



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – CORROSIÓN

MODELADO COMPUTACIONAL DEL PAR GALVÁNICO ACERO - ALUMINIO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
IMT ALLAN GERARDO RUIZ GARCÍA

TUTORES PRINCIPALES  
DR. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM  
DR. RODRIGO MAYÉN MONDRAGÓN, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. MARZO 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. GENESCÁ LLONGUERAS JUAN  
Secretario: DR. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER  
1 er. Vocal: DR. JUÁREZ HERNÁNDEZ ARTURO  
2 do. Vocal: DR. MONTOYA LÓPEZ RODRIGO  
3 er. Vocal: DR. MAYÉN MONDRAGÓN RODRIGO

POLO UNIVERSITARIO DE TECNOLOGÍA AVANZADA DE LA UNAM (PUNTA-UNAM),  
APODACA, NUEVO LEÓN.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ

  
-----  
FIRMA

**TUTOR DE TESIS:**

DR. RODRIGO MAYÉN MONDRAGÓN

  
-----  
FIRMA

# Dedicatoria

A Carla Adriana Rueda Saldaña

*(...) voy por tu cuerpo como por el mundo,  
tu vientre es una plaza soleada,  
tus pechos dos iglesias donde oficia  
la sangre sus misterios paralelos,  
mis miradas te cubren como yedra,  
eres una ciudad que el mar asedia,  
una muralla que la luz divide  
en dos mitades de color durazno,  
un paraje de sal, rocas y pájaros  
bajo la ley del mediodía absorto,  
vestida del color de mis deseos  
como mi pensamiento vas desnuda,  
voy por tus ojos como por el agua,  
los tigres beben sueño de esos ojos,  
el colibrí se quema en esas llamas,  
voy por tu frente como por la luna,  
como la nube por tu pensamiento,  
voy por tu vientre como por tus sueños (...)*

Piedra de Sol (fragmento). Octavio Paz

# Agradecimientos

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.*

*Al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT-TA100318 por el apoyo a este trabajo.*

*Al Polo Universitario de Tecnología Avanzada (PUNTA), por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.*

*A los laboratorios de Pruebas No Destructivas (PND), de Instrumentación y Metrología Óptica (LIMO) y al Grupo de Electroquímica y Corrosión Computacional (GRECCO) por las facilidades prestadas para desarrollar este trabajo.*

*Quiero expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Juan Genescá Llongueras por permitirme trabajar en su grupo de investigación, por su generosidad y apoyo brindado a lo largo de este proyecto. Reconozco la labor que ha realizado en la formación de especialistas en corrosión en nuestro país, mi admiración y respeto.*

*Gracias a mi asesor académico y espiritual, el Dr. Rodrigo Montoya López, por su invaluable e incondicional apoyo. Asimismo, le agradezco confiar y creer en mí, pero sobre todo por ayudarme en mi formación como futuro investigador dentro de los campos de la corrosión y la simulación matemática. Me quedo con su humanismo, sabiduría y con las charlas filosóficas interminables.*

*Debo agradecer de manera especial y sincera a mi cotutor de tesis, el Dr. Rodrigo Mayén Mondragón, por su disponibilidad, paciencia y por sus muy valiosas recomendaciones a la hora de revisar mi trabajo. Le agradezco, el apoyo en todos los trámites realizados durante mi estancia en la maestría y por haberme siempre facilitado los medios para llevar a cabo todas mis actividades dentro de PUNTA.*

*Agradezco también a todos mis profesores por su contribución en mi formación como maestro, pero en especial al Dr. Francisco Godínez, por motivarme a seguir adelante en el camino de la ciencia. Gracias a cada uno de ustedes por contagiarme su dedicación, pasión y entrega hacia el quehacer científico.*

*Por último, quiero agradecer a mi familia por ser parte de este logro. A mi padres Claudia García y Francisco Ruiz, por la forma en que me educaron, siempre con amor y libertad, la cual moldeó mi manera de pensar; cada uno con sus tan peculiares métodos, han sabido formar a un hombre con sueños, aspiraciones y objetivos firmes. A mis hermanos, Alison y Dylan, gracias por las risas y por los increíbles momentos que he vivido a su lado.*

# Resumen

A menudo las tecnologías modernas requieren acoplar materiales metálicos disímiles para diversas aplicaciones. Esto potencia la presencia del fenómeno de la corrosión galvánica, un problema complejo, que necesita estudiarse bajo las condiciones particulares en las que tiene lugar cada caso. El presente trabajo aplica métodos numéricos avanzados y una novedosa técnica experimental para el análisis de un sistema típico Acero-Aleación de Aluminio (AA) bajo una película de electrolito ultradelgada. En lo que respecta a la simulación se desarrolló un modelo electroquímico resuelto por el método de los elementos finitos (MEF) para predecir la distribución transitoria de los productos de corrosión generados durante la corrosión galvánica entre un acero al carbono y una aleación de aluminio 7075 (AA7075). El modelo contempla una capa electrolítica de  $50\mu m$  de espesor que contiene diez especies químicas interactivas. La principal aportación del modelo matemático es el uso de un término fuente dentro de algunas ecuaciones gobernantes, lo que simplifica los cálculos numéricos cuando se trabaja con dominios ultradelgados. Para la validación experimental se diseñó un sensor de espesor micrométrico, con la capacidad de detectar la evolución transitoria del pH.

