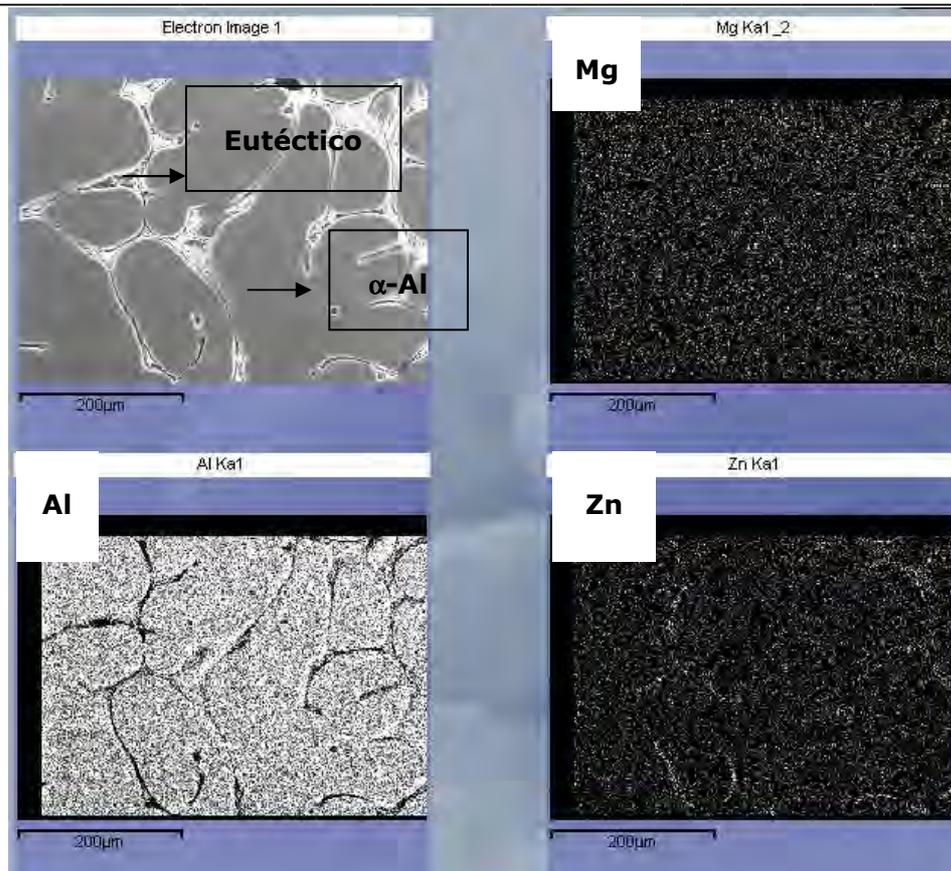


Figura 4.7. Mapeo de los elementos químicos Al, Mg y Zn obtenido por la técnica EDX, en la aleación I.M. con tratamiento térmico.

CARACTERIZACIÓN DE MATRIZ α -Al

La composición química de la matriz α -Al, se determinó por análisis puntual con el detector de energía dispersiva de Rayos X (EDX). La figura 4.9 (a), es la imagen donde se hizo el análisis químico. Figura 4.9 (b) corresponde al espectro de energía dispersiva y por último, la tabla figura 4.9 (c), son los valores de la composición química para cada elemento identificado, en % wt. y % at.

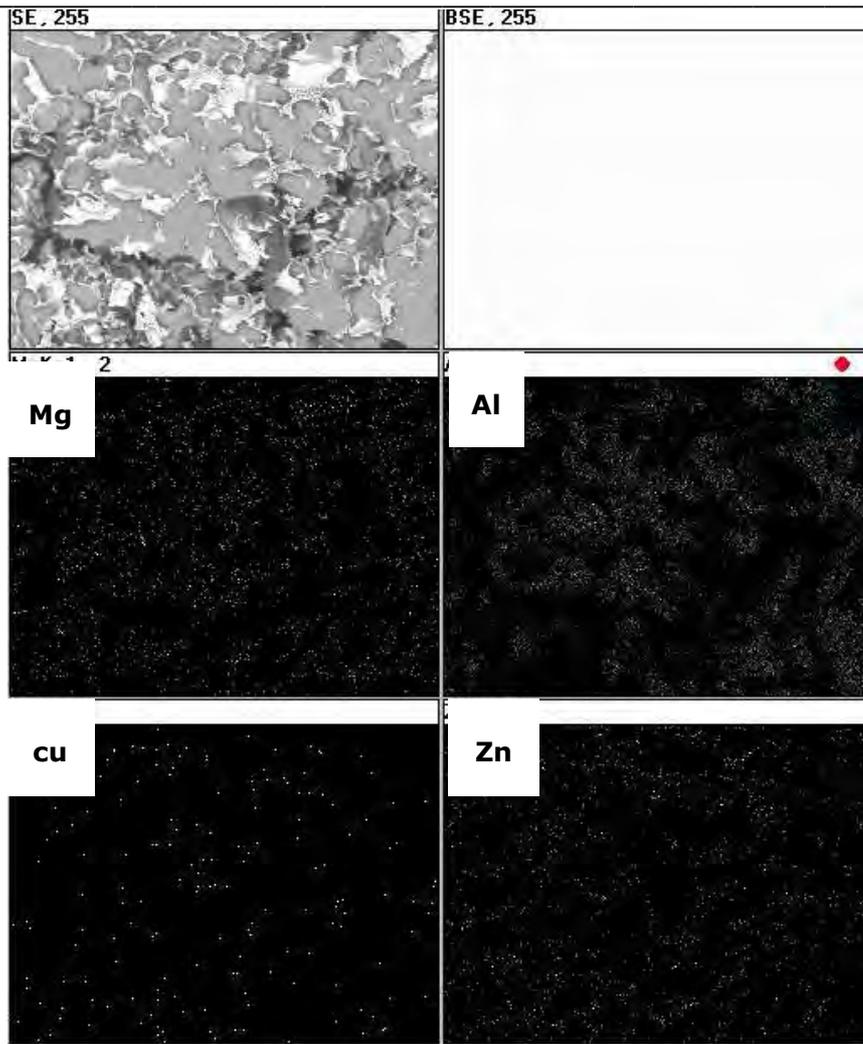


Figura 4.8. Mapeo de los elementos químicos presentes en la aleación, obtenido por EDX, aleación F.Q. después del tratamiento térmico.

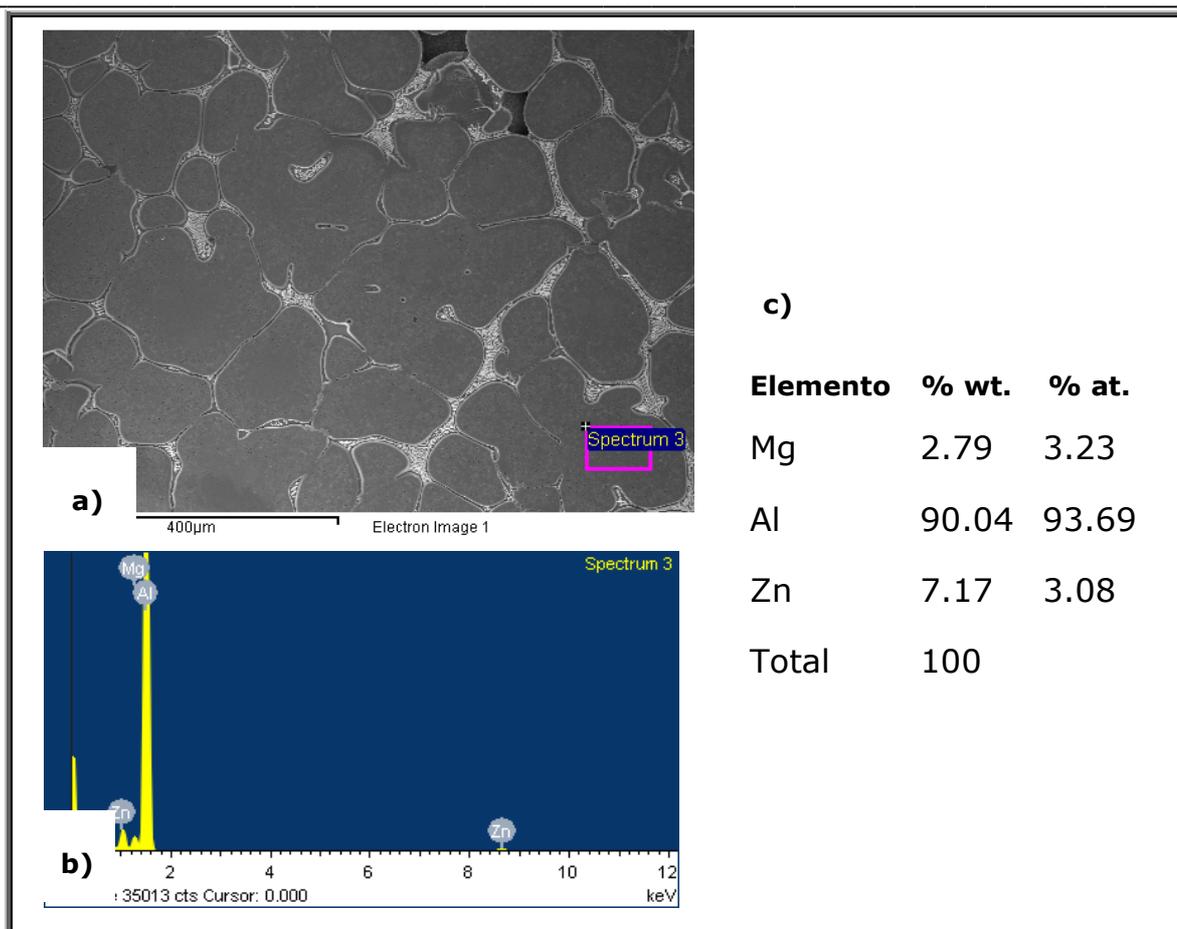


Figura 4.9. Las imágenes a)-c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis químico cuántico. Obtenidos por la técnica MEB en la matriz α -Al de la aleación I.M., después del tratamiento térmico.

La figura 4.10 pertenece al análisis químico cuantitativo por EDX hecho en la matriz α -Al de la misma forma que el análisis anterior, figura 4.9. Éste fue hecho en otro sitio y mayores aumentos. En términos de composición no se encontraron diferencias significativas.

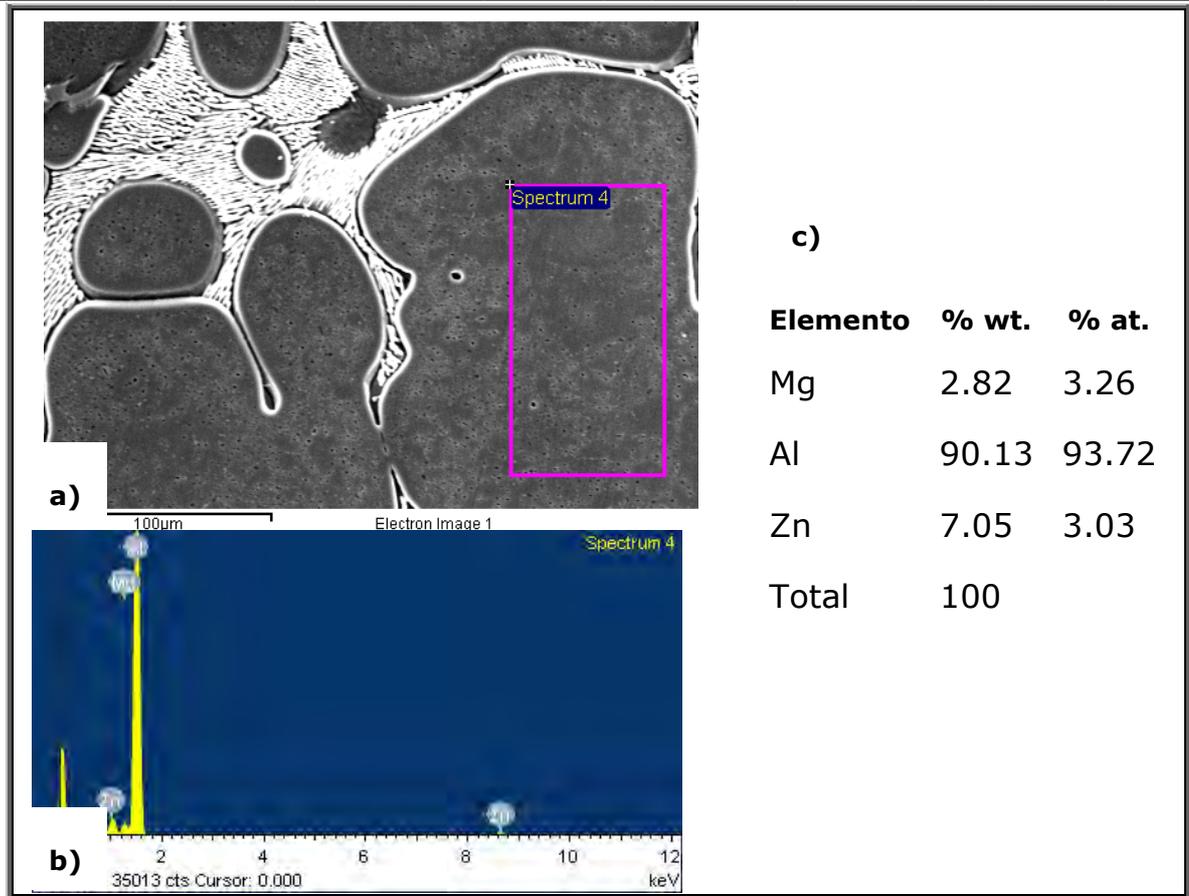


Figura 4.10. Las figuras a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas por MEB, en la matriz α -Al de la aleación I.M. con tratamiento térmico.

Cabe destacar que los valores de composición para la matriz α -Al de la aleación I.M., están dentro del rango reportado por A. Barbucci et al. ⁽⁸⁾ En donde ellos hacen un análisis de diferentes aleaciones, con diferente composición química, así como varios tiempos de envejecido, deducen que en un tratamiento térmico de envejecido (24 Hrs. a 400°C) y una composición química en la matriz de, Al 92.3÷95 at%, Mg 2.2÷4.2 at% y Zn 2.7÷4.2 at%, obtuvieron la más alta eficiencia electroquímica (78%) para este estudio y valores de potencial -1082 mV/sce.

La composición química de matriz α -Al de la aleación F.Q., se muestra en los análisis, figura 4.11 y figura 4.12.

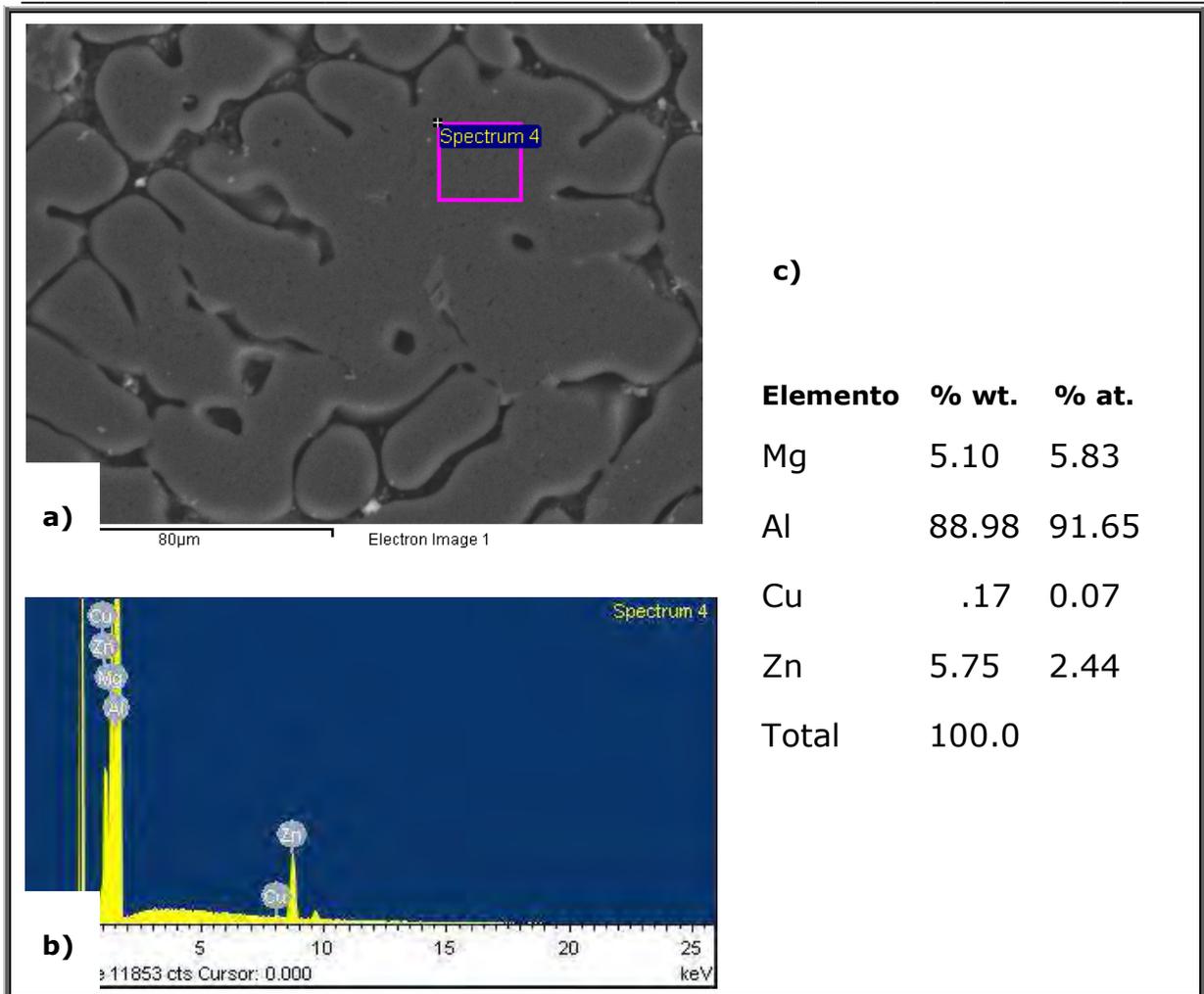


Figura 4.11. Las figuras a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas por MEB, en la matriz α -Al de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.

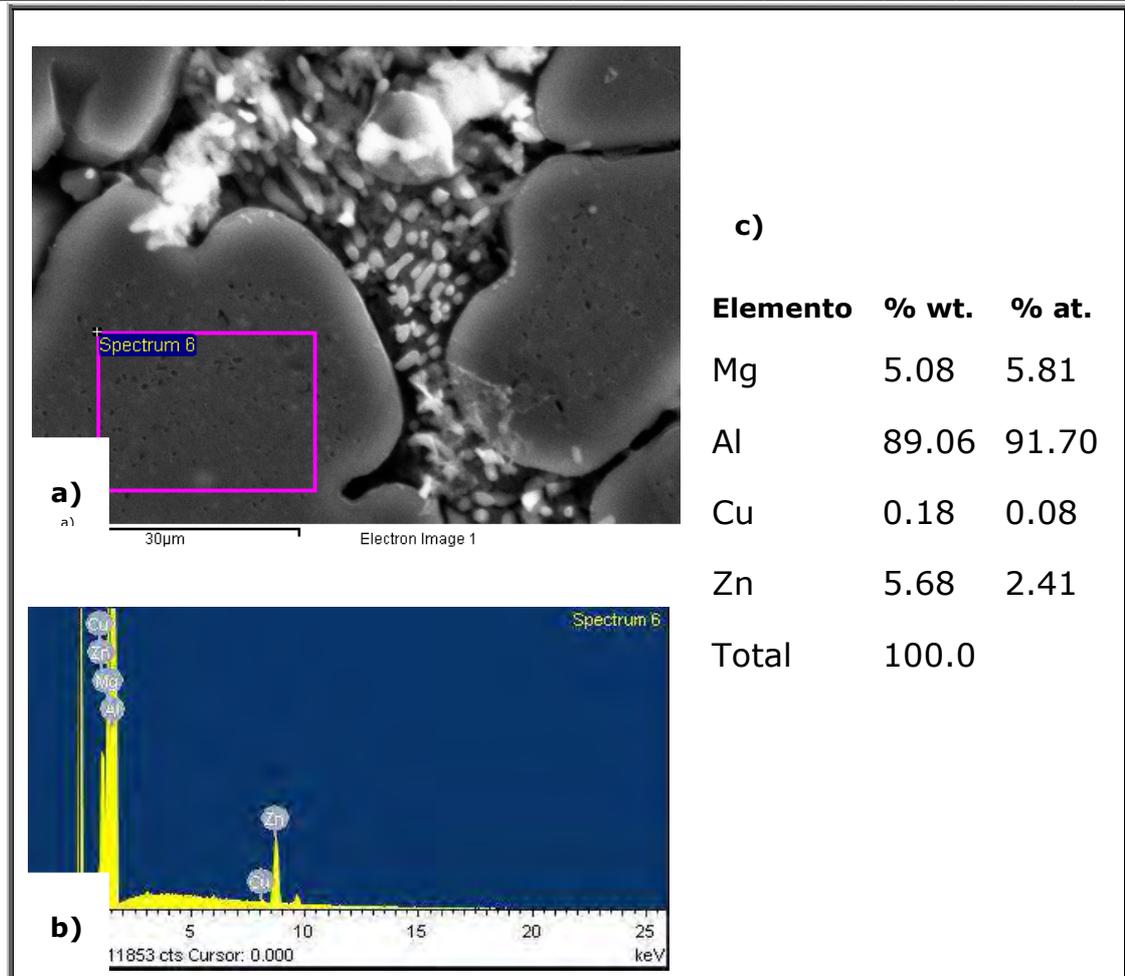


Figura 4.12. Las figuras a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas por MEB, en la matriz α -Al de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.

CARACTERIZACIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS EN LA MATRIZ α -Al

La dureza del Aluminio se incrementa con la aleación de elementos, tales como Cu, Mg, Mn, etc. Su solubilidad a altas temperaturas permite la formación de soluciones sólidas sobresaturadas (SSSS), su descomposición permite la formación de precipitados finamente dispersos en la matriz de Al, ⁽⁹⁰⁾ de tal manera de disminuir la formación de la capa pasiva de óxido. Para este estudio se reporta el eutéctico formado por fases $\alpha + \tau$, segregado en el límite de grano, con ello se puede tomar ventaja de la cinética de reacción haciendo un tratamiento térmico en la aleación. ⁽¹²⁴⁾

Para promover una fina dispersión de la fase τ en la matriz, se han realizado diferentes tratamientos térmicos, en donde se observaron que un largo tiempo de recocido (15min-24hr) genera una buena dispersión de la



fase τ ⁽⁸⁾. Cada tratamiento térmico conduce a una estructura heterogénea constituida por las diferentes fases que tienen diferente composición.⁽¹²⁵⁾ Es posible tal tratamiento térmico dado que se ha reportado que el sistema Al-Mg-Zn, en la isoterma a 400°C,⁽¹²⁶⁾ está presente solución sólida α -Al más eutéctico y la fase τ .

La fase τ , es reportada en la literatura como $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$,⁽¹²⁷⁾ que se encuentra en equilibrio con la matriz α -Al. La mencionada fase existe en una variedad de composiciones.⁽¹⁷⁾ Mg y Zn forman MgZn_2 ⁽¹²⁸⁾ ó Mg_7Zn_3 ⁽¹²⁹⁾ lo cual es responsable de proporcionar una mejor respuesta en el tratamiento térmico, que se produce en el sistema binario Aluminio-Zinc.⁽⁴²⁾ Garrido et al. observaron el aumento de tamaño de este precipitado después del tratamiento térmico.⁽¹³⁰⁾ La Figura 4.13 presenta fotomicrografías obtenidas por la técnica MEB con electrones secundarios, en las cuales se observa la presencia de productos precipitados dentro de la matriz, así como su distribución.

De acuerdo con las referencias bibliográficas presentadas anteriormente, los precipitados corresponden a la fase τ , la cual es útil en la obtención de la polarización de la aleación y es un factor clave en la activación del ánodo.^(8, 9, 123)

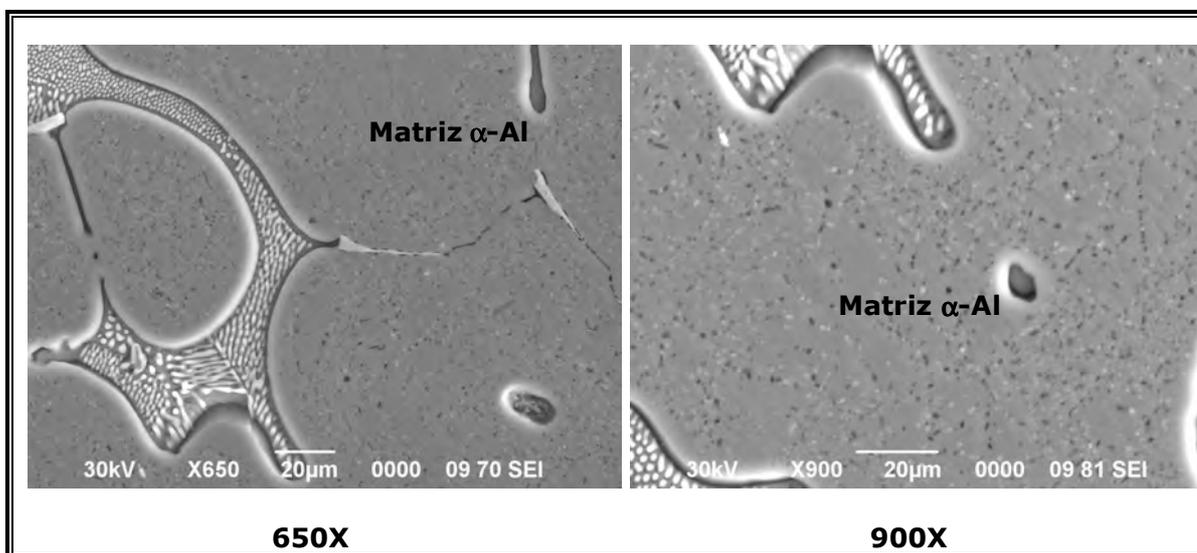


Figura 4.13. Fotomicrografías de la aleación I.M. con tratamiento térmico, tomadas a diferentes aumentos.

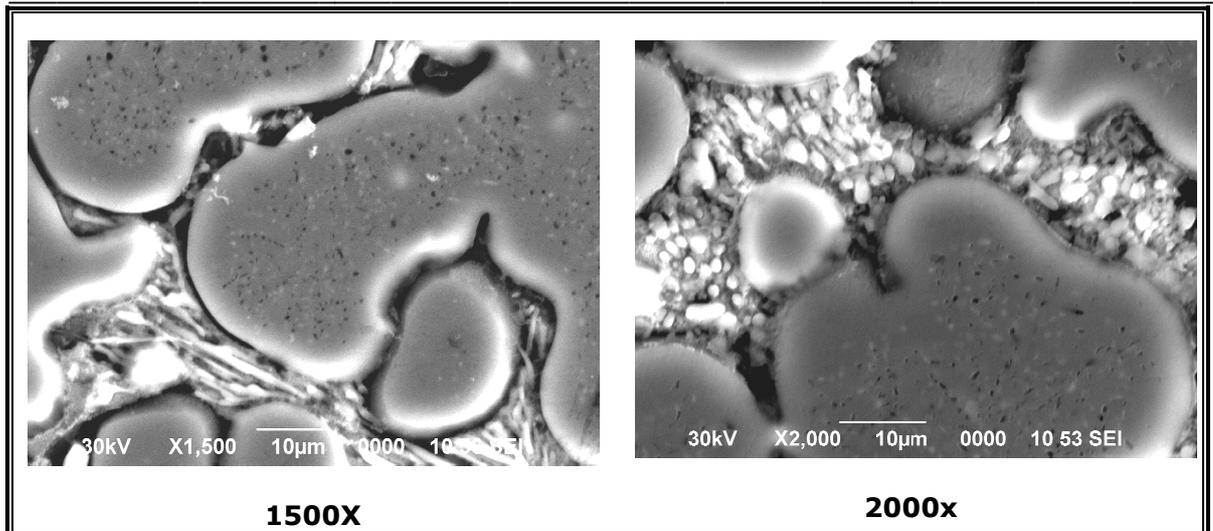


Figura 4.14. Fotomicrografías de la aleación F.Q. con tratamiento térmico, tomadas a diferentes aumentos.

La fotomicrografía (figura 4.15) fue tomada en la zona que pertenece a la matriz α -Al, en la cual muestra precipitados, algunos son mayores a $1.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (figura 4.15,b flechas) Soto et al. ⁽¹¹⁴⁾ reportaron tamaños de precipitados similares en estudios sobre la distribución de soluto en aleaciones Al-Zn-Mg, donde aumentaban el contenido de Mg (5.5 % at., 6.5 % at., 7.5 % at. y 11.5 % at.) y Zn 5.3 at.%. reportan pequeños precipitados de dimensiones $<2.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ de fase τ . Concluyeron que conforme el contenido de Mg aumenta el % vol. de la fase τ también aumentaba. ⁽¹³¹⁾

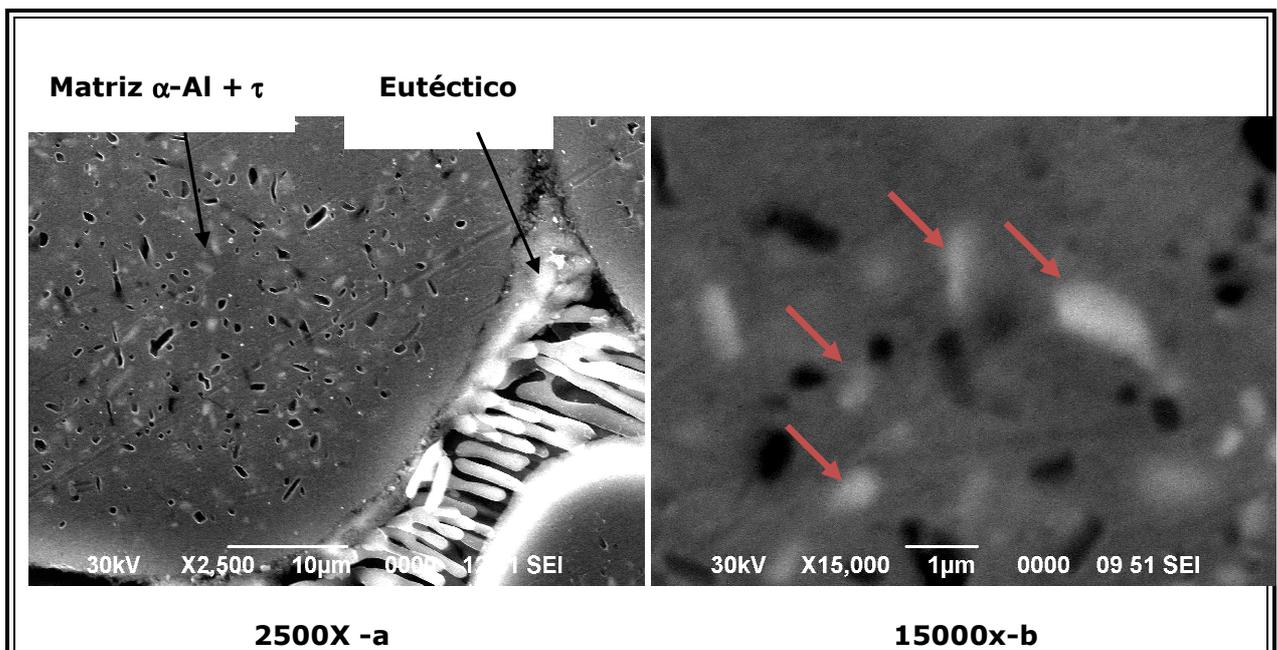


Figura 4.15. Fotomicrografías de la matriz α -Al (aleación I.M), a diferentes aumentos.



Algunos precipitados tienen forma semiesférica y otros tienen una forma irregular, esta diferencia podría ser atribuida a su crecimiento dependiente de la orientación de la matriz. ⁽¹⁷⁾

Para identificar la composición de los precipitados, se hicieron análisis EDX (modo mapeo) de identificación de elementos, en un área que corresponde a la matriz. En este análisis (ver figura 4.16) es evidente que los productos precipitados observados en color blanco (flechas) son ricos en contenido de Zn y Mg. Los precipitados que se observan en color negro no fue posible identificarlos por esta técnica. Una respuesta sería que las imágenes observadas (color negro) son los precipitados consumidos durante el ataque.

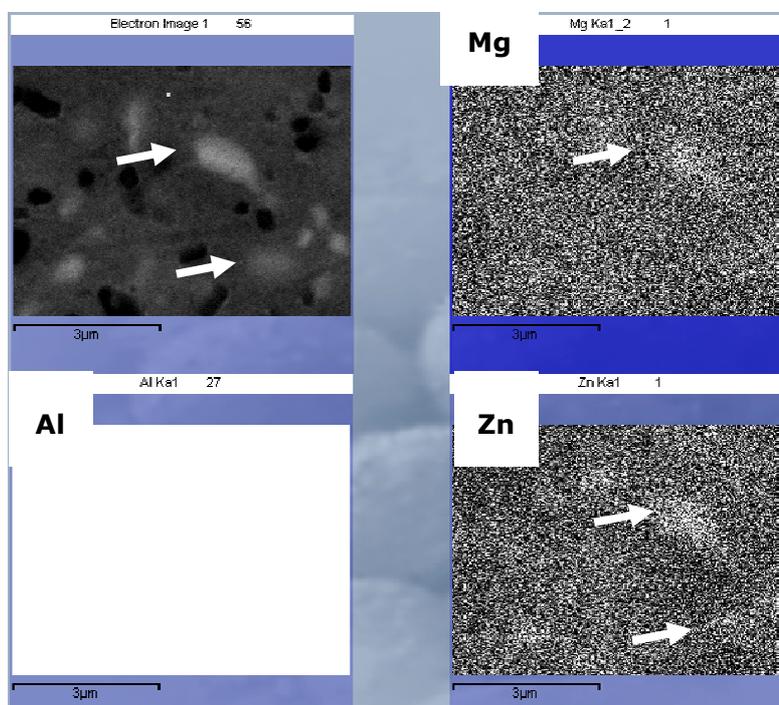


Figura 4.16. Micrografía correspondiente a la matriz α -Al realizado por la técnica EDX, modo mapeo en la aleación I.M.

La figura 4.17 corresponde al análisis puntual de composición química, hecho en una zona de la matriz en ausencia de productos precipitados, para así poder comparar las diferencias en composición en los productos precipitados. La imagen (recuadro) derecha inferior se observa totalmente en blanco debido a que la matriz es básicamente Al.

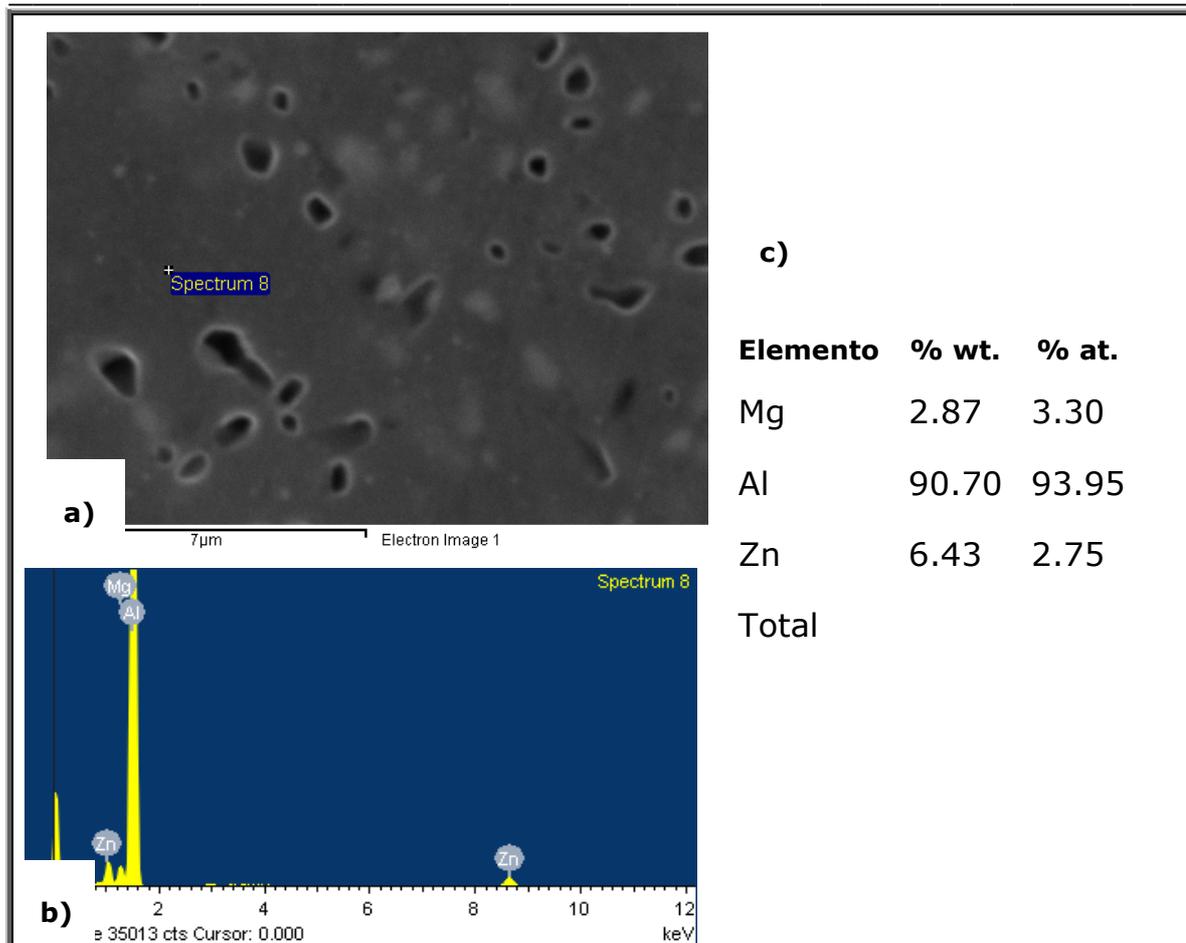


Figura 4.17. Las imágenes, a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas mediante técnica MEB en la matriz α -Al de la aleación I.M., con tratamiento térmico.

Para identificar la composición química de los precipitados presentes en la matriz se hicieron análisis químicos puntuales por EDX, figura 4.18- figura 4.20.

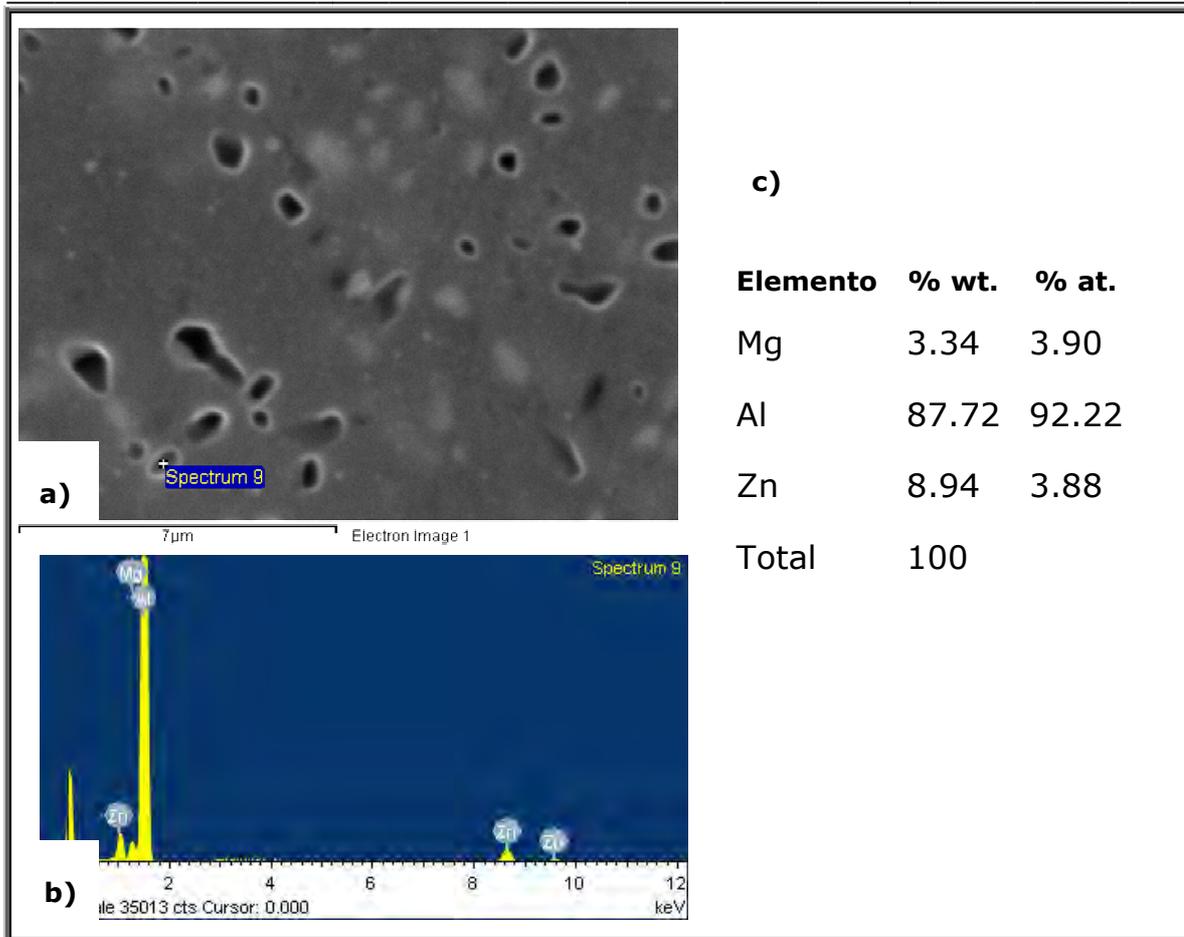


Figura 4.18. Las imágenes a)- c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en los intermetálicos presentes en la matriz α -Al de la aleación I.M., con tratamiento térmico.

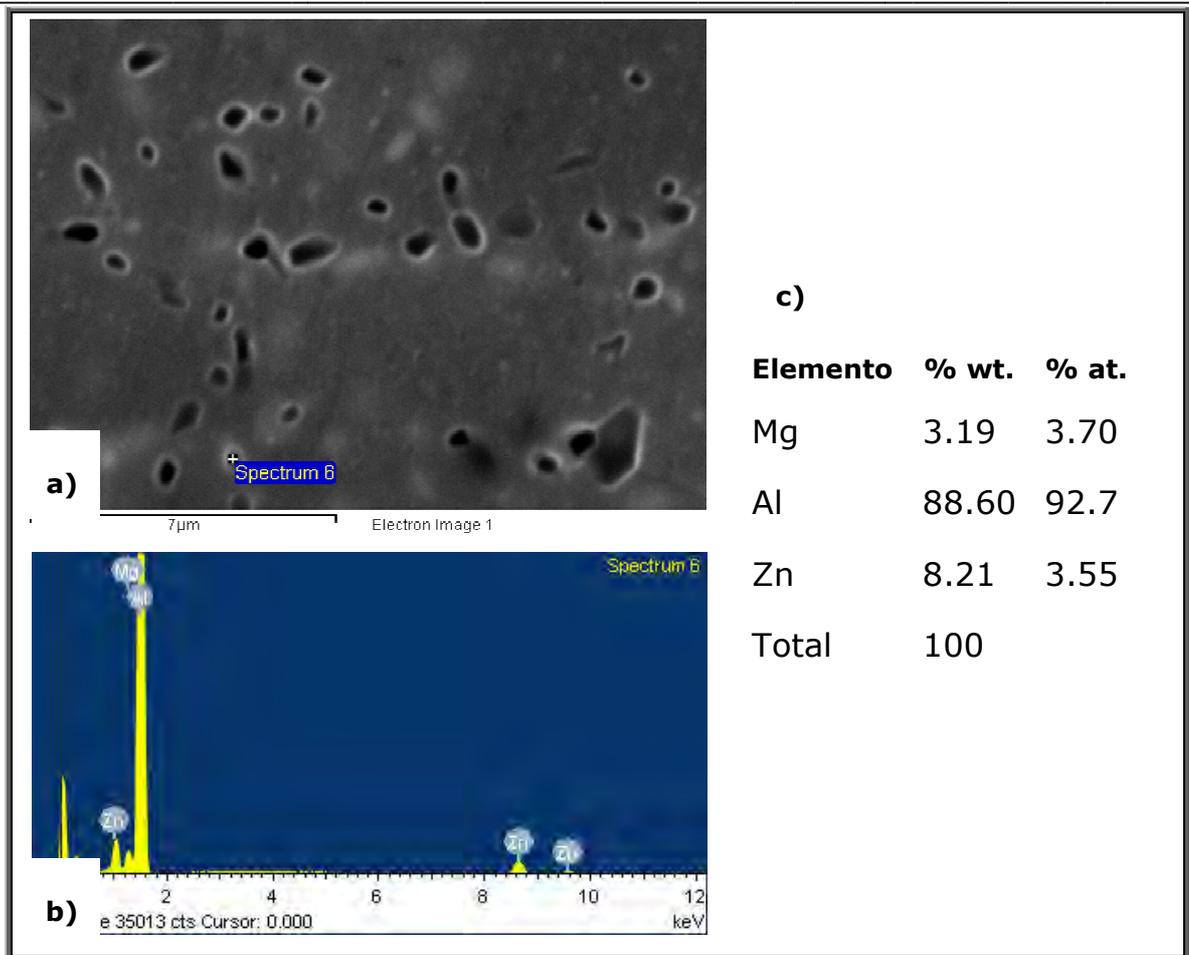


Figura 4.19. Las imágenes a)-c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en los intermetálicos presentes en la matriz α -Al de la aleación I.M., con tratamiento térmico.

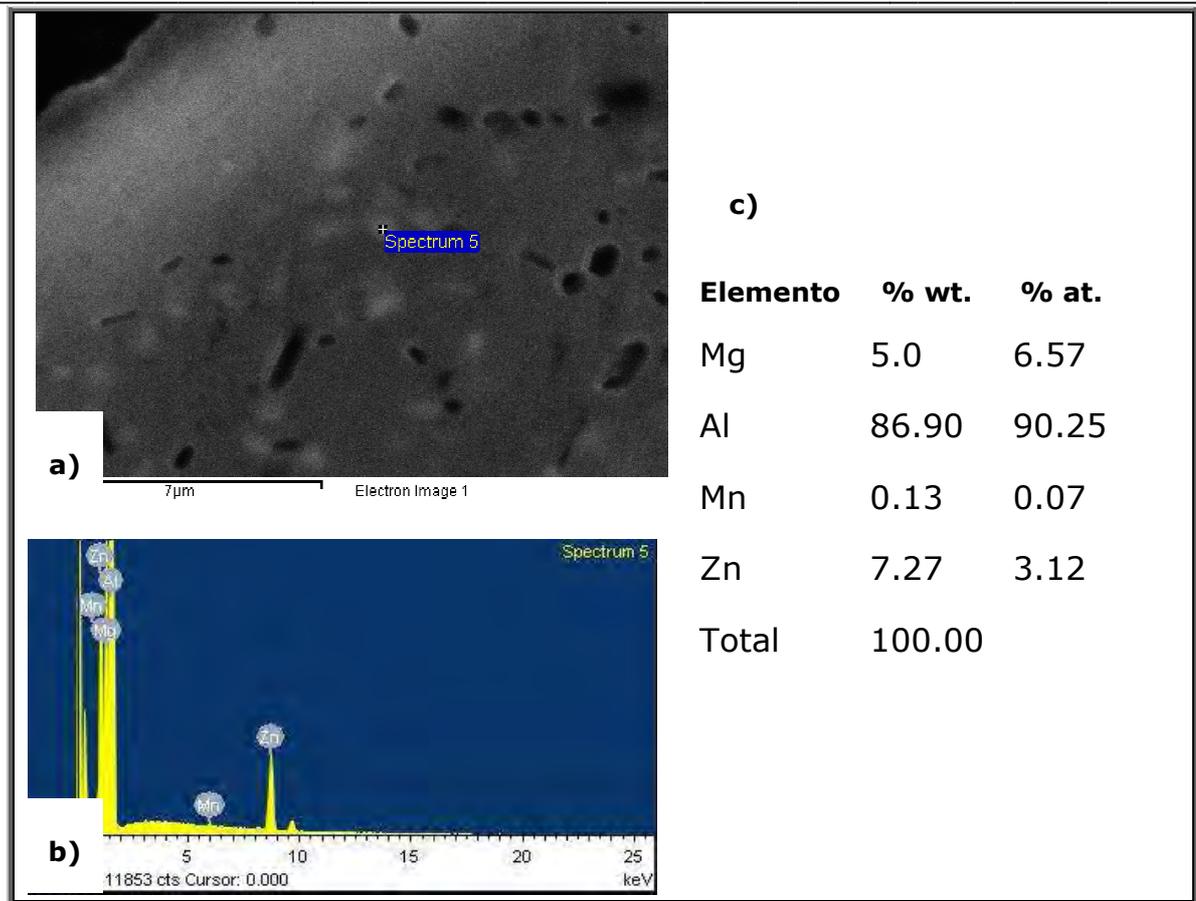


Figura 4.20. Las imágenes a)-c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en los intermetálicos presentes en la matriz α -Al de la aleación F.Q., con tratamiento térmico.

En todos los análisis de composición química, hechos en las imágenes identificadas como precipitados (figura 4.18-figura 4.20, pág.84-86), los contenidos de Mg y Zn aumentan, así como el contenido de Al disminuye, en mayor o menor proporción, esto es en comparación con la composición química de la matriz α -Al libre de productos precipitados (figura 4.17, pág. 83), lo cual permite afirmar la presencia de productos precipitados ricos en Zn y Mg dentro de la matriz α -Al.

Barbucci et al. ⁽¹⁷⁾ encontraron que la diferencia en composición química de los precipitados puede ser justificada, por una posible desviación en la composición de la matriz lo cual induce cambios en la fase τ .

Blanc et al. ⁽¹³²⁾ en estudios sobre la velocidad de propagación de las picaduras en aluminio 2024 y aluminio de alta pureza, demostraron que la existencia de intermetálicos tales como cobre y magnesio influyen en el potencial de polarización y a su vez, en la velocidad de propagación de la picadura.



La configuración de los productos precipitados forma una estructura heterogénea en el sistema de la aleación, lo cual dificulta el crecimiento de una película de óxido protectora, en el aire o en una solución acuosa, en aleaciones que deberían pasivarse.⁽¹³³⁾ El inicio de ataque y la propagación de la disolución de la aleación, ambos dependen de zonas locales (precipitados), donde se produce un enriquecimiento de los elementos (Zn y Mg).^(123,134) La distribución y forma de estos precipitados dependen fuertemente de las condiciones de colada.

La importancia en identificar la morfología y distribución de la fase τ en la aleación Al-Zn-Mg radica especialmente en que ésta afecta el comportamiento, cinética de corrosión y eficiencia electroquímica.

CARACTERIZACIÓN DE LA FASE EUTÉCTICA

La aleación Al-Zn-Mg en la mayoría de los casos está caracterizada por el crecimiento simultáneo de dos ó más fases desde el líquido. En este caso solución sólida α -Al más un eutéctico interdendrítico, es detectado en la microestructura por pequeñas islas rodeando la fase dendrítica, éste es la mezcla de los sólidos de la aleación con un punto de fusión más bajo que el que poseen los elementos individualmente.⁽¹³⁵⁾ El eutéctico en el límite de grano representa una región heterogénea, en esta región la distancia interatómicas son mayores y por tanto, tiene menor energía de enlace. Como consecuencia de ello es más fácil que un átomo localizado en el límite de grano abandone la red cristalina y pase a disolución, por lo que el borde del grano suele presentar comportamiento anódico con respecto al interior del mismo.⁽³¹⁾

La morfología eutéctica puede tener una variedad de arreglos geométricos, tales como laminillas, fibras, agujas esferoides y varillas ente otros.^(28; 136) Las micrografías (figura 4.21 y figura 4.22) presentan la morfología de la aleación I.M., la cual presenta una morfología en forma de varilla.

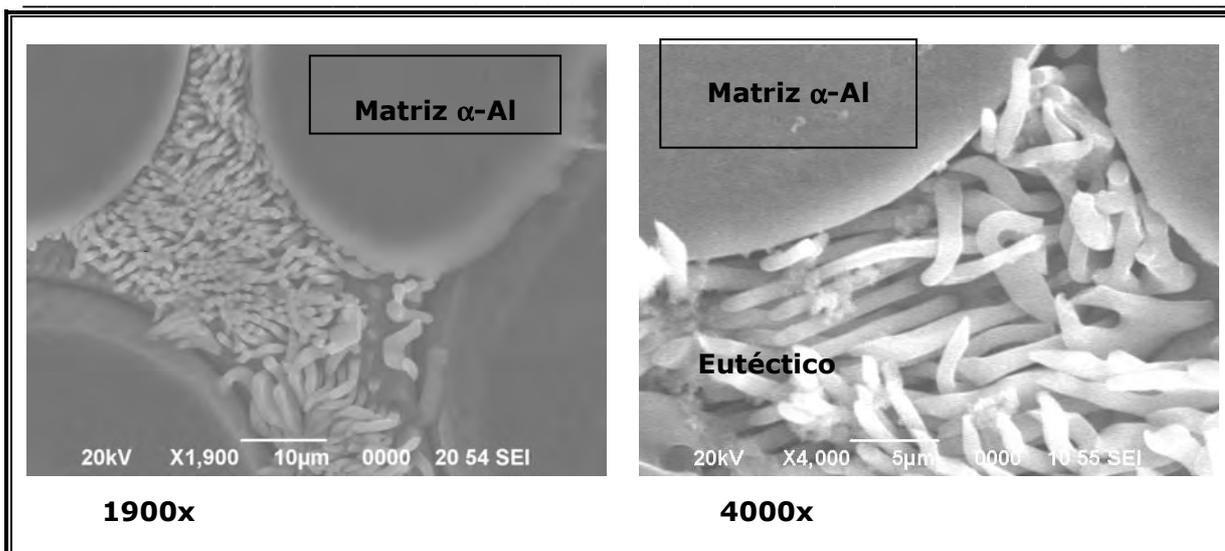


Figura 4.21. Micrografías de eutético interdendrítico de la aleación I.M. con tratamiento térmico.

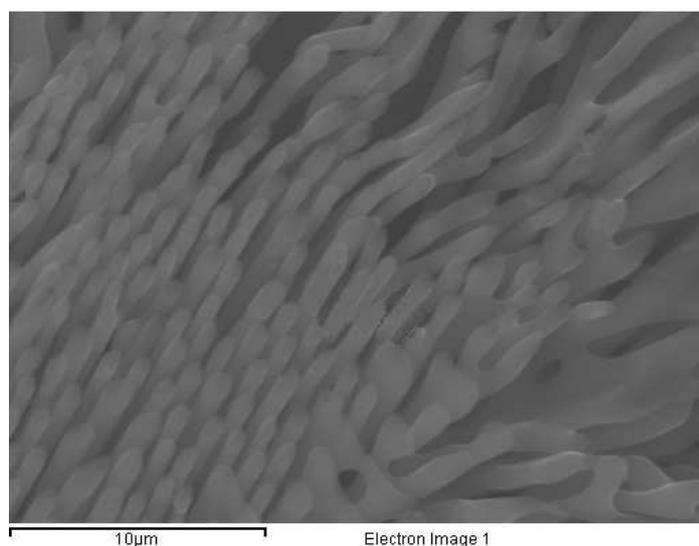


Figura 4.22. Morfología del eutético interdendrítico de la aleación I.M. con tratamiento térmico.

El eutético está formado por una fina dispersión de fases τ y α -Al. Se han reportado la presencia de intermetálicos (Mg_2Al_3 y $Al_2Mg_3Zn_3$) en el eutético, en base a análisis de fases de rayos x, para algunas aleaciones Al-Mg-Zn. ^(9,121) En base a la literatura, los precipitados de Mg están preferentemente en los límites de grano como una alta fase anódica (Mg_5Al_3 o Mg_5Al_8). Con estos precipitados la aleación es susceptible a agrietamiento intergranular y corrosión bajo tensión. ⁽⁴²⁾

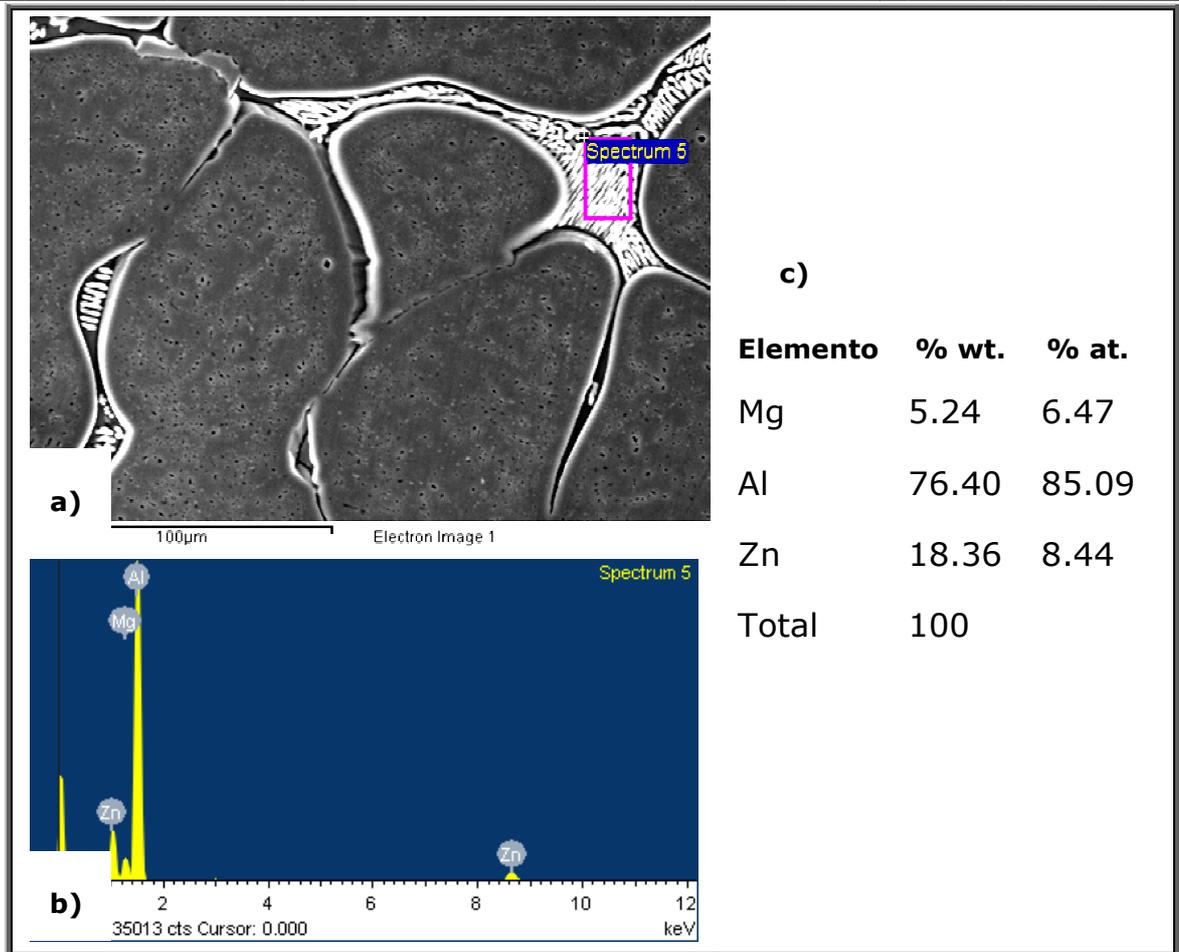


Figura 4.23. Las figuras a) - c) corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutética de la aleación I.M. con tratamiento térmico.

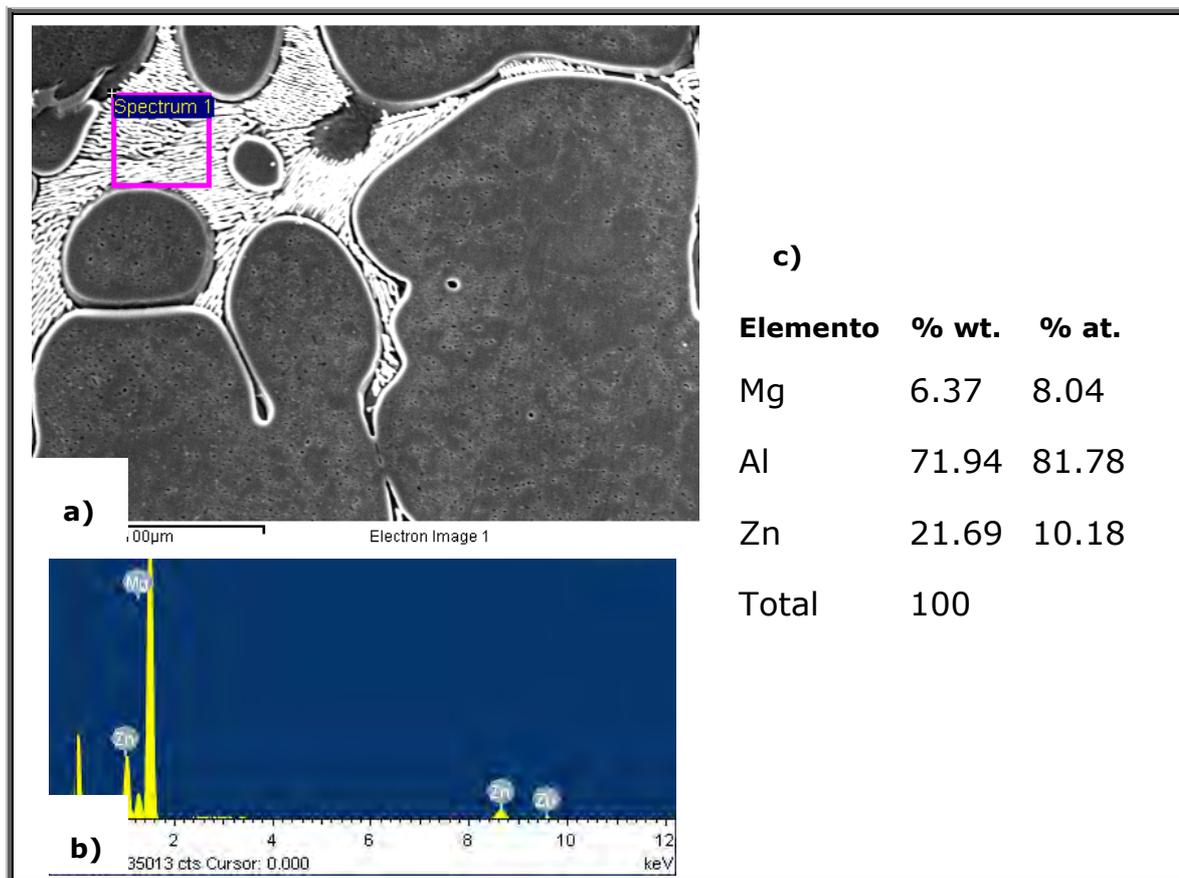


Figura 4.24. Las imágenes a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutéctica de la aleación I.M. con tratamiento térmico.