# Abstract

Modern technologies often combine materials of different nature next to each other within the same structures. This increases the risk of galvanic corrosion, a complex problem which needs to be thoroughly analyzed. The present work applies advanced numerical methods and a novel experimental technique for the study of a typical case such as the Steel-Aluminum Alloy galvanic couple under a thin electrolyte film. With respect to the simulation, an electrochemical model solved by the finite element method (FEM) was developed to predict the transient distribution of corrosion products generated during galvanic corrosion between a carbon steel and an aluminum alloy. Both metals were set under a confined electrolyte layer of thickness  $50\mu m$  containing ten interacting chemical-species. The main contribution of the mathematical model is the use of a source term within some governing equations, which simplifies numerical calculations when working with extremely thin domains. For experimental validation, a micrometric thickness sensor was designed to track the transient evolution of pH.



# Índice general

<b>Lista de figuras</b>	<b>VIII</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>X</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo general . . . . .	1
1.2. Objetivos específicos . . . . .	1
1.3. Hipótesis . . . . .	2
1.4. Justificación . . . . .	2
<b>2. Antecedentes teóricos</b>	<b>4</b>
2.1. Vehículos ligeros . . . . .	4
2.2. Modelos de corrosión . . . . .	7
2.2.1. Modelos de potencial . . . . .	7
2.2.2. Modelos de transporte . . . . .	8
2.2.3. Modelos de pares galvánicos con recubrimientos . . . . .	9
2.2.4. Corrosión bajo completa inmersión vs corrosión atmosférica . . . . .	10
<b>3. Implementación de un modelo matemático de potencial</b>	<b>12</b>
<b>4. Implementación de un modelo matemático de transporte</b>	<b>16</b>
4.1. Descripción del modelo . . . . .	16
4.2. Ecuaciones gobernantes . . . . .	17
4.3. Introducción de un término fuente en la ecuación de Nernst-Planck. . . . .	19
4.4. Geometría y condiciones de frontera . . . . .	21
4.4.1. Datos de entrada para el modelo numérico: curvas de polarización. . . . .	23
4.5. Validación experimental del modelo. . . . .	26
4.5.1. Fabricación del sensor . . . . .	29
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>34</b>

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VII
<b>6. Conclusiones</b>	<b>44</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>46</b>
<b>Anexos</b>	<b>53</b>
<b>A. Información de trabajos publicados</b>	<b>54</b>

# Índice de figuras

2.1.	Ejemplo de estructuras multimaterial utilizadas en la industria automotriz.	5
2.2.	Carrocería Audi A8. . . . .	6
2.3.	Influencia del espesor del electrolito en la velocidad de corrosión. . . . .	11
3.1.	Modelo de corrosión en completa inmersión: a) geometría y b) condiciones de frontera del sistema. . . . .	14
3.2.	a) Mallado utilizado para el modelo computacional y b) distribución estimada por MEF del potencial eléctrico y diagrama del vector de densidad de corriente dentro del electrolito de 1 cm de espesor. . . . .	15
4.1.	Representación esquemática, ecuaciones gobernantes y condiciones de frontera: a) modelo 2D de corrosión galvánica, b) simplificación geométrica 1D, con los términos fuente de las dos especies generadas en las superficies de los electrodos debido a las reacciones electroquímicas. . . . .	19
4.2.	Mallado del dominio utilizado para resolver las ecuaciones gobernantes del sistema galvánico. . . . .	23
4.3.	Curvas de polarización del sistema galvánico bajo estudio. . . . .	26
4.4.	a) Configuración experimental utilizada para detectar la distribución de pH en el par galvánico; b) vista superior y dimensiones del sistema galvánico. .	28
4.5.	Proceso de calibración del indicador azul de timol en sustancias alcalinas. .	29
4.6.	Proceso de elaboración del electrolito gelificado: a) vertimiento del polvo de agar en el electrolito; b) calentamiento y agitación de la disolución y c) incorporación del indicador a la solución. . . . .	30
4.7.	Vista superior del electrolito gelificado justo después de haber sido depositado en una superficie regular de un par galvánico. . . . .	31
4.8.	a) Evolución transitoria del frente básico (pH de 9.7) y b) interfaz gráfica de usuario en Tracker 5.0.6 . . . . .	32