El análisis de composición química en el eutéctico para la aleación I.M (figura 4.23 y figura 4.24) revela que el Zn y Mg incrementan 275% y 251%, respectivamente. Las diferencias de composición generan grandes diferencias de potencial lo cual lleva a promover la corrosión localizada y una disminución en la eficiencia electroquímica.

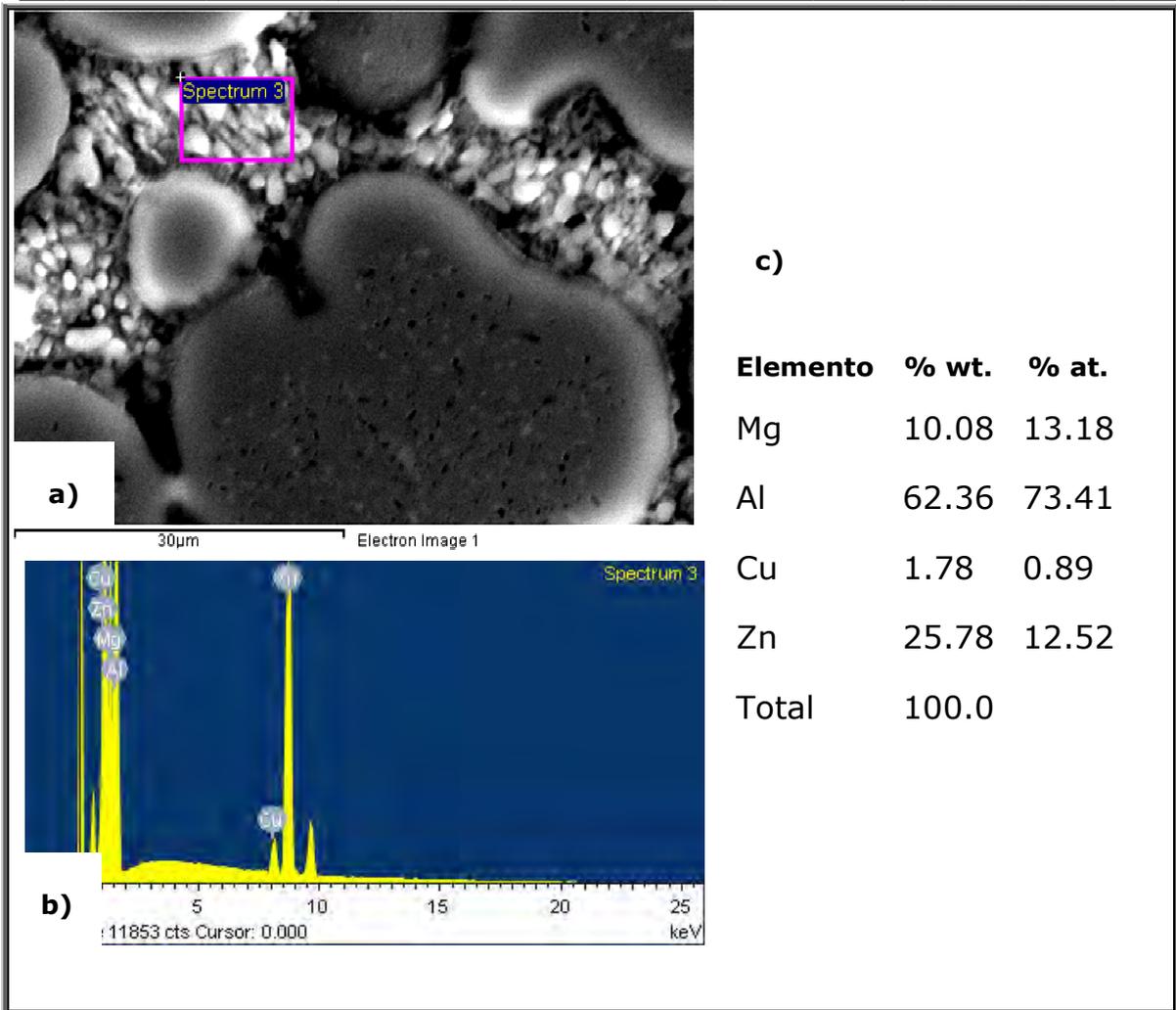


Figura 4.25. Las imágenes a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutética de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.

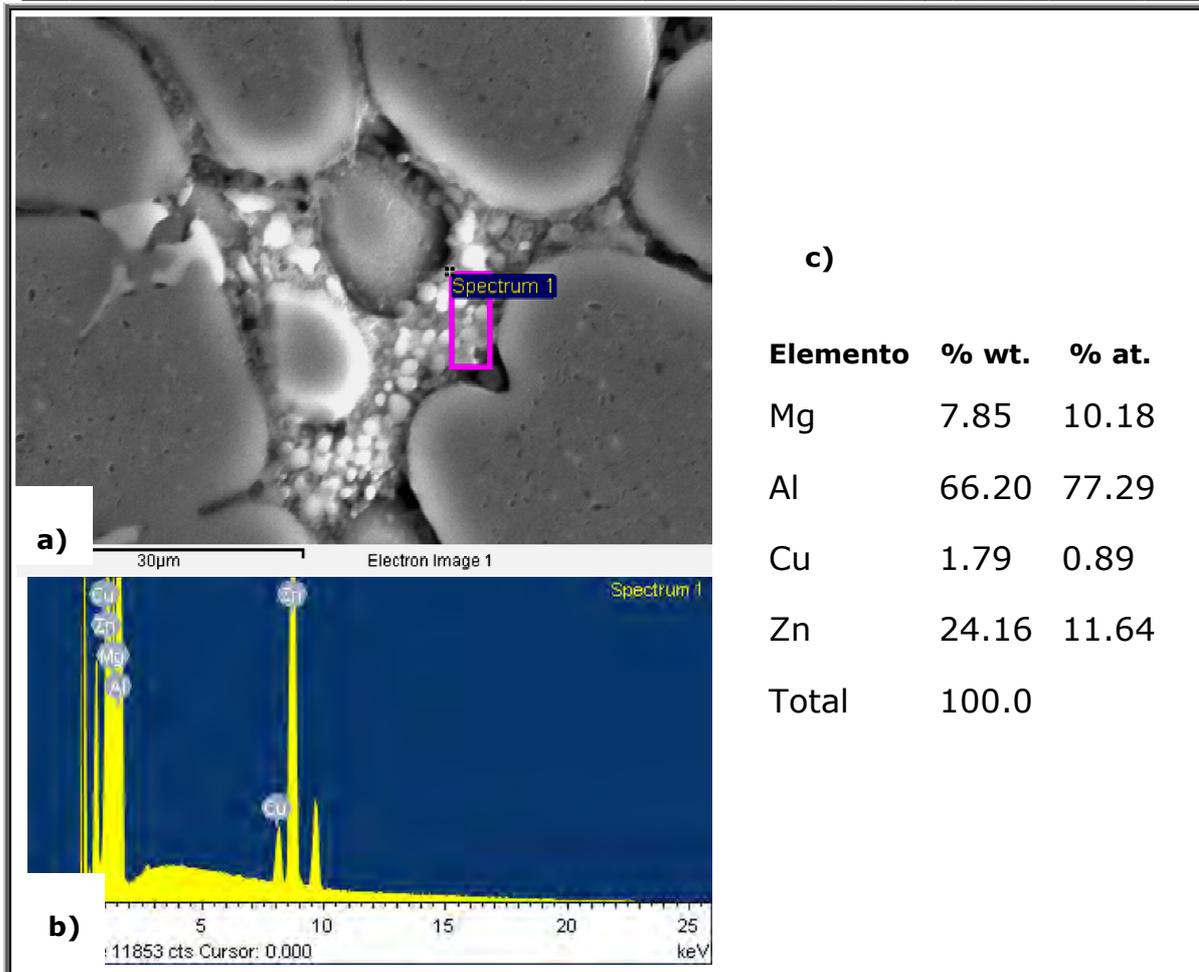


Figura 4.26. Las imagenes a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutéctica de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.

En la aleación F.Q. se observaron elevadas diferencias de composición entre el eutéctico y la matriz, especialmente con el contenido de Zn que incrementó 432% y un incremento de 1.75% para Mg. Estos porcentajes se obtuvieron de acuerdo con los análisis puntuales en la matriz (pág.78) y en el eutéctico (figura 4.25 y figura 4.26).

No es posible dar una composición exacta para cada parte de la estructura de la aleación (matriz, precipitado y eutéctico). En la tabla 4-3 se muestra el promedio de los análisis de composición por EDX para cada elemento de la aleación. Aun cuando no es la composición exacta, ésta tiene su contribución en el análisis del comportamiento electroquímico de la aleación.



Tabla 4-3: Promedio del contenido de elementos en %at., obtenidos en el análisis EDX.

Aleación	Elemento	Matriz	Precipitado	Eutéctico
I.M.	Al	90.2 %at.	88.2 %at.	74.1 %at.
	Mg	3.2 %at.	3.8 %at.	7.2 %at.
	Zn	3.0 %at.	3.7 %at.	9.3 %at.
F.Q.	Al	91.6 %at.	90.2 %at.	75.35 %at.
	Mg	5.8 %at.	6.5 %at.	11.6 %at.
	Zn	2.4 %at.	3.1 %at.	12.0 %at.
	Cu	0.07	-----	0.89 %at.

En la aleación F.Q. es notable el alto contraste entre el contenido de Zn en la matriz y los límites de grano, por lo cual la aleación tiene fases altamente anódicas, lo cual hace a la aleación susceptible de corrosión localizada, mermando con ello la eficiencia electroquímica. El inicio del ataque también está relacionado con zonas localizadas ricas en zinc en los sitios interdendríticos y límites de grano debido a la acción normal de la microsegregación. La incorporación de iones de menor valencia, en un defecto de la capa pasiva, lleva al aumento de vacantes aniónicas y a una disminución del número de electrones, promoviendo la disolución activa del aluminio. El papel del Zn es moderar el ataque localizado, por el incremento de concentración y la movilidad de los cationes, lo que reduce la velocidad de corrosión en los sitios activados. ⁽¹³⁷⁾



4.2.3 CORROSIÓN Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN

La disolución empieza en los compuestos más anódicos formados por Zn y Mg⁽¹³⁸⁻¹³⁹⁾. En la primera fase de inmersión de la aleación en una solución de NaCl, la corrosión por picaduras es la predominante.⁽¹⁴⁰⁾

Los compuestos precipitados existentes tienen el potencial de corrosión más negativo con respecto a la matriz α -Al, entonces la fase precipitada actúa como centro de activación promoviendo la ruptura de la película de óxido,^(125, 130, 141) de aluminio hidratado⁽¹⁴²⁾ causando corrosión por picaduras, lo cual es una forma de evidenciar la presencia y distribución de los productos precipitados en la aleación y especialmente en la matriz α -Al. Se expusieron probetas en agua de mar sintética, unas sin tratamiento térmico y otras con tratamiento térmico, con el fin de poder observar la morfología de la corrosión y la influencia de los precipitados. La figura 4.27 contiene una serie de micrografías de las probetas expuestas con diferentes tiempos de inmersión, comparándolas, aleación con tratamiento térmico vs aleación sin tratamiento térmico. En estas imágenes es evidente como en las probetas sin tratamiento térmico los productos de corrosión están localizados preferentemente en los límites de grano, lo cual conduce a corrosión localizada. Se observan productos de corrosión dentro de la dendrita (figura 4.27, c), así como la ausencia de estos dentro de la dendrita, tal como se muestra en la imagen de la figura 4.27 (d). Los productos precipitados presentes en la matriz promovidos por el tratamiento térmico, contribuyen a una corrosión más homogénea.

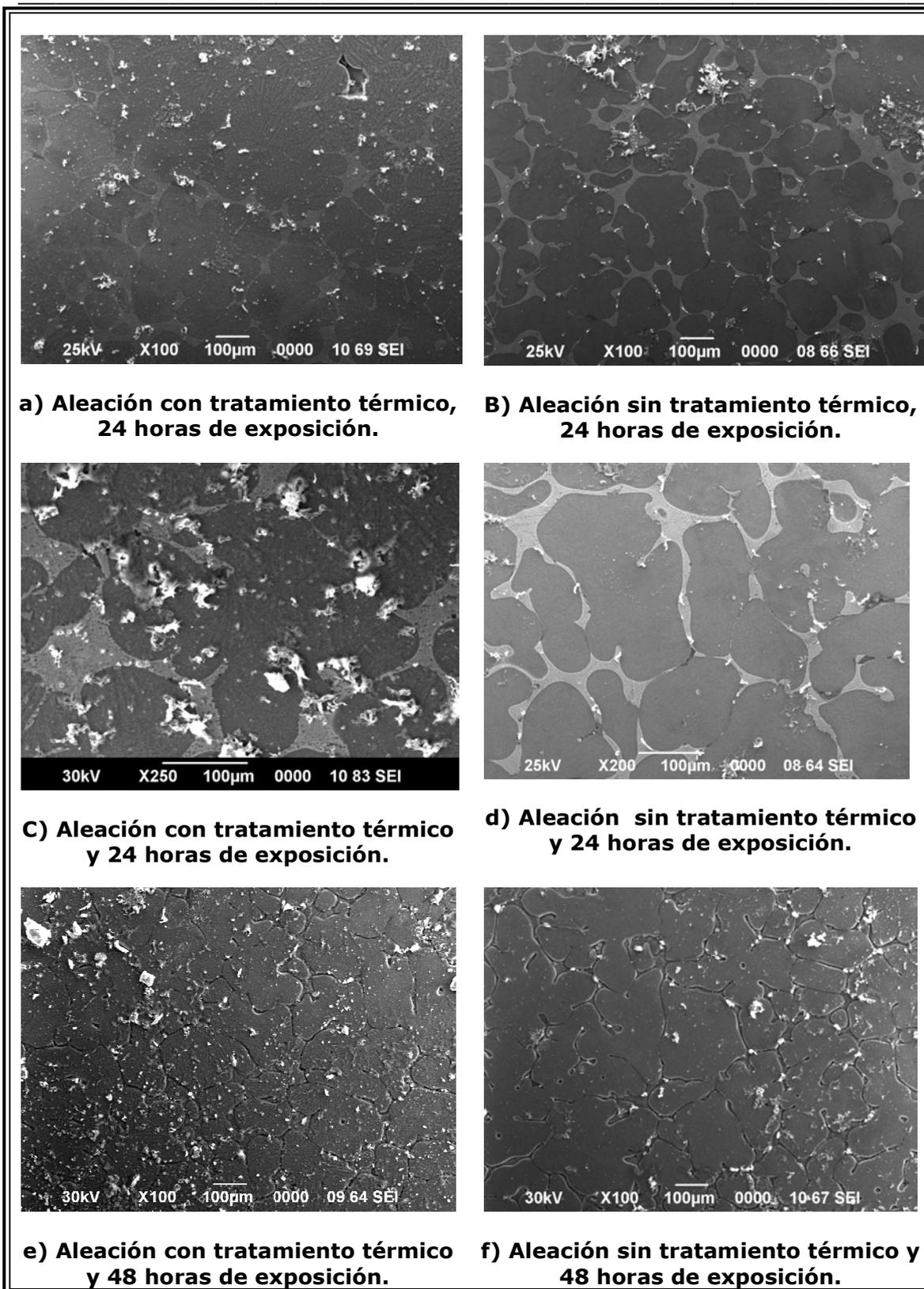


Figura 4.27. Micrografías de la aleación I.M después de exposición en agua de mar sintética.

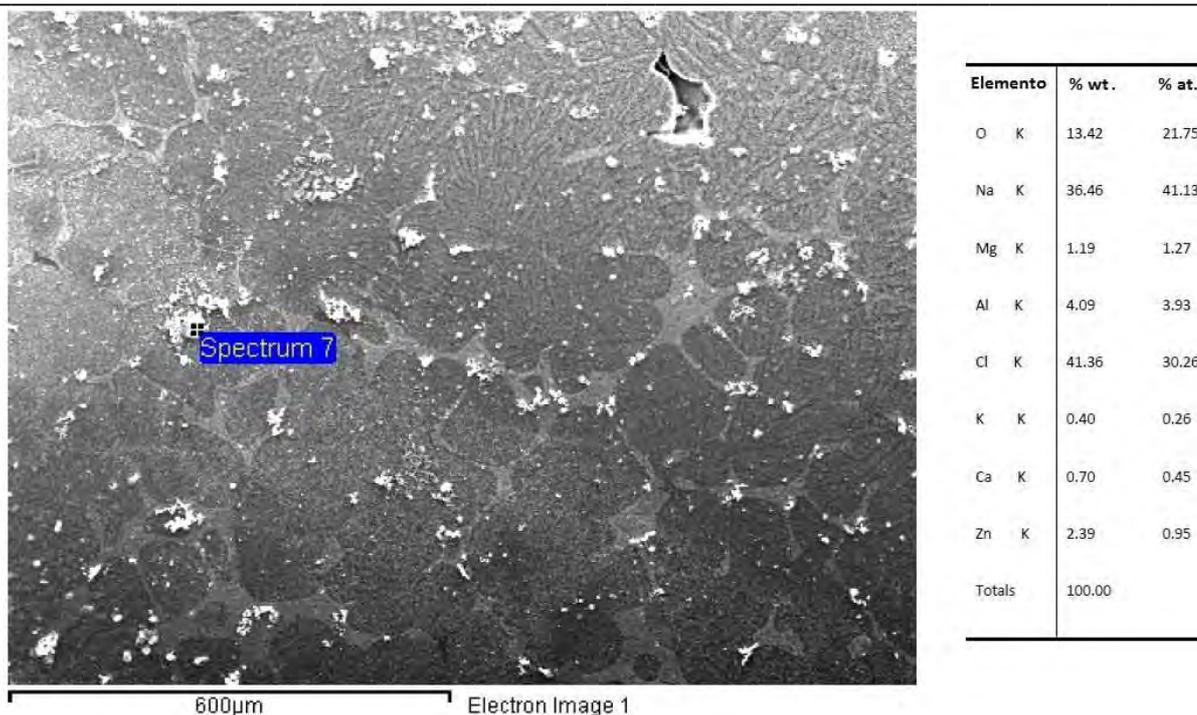
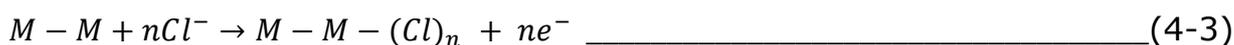


Figura 4.28. Micrografía y composición química de productos de corrosión.

Los productos de corrosión fueron analizados por MEB con un detector de energía dispersiva (ver figura 4.28). Se obtuvo básicamente información sobre la presencia de cloruro de sodio y bajas cantidades de Ca, K.

Barbucci et al. propusieron ⁽⁹⁰⁾ una representación esquemática del sistema metal/óxido/solución, tomando como punto de partida la ruptura de la capa de óxido, la cual presenta imperfecciones y tiene velocidades de corrosión más alta que el resto. Este suceso desplaza las moléculas de agua, desde la doble capa a través de la adsorción de aniones (A⁻), con lo cual inhibe la pasivación de la aleación y promueve la disolución de la misma.



La reacción (4-4) describe la disolución del aluminio. ⁽¹⁴³⁾

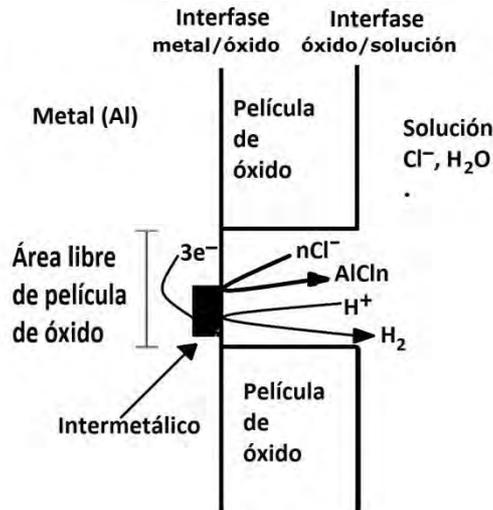
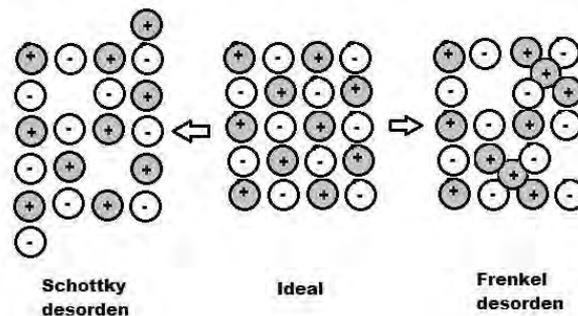


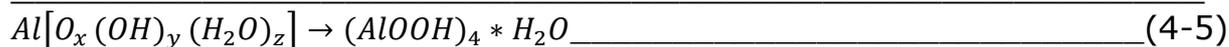
Figura 4.29. Representación esquemática del sistema metal/óxido/solución (tomado de A. Barbucci et al. Intermetallics, 2000 Vol.8 pág. 305 ⁽⁹⁰⁾).

Otros autores han propuesto, ^(143, 144) el mecanismo de corrosión por picadura iniciando en la ruptura o *puntos de defecto** de la película de óxido en presencia de halogenuros, tales como I^- , F^- , Cl^- y Br^-

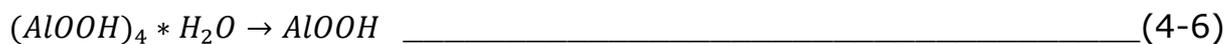
NOTA: Los *puntos defectos** son los iones sustituidos y ocurren en todo los materiales cristalinos. Son cargados electrónicamente y pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Los puntos defectos intrínsecos se generan térmicamente en el cristal, mientras que los defectos extrínsecos se forman por la adición de alguna impureza. Los tipos de más comunes de defectos puntuales intrínsecos son los defectos Schottky y Frenkel. Un defecto de Schottky consiste en un sitio de red de catión vacante y un sitio de red anión vacante, para formar un defecto Schottky los iones dejan su posición normal en la red y se trasladan a la superficie del cristal preservando la neutralidad de la carga total. Un defecto de Frenkel es cuando un anión o catión se desplaza desde su lugar habitual sobre un sitio intersticial, resultando una vacancia y una forma de átomo intersticial ^(145, 146).



Tomcsányi et al. ⁽¹⁴⁷⁾ caracterizaron la película de óxido de aluminio como una alúmina gelatinosa que tiende a formar fibras, porque tiene una estructura cristalina. ⁽¹⁴⁸⁾ Esta alúmina gelatinosa tiene la estructura de una pseudo-bohemita ^(149, 150) y finalmente en contacto con una solución acuosa se transforma en bayerita,



Seudo-bohemita Alúmina gelatinosa



Bohemita



Bayerita

Beck ⁽¹⁵¹⁾ señala que las condiciones de transporte de masa controlan la formación de la película de cloruro de aluminio. En investigaciones hechas con electrodos de aluminio de alta pureza encontró que la película de sal en la interfase no era continua aún en soluciones saturadas de cloruros. Obtuvo películas de cloruro de aluminio de forma continua en soluciones mayores al 80% de solución saturada de cloruro de aluminio y altos potenciales anódicos.

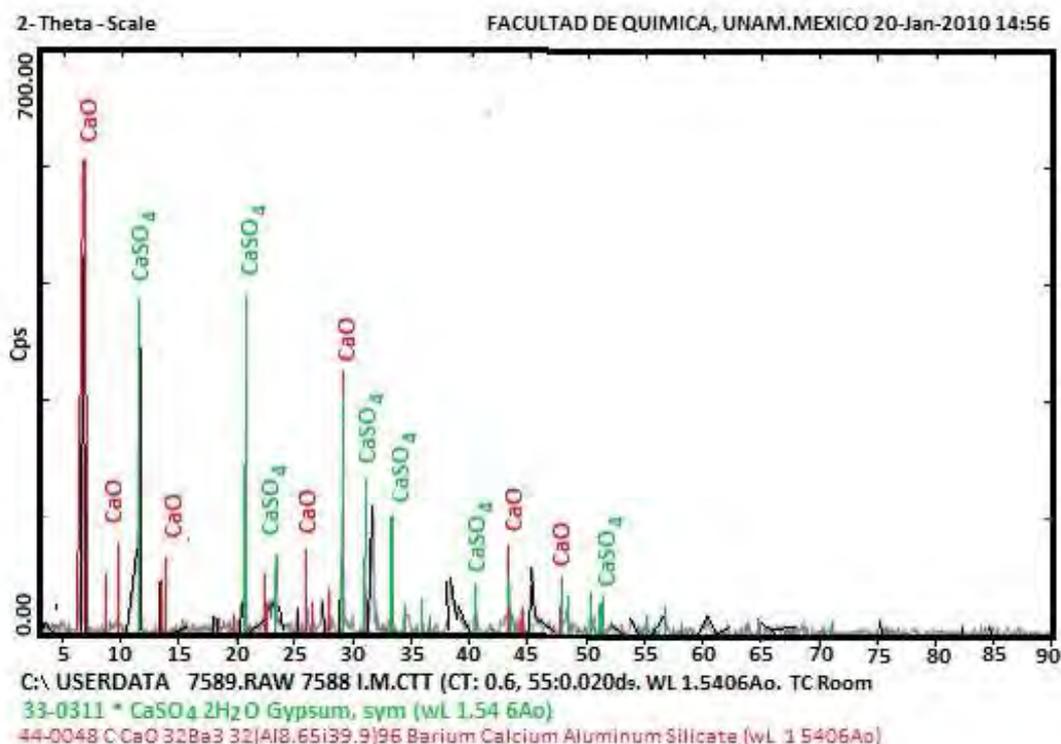
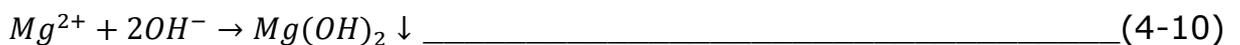
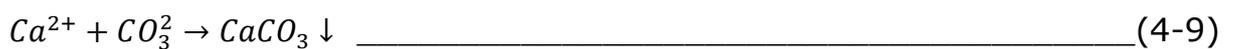


Figura 4.30. Análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos X.



El análisis de difracción de Rayos X, de la película adherida a la superficie del electrodo consistió en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CaO , figura 4.30. Una respuesta a lo formación de sulfato de calcio y óxido de calcio es su baja solubilidad de los iones Ca^{2+} . J. L. Solis et al. ⁽¹⁵²⁾ en estudios sobre los ánodos base aluminio en agua de mar, asegura que los productos calcáreos sobre la superficie del metal se debe a la producción de iones hidróxido (OH^-) que es consecuente de las reacciones catódicas presentes en el sistema. Lo anterior influenció directamente en el equilibrio del carbonato inorgánico que está en el electrolito adyacente a la superficie del metal. Se tiene la presencia de iones calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) en la solución y finalmente llega a formarse carbonato de calcio (CaCO_3) e hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) estos precipitados se forman en la superficie del metal formando productos calcáreos. Los iones hidróxido (OH^-) producidos por la reacción de reducción de oxígeno y consecuentemente las siguientes reacciones,



La figura 4.31 presenta un esquema propuesto para la formación de la película de productos de corrosión, utilizando la reacción de reducción del oxígeno.

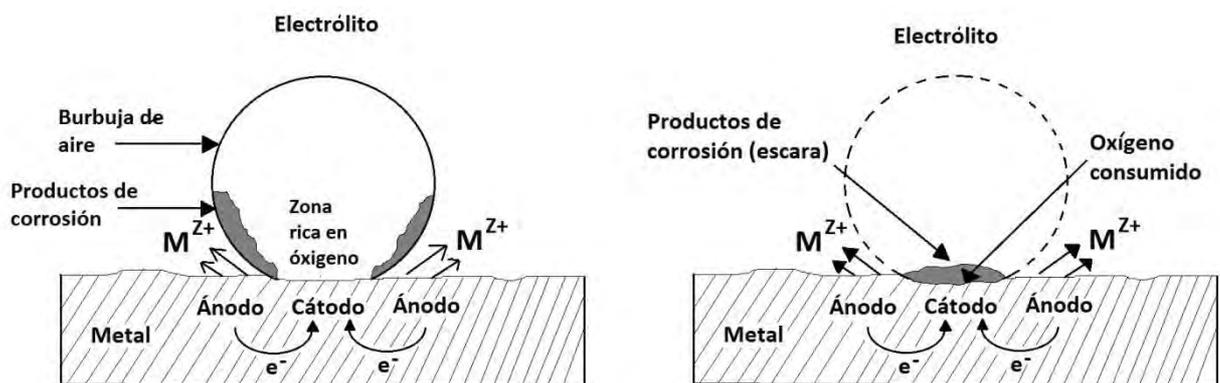


Figura 4.31. Propuesta para la formación de productos de corrosión sobre el metal (tomado de Edward, Ghali Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium 2010 ⁽⁵²⁾).



4.2.4 DETERMINACIÓN DE LA MICRODUREZA

Los elementos magnesio y zinc contribuyen con el incremento de la dureza de la aleación con la formación de zonas Guinier-Preston (GP) y productos precipitados, modificando la estructura del aluminio y aumentando la tensión interna, de tal forma que las dislocaciones se van obstaculizando.

En la tabla 4-4 se exponen los resultados del análisis de dureza de la aleación I.M., donde la aleación incrementó la dureza después del tratamiento térmico.

Tabla 4-4. Análisis de microdureza (HRB) de la aleación I.M.

CON TRATAMIENTO TÉRMICO	SIN TRATAMIENTO TÉRMICO
Promedio = 50.11 HRB	Promedio = 47.85 HRB

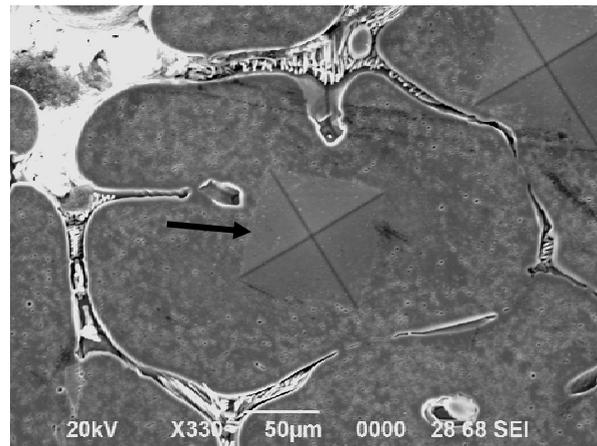
Se hizo un estudio de micro-dureza, específicamente en áreas correspondientes a la matriz α -Al, antes y después del tratamiento térmico. La figura 4.32 son imágenes que corresponden al área de las dendritas donde fueron penetradas con el micro-durómetro. En la tabla 4-5 se exponen los resultados de dureza Vickers. Los resultados parecen ser contrastantes debido a que la dureza en la matriz es menor después del tratamiento térmico. Una posible explicación sería que las cantidades de Mg y Zn son mayores en los límites de grano, aumentando su dureza en esta zona, originando el aumento de dureza en toda la aleación y disminuyendo la dureza en la matriz.

Tabla 4-5. Análisis de microdureza (HV) en la aleación I.M.

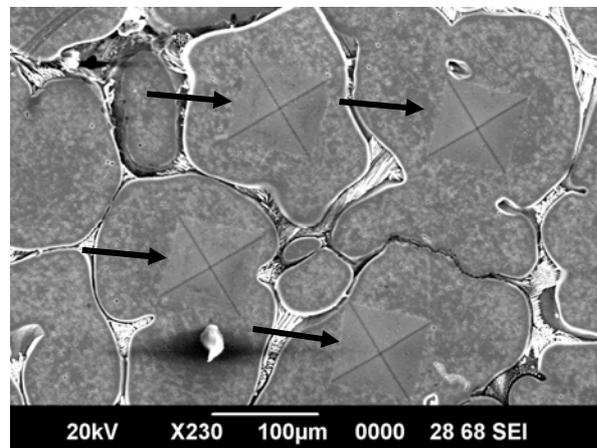
CON TRATAMIENTO TÉRMICO	SIN TRATAMIENTO TÉRMICO
Promedio= 89.72 HV	Promedio= 93.13 HV

Tabla 4-6. Análisis de dureza de la aleación F.Q. después del tratamiento térmico.

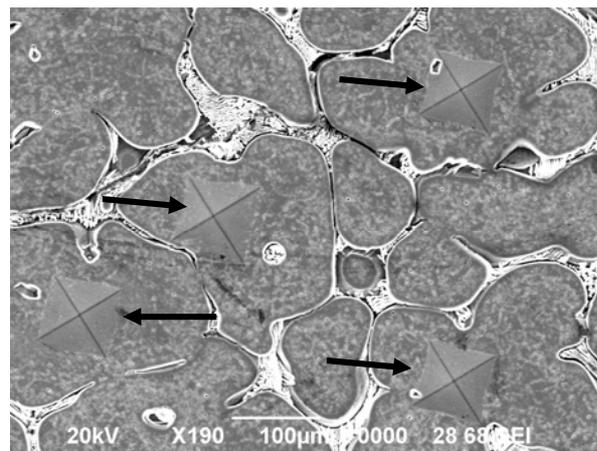
Promedio= 48.0 HRB



330x



230x



190x

Figura 4.32. Fotomicrografías de la microestructura de la aleación I.M. con identaciones en la dendrita.



4.3. EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA

La eficiencia electroquímica fue calculada bajo el método NACE Standard TM0190-98, ⁽¹¹⁰⁾ como se indico en el capítulo 2.

Tabla 4-7. Resultados del cálculo de eficiencia electroquímica en las aleaciones estudias.

Aleación	Eficiencia electroquímica	Capacidad de corriente de drenaje. A-hr/Kg
I.M. sin tratamiento térmico	52 %	1478.33
I.M. con tratamiento térmico	63.15 %	1778.45
F.Q. con tratamiento térmico	68 %	1927.71

La eficiencia electroquímica más alta fue 68% (ver tabla 4-7), aunque un ánodo con esta eficiencia aplicada en campo es considerada baja por su corto tiempo de vida útil. El tratamiento térmico de envejecido incremento la eficiencia electroquímica en un 11%. Una probable respuesta a las bajas eficiencias obtenidas sería los altos contrastes en composición entre el eutéctico y la matriz α -Al, es decir que se favorece la corrosión localizada y con ello se favorece la formación de zonas en donde el material a corroer tiene pérdidas.

Al final de la prueba NACE los ánodos tienen una morfología de corrosión por picaduras, como se comprueba en la figura 4.33.



Figura 4.33. Condiciones de la probetas después de medición de eficiencia electroquímica.



4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN (TAFEL)

En un estudio de corrosión, la reacción anódica (oxidante) usualmente es ignorada, debido a que en la interfaz se encuentra un suministro ilimitado de átomos de metal, ⁽¹⁵³⁾ solo para casos muy específicos podría ser la determinante. En el presente trabajo se estudió la reacción catódica del mecanismo de corrosión, proponiendo como la reacción determinante, en las aleaciones I.M. y F.Q. Se utilizaron como herramienta curvas de polarización en condiciones estáticas y régimen turbulento, a dos temperaturas (ambiente y 40°C). Para la simulación de régimen turbulento se utilizó electrodo de cilindro rotatorio, ECR.

GRÁFICAS, CURVAS DE POLARIZACIÓN

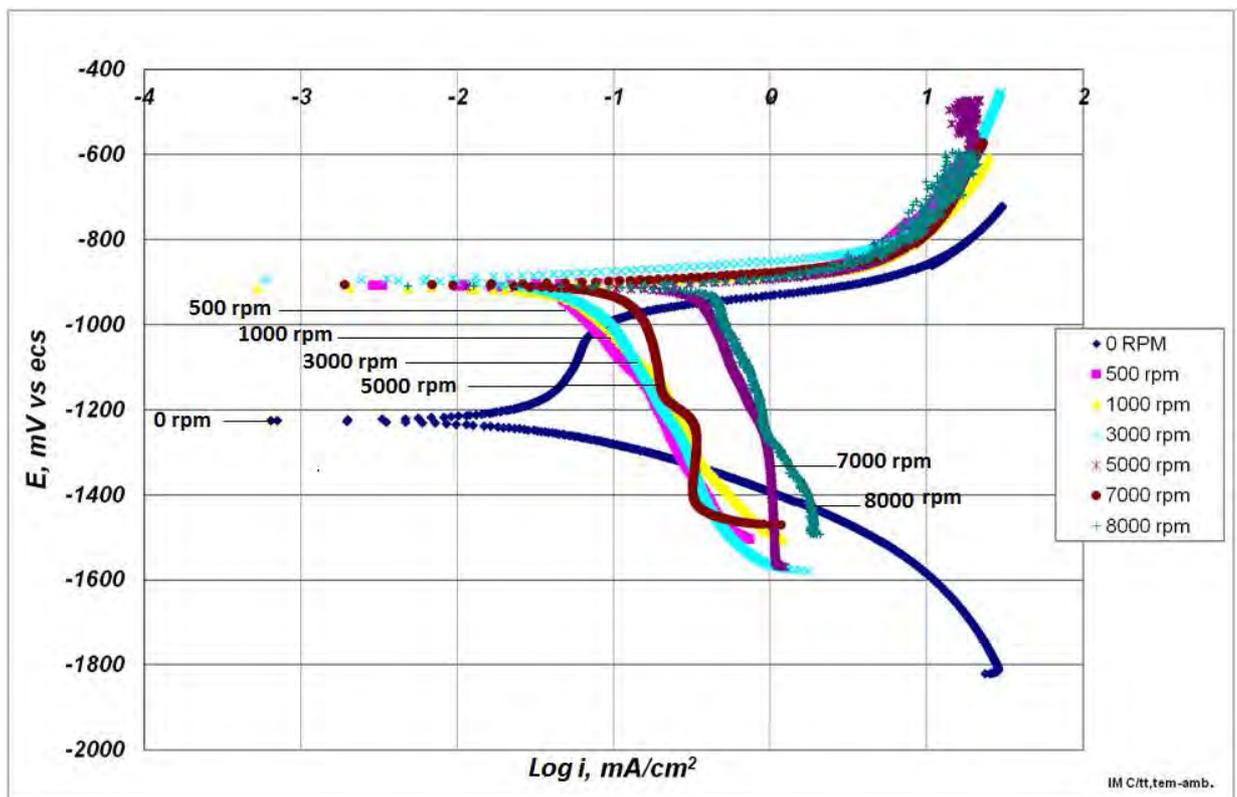


Figura 4.34. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

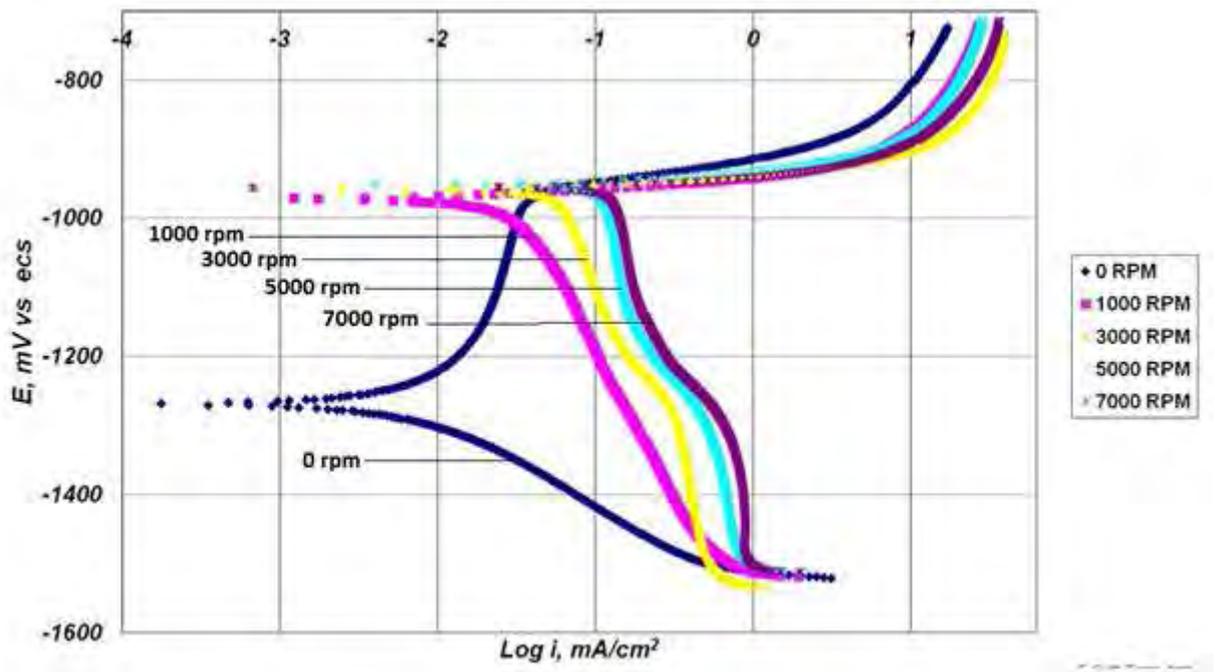


Figura 4.35 Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación F.Q. con tratamiento térmico en condiciones ambiente.

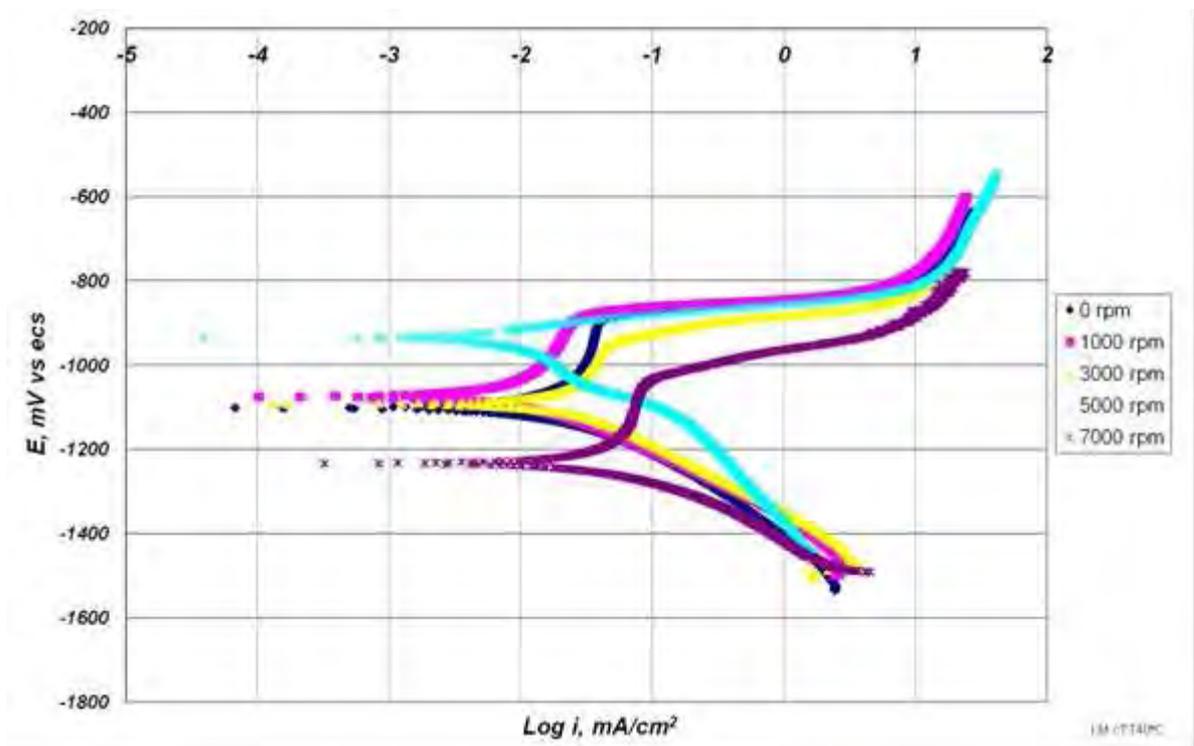


Figura 4.36. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C.

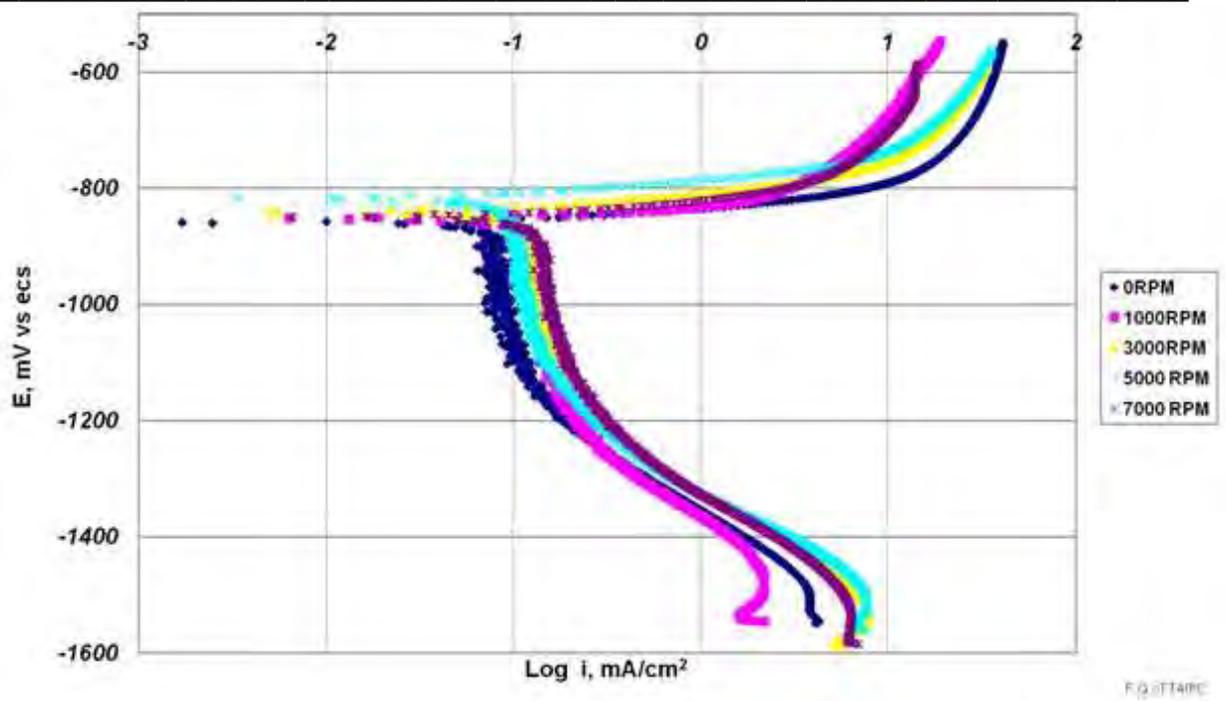


Figura 4.37. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación F.Q. con tratamiento térmico a 40°C.

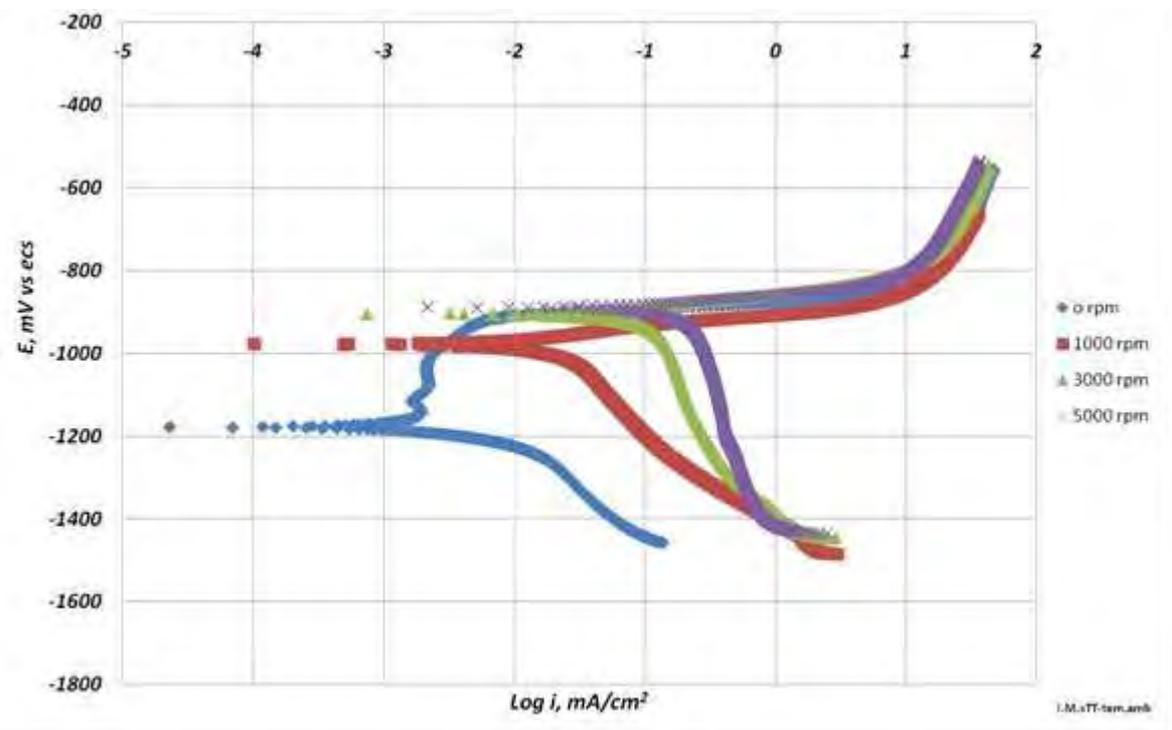


Figura 4.38. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación I.M. sin tratamiento térmico.



DISCUSIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

Aleaciones I.M. y F.Q., con tratamiento térmico y temperatura ambiente, en las curvas de polarización catódica de la figura 4.34 y figura 4.35, se observa el efecto del flujo en el mecanismo de polarización catódica y diferencias significativas entre el régimen laminar y flujo turbulento. **En condiciones de reposo**, el comportamiento anódico muestra una transición activo-pasiva,⁽¹⁵³⁾ desde el potencial de corrosión hasta -1000 mV, el valor de la pendiente podría corresponder a la formación de la película de óxido, posterior a los -1000 mV, presenta un comportamiento activo que se le podría atribuir a la disolución del metal, así como también la ruptura de la película protectora, ya que existe el incremento brusco en la corriente debido al proceso de picado. **En condiciones de régimen turbulento**, después de los -950 mV aproximadamente (potencial de corrosión) presenta un comportamiento típicamente activo-pasivo. Mientras que la rama catódica parece ser la típica de un proceso de transferencia de carga. Al aumentar la velocidad de rotación se experimenta un desplazamiento de dicha corriente hacia la derecha, este fenómeno indica que el movimiento incrementa el transporte de masa hacia la superficie y reduce la concentración de polarización de electrodo, aumentando la difusión de las especies oxidantes (tal como el oxígeno) hacia la doble capa para dar lugar al incremento de cargas. El aumento de la densidad de corriente límite, i_{lim} , con el incremento de la velocidad periférica, también podría ser consecuencia del decrecimiento del espesor de la película o inclusive la demolición de la misma.⁽¹⁵⁴⁾ La agitación reduce el espesor de la capa límite y aumenta la velocidad de transporte por difusión. También mejora el transporte por convección, lo que hace aumentar el gradiente de concentración, entre la superficie del metal y el final de la capa límite, lo que influye de nuevo sobre la velocidad de difusión. La velocidad de rotación contribuye por tanto a mejorar la velocidad de transporte de las sustancias.⁽³¹⁾

Enunciando en términos generales; el incremento en los valores de la corriente a altas velocidades de rotación, el efecto del flujo en el comportamiento catódico y anódico, la curva de polarización catódica, tiene un indicio de comportamiento difusivo y para el anódico la curva muestra un comportamiento típico resistivo, que podría ser atribuido a la formación de la capa de productos de corrosión. Estos hechos permiten sugerir, que un proceso controlado por difusión toma lugar en la superficie del electrodo. En la figura 4.35 en la región catódica, régimen turbulento, se observan dos pendientes que podrían corresponder a la del O_2 difundiendo



a través de doble capa, o bien la difusión debido al gradiente de concentración entre la capa límite y el seno de la solución (dentro de flujo turbulento).

La corriente límite catódica, en el sistema a 40°C (figura 4.36 y figura 34.3) tiene un aumento significativo en el cambio estático a turbulento, sin embargo en el aumento de velocidad de rotación (1000 – 700 rpm) no se observaron cambios significativos. Una respuesta sería que el aumento de temperatura contribuye a formar una capa de óxido más estable. La velocidad depende de varios factores, entre los más destacables la temperatura. Cambios en la temperatura modifican el valor del coeficiente de difusión, correspondiente al transporte del átomo ó ion determinado.

En el sistema donde la aleación no tiene tratamiento térmico (figura 4.38), el comportamiento observado en las curvas de polarización en condiciones estáticas, la pendiente observada desde -1180 mV hasta -1000 mV se le atribuye la formación de la película de óxido y posteriormente un comportamiento activo. En régimen turbulento desde el potencial de corrosión de -950 mV hasta -800 mV, tiene un comportamiento activo y consecutivamente se observa una conducta pasiva. La velocidad de rotación tiene alguna influencia en la densidad de corriente.



GRÁFICOS, POTENCIAL DE CORROSIÓN COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN

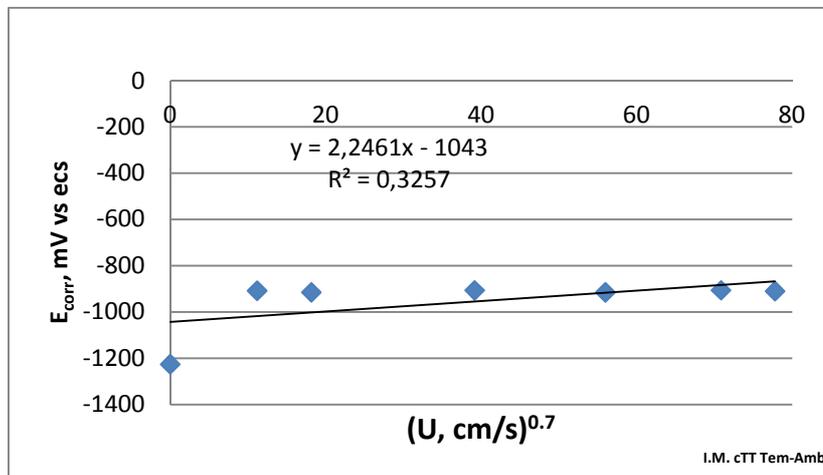


Figura 4.39. Potencial de corrosión como función velocidad rotación. Aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

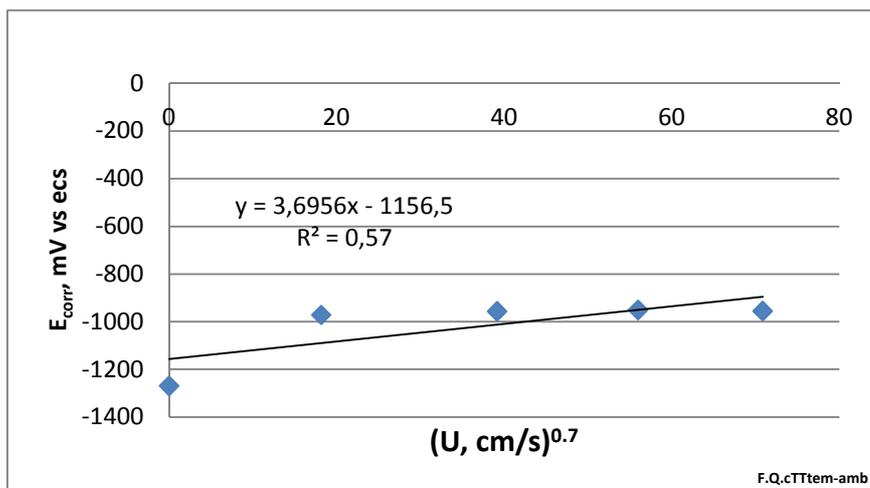


Figura 4.40. Potencial de corrosión como función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

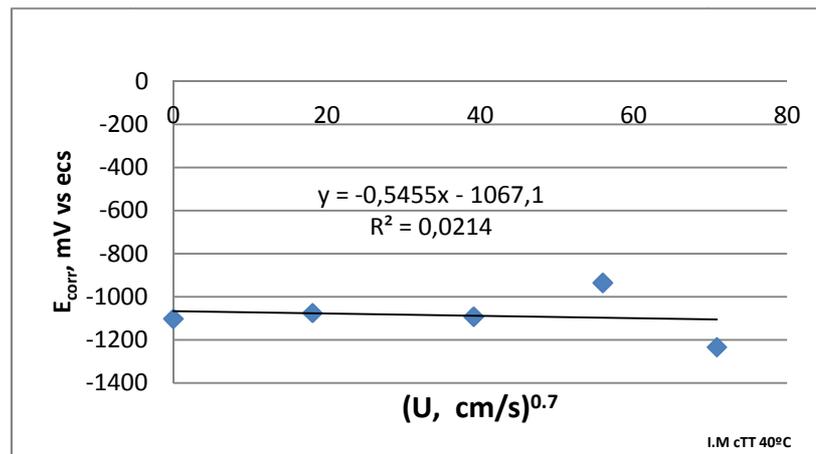


Figura 4.41. Potenciales de corrosión en función de la velocidad periférica. Aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C.

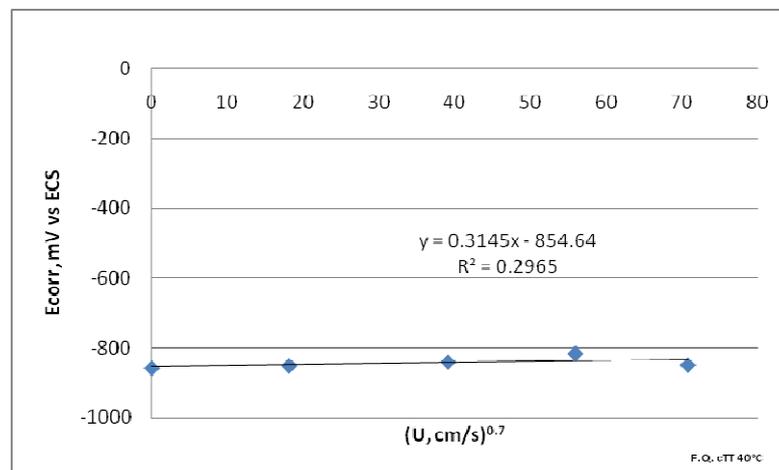


Figura 4.42. Potencial de corrosión en función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a 40°C.

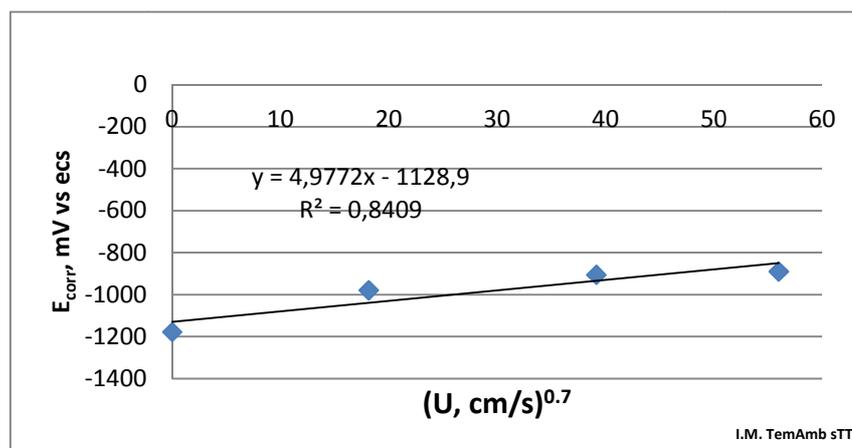


Figura 4.43. Potencial de corrosión como función de la velocidad de rotación. Aleación I.M. sin tratamiento térmico a temperatura ambiente.