5.1. Distribución de potencial y (b) densidad de corriente para el sistema galvánico acero al carbono ST52-3/AA7075 bajo una capa de electrolito de 0.6 M NaCl de 50 $\mu m$ de espesor. . . . .	35
5.2. Distribuciones calculadas de potencial (a) y densidad de corriente (b) para un modelo en completa inmersión (curvas en azul) y para uno sometido a un electrolito de 50 micras de espesor (curvas en negro). . . . .	36
5.3. Perfiles transitorios de concentración de la especie $OH^-$ a lo largo de la superficie del par galvánico. La curva A muestra la concentración después de 3 s (realizando un acercamiento en la unión metálica). Las curvas B,C,D y E muestran los perfiles de concentración después de 100 s, 1000 s, 2000 s y 3600 s, respectivamente. . . . .	37
5.4. Perfiles transitorios de concentración de la especie $Al^{3+}$ a lo largo de la superficie del par galvánico. La curva A muestra la concentración de esta especie después de 3 s (realizando un acercamiento en la unión metálica). Las curvas B,C,D y E muestran los perfiles de concentración después de 100 s, 1000 s, 2000 s y 3600 s, respectivamente. . . . .	38
5.5. Perfiles de concentración de los compuestos de aluminio a lo largo de la superficie del par galvánico después de 100 s de simulación. . . . .	39
5.6. Perfiles de concentración de los compuestos de aluminio a lo largo de la superficie del par galvánico después de 3600 s de simulación. . . . .	40
5.7. Perfiles de pH sobre la superficie del acero ST52-3 calculados a diferentes tiempos. . . . .	41
5.8. Perfiles de pH sobre la superficie de la AA7075 calculados a diferentes tiempos. . . . .	42
5.9. Comparación entre el modelo numérico y resultados experimentales obtenidos en el seguimiento del avance del frente de pH 9.7. . . . .	43

# Índice de tablas

4.1. Parámetros considerados durante la simulación. . . . .	17
4.2. Reacciones homogéneas y constantes cinéticas utilizadas en el modelo. . . .	17
4.3. Tabulación de la rama catódica de una curva de polarización del acero al carbono ST52-3 . . . . .	24
4.4. Tabulación de la rama anódica de una curva de polarización de la AA7075.	25



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Objetivo general

Elaborar un modelo computacional que permita predecir numéricamente la distribución de potencial eléctrico, densidad de corriente y concentración de especies en un sistema galvánico desnudo acero-aluminio bajo la influencia de un electrolito de espesor micrométrico utilizando el método del elemento finito (MEF).

### 1.2. Objetivos específicos

- Predecir numéricamente la distribución del potencial eléctrico y de la densidad de corriente en el sistema bajo estudio.
- Calcular la distribución transitoria de las especies químicas dentro del electrolito del sistema bajo estudio.
- Obtener a partir del modelo matemático la distribución de pH sobre la superficie de ambos materiales metálicos.
- Determinar experimentalmente la evolución transitoria de pH sobre la superficie del acero.
- Validar las predicciones numéricas con los resultados experimentales obtenidos.

### 1.3. Hipótesis

Modificando apropiadamente la ecuación de Nernst-Planck con un término fuente, se librerá el obstáculo que presenta el método de los elementos finitos (MEF) al trabajar con dominios 2D cuando una de sus dimensiones espaciales es mucho menor a la otra. Empleando dicha ecuación modificada en conjunto con las contribuciones de difusión, migración y reacciones homogéneas, se podrá predecir tanto la distribución de corrientes y potenciales como el comportamiento de las especies químicas en un sistema galvánico acero-aluminio bajo una capa micrométrica de electrolito. Se implementará un modelo matemático unidimensional alimentado con datos electroquímicos experimentales reportados en la literatura. Los perfiles de potencial, corriente y de concentración serán calculados por el MEF utilizando el software comercial (COMSOL<sup>®</sup> 5.3a).

### 1.4. Justificación

La corrosión es un fenómeno complejo, que se presenta ante el hombre como un problema inevitable. Existen en la literatura, múltiples y variadas definiciones de dicho fenómeno, una de las más aceptadas es la planteada por la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés) que define el proceso de corrosión como el deterioro de un material, generalmente metálico, que resulta de una reacción química o electroquímica con su entorno [1].

La corrosión no sólo es un problema técnico, sino también económico. Basta con examinar el estudio realizado por la Administración Federal de Carreteras de los Estados Unidos (FHWA, por sus siglas en inglés), para dimensionar el despilfarro económico en que incide la sociedad moderna. El organismo antes mencionado, estimó que en Estados Unidos el costo del impacto de la corrosión en los sectores industriales es del orden de los 276 billones de dólares [2, 3]. Uno de los sectores industriales más afectados por los efectos de la corrosión, es el del transporte. Por el carácter multimaterial y complejo de las estructuras y ensambles utilizados en esta industria, es común que se presenten problemas por corrosión galvánica que se exacerban, en mayor o menor medida, dependiendo del tipo de atmósfera con la que se encuentren en contacto.