DISCUSIÓN SOBRE EL POTENCIAL DE CORROSIÓN COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN

En las gráficas, figura 4.39 y figura 4.40 (pág.108), donde se muestra el potencial de corrosión, E_{corr} , en función de la velocidad de rotación del electrodo, el comportamiento observado podría indicar que el proceso de corrosión no está totalmente controlado por transferencia de masa, los valores de E_{corr} , muestran una tendencia más anódica conforme la velocidad de rotación incrementa. El régimen laminar a turbulento tiene más impacto en el E_{corr} , que el aumento progresivo de la velocidad de rotación. Las medidas de potencial entre -1269 mV y -955 mV, son semejantes a los obtenidos con aleaciones similares por investigadores, tales como A. Barbucci et al.⁽⁸⁾, R.Orozco et al.⁽¹⁰³⁾ y Foley –Trazkoma et al.⁽¹⁵⁵⁾

Las aleaciones evaluadas en el sistema con temperatura (40°C) parece no tener influencia la velocidad de rotación en el potencial de corrosión especialmente en la aleación F.Q. (ver figura 4.42). Es decir que ninguna de las reacciones (anódica y catódica) es favorecida con el incremento de velocidad. La velocidad depende de varios factores, entre los más destacables la temperatura. Cambios en la temperatura modifican el valor del coeficiente de difusión, correspondiente al transporte del átomo ó ion determinado.

Para la aleación presentada sin tratamiento térmico (figura 4.43), tiene el mismo comportamiento en los valores de potencial que la aleación con tratamiento térmico, conforme la velocidad de rotación aumenta los valores de potencial de corrosión son más anódicos.

a) ANÁLISIS DE TRANSFERENCIA DE MASA

De acuerdo con el análisis realizado por Schmitt, Rothmann⁽¹⁵⁶⁾ y Mendoza,⁽¹⁵⁷⁾ es posible establecer las reacciones catódicas involucradas en el sistema controlado por transferencia de masa.

Eisenberg et al,⁽⁷⁵⁾ propusieron la ecuación 1-46 (capítulo 1, pág. 37) $i_{lim} = 0.00791nFC_i d_{RCE}^{-0.30} v^{-0.344} D_i^{0.644} u_{RCE}^{0.7}$, para calcular las contribuciones de la corriente catódica límite en un sistema de electrodo de cilindro rotatorio.

Donde:

i_{lim} , es la corriente límite en $A.m^{-2}$

F , es la constante de Faraday



n , es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica

d_{RCE} , es el diámetro del cilindro en m

ν , es la viscosidad cinemática de la solución en $m^2.s^{-1}$

C_i , es la concentración de la especie química en el seno de la solución en $mol.m^{-3}$

D_i , es el coeficiente de difusión, $m^2.s^{-1}$

u = La velocidad del cilindro rotatorio en cm/s . donde, $u = (rpm * \pi * \text{diámetro de RCE}) / 60$

La ecuación 1-46, propuesta por Eisenberg et al, puede ser simplificada como,

$$i_{lim} = A_i u_{RCE}^{0.7} \text{ (4-11)}$$

Se propuso la reacción catódica de reducción del oxígeno (ecuación), como la reacción limitante en este proceso de transferencia de masa,



Para corroborar, si la reacción de reducción del oxígeno, RRO, es la limitante en el proceso catódico, es necesario calcular la corriente límite teórica de RRO, para cada una de las velocidades de rotación correspondientes.

Tomando en cuenta la expresión propuesta por Eisenberg et al., ecuación 1-46, se calcularon los valores de i_{lim} teórica para RRO para cada una de las velocidades, RPM, utilizando los valores de viscosidad cinemática determinados con el análisis propuesto por Mendoza. ⁽¹⁵⁷⁾

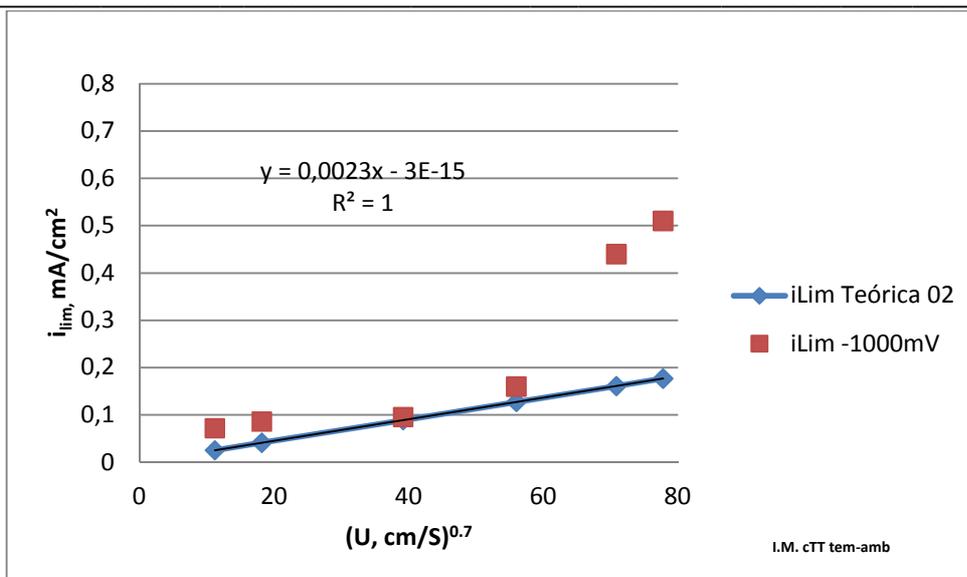


Figura 4.44. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción del oxígeno y corriente límite teórica (a 1000 mV) en función de la velocidad de rotación. Aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

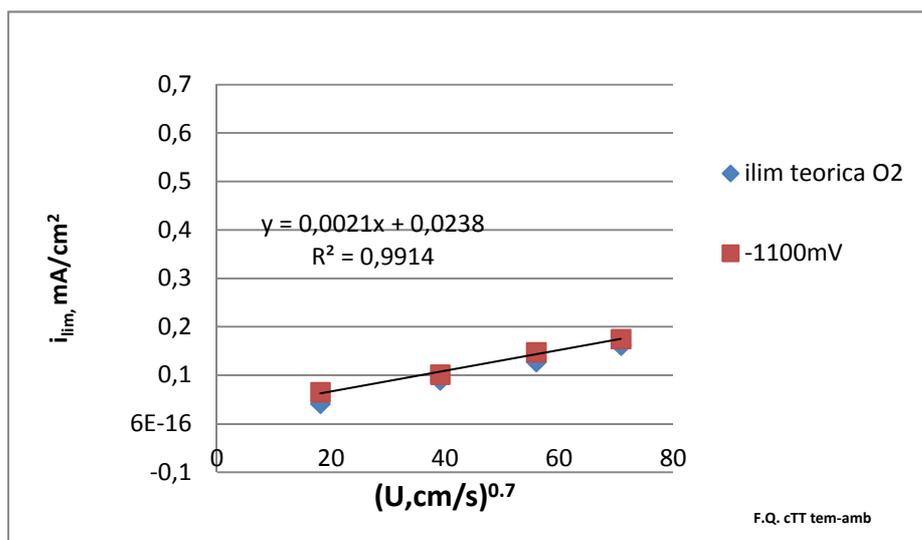


Figura 4.45. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción del oxígeno y densidad de corriente límite experimental (a -1100 mV), como función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

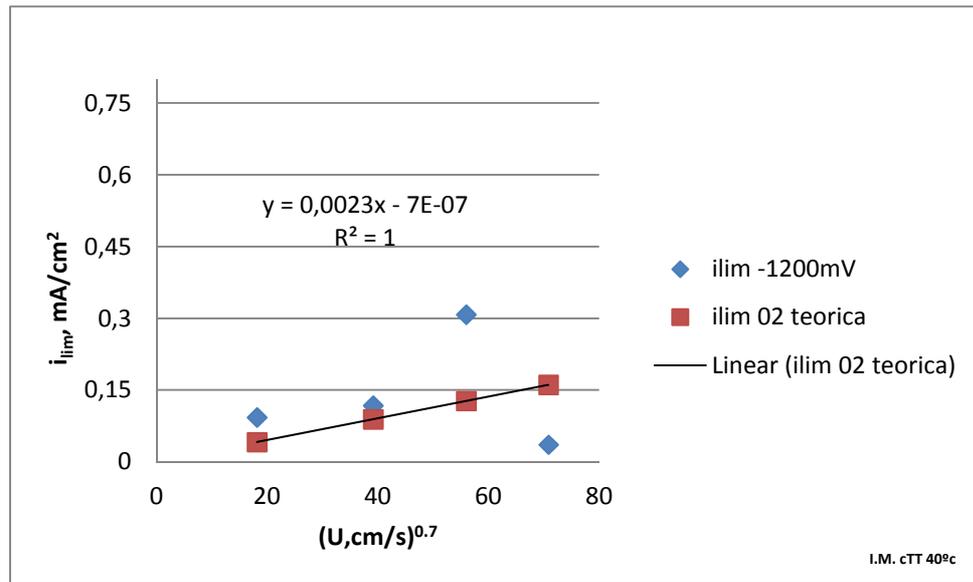


Figura 4.46. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción del oxígeno y densidad corriente límite experimental (a -1200 mV), en función de la velocidad periférica. Aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C.

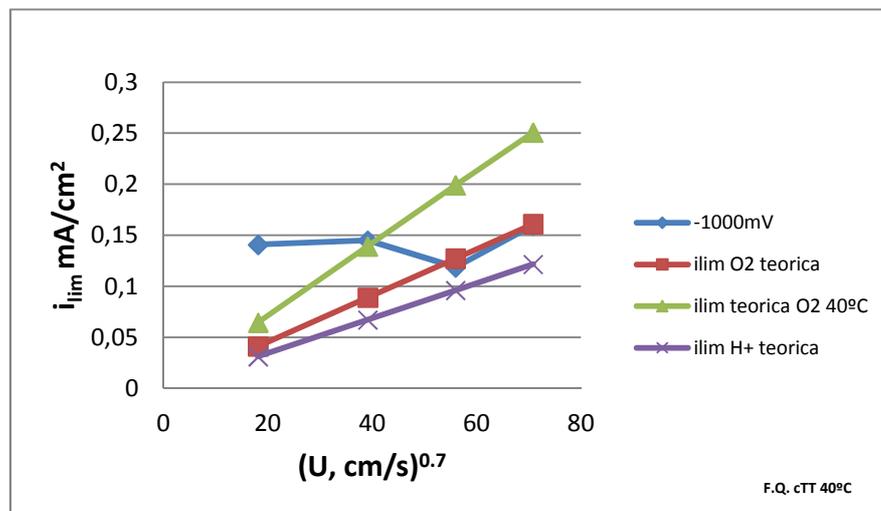


Figura 4.47. Densidad de corriente límite teóricas para la reacción de reducción de oxígeno e hidrógeno y densidad de corriente límite experimental (a -1000 mV), en función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico, 40 °C.

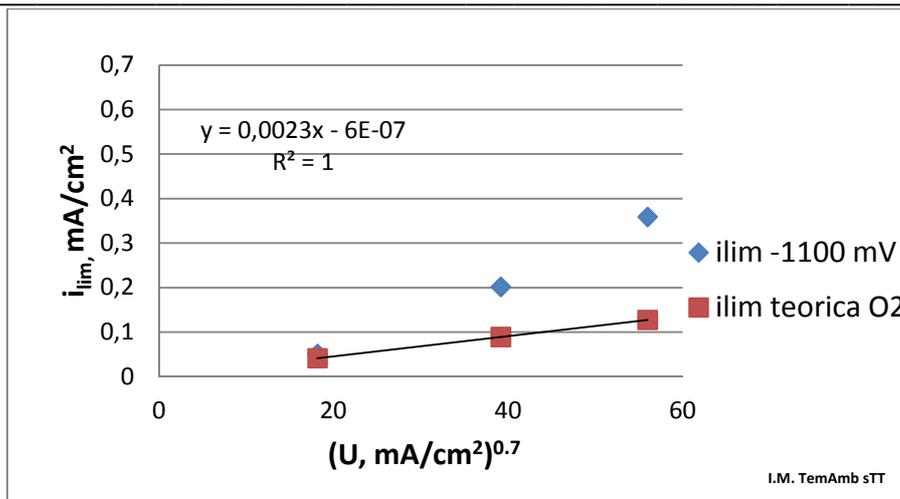


Figura 4.48. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción de oxígeno y densidad de corriente límite experimental en función de la velocidad de rotación. Aleación I.M. sin tratamiento térmico, temperatura ambiente.

La figura 4.44 y figura 4.45 (pág. 112), corresponden a los valores de i_{lim} teórica para la reducción de O_2 , como función de la velocidad periférica, en mencionadas gráficas también se encuentran los valores de i_{lim} , obtenida experimentalmente, para cada velocidad de rotación y valores de potencial de -1000 mV para aleación I.M y -1100 mV para F.Q. Los valores de i_{lim} teóricos para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), coinciden con los valores experimentales especialmente en la figura 4.45. Lo cual permite tomar como hipótesis la RRO en condiciones de régimen turbulento a temperatura ambiente.

En el sistema con temperatura (figura 4.46 y figura 4.47) y sin tratamiento térmico (figura 4.48), es claro que la reacción de reducción del oxígeno tiene alguna influencia pero no es la limitante en este proceso.



b) ANÁLISIS DE TRANSFERENCIA DE MASA

Silverman, ^(78, 158-161) propone un método o herramienta para caracterizar la influencia de la transferencia de masa en el proceso de corrosión, se grafican los valores la velocidad de corrosión como función de la velocidad de rotación (rpm o cm/s) en escala logarítmica, haciendo una regresión lineal con los datos y calculando el valor de su pendiente.

(I) De acuerdo con Silverman, si los valores de la regresión lineal son:

1S) Cercanos a 0.69, entre 0.65 y 0.75, la velocidad de corrosión es significativamente influenciada o contralada por transporte de masa.

2S) Es mucho mayor que 0.75, puede estar influenciado por una rugosidad en la superficie o una particular erosión lo cual está afectando los resultados.

3S) Es mucho menor que 0.65, pero mayor a cero, puede ser que tenga alguna influencia de transferencia de masa, podría tener alguna influencia pero otros factores pueden estar evitando que el movimiento del fluido sea el único dominio en la velocidad de corrosión.

4S) Si es cercana a cero probablemente la transferencia de masa no tiene alguna influencia.

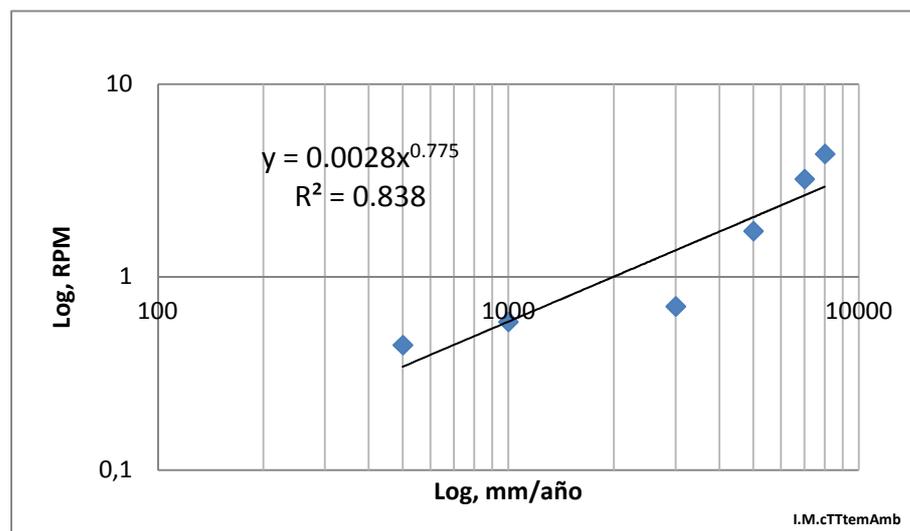


Figura 4.49. Velocidad de corrosión en función de la velocidad de rotación, aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

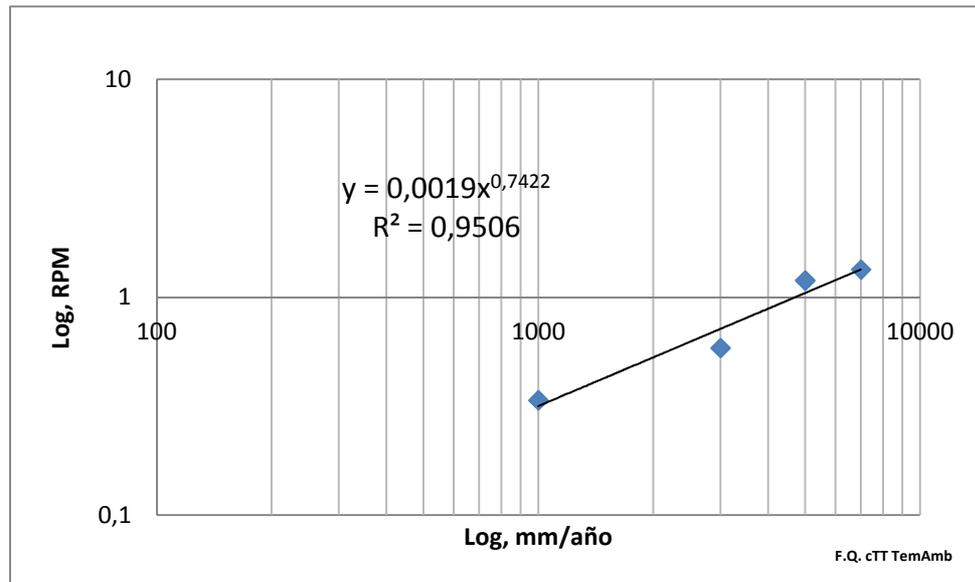


Figura 4.50. Logaritmo de la velocidad de rotación en función de la velocidad de corrosión, aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

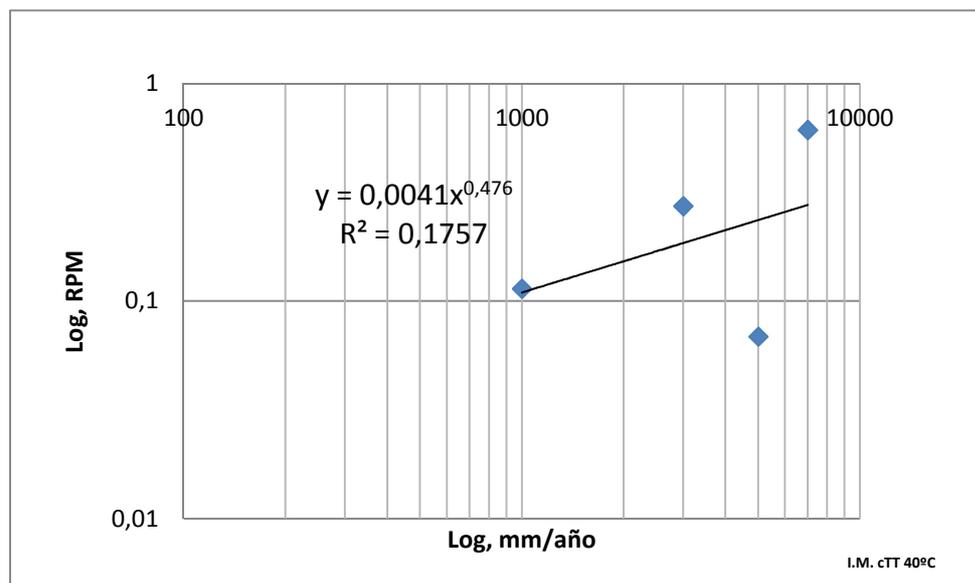


Figura 4.51. Logaritmo de la velocidad de rotación en función del logaritmo de la velocidad de corrosión. Aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C.

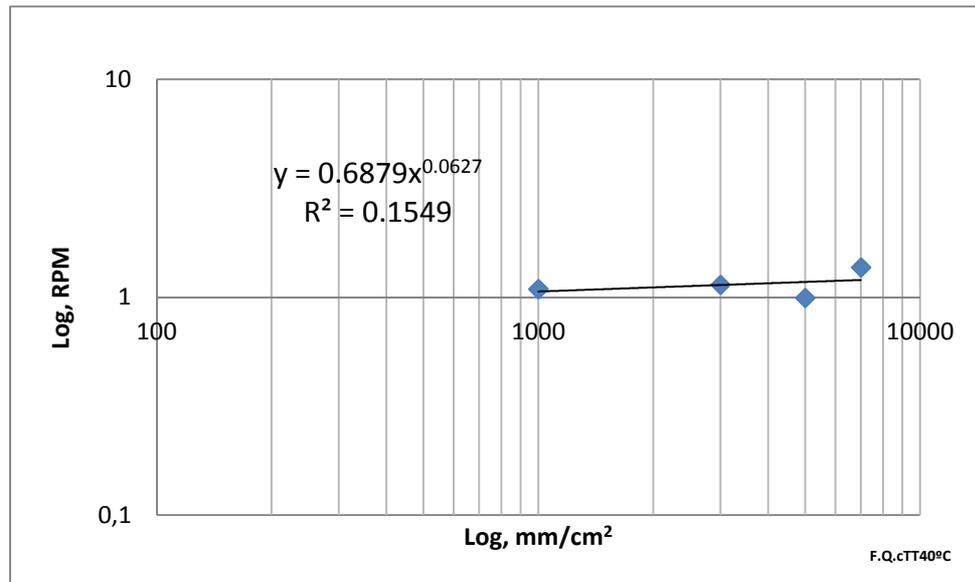


Figura 4.52. Logaritmo de la velocidad de rotación vs logaritmo de la velocidad de corrosión. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a 40 °C.

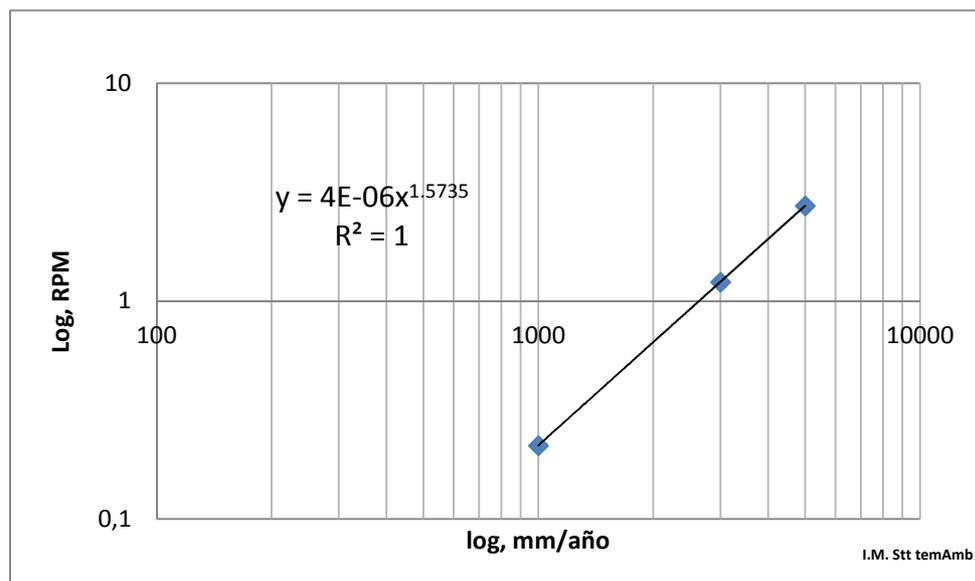


Figura 4.53. Logaritmo de la velocidad de rotación en función del logaritmo de la velocidad de corrosión para la aleación I.M. sin tratamiento térmico a temperatura ambiente.



Los resultados del valor de la pendiente para las aleaciones I.M. y F.Q. son 0.77 y 0.74 respectivamente, en condiciones de flujo turbulento y temperatura ambiente (ver figura 4.49 y figura 4.50, pág.116). En este caso consideramos que la velocidad de corrosión está controlada por transporte de masa como lo propone Silverman en el inciso (1S).

Para el sistema con temperatura (40°C) bajo régimen turbulento (figura 4.51 y figura 4.52), la i_{lim} no se incrementa con la velocidad de flujo. Por el método sugerido por Silverman inciso (3S) la transferencia de masa podría tener alguna influencia pero otros factores pueden estar evitando que el movimiento del fluido sea el único dominio en la i_{lim} .

El valor de la pendiente para un sistema sin tratamiento térmico con temperatura ambiente es 1.57 (figura 4.53), utilizando la predicción de Silverman inciso (2S) la i_{lim} puede estar influenciada por alguna rugosidad. Una posible explicación sería la alta heterogeneidad en la superficie de ánodo debido a una ausencia de tratamiento térmico.



4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

La técnica de impedancia electroquímica (EIE), presenta importantes ventajas para el estudio de la corrosión. La información que aporta es útil para estimar estados de corrosión, en este caso de la superficie del electrodo. Con la interpretación de los diagramas de impedancia es posible aproximar mecanismos de las reacciones que se llevan a cabo en la interfase metal/solución y con ello establecer el efecto de diferentes parámetros que actúan en el proceso de corrosión. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante EIE, esta se utilizó como una técnica confirmativa.

IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA ALEACIÓN I.M. C.T.T. TEMPERATURA AMBIENTE.

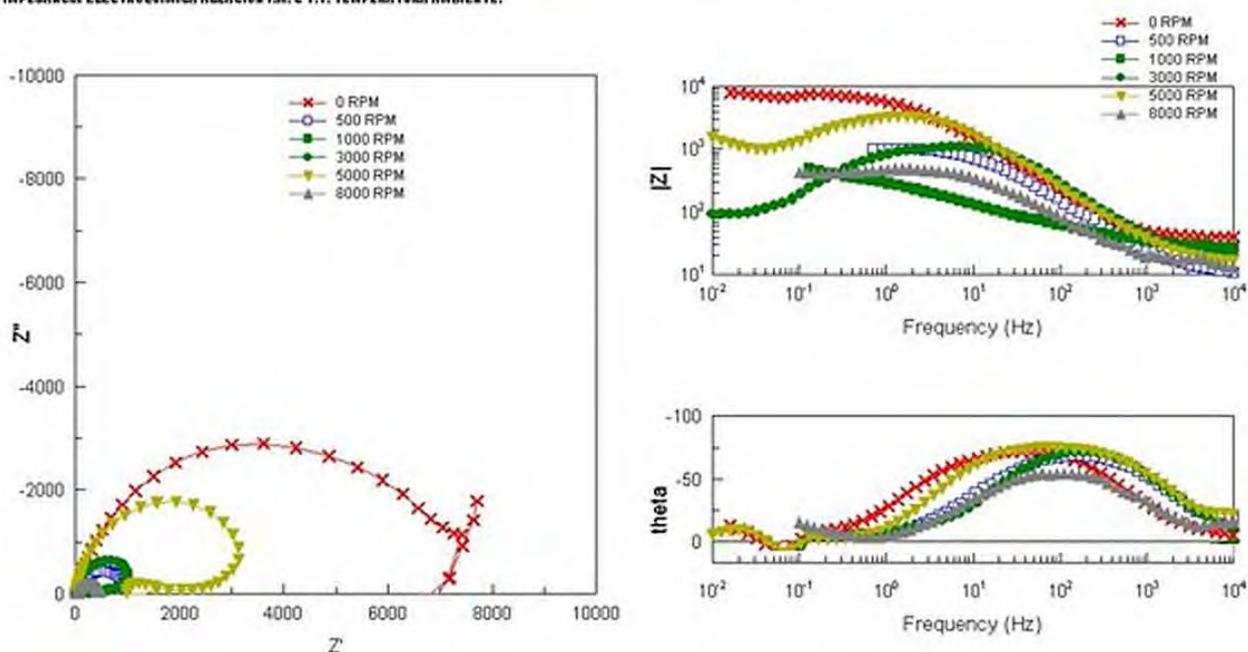


Figura 4.54. Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación I.M. con tratamiento a temperatura ambiente.

Tabla 4-8: Valores de capacitancia de la aleación I.M con tratamiento térmico.

	0 RPM	1000 RPM	3000 RPM	5000 RPM	7000 RPM
C (F/cm ²) ó CPE-T	0.000334	0.0000681	0.0000328	0.0001013	0.000108
n ó CPE-P	0.68444	0.8009	0.85155	0.76381	0.7591
RP o R ₂	1132	99.39	70.67	67.15	59.7

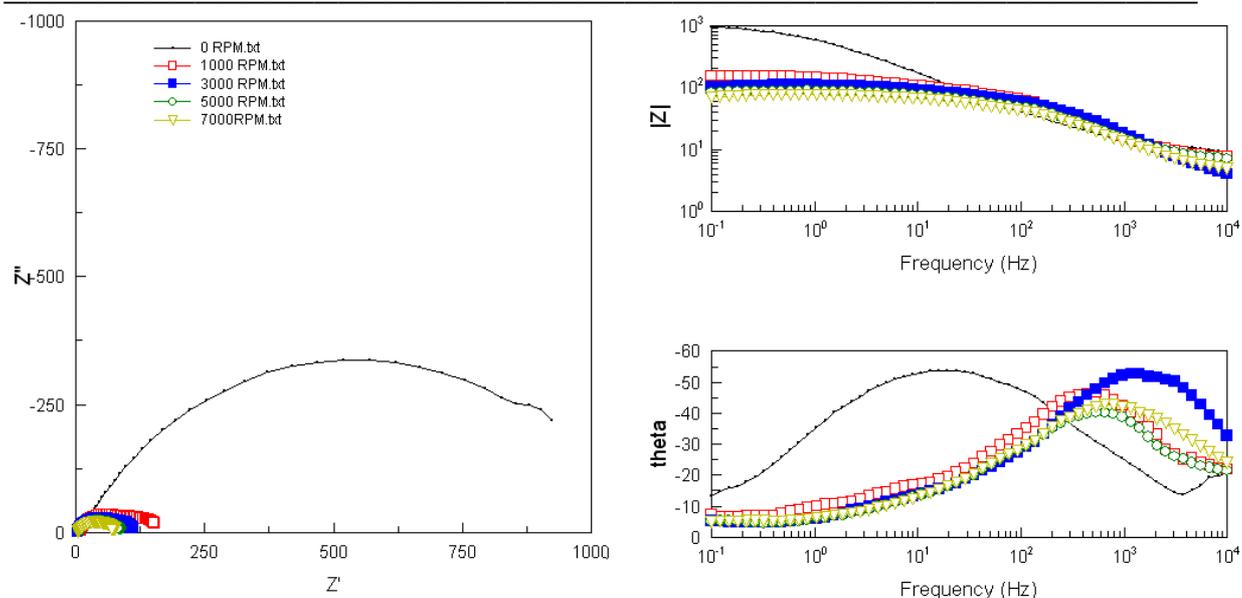


Figura 4.55. Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.

En los gráficos, figura 4.54 y figura 4.55, la alta resistencia ó los valores de impedancia mayores en estado reposo, podría ser la consecuencia de la formación de la película en la superficie del aluminio.⁽¹⁶²⁾ Aoki et al.,⁽¹⁶³⁾ caracterizaron la película de Aluminio en presencia y ausencia de iones cloro, observó que diámetro del semicírculo capacitivo e inductivo disminuía en presencia de iones Cl^- , lo anterior permite suponer que el movimiento del fluido contribuye con el transporte de los iones Cl^- desde el seno del fluido hasta la superficie, reflejado en el valor de R_p y consecuentemente en la velocidad de corrosión. El *loop* inductivo (figura 4.54) en bajas frecuencias, se le adjudica a la relajación de especies adsorbidas en la interfase o a la incorporación de iones en la capa de óxido. Se ha observado este comportamiento en sitios activos de picaduras en soluciones neutras.⁽¹⁶⁴⁾ Friched et al.,⁽¹⁶⁵⁾ da la hipótesis a este comportamiento inductivo para la disolución del aluminio en soluciones acidas de NaCl ó cuando el proceso de corrosión es muy activo.^(8, 166)

Los valores de capacitancia presentados en la tabla 4-8, fueron obtenidos en una simulación con el programa de computo Zview. El comportamiento capacitivo en altas frecuencias es atribuido a la presencia de la capa pasiva que cubre la superficie,^(163- 164, 167) y/o a la idoneidad de la capacitancia de la doble capa. Como una primera aproximación de la capacitancia total del sistema C^* , se puede describir como la conexión entre la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la capacitancia de la película de óxido (C_{ox});



$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_{dl}} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (4-13)$$

$$\text{Donde, } C_{ox} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\delta_{ox}} \quad (4-14)$$

ε =constante dieléctrica

ε_0 =Permeabilidad eléctrica

δ_{ox} =Espesor de la película de óxido

De la ecuación anterior tenemos que, al aumentar la capacitancia el espesor de la película disminuye y viceversa. Los valores de capacitancia y Rp (tabla 4-8), son mayores en condiciones estáticas y menores en condiciones de régimen turbulento. Con la disminución de la Rp podemos deducir que el espesor de la película disminuye y que la capacitancia disminuye debido a los cambios de permeabilidad en el sistema. En términos generales, la permeabilidad depende de tres factores, la porosidad del material, la densidad del fluido que atraviesa el material (es relevante solo si hay cambios de temperatura) y la presión a la que está sometido el flujo. Para este trabajo es de mayor importancia tomar en cuenta la porosidad de la película de los productos de corrosión, porque de ella depende directamente la permeabilidad y en consecuencia los valores de capacitancia. La porosidad de la película favorece la llegada de los elementos oxidantes (O^{2-} , Cl^-) hasta la superficie del ánodo. Se puede deducir que la disminución de la capacitancia, podría ser consecuencia de una menor porosidad en la película de productos de corrosión al incrementar la velocidad de flujo. Por otro lado el flujo turbulento limita la capacidad de la doble capa electroquímica para almacenar carga y energía de potencial.

Para explicar a que corresponden los valores de "n" en la tabla 4-8, es necesario entender el concepto de CPE que es un elemento de fase constante utilizado para describir la distribución de los procesos de relajación, resultando de las heterogeneidades presentes en la interfase metal/electrólito. A nivel microscópico puede definirse como una función empírica de la impedancia,

$$z_{cpe} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (4-15)$$

Donde la constante Q, corresponde a una combinación de propiedades relacionadas en la superficie y especies electro-activas. $J\omega$ es la variable



compleja para las perturbaciones sinusoidales con $\omega=2\pi f$. Finalmente n es el exponente de CPE y tiene valores entre 1 y -1.

Cuando;

$n=-1$, es característico de una inductancia

$n=1$, corresponde a un capacitor

$n=0$, es característico de una resistencia

Para $n=1$ y $n=-1$, la ecuación anterior se describe como,

$$n=1, z_c = (Cj\omega)^{-1} \text{ _____ (4-16)}$$

$$n=-1, Z_L = (Lj\omega) \text{ _____ (4-17)}$$

donde C es la capacitancia y L es la inductancia.

Como se puede observar en la tabla 4-8, el valor del exponente "n" oscila entre 0.85 y 0.75, mostrando una desviación del comportamiento capacitivo ideal ($n=1$), estos valores se le pueden adjudicar a la formación de la película de óxido o productos de corrosión de naturaleza heterogénea, por lo tanto el sistema es tipo pseudo-capacitivo. En la misma tabla los valores de R_p disminuyen al aumentar la velocidad de flujo, R_p ó R_2 puede corresponder a la resistencia de la película de productos de corrosión cuyo espesor disminuirá al aumentar la densidad de corriente, esto se explica de acuerdo con siguientes ecuaciones. La resistencia de una película de productos de corrosión se puede explicar como,

$$R = \rho \frac{l}{A} \text{ _____ (4-18)}$$

Donde,

l =Longitud del conductor

A =Área del sección transversal

ρ =Resistividad

En particular un espesor de una capa de óxido de aluminio tiene un comportamiento como aislante, con un valor de constante dieléctrica de 7.5 a 12 ⁽¹⁶⁸⁾. Cuando el aluminio es polarizado anodicamente la capa dieléctrica es forzada a la formación de una capa pasiva (10 nm de espesor) en el orden de 10^6 V/cm² ⁽¹⁶⁸⁻¹⁶⁹⁾.

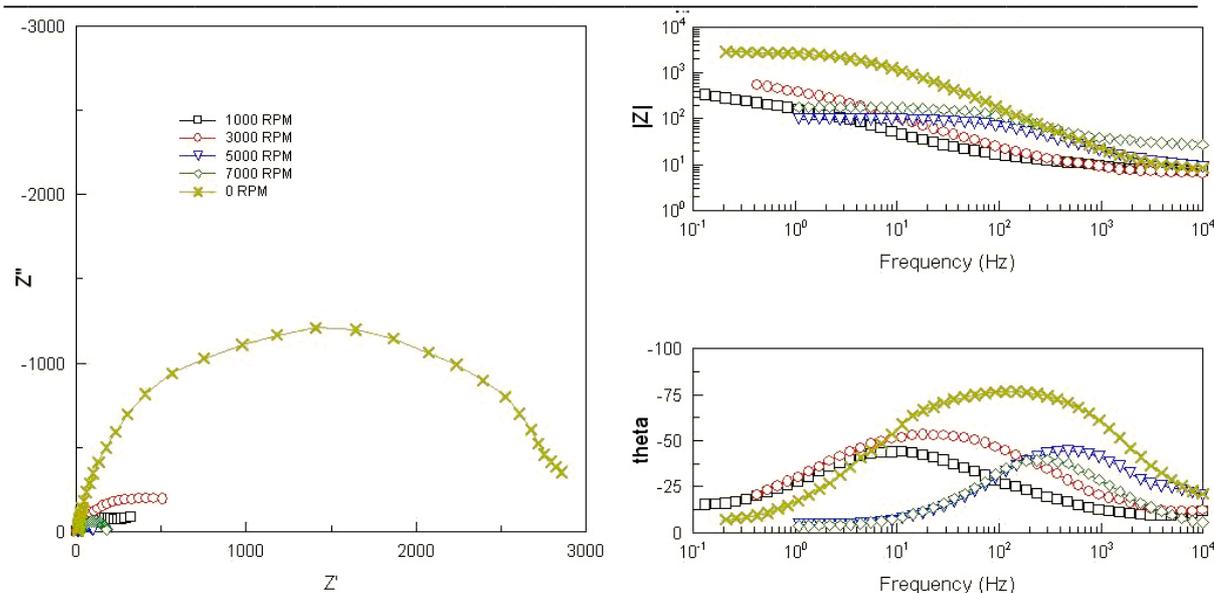


Figura 4.56: Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación I.M. sin tratamiento térmico a temperatura ambiente.

Los espectros de EIE obtenidos en la aleación I.M. sin tratamiento térmico (figura 4.56), se observa nuevamente un comportamiento capacitivo, se relaciona con la doble capa y la formación de la película de óxido. En estos diagramas se tiene la ausencia del "loop" inductivo observado en la aleación con tratamiento térmico, una posible respuesta sería que la película de óxido sin tratamiento térmico es más estable debido a la menor cantidad de sitios activos en la matriz de aluminio como se indico anteriormente (pág. 79).

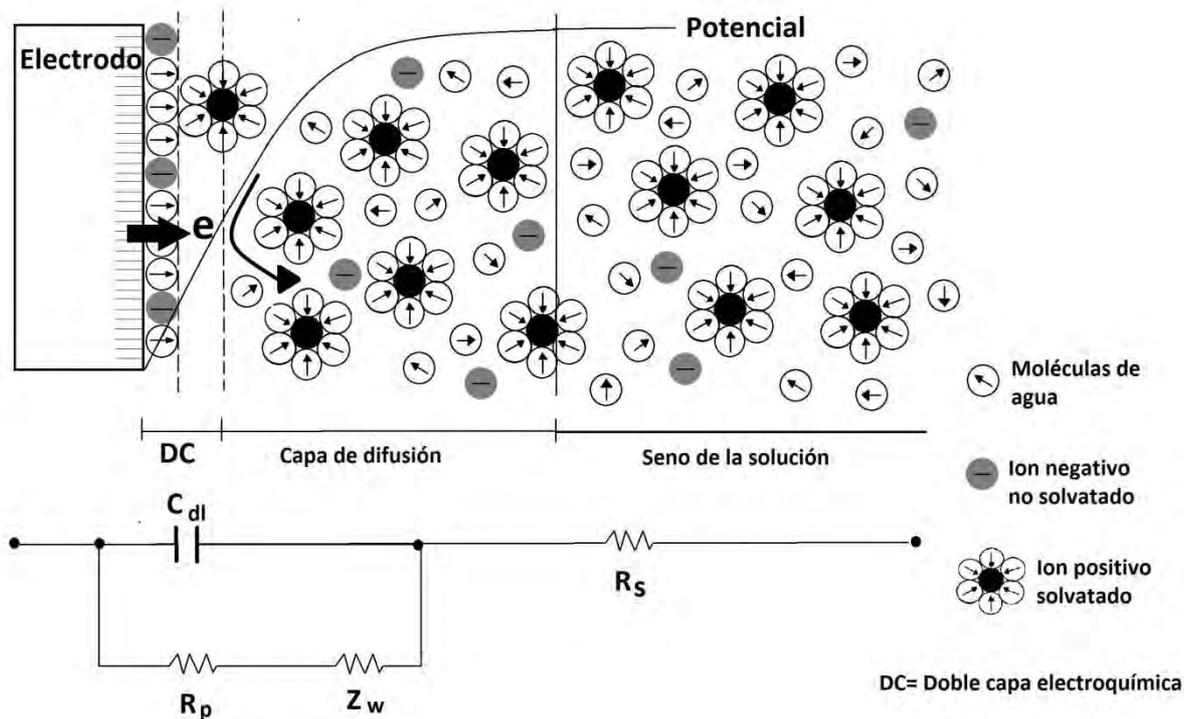


Figura 4.57. Circuito equivalente simple propuesto para los espectros de impedancia de la figura 4.55 y figura 4.56.

El circuito equivalente (figura 4.57), propuesto para los resultados de impedancia de las gráficas en donde R_s corresponde al resistencia del electrólito, R_p a la resistencia de la doble capa y a la resistencia de la película de productos de corrosión, C_{dl} como la capacitancia de la doble capa y Z_w es una impedancia de Warburg está relacionada con la difusión de iones vacantes a través de la capa de óxido. ⁽¹⁷⁰⁾

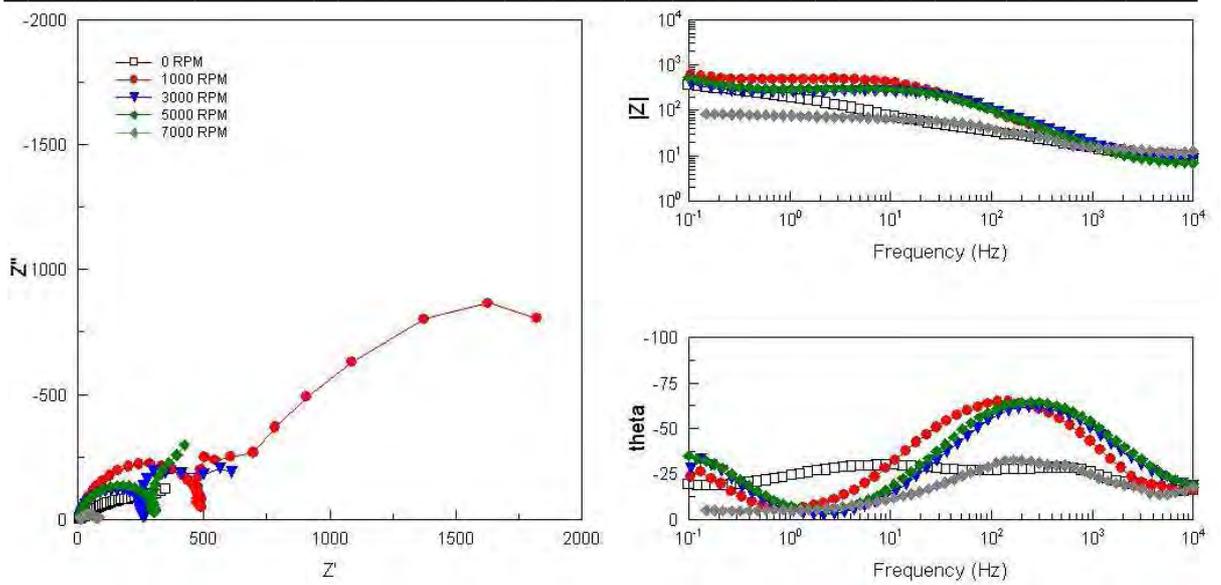


Figura 4.58. Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación I.M. con tratamiento térmico en ambiente con 40°C de temperatura.

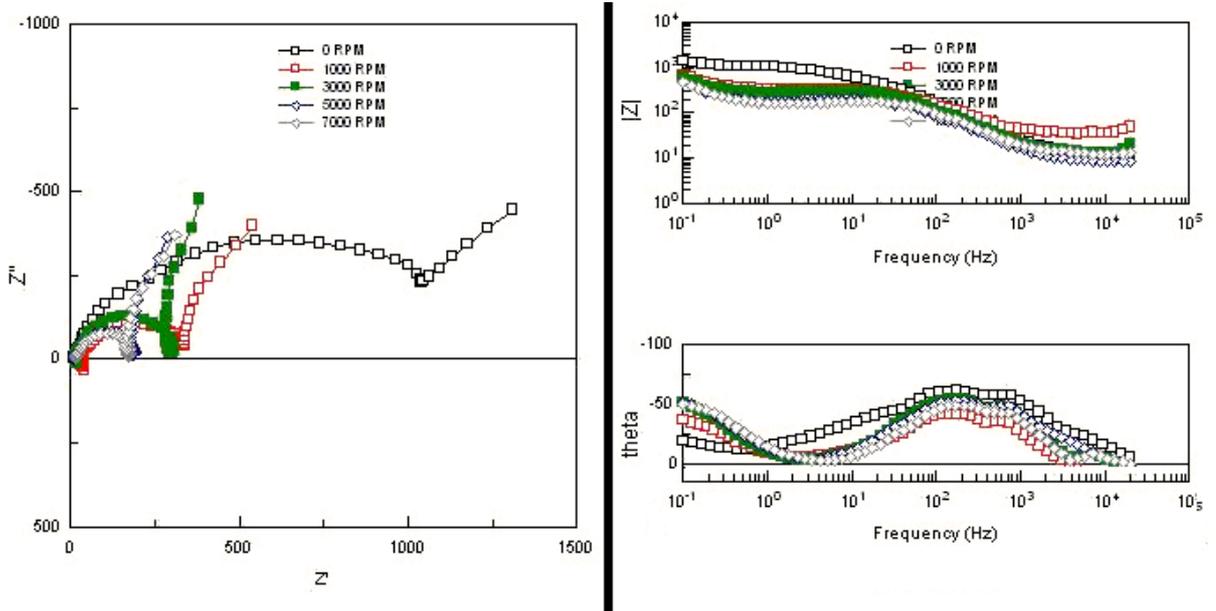


Figura 4.59. Espectros de impedancia electroquímica de la aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura de 40 °C.

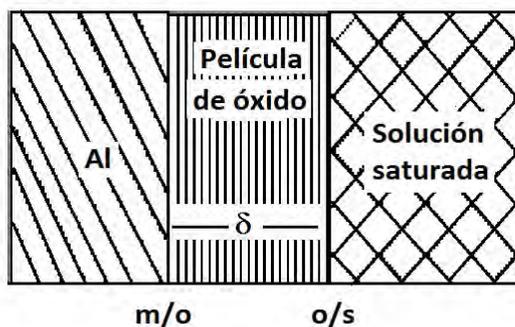


Figura 4.60: Modelo: Metal/Película de óxido/Solución-saturada.

Los semicírculos en condiciones estáticas presentan un diámetro mayor, la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la velocidad de flujo, nuevamente la velocidad de corrosión está fuertemente influenciada por la velocidad de rotación.

En los diagramas de Nyquist con condiciones de temperatura 40°C (figura 4.58 y figura 4.59) se presentan tres constantes de tiempo: (1) una constante de tiempo en altas frecuencias (*loop* capacitivo), (2) una constante de tiempo en frecuencia intermedia (*loop* inductivo) y otra constante de tiempo en bajas frecuencias (*loop* capacitivo). De acuerdo con la literatura, la constante de tiempo a altas frecuencias se le atribuye a reacciones interfaciales, en particular la reacción oxidación del metal (m/o, figura 4.60). Brett et al. sugiere para esta constante de tiempo, el aluminio es oxidado para Al^+ , consecuentemente para Al^{3+} .^(171, 172)

El "*loop*" inductivo está relacionado con la existencia de una capa pasiva en la superficie, la razón para sustentar tal hipótesis, consistió en un estudio basado en destruir la capa pasiva local (*in situ*), con un equipo llamado guillotine, en los resultados observaron que el "*loop*" inductivo desaparecía.^(173, 174) De Wit et al.^(175, 176), describe este comportamiento inductivo al proceso de adsorción de O^{2-} en la capa pasiva en la interfase o/s (ver figura 4.60). Es importante mencionar que este "*loop*" inductivo solo se presenta en las primeras horas de inmersión (1hr-2hr).

La constante de tiempo capacitiva a bajas frecuencias se adjudica a la difusión iónica a través de la película de óxido, otra hipótesis es la adsorción de iones desde el seno de la solución electrolítica en particular aniones ó por aniones incorporados en la película de óxido (en poros).⁽¹⁷⁶⁾

El circuito equivalente de la figura 4.61 se propone para los diagramas de impedancia de la figura 4.58 y figura 4.59.

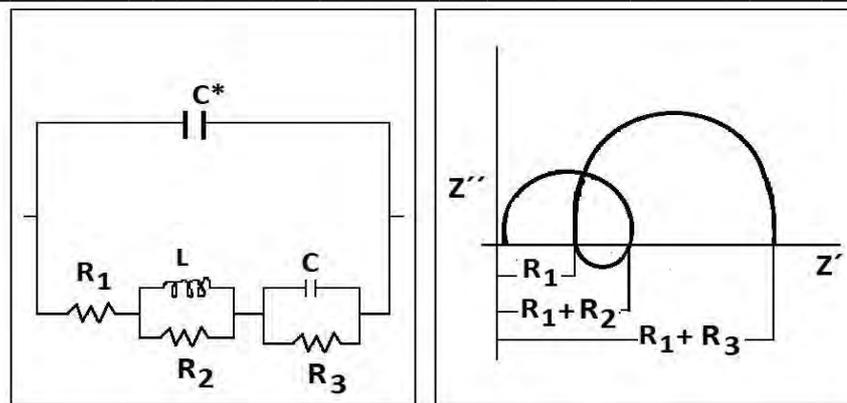


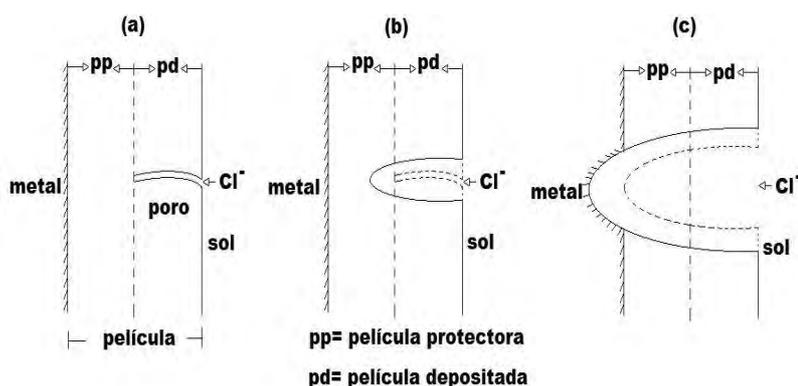
Figura 4.61: Modelo de un circuito eléctrico para un comportamiento capacitivo/inductivo/capacitivo (tomado de S.E. Frers et al. J. App. Electrochem 1990 Vol. 20, 203. ⁽¹⁶⁷⁾)

El diagrama (figura 4.61) donde R_1, R_2, R_3, C y L ; están relacionados con la impedancia faradaica y C^* representa la capacitancia de la interfaz metal/película/solución-electrolítica. La capacitancia C^* se puede describir como la conexión entre la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la capacitancia de la película de óxido (C_{ox});

$$1/C^* = 1/C_{dl} + 1/C_{ox} \quad (\text{ecuación 4-13, pág.121}).$$

Donde; $C_{ox} = \epsilon\epsilon_0/\delta_{ox}$ (ecuación 4-14, pág. 121).

R_1 podría corresponder a la resistencia de la doble capa, R_2 a la resistencia del electrólito dentro de los poros (Ver figura 4.62), R_3 corresponde a la resistencia a la transferencia de carga. ⁽¹⁶⁶⁾



En este período, los iones Cl^- pueden penetrar en la película depositada, a través de finos poros en una membrana selectiva de iones y llegar a la película protectora.

Figura 4.62: Formación de poros en la película de óxido. ⁽¹⁷⁷⁾

En la figura 4.62, por lo menos tres formas de transporte, en las cuales el poro puede ser físicamente dependiente de la selectiva interacción entre el soluto, el disolvente y el poro (tamaño, diámetro etc), en donde dependen de los parámetros físicos del sistema. Por otro lado también el



poro tiene selectiva difusión química, en la que la composición del poro es relevante. ⁽⁷²⁾

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA MEDIDA EN POTENCIAL DE CORROSIÓN CON TIEMPOS LARGOS DE ESTABILIZACIÓN

Los espectros, figura 4.63 - figura 4.67, se obtuvieron después de 5:30-6:00 horas de estabilización del potencial de corrosión. Con objetivo de tener más información acerca de la cinética de corrosión en las aleaciones estudiadas, se propusieron tiempos más largos de estabilización de potencial de corrosión con el fin de obtener diagramas con el menor grado de oscilación de potencial de corrosión (ruido). Por otro lado tener información sobre la película de productos de corrosión completamente formada sobre la superficie del metal.

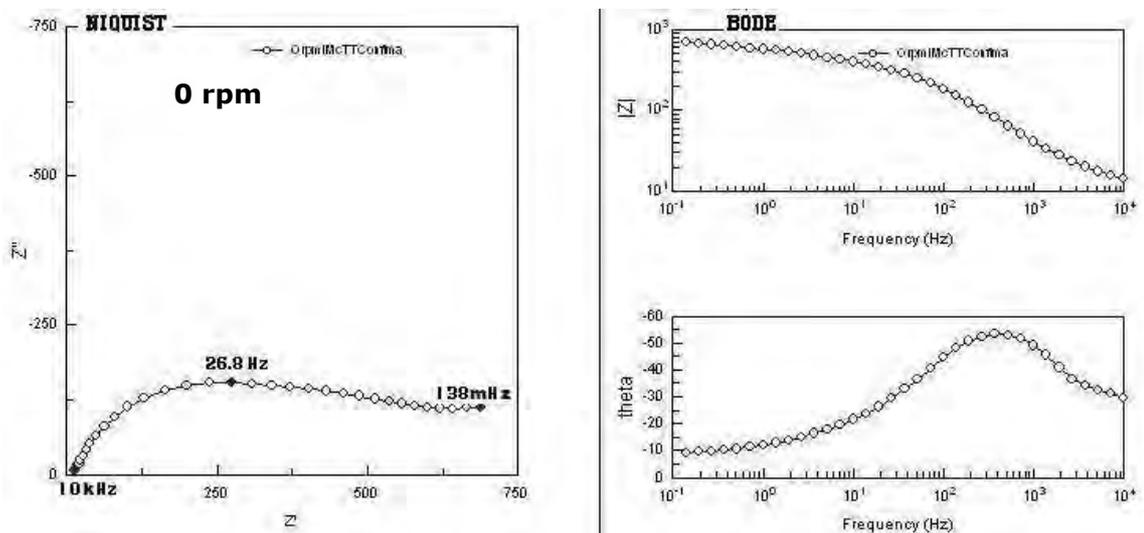


Figura 4.63. Espectro de impedancia electroquímica en condiciones estáticas para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

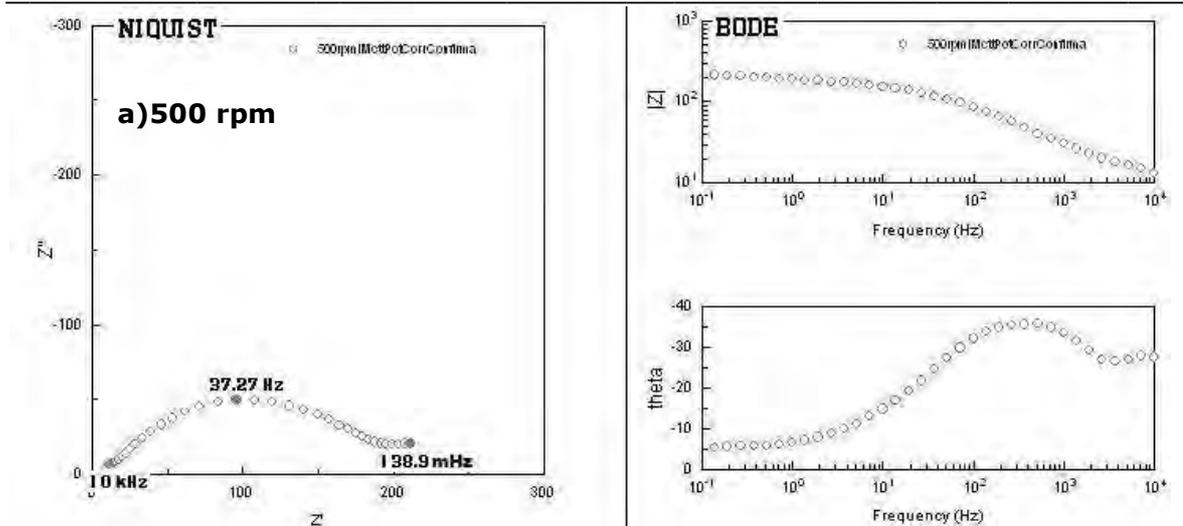


Figura 4.64. Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (500 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. .

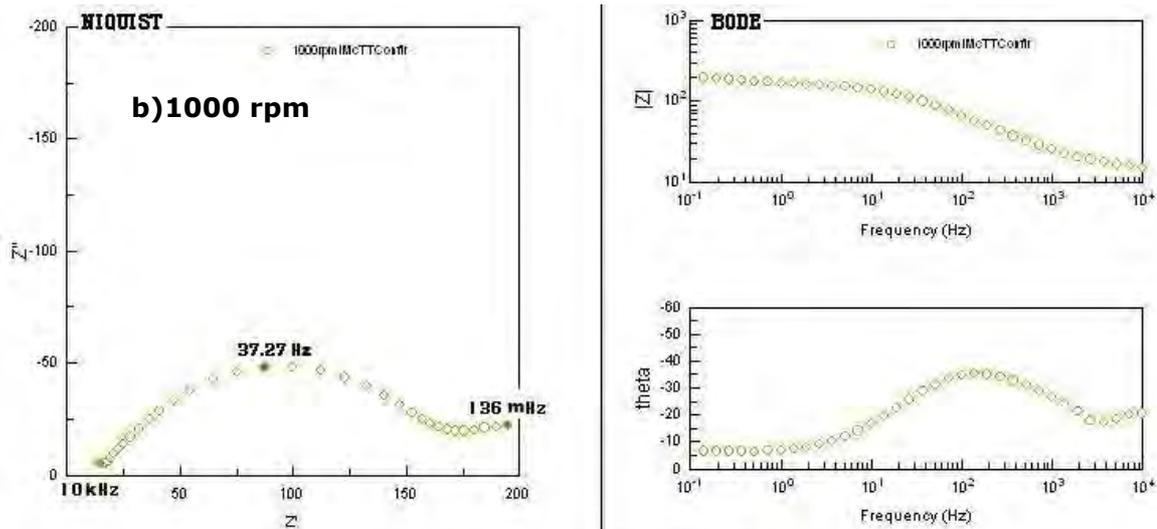


Figura 4.65. Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (1000 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

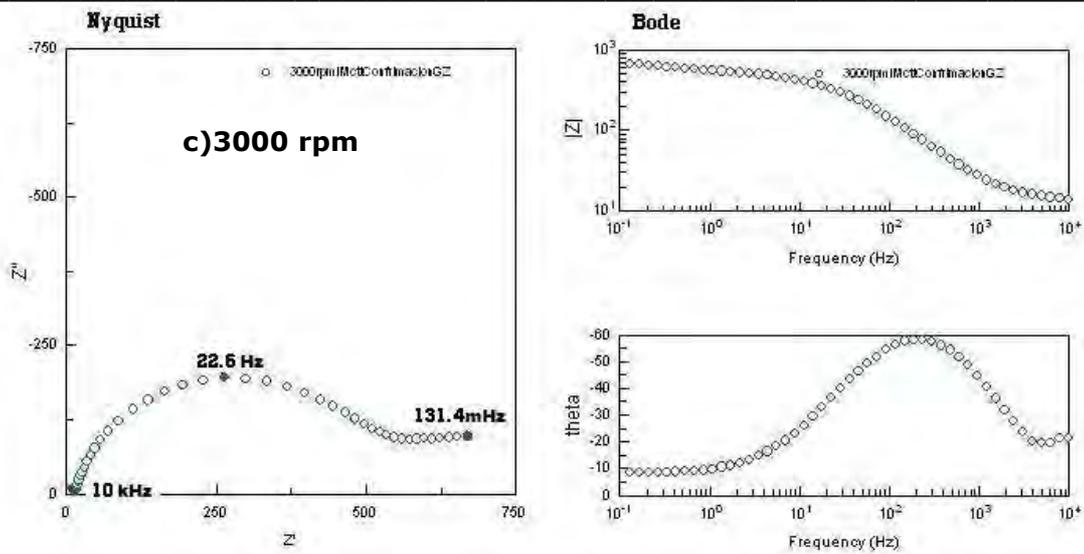


Figura 4.66: Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (3000 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. .