Dentro de los ensayos utilizados para el estudio y control de la corrosión galvánica en los últimos años se encuentran los físicos, como son los de cámara salina, cámara de humedad, de exposición atmosférica, etc., y los ensayos electroquímicos donde destacan los potencioestáticos, potenciodinámicos y de impedancia. Sin embargo, a menudo ambos ensayos son poco realistas, de larga duración, de difícil implementación cuando se trabaja con geometrías complejas, o bien de difícil interpretación. Es de suma importancia mencionar que para la toma de decisiones son también muy utilizadas las series galvánicas y las tablas



termodinámicas, las cuales nos muestran la tendencia de ciertos materiales metálicos a corroerse en ambientes específicos sin dar información adicional sobre la cinética del proceso. Prueba de lo anterior es el estándar de corrosión galvánica MIL-STD-889 de la Marina de los Estados Unidos. Dicho estándar clasifica los materiales de acuerdo con su potencial y ha sido ampliamente utilizado como criterio de mantenimiento y reparación de aeronaves y vehículos militares por más de 40 años. La errónea interpretación del fenómeno y el uso de estos datos termodinámicos han generado pérdidas por 228 millones de dólares. Desde el 2017 este obsoleto estándar se ha ido actualizando para darle paso a un nuevo enfoque que utiliza la simulación matemática para calcular las corrientes galvánicas y utilizarlas como parámetro decisivo en diseños y reparaciones [4].

Bajo este escenario cobra relevancia el proyecto aquí desarrollado, que propone el empleo de la simulación numérica, no como una herramienta aislada, sino como una nueva metodología que en sinergia con las técnicas electroquímicas nos permiten una comprensión más profunda del fenómeno de la corrosión.

# Capítulo 2

## Antecedentes teóricos

### 2.1. Vehículos ligeros

“Nuestra casa está en llamas” argumenta una activista sueca de 16 años [5] aludiendo al oscuro panorama con el que se presenta el calentamiento global, si bien la crisis climática es el mayor y más complejo reto al que se ha enfrentado la humanidad, su solución es ampliamente conocida: reducir drásticamente las emisiones de gases de efecto invernadero [6]. Uno de los principales causantes del aumento de la temperatura del planeta es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por lo que atenuar sus emanaciones se torna una actividad prioritaria y urgente [7]. En regiones como Europa y América del Norte la quema de combustibles fósiles para los principales tipos de transporte (terrestre, aéreo y marítimo) representa entre el 15 y el 25 % del total de la emisiones de efecto invernadero [8]. Indudablemente la industria de la automoción se presenta como una considerable fuente emisora de  $\text{CO}_2$ , por lo que los esfuerzos de esta industria están orientados a disminuir sus expulsiones y de esta manera cumplir con las más estrictas normas ambientales [9]. La clave para lograrlo es aminorar el peso de sus estructuras con el uso de componentes ligeros [10, 11]. En primer lugar, se han realizado diversos estudios que han analizado la relación entre el peso y el consumo de combustible, los cuales convergen en que una reducción del 10 % del peso del vehículo aumenta la eficiencia de combustible en un rango de 6 a 8 % [12, 13].

Actualmente en los automóviles, se han realizado importantes esfuerzos para satisfacer la demanda de reducción del peso del vehículo, por ejemplo, ciertos componentes como el carter, los engranes del árbol de levas y la caja de cambios están fabricados con aleaciones ligeras [14, 15, 16].

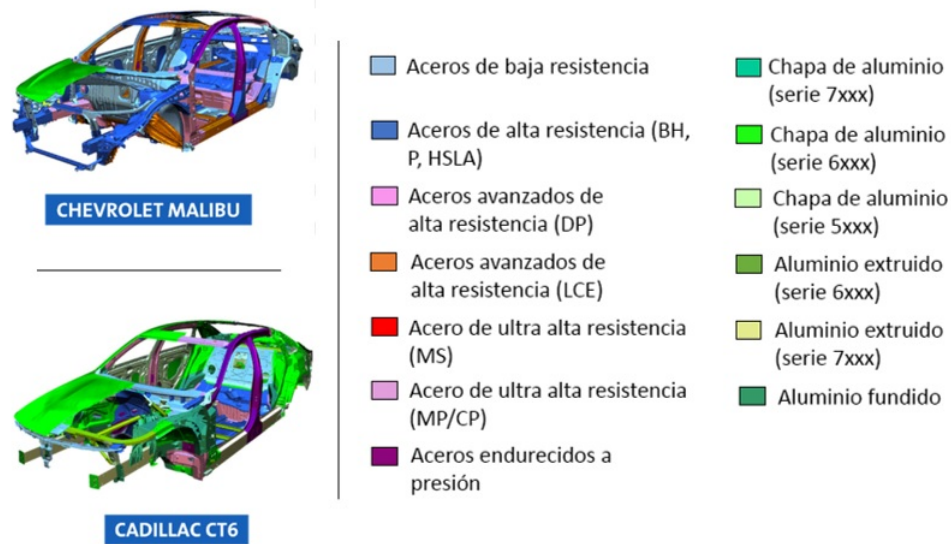


Figura 2.1: Ejemplo de estructuras multimaterial utilizadas en la industria automotriz.