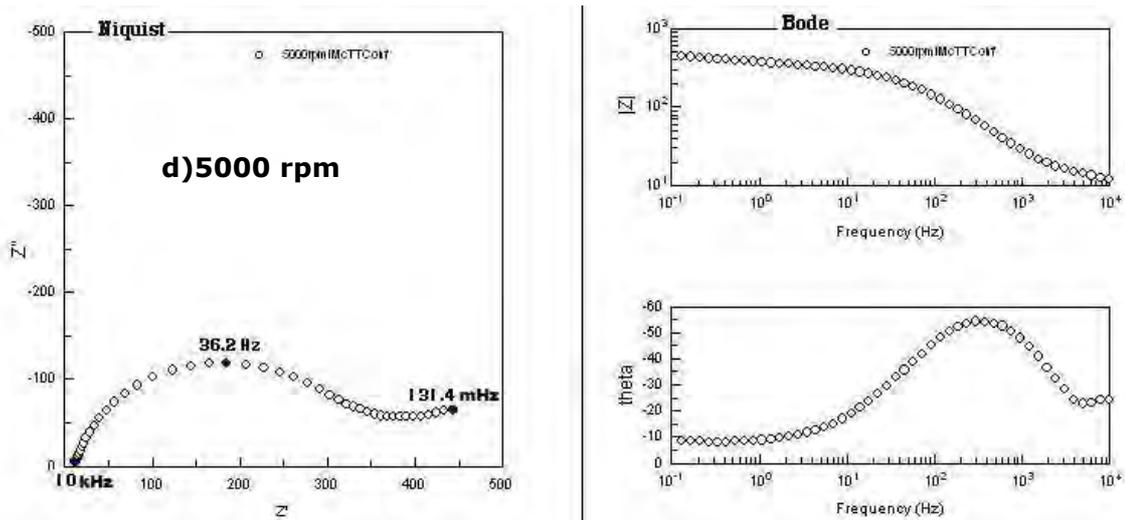


Figura 4.67: Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (5000 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. .

Figura 4.63, pág. 128 - figura 4.67, pág. 130, nuevamente muestran importantes diferencias entre el flujo laminar y el régimen turbulento. Los diagramas de Nyquist revelan semicírculos una primera capacitancia en el rango de frecuencia media y alta, el otro no está definido en el rango de baja frecuencia. Cabe señalar que la medición de impedancia se obtuvo en 131 mHz, lo que no es estrictamente una muy baja frecuencia en las mediciones de impedancia.

El diámetro del semicírculo en primer lugar se le puede imputar, a la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , es mayor en el flujo laminar que



en el flujo turbulento. Bajo condiciones de flujo laminar, R_{ct} , alcanzó valores de $1132 \Omega/\text{cm}^2$, mientras que en condiciones de flujo turbulento, la R_{ct} decrece significativamente 99.39, 70.67 y $67.15 \Omega/\text{cm}^2$, para velocidades de rotación 1000, 3000 y 5000 respectivamente. El segundo semicírculo puede se le aplica al proceso de transferencia de masa.

Chao, Lin and Macdonald derivaron una expresión de impedancia para la película de óxido basada en el modelo puntos de defectos. ⁽¹⁷⁰⁾ Ellos asumieron que las velocidades de reacción son muy rápidas y por tanto en las interfases existentes tienen un quasi-equilibrio. Todo el proceso está controlado por la difusión de los iones vacantes desde las interfases y hacia las interfases. La impedancia de la película de óxido es determinada por el transporte de las propiedades de los iones vacantes, a través de película de óxido. En este modelo se asume que la corriente total, es la suma de los electrones (iones vacantes) que pasan a través del óxido. Se considera que el transporte de electrones a través de la película tienen velocidades altas y la película de óxido es un resistor en el sistema. La impedancia total de la película de óxido es descrita, en términos del transporte de los iones vacantes en paralelo con el transporte de electrones y la resistencia de los poros. Chao et al. demostraron que la película pasiva tiene un comportamiento de una impedancia de Warburg debido al transporte de los iones vacantes de oxígeno y aluminio a través de la película ⁽¹⁷⁰⁾. Ellos determinaron y calcularon la impedancia total como,

$$Z_{total} = Z_{m/o} + Z_p + Z_{o/s} \quad \text{_____} \quad (4-19)$$

El proceso en la interfase metal/óxido está representada como $Z_{m/o}$ el proceso en la interfase óxido/solución es $Z_{o/s}$ y la impedancia de la película es determinada como Z_p . Cabe resaltar que lo anterior es válido solo cuando existe un quasi-equilibrio en las interfases. Las reacciones son polarizadas anodinamente. El modelo puntos de defectos no explica el comportamiento inductivo en intermedias frecuencias. Autores opinan que este comportamiento inductivo en la impedancia se debe a la adsorción de iones ^(178, 179). Valand y Heusler proponen la adsorción de O^{2-} . ⁽¹⁸⁰⁾



IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA MEDIDA EN POTENCIAL CATÓDICO Y ANÓDICO

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica fue aplicada en potencial catódico -950 mV, -1200 mV y a potencial anódico -850 mV como se explico en el capítulo 3 (ver figura 3.7, pág. 60).

Tabla 4-9: Valores de la capacitancia a potencial catódico y anódico.

rpm	Pot. Catódico -950 mV	Pot. Anódico -850 mV
1000	$1.0949 \times 10^{-6} \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$3.24910^{-6} \mu\text{F}/\text{cm}^2$

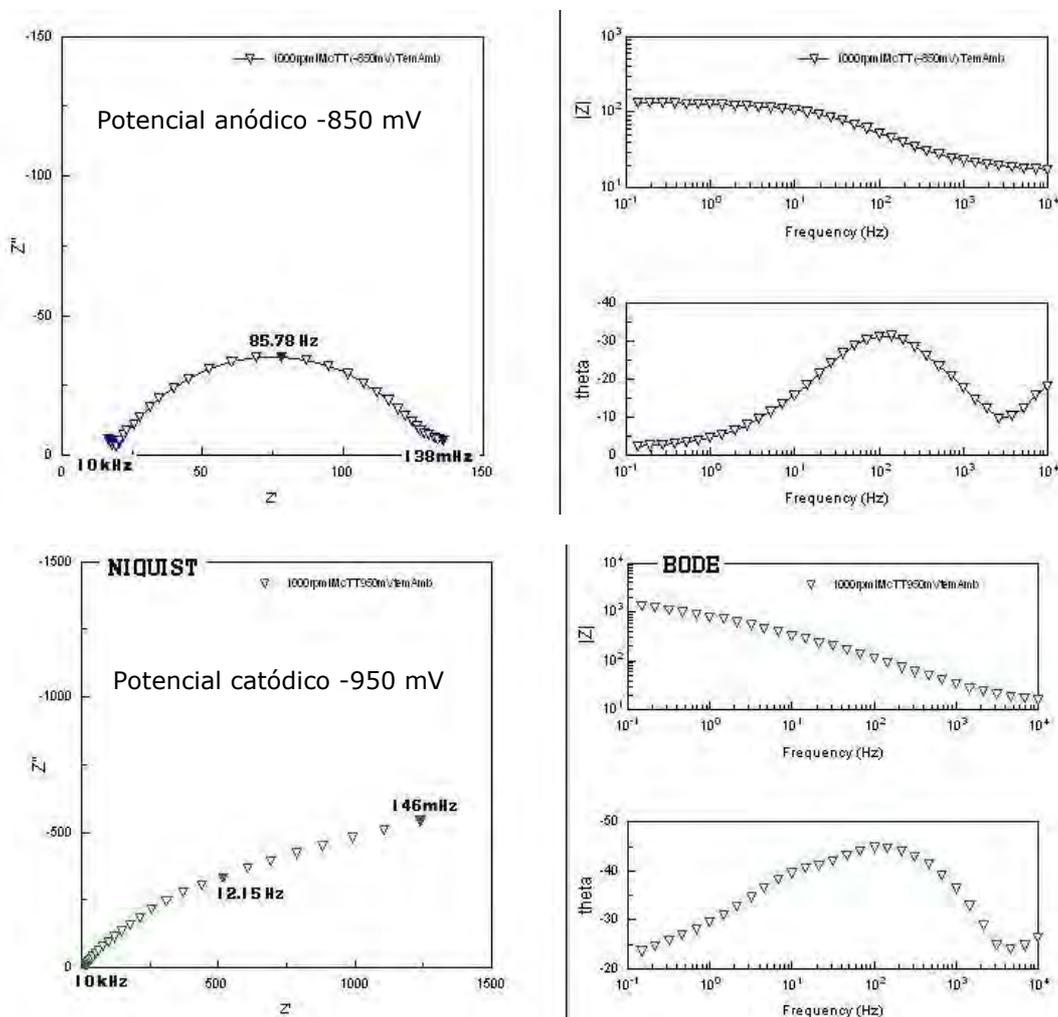
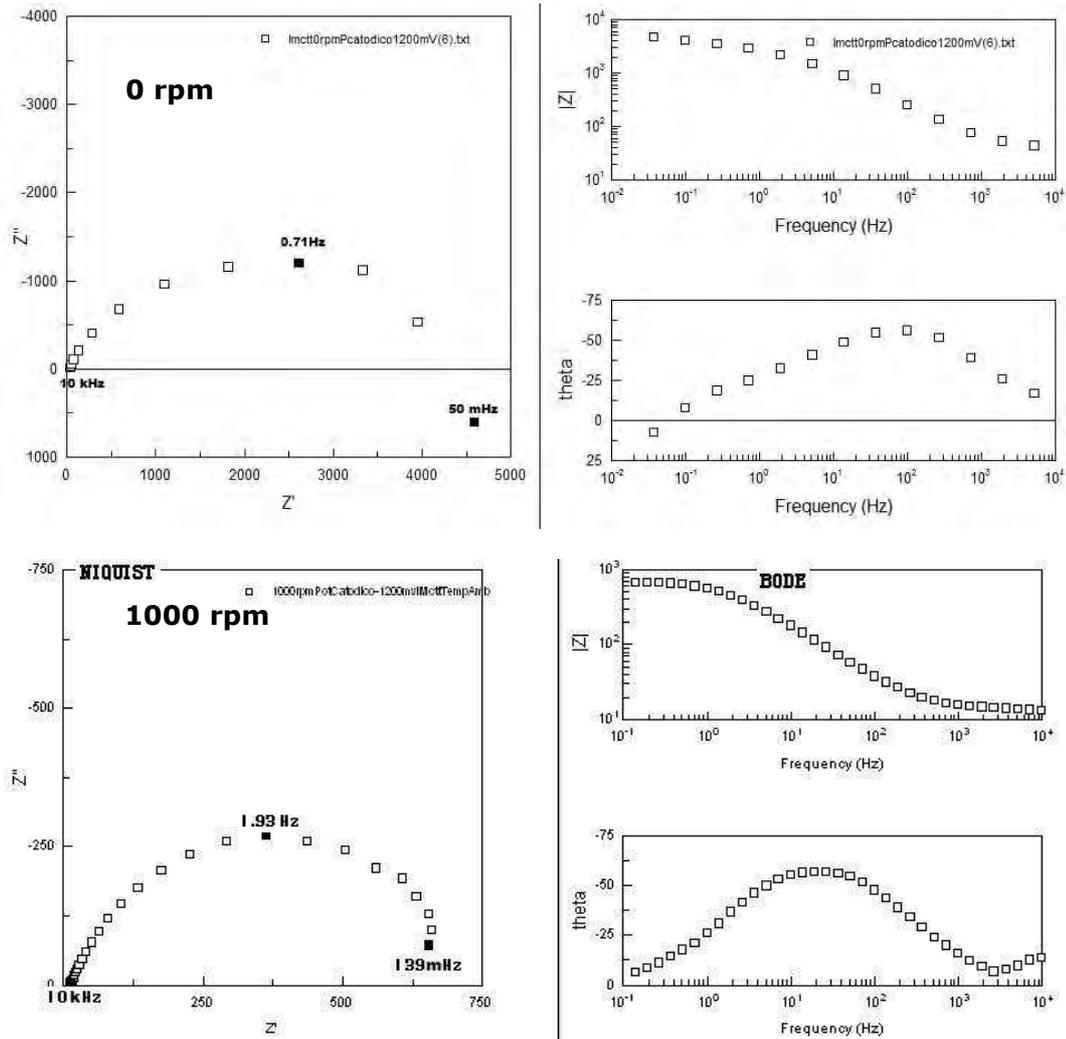


Figura 4.68. Espectros de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (1000 rpm) a potencial anódico y catódico. Hechos en la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.



En los diagramas anódico y catódico (figura 4.68), se observa un menor diámetro del semicírculo en la gráfica de Niquist, para la reacción anódica, es decir el valor de R_p es menor en comparación con la R_p catódica, por lo tanto la velocidad de reacción es más lenta o limitante en este proceso.

ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA MEDIDA EN POTENCIAL CATÓDICO



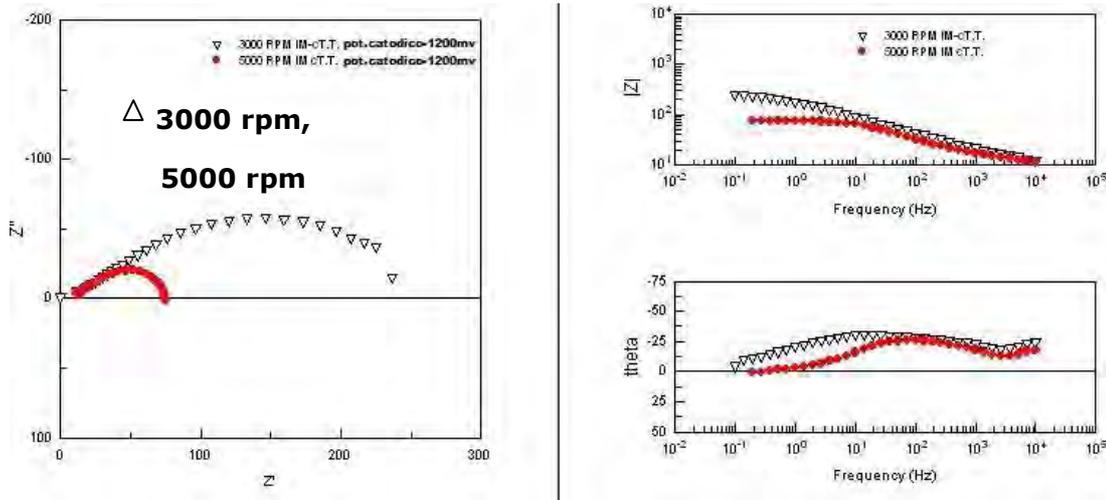


Figura 4.69: Espectros de impedancia electroquímica a potencial catódico - 1200 mV a diferentes velocidades de rotación.

Tabla 4-10. Valores de la capacitancia a potencial de corrosión con 5:30hr de reposo. Aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.

rpm	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
5000	9.136×10^{-7}
3000	9.297×10^{-7}
1000	3.046×10^{-6}
500	2.550×10^{-6}
0	7.52×10^{-7}

Los valores de capacitancia se calcularon con los datos proporcionados (z' , z'' , frecuencia, theta e impedancia) por el programa de computo Zview y aplicando la siguiente ecuación, ^(181, 182)

$$C = Q^{1/\alpha} [Rp^{-1} + R_{tc}^{-1}]^{-\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (4-20)$$

En la tabla 4-10, se observa que los valores de capacitancia son mayores para una velocidad de rotación menor, es decir, la velocidad de rotación tiene influencia en el movimiento de los reactantes, especialmente en la doble capa.

En esta sección del análisis se utilizó la técnica de impedancia con el fin de tener información específica de la cinética catódica y anódica. Dicha técnica se aplicó en potenciales anódico y catódico, -850 mV y -950mV respectivamente. Para la parte catódica del sistema (figura 4.69),



presenta un proceso difusional y especialmente se observa la disminución del semicírculo, es decir la reacción catódica es beneficiada con el movimiento de rotación. Al incrementar la velocidad de rotación la impedancia de la aleación decrece. Este efecto se presume a la variación del oxígeno en la interfaz metal/electrólito, a alta concentración de oxígeno menor impedancia, es decir, la concentración de oxígeno en la interfase promueve la velocidad de corrosión o bien el aumento de oxígeno en la interfaz beneficia la velocidad de alguna reacción en este caso se propone en la reacción catódica limitante en este proceso. El diagrama de impedancia para 1000 rpm (ver figura 4.69-b) solo se observa un semicírculo capacitivo mientras que a 3000 y 5000 rpm (ver figura 4.69-c), no es muy clara la existencia de otro semicírculo, pero el dominio de la frecuencia muy alta tal vez corresponde a la transferencia de carga, por lo que un segundo semicírculo correspondería al proceso de transferencia de masa, que en este caso podría explicarse por un control difusional en 3000 y 5000 rpm. El diagrama de impedancia, para 3000 rpm (figura 4.69-c) característico de un elemento de Warburg, que se introduce para la descripción de la impedancia de difusión lineal en una capa homogénea de espesor finito.

La respuesta de impedancia para este tipo de aleaciones, se le puede imputar al proceso en la superficie del electrodo que está dominada en la región de alta frecuencia y la difusión en el seno del electrolito está dominada en la región de baja frecuencia. La reacción de reducción del oxígeno (RRO) tiene lugar en el potencial catódico, influenciado por la formación de hidróxido de aluminio como producto principal de corrosión y del espesor de la capa del electrolito. Entonces, decrece el espesor de la capa del electrolito (en la región interfacial metal/solución) como una consecuencia directa del incremento de la velocidad de rotación. El incremento de la reducción del oxígeno debido a la difusión del oxígeno, juega un papel más importante en las capas más delgadas del electrolito en la interfase.

Las medidas de EIE, demuestran que la corrosión es controlada por el proceso de transferencia de masa, involucrada en la reducción catódica del oxígeno (control catódico), expone la medida de rotación más al alta en este trabajo 7000 rpm (figura 4.58 pág.125 y figura 4.59 pág. 125), que de acuerdo a la hipótesis corresponde a la capa del electrolito con menor espesor. La velocidad de corrosión de las aleaciones Al-Zn-Mg en solución aireada, puede estar controladas por difusión del oxígeno, hacia sitios catódicos a través de los poros de la película de corrosión.



CONCLUSIONES

- a) La microestructura de las aleaciones estudiadas es consistente de la matriz α -Al más un eutéctico interdendrítico y una fase precipitada τ , de elementos base Mg y Zn.
- b) El tratamiento térmico de envejecido utilizado (5hrs a 400°C), incrementó la distribución de la fase τ en la matriz α -Al, los productos de corrosión siguen una tendencia más homogénea después del tratamiento térmico. Lo anterior tiene consecuencias, que se ven claramente reflejadas en el aumento de la eficiencia electroquímica.
- c) La eficiencia más alta obtenida para la aleación F.Q. Al-13.25%wt.Zn-8.22%wt.Mg es 68%, lo cual en términos prácticos es considerada baja por su corto tiempo de vida útil.
- d) La capacitancia y R_p (resistencia a la polarización) disminuyen notablemente al aumentar la velocidad de flujo, este fenómeno se le adjudica a los cambios de permeabilidad en el sistema, es decir a los cambios de porosidad en la película de óxido que favorece la llegada de los elementos oxidantes (O_2, Cl^-).
- e) Se demostró que bajo régimen turbulento, el proceso catódico (reacción de reducción del oxígeno y transferencia de masa), toma lugar en la superficie del electrodo. La velocidad de corrosión de la aleación Al-Zn-Mg, es significativamente influenciada o incluso controlada por la transferencia de masa.
- f) En el sistema con temperatura de 40°C, la i_{lim} no se incrementa con la velocidad de flujo. Por el método sugerido por Silverman la reacción de reducción de oxígeno no es la limitante en este proceso.
- g) En el sistema a temperatura ambiente, el corto tiempo de vida útil de los ánodos Al-Zn-Mg montados en los cascos de buques, se debe a la baja eficiencia electroquímica y a la influencia que la velocidad de flujo tiene sobre la velocidad de corrosión. De acuerdo con el método de Silverman la velocidad de corrosión está controlada por el transporte de masa.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Bajo norma internacional ISO-960 12ª ed.)

1. **A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic, N. Cikovic.** 1976, J.Appl.Electrochem, Vol. 6, p. 527.
2. **A. Mance, D. Cerovic and A. Mihajlovic.** 1984, J. Appl. Electrochem, Vol. 6, pp. 459-466.
3. **L. Betancourt, J. C. Lee, C. Rodríguez and J.Genescá.** 1995, AFINIDAD 52, Vol. 458, pp. 258-266.
4. **B. Campillo, C. Rodriguez, J. Juarez, J. Genesca and L. Martinez.** Houston : National Association of Corrosion Engineers, 1996, pp. 201-218.
5. **J.Genesca, L.Betancourt and C.Rodriguez.** 1996, Corrosion, Vol. 52(7), pp. 502-507.
6. **B. Campillo, C. Rodriguez, J. Genescá, J. Juarez and L. Martínez.** 1997, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 6, pp. 449-452. 4.
7. **J. Genescá, C.Rodríguez, J.Juarez, B.Campillo and L. Martínez.** 1998, Corrosion Reviews, Vols. 16(1-2), pp. 95-125.
8. **A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone and A. Saccone.** 1997, Electrochim Acta, Vol. 42(15), pp. 2369-2380.
9. **G. Bruzzone, A. Barbucci and G. Cerisola.** 1997, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 247, pp. 210-216.
10. **J. R. Reding and J. J. Newport.** 1966, Mater. Protect, Vol. 5, pp. 12-15.
11. **M. C. Reboul, P. H. Gimenez and J. J. Rameau.** 1984, Corrosion, Vol. 40, pp. 366-371.
12. **D. S. Kier, M. J. Pryor and P. R. Sperry.** 1967, J. Electrochem.Soc., Vol. 114, pp. 777-782.
13. **D. S. Kier, M. J. Pryor and P. R. Sperry.** 1969, J. Electrochem. Soc., Vol. 116, pp. 319-322.



14. **H. Hanson.** Aluminium anode composition for cathodic protection in seawater. Houston : NACE, 1997.
15. **J. B. Bessone and S. B. Saidman.** 1997, *Electrochemica Acta*, Vol. 42(3), pp. 413-420.
16. **S. Eliassen and N. Holstad.** 1997, *Materials Performance*, Vol. 36, pág. 20.
17. **A. Barbucci, P. L. Cabot, G. Bruzzone and G. Cerisola.** 1998, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 268, pp. 295-301.
18. **Yu. M. Laitin.** *Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales.* Moscú : MIR, 1983.
19. **P. Doing, P. E. J. Flewitt and J. W. Edington.** 1977, *Corrosion*, Vol. 53, pp. 217-225.
20. **P. Doing and J. W. Edington.** 1975, *Metallurgical Transaction*, Vol. 6(a), pp. 943-945.
21. **M. Raghavan.** 1980, *Metall. Trans. A*, Vol. 11(a), pp. 993-999.
22. **S. Maitra and G. C. English.** 1980, *Metall. Trans. A.*, Vol. 12(a), pp. 535-541.
23. **A. J. Cornisch and M. K. B. Day.** 1969, *J. Inst. Met.*, Vol. 97, pp. 44-47.
24. **P. C. Varley, M. K. B. Day and A. Sendorek.** 1957, *J. Inst. Met*, Vol. 86, pp. 337-351.
25. **J. M. Chen, T. S. Sun, R. K. Viswanadham and J. A. S. Green.** 1977, *Metall. Trans. A.*, Vol. 8(a), pp. 1935-1940.
26. **R. B. Nicholson, G. Thomas and J. Nutting.** 1958, *J. Inst. Met.*, Vol. 87, pp. 429-438.
27. **L. F. Mondulfo.** 1971, *Metallurgical Reviews*, Vol. 153, pp. 95-124.
28. **Socorro del Carmen Valdez.** *Desarrollo de una nueva aleación base aluminio para la protección de catódica de tubos sumergidos en agua de mar.* México D.F. : UNAM, 2003.
29. **Yang Lietai.** *TECHNIQUES FOR CORROSION MONITORING.* s.l. : CRC Press, 2008, pp. 448-475.



30. **Mars G. Fontana and Norbert D. Greene.** CORROSION ENGINEERING. 2ª. Singapore : Mc Graw-Hill book company, 1987, pp. 29-39.
31. **Enrique Otero Huerta.** CORROSION Y DEGRADACIÓN DE MATERIALES. Madrid, España : Sintesis, 1997, pp. 98-108.
32. **ASM Handbook Committe.** CORROSION. [book auth.] ASM. *ASM Handbook*. 9th. s.l. : The Materials Information Society, 2004, pp. 467-4670.
33. *PROY-NRF.126-PEMEX-2004.* **COMITÉ DE NORMALIZACIÓN DE PETRÓLEOS MEXICANOS Y ORGANISMOS.**
34. **Clive M. Hare.** Paint Film Degradation. *MECHANISM AND CONTROL*. 2nd. Pittsburgh Pennsylvania : The Society for Protective Coating, 2001, 30, pp. 249-265.
35. **Javier Ávila, Joan Genescá.** MÁS ALLA DEL HERRUMBRE II, La lucha contra la corrosión. 3a. s.l. : La ciencia para todos, pp. 27-56.
36. **Joseph Riskin** Electrocorrosión and Protection of Metal. 1st. s.l. : EL SEVIER, 2008, pp. 33-36.
37. **L. L. Sheir.** Corrosion Metal/Environment Reactions. 2nd. London : Tien Wan Press, 1976, Vol. 1, pp. 1:16-1:21.
38. **Jonh Morgan.** CATHODIC PROTECTION. s.l. : NACE publication, January 1993, pp. 1-26.
39. **Olen L. Riggs and Carl E. Lucke.** Theoria and practice in the prevention corrosion. [ed.] Consulting Editor Norman E. Hammer. *ANODIC PROTECTION*. s.l. : Plenum, 1981, pp. 205-211,221-226.
40. **K. R. Trethewey and J. Chamberlain.** Corrosion for Students of Science and Engineering. 1st. s.l. : Longman Scientific & Technical, 1988, pp. 308-313.
41. **Sydney H. Auner y Elizabeth García.** INTRODUCCIÓN A LA METALURGIA FÍSICA Y SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA. Universidad de Sonora, México : s.n.
42. ASM Specialty Hand Book. *Aluminum and Aluminum Alloys*. Third printing. s.l. : ASM Hand Book, May1994, pp. 43-46.



43. **Y. Meas, J. Rodríguez, J. Mendoza, R. Duran, J. Uruchurtu, et al.** TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN. México : Sociedad mexicana de electroquímica, 2001, pp. 67-74.
44. **F. Mansfeld, M. G. Fontana, R. W. Staehle.** Adv. Corrosion Science and Technology . s.l. : Plenum Press, 1976, Vol. 6, p. 163.
45. **F. Mansfeld and M. W. Kending.** 1981, Corrosion, Vol. 37, p. 545. 9.
46. **F. Mansfeld.** 1981, Corrosion, Vol. 37, p. 301. 5.
47. **V. S. Bagotsky.** Fundamentals of Electrochemistry. [ed.] The Electrochemical Society Series. 2nd. Russian Academia of Sciences : WILEY, 2006, pp. 22-25,151.
48. **Mark E. Orazem and Bernard Tribollet.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. [ed.] The Electrochemical Society Series. University of Florida/Université Pierre et Marie Curie : WILEY, 2008.
49. **M. Senda and P. Delahay.** 1961, Phys. Chem., Vol. 65, pp. 1580-1588.
50. **J. C. Scully.** The fundamentals of Corrosion. 3rd. U.K : Pergamon Press, 1990, pp. 125-136.
51. **R. Baboian.** Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. Houston Texas : Nacional Association of Corrosion Engineers, 1986.
52. **Edward Ghali.** Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium. 1st Ed. New Jersey, USA : WILEY, 2010.
53. **J. L. Dawson-and- D. G. Jonh.** 1980, J. Electroanal Chem, Vol. 110, pp. 37-47.
54. **I. Epelboin, M. Keddam and H. Takenouti.** 1972, J. Appl. Electrochem, Vol. 2, pp. 71-79.
55. **R. D. Armstrong and K. Edmondson.** 1973, Electrochim Acta, Vol. 18, p. 937.
56. **D. D. Macdonald.** 1978, J. Electrochem. Soc, Vol. 125, pp. 443-449. 12.
57. **W. J. Lorenz and F. Mansfeld.** 1981, Corrosion Science, Vol. 21(9), pp. 647-672.



-
58. **K. S. Cole and R. H. Cole.** 1941, J.Chem Phys, Vol. 9, pp. 341-351.
59. **K. S. Cole and R. H. Cole.** 1941, J.Chem Phys., Vol. 10, pp. 98-105.
60. **F. Mansfels, M. W. Kending and S. Tai.** 1982, Corrosion, Vol. 38(9), pp. 570-580.
61. **M. W. Kending, E. M. Meyer, G. Linderg and F. Mansfeld.** 1983, Corrosion Science, Vol. 23(9), pp. 1007-1015.
62. **Thomas Gareth.** Electron Microscopy and Structure of materials. 1st. s.l. : University of California Press, 1971.
63. **M. Grágeda Zegarra and S. Montesinos.** Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de la fractura de una aleación de Cu-10AL. [ed.] Universidad de Chile Facultad de ciencias físicas y matemáticas.
64. **H. Schlichting.** Boundary Layer Teory. 7th. MaGraw-Hill Book Co., 1979.
65. **Victor L. Streeter and E. Benjamin Wylie.** Mecanica de Fluidos. 8th. México : McGraw Hill, 1988, p. 259.
66. **James P. Vanyo.** Rotating Fluids in Engineering. New York : Dover Publications Inc., 1993, pp. 57-74.
67. **Alfred Kluwick.** Recent Advances in Boundary Layer Theory. CISM, 1998, pp. 11-16.
68. **Darby Ron.** Chemical Engineering Fluid Mechanics. 2nd. College Station : Marcel Dekker, Inc., 2001, p. 198.
69. **Enesto Julio Calvo.** Interfacial Kinetics and Mass Transport. [book auth.] Allen J. Bard and Martin Stratman. *Encyclopedia of Electrochemistry.* University of Texas/Max-Planck-Institut : WILEY-CVH, 2001, Vol. 2, pp. 86-87.
70. **J. S. Newman.** Electrochemical System. New York : Prentice-Hall, 1991.
71. **N. Ibl.** 1981, Pure Appl. Chem., Vol. 53, pp. 1827-1840.
72. **E. L. Cussler.** *Diffusion mass transfer in fluid system.* 2nd ed. University of Minnesota : Cambridge University Press, 1997, pp. 176-177.