Sin embargo, las tareas no se han estancado aquí, la tendencia actual de la industria automotriz implica el reemplazo de piezas estructurales de aleaciones ferrosas por aleaciones ligeras, por ejemplo, aleaciones de aluminio, magnesio, aleaciones de titanio o compuestos de fibra de carbono para utilizarse en carrocerías y chasis [17]. Cabe destacar que esta postura no es nueva, ya que desde los años 70s del siglo pasado la industria aeronáutica acoplaba para reducir el peso de sus unidades polímeros reforzados con fibra de carbono (CFRP, por sus siglas en inglés) con aceros o aleaciones de aluminio [18].

Hoy en día, un vehículo completo se compone, en general, de diferentes materiales cuyo ensamble final lleva a estructuras como las presentadas en la Figura 2.1 [10]. En ésta se muestran dos modelos de automóviles producidos por la compañía General Motors (de izquierda a derecha), el Chevrolet Malibu y el Cadillac CT6. Se puede observar que ambos están compuestos en su mayoría de diferentes combinaciones de materiales, predominando las aleaciones de acero y de aluminio.

En la Figura 2.2 [19] se presenta la carrocería de un Audi A8. Para este vehículo la estructura está en su totalidad, compuesta de aluminio (color gris). Sin embargo, destacan en tonalidad oscura, unas piezas verticales que corresponden a los postes o pilares los cuales están fabricados de acero por la importancia mecánica que poseen al agregar integridad estructural al vehículo, principalmente al techo.

Es así, como esta actividad de acoplar materiales disímiles ha provocado que tanto la industria automotriz como la aeroespacial enfrenten un reto tecnológico relacionado con la durabilidad de sus estructuras. Esto debido a que las uniones de materiales diferentes

dentro de una misma estructura, en presencia de humedad, conducen a uno de los principales desafíos a superar en el área de la ingeniería de corrosión: la formación de pares galvánicos.

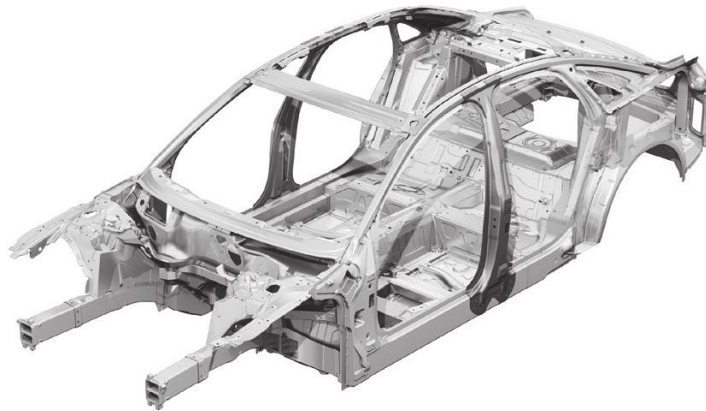


Figura 2.2: Carrocería Audi A8.

Es importante señalar que la unión entre los componentes estructurales de las figuras antes referidas se realiza mediante procesos de sujeción mecánica ya sea de remachado o clinchado, o bien, a través de tornillos y arandelas, esto debido a que no siempre se pueden aplicar la unión de materiales disímiles mediante soldadura tradicional. Estos componentes de sujeción aportan mayor complejidad al fenómeno de corrosión galvánica. Para dimensionarla, basta echar un vistazo al número de elementos que se utilizan. Por ejemplo, en la carrocería de un Audi A2 se ha reportado [20] que se utilizan cerca de 1800 remaches autoperforantes. Mientras que para un avión de combate F-35 se emplean más de 4000 tornillos, entre fuselaje delantero y alas [21].

Como aseveración general cuanto mayor sea la diferencia de potencial de corrosión entre los materiales en contacto, más severa resultará la degradación sufrida por el menos noble. Por lo tanto, la corrosión galvánica se presenta como un reto para la ciencia y la tecnología y se vuelve necesario desarrollar nuevas metodologías que nos permitan brindar soluciones eficientes y confiables a los problemas con los que se enfrentan las industrias anteriormente mencionadas. En este sentido, la simulación matemática ha demostrado ser una herramienta poderosa y de gran utilidad dentro del campo de la corrosión ya que nos permite una comprensión más profunda de tan complejo fenómeno.

Dentro de la ingeniería, en áreas como la de diseño y optimización, se pone de manifiesto la importancia que tiene la implementación de modelos computacionales de corrosión los cuales de manera general buscan minimizar riesgos y predecir el comportamiento de sistemas bajo condiciones específicas de operación [22].

## 2.2. Modelos de corrosión

Durante las últimas décadas se han desarrollado numerosos estudios numéricos que utilizan MEF para describir y predecir el fenómeno de corrosión. Thébault et al. [23] plantean que los modelos de corrosión se pueden clasificar en dos categorías, los de potencial y los de transporte. En los primeros, se consideran solo gradientes de potencial eléctrico en un medio con conductividad eléctrica uniforme, mientras que los segundos incluyen gradientes de concentración resultantes de fenómenos de transporte y reacciones homogéneas.

### 2.2.1. Modelos de potencial

La Ecuación 2.1 también conocida como Ecuación de Laplace consiste en una ecuación diferencial parcial de segundo orden. La distribución unidimensional de potencial eléctrico en estado estacionario dentro de la capa de electrolito se determinó resolviendo esta ecuación con sus condiciones de frontera apropiadas. La Ecuación de Laplace en su forma simplificada se define de la manera siguiente:

$$\nabla^2 \phi = 0 \tag{2.1}$$

donde  $\nabla^2$  es el operador laplaciano y  $\phi$  es el potencial eléctrico. Las aplicaciones más importantes de estos modelos se centran en áreas de la corrosión como la protección catódica y los pares galvánicos. Desde hace décadas se han desarrollado importantes trabajos dentro del campo de la corrosión que aplican esta ecuación [24, 25, 26, 27]. Desde entonces múltiples modificaciones a la Ecuación 2.1 se han realizado con éxito, por ejemplo, Montoya [28] justifica el uso del lado derecho de la ecuación de Poisson, para simular electrodos de potencial constante en sistemas electroquímicos, el autor encontró que la solución es idéntica a la obtenida utilizando una condición de frontera Dirichlet, siendo su propuesta más versátil, eficiente y adecuada. Por otro parte, Palani [29] en su trabajo, describe un modelo de potencial para un par galvánico formado por un polímero reforzado con fibra de carbono y una aleación de aluminio 2024 en un arreglo coplanar. Utilizó un término fuente dentro de la ecuación gobernante con lo cual logró una reducción dimensional del problema. La contribución más importante de este trabajo es que el modelo es aplicable para capas muy delgadas de electrolito.

Asimismo, hay trabajos significativos que utilizan el modelo de potencial aplicado a películas delgadas de electrolito sin tener en cuenta una simplificación de dimensiones [30, 31, 32, 33]. Todos ellos utilizan el código computacional llamado CREVICER.

Otra publicación relevante en el área de simulación de procesos de corrosión es la del Grupo Interdisciplinario de la Universidad de Bourgogne, donde los autores plantearon un modelo de completa inmersión. En éste consideraron la difusión del oxígeno en la

solución para calcular la distribución de densidad de corriente en un sistema acero-zinc. Ellos aplicaron el modelo para predecir el efecto de acoplamiento como una función del espesor de la capa de electrolito y validaron su modelo con resultados obtenidos por la técnica de microscopía de barrido con electrodo vibrante, SVET por sus siglas en inglés, obteniendo buena correlación [34].

### 2.2.2. Modelos de transporte

Los estudios de Hoerle et al. [35] y Venkatraman et al. [36] ayudaron a formar las bases de esta clase de modelos. En el primero, utilizando el modelo de potencial combinado con la teoría del electrodo poroso, los autores plantean una solución matemática para la corrosión de la superficie de un metal debajo de una capa de óxido considerando la difusión y migración de las especies participantes. Por su parte en el segundo estudio los autores proponen un modelo similar con el objetivo de predecir la corrosión atmosférica del hierro, considerando los mecanismos de transformación de la capa de óxido y el transporte de especies que ocurren durante ciclos de humedad-secado.

Esta clase de modelos toman en cuenta fenómenos electroquímicos, de transporte y reacciones químicas entre las especies que se encuentran en el electrolito. Al mismo tiempo utilizan métodos numéricos avanzados para resolver la ecuación de Nernst-Planck, la cual gobierna las distribuciones transitorias de la concentración de especies. Dicha ecuación se abordará detalladamente en la siguiente sección.

En lo que respecta al rubro de modelos de transporte, el grupo de electroquímica computacional de la Universidad Libre de Bruselas ha publicado trabajos notables, destacando el de L.C. Abodi et al. [37] donde los autores simularon la corrosión microgalvánica entre las diferentes fases de una aleación de aluminio 2024 en inmersión en cloruro de sodio. El modelo tridimensional planteado por los autores resuelve el potencial del electrolito y la distribución de concentración de 13 especies. Guseva et al. [38] y Topa et al. [39] han realizado trabajos relevantes que se enfocan en el estudio de los productos de corrosión, tomando en cuenta tanto reacciones homogéneas como heterogéneas.