-
73. **J. N. Agar.** 1947, Discuss. Faraday Soc., Vol. 1, pp. 26-37.
74. **L. L. Bircumshaw and A. C. Riddiford.** 1952, Q.Rev.Chem.Soc.London, Vol. 6, pp. 157-185.
75. **M. Eisenberg, C. W. Tobias and C. R. Wilke.** 1954, J. Electrochem. Society, Vol. 101(6), pp. 306-319.
76. **Chilton T. H. and Colburn A. P.** 1934, Ind. Eng. Chem, Vol. 26, pp. 1183-1187.
77. **T. Theodorsen and A. Regier.** Experiments on Drag of Revolving Disks, Cylinders, and Streamline Rods at High Speeds. s.l. : U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1945, p. 367 .
78. **D. C. Silverman.** 2003, Corrosion, Vol. 59(3), pp. 207-211.
79. **A. J. Bard and M. Stratman.** Corrosion and oxide films. *Encyclopedia of Electrochemistry.* USA/Germany : WILEY-vCH, 2003, Vol. 4, pp. 58-62.
80. **A. J. Sedriks, J. A. S Green and D. L. Novak.** 1970, Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 1, pp. 1815-1819.
81. **A. J. Ardo and R. D. Townsend.** 1970, Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 1, pp. 2573-2581.
82. **P. K. Poulouse, J. E. Morral and A. J. McEvily.** 1974, Metallurgical and Materials Transaction, Vol. 5, pp. 1393-1400.
83. **J. A. Juarez-Islas.** 1991, Materials Science and Engineering, Vol. 134, pp. 1193-1196.
84. **P. Lengsfeld, J. A. Juarez-Islas, W. A. Cassada and E. J. Lavernia.** 1995, International Journal of Rapid Solidification, Vol. 8, pp. 237-265.
85. **P. L. Cabot, J. A. Garrido, E. Perez, A. H. Moreira, et al.** 1995, J. Appl. Electrochem, Vol. 25, pp. 781-791.
86. **J. A. Garrido, P. L. Cabot, A. H. Moreira, R. M. Rodríguez, P. T. A. Sumodjo and E. Pérez.** 1996, Electrochimica Acta, Vol. 41, pp. 1933-1946.
87. **A. Deschamps, F. Livet and Y. Bréchet.** 1998, Acta Materialia, Vol. 47, pp. 281-292.



88. **K. Stiller, P. J. Warren, V. Hansen, J. Angenete and J. Gjønnes.** 1999, *Materials Science and Engineering*, Vol. 270, pp. 55-63.
89. **J. C. Werenkiold, A. Deschamps and Y. Bréchant.** 2000, *Materials Science and Engineering*, Vol. 293, pp. 267-274.
90. **A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza and G. Cerisola.** 2000, *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 305-312.
91. **R. H. Jones, D. R. Baer, M. J. Danielson and J. S. Vetrano.** 2001, *Metallurgical and Materials Transactions* , Vol. 32, pp. 1699-1711.
92. **L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallen.** 2001, *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 3443-3451.
93. **C. Wolverton.** 2001, *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 3129-3142.
94. **A. V. Benedetti, P. L. Cabot, J. A. Garrido and A. H. Moreira.** 2001, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31(3), pp. 293-300.
95. **M. A. Talavera, S. Valdez, J. A. Juarez-Islas, B. Mena and J. Genesca.** 2001, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 32, pp. 897-903.
96. **T. Engdahl, V. Hansen, P. J. Warren and K. Stiller.** 2002, *Materials Science and Engineering*, Vol. 327, pp. 59-64.
97. **A. H. Moreira, A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, J. A. Garrido and P. L. Cabot.** 2002, *Electrochimica Acta*, Vol. 47(17), pp. 2823-2831.
98. **C. Gonzalez, J. Genesca, O. Alvarez and J. A. Juarez-Islas.** 2003, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 34(12), pp. 2991-2997.
99. **R. G. Song, W. Dietzel, B. J. Zhang, W. J. Liu, M. K. Tseng and A. Atrens.** 2004, *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 4727-4743.
100. **J. Soto, G. Aramburo, C. Gonzalez, J. Genesca, R. Herrera and J. A. Juarez-Islas.** 2005, *Materials Science and Engineering*, Vol. 408, pp. 303-308.
101. **O. Alvarez, C. Gonzalez, G. Aramburo, R. Herrera and J. A. Juarez-Islas.** 2005, *Materials Science and Engineering* , Vol. 402, pp. 320-324.
102. **Yong-Dong, Xin-ming Zhang and Jiang-Hai.** 2006, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 1228-1235.



103. **R. Orozco, J. Genesca and J. A. Juarez-Islas.** 2007, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 16, pp. 229-235. 2.
104. **L. P. Huang, K. H. Chem, S. Li, M. Song.** 2007, Scripta Materialia, Vol. 56, pp. 305-308.
105. **Stephen F. Krar and Albert F. Check.** Technology of Machine Tool. 5th Ed. s.l. : McGraw-Hill, 1997.
106. **B. Poulson.** 1983, Corrosion Science, Vol. 4, p. 24.
107. **D. R. Gabe and F. C. Walsh.** 1983, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 13, pp. 3-22.
108. **F. Walsh.** A First Course in Electrochemical Engineering. Romsey : The Electrochemical Consultancy, 1993.
109. **R. Galvan-Martinez, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero and J. Genescá-Llongueras.** 2004, Materials and Corrosion, Vol. 55, pp. 586-593. 8.
110. **NACE International.** *Standard Test Method "IMPRESSED CURRENT LABORATORY TESTING OF ALUMINIUM ALLOY ANODES". TM0190-98* Houston, 1998.
111. **American Society for Testing and Materials.** *STANDARD PRACTICE FOR THE PREPARATION OF SUBSTITUTE OCEAN WATER. ASTM D1141-98* [ed.] PA West Conshohocken. 2003.
112. **Yong-Hua Li, Guang-Bi Rao, Li-Jian Rong and Yi-Yi-Li.** 2002, Mater. Letter , Vol. 57, pp. pp.448-451.
113. **E. H. Hollingswort and H. Y. Hunsicker.** *Corrosion, ninth ed. Metals HandBook.* Ohio : Am. Soc. for Metals, Metals Park, 1987. pp. 583-609. Vol. 13.
114. **J. Soto, G. Aramburo, C. Gonzalez, J. Genesca, R. Herrera, J. A. Juarez-Islas.** : Materials Science & Engineering, 2005, Vol. 408, pp. 303-308.
115. **E. Brillasa, P. L. Cabot , F. Centellas, J. A. Garrido, E. Pérez and R. M. Rodríguez.** 1997, Electrochim Acta, Vol. 43, pp. 799-812.
116. **H. H. Libermann.** Rapidly Solidified Alloys. New York , 1993, p. 740.



117. **A. V. Sameljuk, O. D. Neikov, A. V. Krajnikov, Yu. V. Milman and G. E. Thompson.** 2004, *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 147-158.
118. **A. V. Sameljuk, O. D. Neikov, A. V. Krajnikov, Yu. V. Milman, G. E. Thompson and X. Zhou.** 2007, *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 276-286.
119. **P. L. Cabot, J. A. Garrido, E. Perez, A. H. Moreira, P. T. A. Sumodjo and W. Proud.** 4, 1995, *Electrochimica Acta*, Vol. 40, pp. 447-454.
120. **D. M. Drazic and J. Popic.** 1993, *J.Electroanal.Chem*, Vol. 357, p. 105.
121. **G. M. KUZNETSOV, A. D. BARSUKOV, G. B. KRIVOSHEEVA and E. G. DIEVA.** 1986, *Akademiia Nauk SSSR, Izvestiia, Metally*, Vol. 4, pp. 198-200.
122. **L. F. Mondolfo.** 1971, *Metallurgical Reviews*, Vol. 16(153), pp. 95-124.
123. **D. R. Salinas, S. G. Garcia and J. B. Bessone.** 1999, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, pp. 1063-1071.
124. **J. A. Juarez-Islas, J. Genescá and R. Pérez.** 1993, *Journal of the Minerals, metals and Materials Society*, Vol. 45(9), pp. 42-44.
125. **P. L. Cabot, F. A. Centellas, E. Pérez and R. Loukili.** 1993, *Electrochim Acta*, Vol. 38, pp. 2741-2748.
126. **S. Eliassen and N. Holstad.** 1997, *Materials Performance*, Vol. 36(2), pp. 27-32.
127. **R. J. Kilmer and G. E. Stoner.** *Light Weight Alloys for Aerospace II*, TMS, 1991, Vol. 3.
128. **A. J. Downs.** *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium.* [ed.] *Inorganic Chemistry Laboratory.* University of Oxford : Chapman & Hall, 1993, pp. 98-99.
129. **J. Genescá and Julio Juárez-Islas.** 2000, *CONTRIBUTIONS to SCIENCE* , Vol. 1(3), pp. 331-343.



130. **J. A. Garrido, P. L. Cabot, A. H. Moreira, R. M. Rodríguez, P. T. A. Sumodjo and E. Pérez.** 1996, *Electrochim Acta*, Vol. 41, pp. 1933-1946.
131. **C. Gonzalez, O. Alvarez, J. Genesca and J. A. Juarez-Islas.** 2003, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 34A, pp. pp. 2991-2997A. 12.
132. **Ch. Blanc and G. Makowski.** 1998, *Material Science Forum* , Vols. 289-292, pp. 499-508.
133. **G. Cerisola, A. Barbucci, G. Bruzone, M. Delucchi and M. Panniza.** 2000, *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 305-312.
134. **A. G. Munoz, S. B. Saidman and J. B. Bessone.** 2002, *Corrosion Science*, Vol. 44, pp. 2171-2182.
135. *Metallography and microstructures. ASM Hand Book.* 9ªEdición. *Metals Hand Book*, Vol. 9, p. 358.
136. **J. D. Hunt and J. P. Chilton.** 1963, *J. Inst. Met.*, Vol. 91, pp. 338-342.
137. **A. Venugupal and S. Raja.** 1997, *Corrosion Science*, Vol. 39, pp. 2053-2065.
138. **R. P. Wei, C. M. Liao and M. Gao.** 1998, *Metall. Mater. Trans.*, Vol. 29A, pp. 1153-1160.
139. **O. D. Neikov et al.** *Powd. Metall Bellstone. Proceeding on de European Congress on Powder Metallurgy*, 2001, pp. 219-224.
140. **M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, J. Peréz and M. A. Rodríguez.** 1998, *Materials Science Forum*, Vols. 289-292, pp. 567-574.
141. **R. M. Stevanović, A. R. Despić and D. M. Dražić.** 1988, *Electrochim Acta*, Vol. 34, pp. 397-404.
142. **L. Tomcsányi, K. Varga, I. Bartik, H. Horányi and E. Maleczkic.** 1989, *Electrochim Acta*, pp. 855-859.
143. **A. K. Vijh.** 1994, *Corrosion Science*, Vol. 36, p. 1615.
144. **J. R. Galvele and S. M. De Micheli.** 1970, *Corrosion Science*, Vol. 10, p. 795.



-
145. **J. L. G. Fierro.** Metal Oxides, Chemistry and Applications. New York : Taylor & Francis Group, 2006, pp. 56-57.
146. **Dieter Landolt.** Corrosión and Surface Chemistry of Metals. Lausanne, Switzerland : EPFL press, 2003, p. 375.
147. **L. Tomcsányi, K. Varga, I. Bartik, G. Horányi and E. Malecki.** 1989, Electrochimica Acta, Vol. 34(6), p. 855.
148. **V. N. Tikhonov.** ANALYTICAL CHEMISTRY OF ALUMINUM. John Wiley & Sons, 1971, pp. 5-7.
149. **E. Ghali.** Corrosion Handbook. [ed.] R. Winston Revie Wiley. 2nd Ed. NJ : Hoboken , 2000, pp. pp. 677-715.
150. **R. B. Mears.** Corrosion Handbook. [ed.] H.H. Uhlig. NJ : Hoboken, 1976, pp. 39-55.
151. **Theodore R. Beck.** 1984, Electrochimica Acta, Vol. 29(4), pp. 485-491.
152. **J. L. Solis and J. Genescá.** 2011, Materials Performance, Vol. 50(9), pp. 34-38.
153. **Denny A. Jones.** PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION. 2nd Ed. s.l. : Prentice Hall, 1995, p. 85.
154. **P. Altoé, G. Pimenta, C. F. Moulin, S. L. Díaz and O. R. Mattos.** 1996, Electrochimica Acta, Vol. 41, pp. 1165-1172.
155. **R. T. Foley and P. P. Trzaskoma.** [ed.] R. P. Frankental and J. Kruger. New Jersey : The Electrochemical Society, 1978, p. 337.
156. **G. Schmitt and B. Rothmann.** 1977, Materials and Corrosion, Vol. 28, pp. 816-822.
157. **J. Mendoza-Flores.** Kinetic Studies of CO₂ Corrosion Processes under Turbulent Flow. Ph. D. Thesis. University of Manchester , 1995.
158. **D. C. Silverman.** 1984, Corrosion, Vol. 40(5), pp. 220-227.
159. **D. C. Silverman and M. E. Zerr.** 1986, Corrosion, Vol. 42(11), pp. 633-639.
160. **D. C. Silverman.** 1988, Corrosion, Vol. 44, pp. 42-49.
161. **D. C. Silverman.** 2005, Corrosion, Vol. 61, pp. 515-518.



162. **Theodore R. Beck.** 1985, *Electrochimica Acta*, Vol. 30(6), pp. 725-730.
163. **I. V. Aoki, C. Deslous, H. G. de Melo and B. Tribollet.** 1998, *Materials Science Forum* , Vols. 289-292, pp. 585-592.
164. **L. Garrigues, N. Pebere and F. Dabosi.** 1995, *Electrochimica Acta*, Vol. 41 , pp. 1209-1215.
165. **A. Frichet, P. Gimenez and M. Keddam.** 1993, *Electrochim Acta*, Vol. 38, pp. 1957-1960.
166. **M. Keddam, C. Kuntz, H. Takenouti, D. Schustes and D.Zuili.** 1997, *Electrochim Acta*, Vol. 42, pp. 87-97.
167. **S. E. Frers, M. M. Stefenel, C. Mayer and T. Chierchie.** 1990, *J. App. Electrochem*, Vol. 20, pp. 996-999.
168. **A. J. Bard.** *Encyclopedia of Electrochemistry of the elements.* 1976, Vol. VI.
169. **A. Despic and V. P. Parkhutik.** *Electrochemistry of Aluminium in Aqueous Solutions and Physics of its Oxide. Modern Aspects of Electrochemistry.* New York : Plenum Press, 1989.
170. **C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald.** 1982, *J. Electrochem Soc.* , Vol. 129, pp. 1874-1879.
171. **C. M. Brett.** 1992, *Corros.Sci*, Vol. 33, pp. 203-210.
172. **C. M. Brett.** 1990, *J. Applied Electrochem*, Vol. 1990, p. 1000.
173. **G. T. Burnstein and R. J. Cinderey.** 1992, *Corros. Sci.*, Vol. 33, pp. 475-492.
174. **R. J. Cinderey and G. T. Burstein.** 1992, *Corros. Sci.*, Vol. 33, pp. 493-498.
175. **J. H. W. de Wit, C. Wijenberg and C. Crevecoeur.** 1979, *J. Electrochem Soc.*, Vol. 126, p. 779.
176. **J. H. W. de Wit and H. J. W. Lenderink.** 1996, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 1111-1119.
177. **Corrosion, Proceedings 8th International Congress on Metallic.** METALLIC CORROSION. DECHEMA, 1981, pp. 10-11.



-
178. **J. R. Macdonald.** Impedance Spectroscopy. New York : J. Wiley and Son Inc., 1987.
179. **A. Despic and V. P. Parkhutik.** Electrochemistry of Aluminium in Aqueous Solutions and Physics of its Oxide. [ed.] R. E.White and B. E. Conway J.O´M.Bockris. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York : Plenum Press , 1989.
180. **T. Valand and K. E. Heusler.** J. Electroanal. Chem, Vol. 149, pp. 71-82.
181. **G. J. Brug, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyter.** 1984, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vols. 176(1-2), pp. 297-308.
182. **J. Brug, A. L. G.Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters.** 984, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 176, pp. 275-295.



TABLA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades
B	Pendiente de Tafel	mV
b_a	Pendiente anódica	mV
b_c	Pendiente catódica	mV
CA	Corriente alterna	A
C	Capacitancia	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C_e	Capacitancia del electrodo	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C_{ox}	Capacitancia de la película de óxido	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C^*	Capacitancia total del sistema	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$CM+,b$	Concentración de iones de metal disuelto en el seno de la solución	mol/cm^3
$CM+,sat$	Concentración de iones de metal disuelto	mol/cm^3
DCE	Doble capa electroquímica	
D_i	Coefficiente de de difusión	m^2/s
d_{RCE}	Diámetro del cilindro rotatorio	m
E	Potencial	mV
E_a	Potencial anódico	mV
E_c	Potencial catódico	mV
E_{corr}	Potencial de corrosión	mV
F	Constante de Faraday	C/mol
f	Frecuencia	Hz
I	Corriente	A
i_a	Corriente anódica	mA



Tabla de símbolos



i_c	Corriente catódica	mA
I_{corr}	Corriente de corrosión	mA/cm ²
i_{lim}	Corriente límite	A/m ²
K_i	Coefficiente de transferencia de masa	mol/cm ³
L	Inductancia	mH
l	Longitud característica	m ó cm
n	Número de electrones intercambiados	
pH	Potencial de hidrogeno	
R_a	Resistencia del ánodo	Ohm/cm ²
R_c	Resistencia de cátodo	Ohm/cm ²
Re	Número de Reynolds	
R_m	Resistencia de metal	Ohm/cm ²
R_p	Resistencia a la polarización	Ohm/cm ²
R_s	Resistencia del electrólito	Ohm/cm ³
R_T o R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga	Ohm/cm ²
R_Ω	Resistencia óhmica	
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número Sherwood	
S_{max}	Límite para la velocidad de barrido	mV
T	Temperatura	°C
TRC	Tubo de rayos catódicos	
t	Tiempo	Segundos
u	Velocidad característica	cm/s
Z	Impedancia electroquímica	Ohm/cm ²
Z'	Impedancia real	Ohm/cm ²
Z''	Impedancia imaginaria	Ohm/cm ²

**Alfabeto griego**

Símbolo	Definición	Unidades
α -Al	Solución sólida	
β	Constante de Tafel o factor de simetría	mV
δ	Espesor de la capa de electrólito adyacente y estacionaria	nm
δ^{DCE}	Espesor de la doble capa electroquímica	nm
ε	Constante dieléctrica	
ε_0	Permeabilidad	cm/s
η	Sobre potencial aplicado	mV
η_a	Sobre potencial anódico	mV
μ	Viscosidad dinámica	g/s·cm
ρ	Densidad	Kg/m ³
τ	Compuesto intermetálico	
$\nu,$	Viscosidad cinemática	m ² /s



LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe – H ₂ O.	5
Figura 1.2. Circuito equivalente que representa una celda de corrosión.	6
Figura 1.3. Circuito equivalente que representa una celda de corrosión con protección catódica.	7
Figura 1.4. Sistema de protección catódica (tomado de Olen L. Riggs and Carl E. Lucke. <i>Theoria and practice in the prevention corrosion</i>).	8
Figura 1.5. Sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio (tomado de Sheir L. L. <i>Corrosion Metal Environment</i> ⁽³⁷⁾ , Javier Ávila y Joan Genescá, <i>MÁS ALLA DEL HERRUMBRE II</i>).	9
Figura 1.6. Diagrama de polarización catódica y anódica (tomado de Olen L. Riggs and Carl E. Lucke. <i>Theoria and practice in the prevention corrosion</i>).	13
Figura 1.7. Modelo Helmholtz de la doble capa electroquímica (tomado de V. S. Bagotsky. <i>Fundamentals of Electrochemistry</i>).	17
Figura 1.8. a) Señal de voltaje y corriente fasados en el tiempo. b) Señal de voltaje y corriente desfasados en el tiempo.	19
Figura 1.9. Relación entre la señal sinusoidal de corriente alterna y su representación como fasor.	20
Figura 1.10: a) Representación vectorial donde I y E están fasados en el tiempo. b) Representación vectorial donde I y E están desfasados en el tiempo.	21
Figura 1.11. Vector impedancia.	21
Figura 1.12. Diagrama de Nyquist para un proceso de corrosión simple por transferencia de carga.	23
Figura 1.13. Circuito equivalente que modela el proceso de corrosión del diagrama (figura 1.12).	23
Figura 1.14. Diagramas de Bode.	24
Figura 1.15. Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en presencia de difusión.	25
Figura 1.16. Circuito equivalente que modela la impedancia de la figura 1.15.	25
Figura 1.17. Diagrama de Nyquist de un proceso de corrosión simple por transferencia de carga en presencia de una pseudo-inductancia.	26
Figura 1.18. Circuito equivalente que modela el diagrama de la figura 1.17.	26
Figura 1.19. Diagrama de Nyquist que muestra la depresión del semicírculo.	28
Figura 1.20. Circuito equivalente que modela un metal con recubrimiento.	29
Figura 1.21. Descripción esquemática de un microscopio electrónico de barrido.	30
Figura 1.22. Formación de la capa límite (tomado de James P. Vanyo, <i>Rotating Fluids in Engineering</i> . 1993)	32
Figura 1.23. Esquema de la capa límite cuando $Re \rightarrow \infty$ (tomado de Alfred Kluwick, <i>Recent Advances in Boundary Layer Theory</i> . 1998).	32
Figura 1.24. Esquema de la capa límite en flujo turbulento.	33
Figura 1.25: Perfil de concentración en la capa límite.	34
Figura 1.26. Influencia de la velocidad periférica en la velocidad de corrosión.	35
Figura 1.27. Gráfico de la analogía entre factor de fricción y el número de Reynolds (tomado de D.C. Silverman <i>Corrosion</i> 2003).	38
Figura 1.28. Relación entre el número de Sh/Sc vs número Re (Tomado de D.C. Silverman <i>Corrosion</i> 2003).	39
Figura 3.1. a) Ánodo I.M. fabricado en el Instituto de materiales y b) ánodos F.Q. fabricado en el Depto. de Metalurgia de la Facultad de Química.	54
Figura 3.2. Muestras montadas en baquelita para medición de dureza.	56
Figura 3.3. Dimensiones del electrodo de trabajo del cilindro rotatorio.	57
Figura 3.4. Equipo del electrodo de cilindro rotatorio, motor, vástago y controlador de velocidad.	57
Figura 3.5. Arreglo de celda de trabajo.	58
Figura 3.6: Probetas para las pruebas de flujo turbulento, en electrodo de cilindro rotatorio.	59
Figura 3.7. Esquema del potencial utilizado para las pruebas de espectroscopía impedancia electroquímica (anódica y catódica).	60



<i>Figura 3.8: Probetas para la prueba de eficiencia electroquímica.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.9: Diagrama de conexión para el ensayo NACE TM0190-98.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.10: Tamaño de las placas de cobre para el coulombímetro.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.11. Ensayo experimental para el cálculo de la eficiencia electroquímica.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.12. Condiciones de probetas después del ensayo NACE, aleación F.Q.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.1. Ánodo I.M. fabricado para la protección catódica del buque naval.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.2. Ánodo F.Q. fabricado con el propósito de reproducir, la aleación con mejores características para la protección catódica.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.3. Microestructura observada por microscopía óptica para la aleación I.M. después del tratamiento térmico.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.4. Microestructura de la aleación F.Q. después del tratamiento térmico.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.5. Las fotomicrografías corresponden a la microestructura observada en la aleación I.M. después del tratamiento térmico utilizando la técnica MEB.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.6. Corresponde a la microestructura observada por MEB para la aleación F.Q.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.7. Mapeo de los elementos químicos Al, Mg y Zn obtenido por la técnica EDX, en la aleación I.M. con tratamiento térmico.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.8. Mapeo de los elementos químicos presentes en la aleación, obtenido por EDX, aleación F.Q. después del tratamiento térmico.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.9. Las imágenes a)-c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis químico cuántico. Obtenidos por la técnica MEB en la matriz α-Al de la aleación I.M., después del tratamiento térmico.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.10. Las figuras a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas por MEB, en la matriz α-Al de la aleación I.M. con tratamiento térmico.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.11. Las figuras a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas por MEB, en la matriz α-Al de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.12. Las figuras a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas por MEB, en la matriz α-Al de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.13. Fotomicrografías de la aleación I.M. con tratamiento térmico, tomadas a diferentes aumentos..</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.14. Fotomicrografías de la aleación F.Q. con tratamiento térmico, tomadas a diferentes aumentos.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.15. Fotomicrografías de la matriz α-Al (aleación I.M), a diferentes aumentos.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.16. Micrografía correspondiente a la matriz α-Al realizado por la técnica EDX, modo mapeo en la aleación I.M.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.17. Las imágenes, a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas mediante técnica MEB en la matriz α-Al de la aleación I.M., con tratamiento térmico.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.18. Las imágenes a)- c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en los intermetálicos presentes en la matriz α-Al de la aleación I.M., con tratamiento térmico.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.19. Las imágenes a)-c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en los intermetálicos presentes en la matriz α-Al de la aleación I.M., con tratamiento térmico.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.20. Las imágenes a)-c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, al espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en los intermetálicos presentes en la matriz α-Al de la aleación F.Q., con tratamiento térmico.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.21. Micrografías de eutéctico interdendrítico de la aleación I.M. con tratamiento térmico.</i>	<i>88</i>



Figura 4.22. Morfología del eutéctico interdendrítico de la aleación I.M. con tratamiento térmico..... 88

Figura 4.23. Las figuras a) - c) corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutéctica de la aleación I.M. con tratamiento térmico. 89

Figura 4.24. Las imágenes a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutéctica de la aleación I.M. con tratamiento térmico. 90

Figura 4.25. Las imágenes a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos. Obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutéctica de la aleación F.Q. con tratamiento térmico. 91

Figura 4.26. Las imágenes a) - c), corresponden respectivamente, a la fotomicrografía, espectro EDX y al análisis de elementos químicos, obtenidas mediante técnica MEB en la fase eutéctica de la aleación F.Q. con tratamiento térmico. 92

Figura 4.27. Micrografías de la aleación I.M después de exposición en agua de mar sintética. 95

Figura 4.28. Micrografía y composición química de productos de corrosión. 96

Figura 4.29. Representación esquemática del sistema metal/óxido/solución (tomado de A. Barbucci et al. Intermetallics, 2000 Vol.8 pág. 305). 97

Figura 4.30. Análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos X. 98

Figura 4.31. Propuesta para la formación de productos de corrosión sobre el metal (tomado de Edward, Ghali Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium 2010). 99

Figura 4.32. Fotomicrografías de la microestructura de la aleación I.M. con identificaciones en la dendrita..... 101

Figura 4.33. Condiciones de la probetas después de medición de eficiencia electroquímica. 102

Figura 4.34. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. 103

Figura 4.35 Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación F.Q. con tratamiento térmico en condiciones ambiente. 104

Figura 4.36. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C..... 104

Figura 4.37. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación F.Q. con tratamiento térmico a 40°C..... 105

Figura 4.38. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, aleación I.M. sin tratamiento térmico. 105

Figura 4.39. Potencial de corrosión como función velocidad rotación. Aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. 108

Figura 4.40. Potencial de corrosión como función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. 108

Figura 4.41. Potenciales de corrosión en función de la velocidad periférica. Aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C. 109

Figura 4.42. Potencial de corrosión en función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a 40°C. 109

Figura 4.43. Potencial de corrosión como función de la velocidad de rotación. Aleación I.M. sin tratamiento térmico a temperatura ambiente. 109

Figura 4.44. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción del oxígeno y corriente límite teórica (a 1000 mV) en función de la velocidad de rotación. Aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. 112

Figura 4.45. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción del oxígeno y densidad de corriente límite experimental (a -1100 mV), como función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura ambiente. 112



<i>Figura 4.46. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción del oxígeno y densidad corriente límite experimental (α -1200 mV), en función de la velocidad periférica. Aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.47. Densidad de corriente límite teóricas para la reacción de reducción de oxígeno e hidrogeno y densidad de corriente límite experimental (α -1000 mV), en función de la velocidad de rotación. Aleación F.Q. con tratamiento térmico, 40 °C.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.48. Densidad de corriente límite teórica para la reacción de reducción de oxígeno y densidad de corriente límite experimental en función de la velocidad de rotación. Aleación I.M. sin tratamiento térmico, temperatura ambiente.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 4.49. Velocidad de corrosión en función de la velocidad de rotación, aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4.50. Logaritmo de la velocidad de rotación en función de la velocidad de corrosión, aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.51. Logaritmo de la velocidad de rotación en función del logaritmo de la velocidad de corrosión. Aleación I.M. con tratamiento térmico a 40°C.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.52. Logaritmo de la velocidad de rotación vs logaritmo de la velocidad de corrosión. Aleación F.Q. con tratamiento térmico a 40 °C.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 4.53. Logaritmo de la velocidad de rotación en función del logaritmo de la velocidad de corrosión para la aleación I.M. sin tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 4.54. Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación I.M. con tratamiento a temperatura ambiente.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.55. Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación F.Q. con tratamiento térmico.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.56: Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación I.M. sin tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 4.57. Circuito equivalente simple propuesto para los espectros de impedancia de la figura 4.55 y figura 4.56.</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.58. Espectros de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist y Bode, obtenidos de la aleación I.M. con tratamiento térmico en ambiente con 40°C de temperatura.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.59. Espectros de impedancia electroquímica de la aleación F.Q. con tratamiento térmico a temperatura de 40 °C.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.60: Modelo: Metal/Película de óxido/Solución-saturada.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 4.61: Modelo de un circuito eléctrico para un comportamiento capacitivo/inductivo/capacitivo (tomado de S.E. Frers et al. J. App. Electrochem 1990 Vol. 20, 203.).....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4.62: Formación de poros en la película de óxido.⁽¹⁷⁷⁾</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4.63. Espectro de impedancia electroquímica en condiciones estáticas para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.64. Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (500 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.65. Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (1000 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.66: Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (3000 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.67: Espectro de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (5000 rpm), para la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.68. Espectros de impedancia electroquímica en condiciones de régimen turbulento (1000 rpm) a potencial anódico y catódico. Hechos en la aleación I.M. con tratamiento térmico a temperatura ambiente.</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.69: Espectros de impedancia electroquímica a potencial catódico -1200 mV a diferentes velocidades de rotación.</i>	<i>134</i>

PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES

1. "Influence of Turbulent Flow on the Corrosion of Al-Zn-Mg Galvanic Anodes in Artificial Seawater Media", M.C. Quevedo and J. Genesca, *Materials and Corrosion* 60 (6) 424 – 430 (2009).
2. "Efecto del flujo en el comportamiento electroquímico de aleaciones Al-Zn-Mg", M.C. Quevedo y J. Genescá, XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Trabajo # SMEQ 149, Pachuca, Hgo. Pag 149.1 – 149.12.
3. "Rotating cylinder electrode study on the influence of turbulent flow on the corrosion of Al-Zn-Mg alloys in artificial seawater", M.C. Quevedo, J. Genescá, EUROCORR'2007. Paper num. 1375. Freiburg im Breisgau, Germany. Pag. 1375.1 – 1375.12
4. Flow-Induced Corrosion of Al-Zn-Mg Galvanic Anodes in Seawater", J. Genesca and M.C. Quevedo, NACE Corrosion'2008. Houston, Texas, 2008. Paper # 08052. Pp. 08052/1-08052/13.
5. "Effect of flow on the corrosion mechanism of Zn and Al Galvanic Anodes in Artificial Seawater media", J. Genesca, M. C. Quevedo, V. Garcia, NACE Corrosion'2011. Houston, Texas, 2011. Paper # 17966. Pag. 17966/1-17966/11.