Por último, en trabajos recientes, los modelos matemáticos en el campo de corrosión tienen una clara tendencia a encontrar las condiciones adecuadas para justificar una simplificación en la geometría del dominio y con esto acelerar los cálculos numéricos, esto queda demostrado en los artículos de Hans Simillion et al. [40, 41]. En el primero de ellos trabajan con geometrías de microelectrodos para simular un proceso dinámico de corrosión en delgadas y ultradelgadas capas de electrolito, en tanto que en la segunda publicación los autores concluyen que la reducción de una dimensión espacial es apropiada cuando se trabaja con capas finas de electrolito.

### 2.2.3. Modelos de pares galvánicos con recubrimientos

Los modelos desarrollados para sistemas galvánicos con recubrimientos merecen una mención especial ya que se han implementado modelos tanto de potencial como de transporte para predecir la distribución de corrientes, potenciales y especies con el fin de optimizar el funcionamiento de los revestimientos metálicos. [42].

Un modelo de potencial representativo en esta área es el trabajo desarrollado por Presuel-Moreno et al., donde mediante un código computacional casero se simuló el comportamiento bajo condiciones atmosféricas de un sustrato de una aleación de aluminio 2024 recubierto con un compuesto metálico de Al-Co-Ce [43]. También se ha utilizado software comercial como COMSOL Multiphysics® para resolver el problema de Laplace (Ecuación 2.1), por ejemplo, en [44] se calcularon las distribuciones de potencial y corriente entre un sistema de recubrimiento orgánico con un pigmento a base de magnesio acoplado a una AA. En cuanto a los recubrimientos inteligentes, se han llevado a cabo publicaciones significativas en el Centro de Electroquímica e Ingeniería de la Universidad de Virginia, entre las que destaca el desarrollo de un modelo de transporte para el sistema descrito anteriormente en [43]. En este artículo se considera un modelo con 12 especies químicas bajo un electrolito micrométrico y reacciones tanto electroquímicas como de hidrólisis. El objetivo de este trabajo fue modelar (con MEF) el poder de liberación de los inhibidores por un recubrimiento metálico dañado intencionalmente [45].

Después de efectuar una revisión bibliográfica exhaustiva se encontró que la mayor parte de la literatura se enfoca a casos de corrosión bajo condiciones de completa inmersión debido a la limitante de la convergencia numérica que involucra el utilizar capas delgadas de electrolito. Los casos de corrosión bajo electrolitos delgados son, sin embargo, uno de los principales desafíos para la ciencia de corrosión, ya que la corrosión atmosférica tiene lugar cuando existen capas micrométricas de electrolito sobre superficies metálicas. De ahí la importancia de desarrollar nuevos modelos que permitan una descripción numérica más realista del fenómeno. En este sentido, el presente tema de investigación busca dar una solución original a la limitante de los espesores delgados de electrolito mediante un profundo estudio fenomenológico de los sistemas de interés y el uso de métodos numéricos avanzados. Bajo el contexto anterior, se presenta un estudio numérico (basado en las ideas desarrolladas en [28],[29] y [41]) de la distribución de corrientes y concentración de especies en un sistema galvánico desnudo aluminio-acero en presencia de un electrolito de NaCl 0.6 M de 50 micras de espesor. Se implementa un nuevo término fuente dentro de la ecuación de conservación de masa para las especies  $OH^-$  y  $Al^{3+}$ . En cuanto a los parámetros cinéticos de entrada del modelo, se tomaron de pruebas de electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) reportadas en la literatura. La combinación de todo esto justifica una reducción de la dimensión del problema. El modelo matemático cuenta con una validación experimental, ya que se realizaron mediciones transitorias de pH con la ayuda de una

innovadora configuración implementada para capas micrométricas de electrolitos. Tanto los perfiles de pH medidos como los calculados tuvieron una concordancia aceptable en los primeros minutos del proceso. Hasta donde el conocimiento del autor lo permite, esta es la primera vez que una distribución transitoria del pH en un par galvánico ha sido validada experimentalmente bajo películas micrométricas de electrolitos.

#### 2.2.4. Corrosión bajo completa inmersión vs corrosión atmosférica

La Figura 2.3 [46, 47] es fundamental para el desarrollo de este trabajo. En ella se presenta la influencia cualitativa del espesor de la película electrolítica en la velocidad de corrosión. Se puede notar que a espesores del orden de los angstroms la corrosión es despreciable debido a la resistencia óhmica de la película, la cual es tan alta que impide que se disuelva el material metálico. En el rango de las micras, es concretamente donde se encuentran los fenómenos de interés para este estudio. Diversos autores [46, 48] sugieren que la corrosión atmosférica ocurre normalmente bajo capas visibles de electrolito menores a  $100 \mu m$ . De acuerdo con esta figura es en esta región donde se observa la máxima velocidad de corrosión. En la última región dentro de esta figura ( $> 100 \mu m$ ) la velocidad de corrosión se vuelve constante y es justamente a lo que se le conoce como condiciones de completa inmersión. Ambos procesos de corrosión, bajo condiciones atmosféricas y de inmersión son de naturaleza electroquímica, es decir, se llevan a cabo simultáneamente reacciones de oxidación en la que se disuelve el metal y de reducción, donde habitualmente se reduce el oxígeno.

No obstante, la principal disimilitud entre ambas condiciones es el mecanismo de control. En situaciones de inmersión la corrosión galvánica está bajo control catódico. En otras palabras, la velocidad global del proceso global la domina la reacción más lenta en este caso la reducción del oxígeno. La cinética de esta reacción es de carácter lento debido a que está supeditada al proceso de difusión de oxígeno hacia la superficie metálica [49]. En cambio, la velocidad de corrosión bajo condiciones atmosféricas es un asunto más complejo, que depende intrínsecamente del espesor de la capa electrolítica, el cual está en función de la concentración de sales, de la temperatura y de la humedad relativa [48]. Desde la década de los 70, la teoría de la corrosión atmosférica ha sido bien estudiada [50] afirmando claramente que debido al espesor tan delgado de la película electrolítica, la difusión del oxígeno a la superficie catódica es tan rápida que la velocidad de corrosión no suele estar controlada por el proceso de reducción de dicho gas. Por lo tanto, el desarrollo de este trabajo, queda completamente justificado bajo este argumento previamente citado.

En secciones siguientes se aplicarán modelos matemáticos para examinar a detalle las dos condiciones de corrosión.



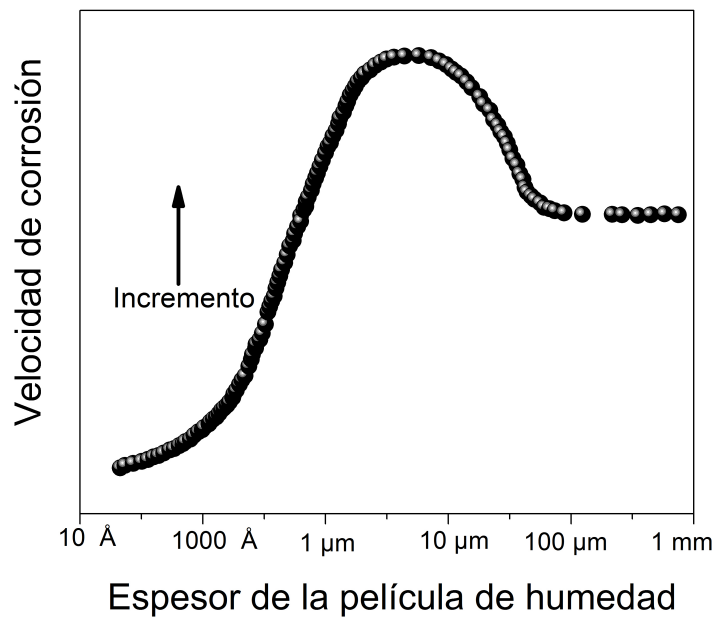


Figura 2.3: Influencia del espesor del electrolito en la velocidad de corrosión.

## Capítulo 3

# Implementación de un modelo matemático de potencial

Aplicar métodos numéricos al estudio de la corrosión no es una tarea moderna, ya que éstos se han aplicado al estudio de sistemas electroquímicos desde la década de los 70 [51]. Particularmente, el método de los elementos finitos (MEF) ha sido exitosamente aplicado al análisis de sistemas galvánicos [24, 25]. Este método se ha convertido en uno de los más utilizados por la comunidad científica e ingenieril por su potencial y versatilidad, además de que es posible ejecutarlo tanto en plataformas comerciales como en softwares libres. Dentro del modelado mediante paquetería comercial se encuentra COMSOL Multiphysics® una poderosa herramienta para el análisis electroquímico por elementos finitos [52]. Frecuentemente, el modelado computacional de pares galvánicos por MEF implica dos actividades fundamentales, la solución de ecuaciones diferenciales parciales que describen la propagación del campo eléctrico en un medio conductor y la correcta aplicación de las condiciones de frontera, las cuales representan la cinética electroquímica [24]. En este apartado se implementará un modelo estacionario de potencial en dos dimensiones con la intención de predecir el potencial eléctrico y la distribución de la corriente eléctrica en la superficie de un par galvánico que consta de un acero y una AA. El sistema electroquímico analizado está bajo condiciones de completa inmersión y se pretende compararlo cualitativa y cuantitativamente con el modelo de corrosión atmosférica desarrollado en esta tesis. Es importante señalar que tanto la geometría como los materiales utilizados en ambos modelos son los mismos, la única diferencia como se verá en esta sección radica en las condiciones de frontera.

De manera sistemática el modelado computacional por elementos finitos involucra una serie de etapas bien definidas.

- Selección de las ecuaciones gobernantes del fenómeno a estudiar

- Definición de los parámetros globales
- Construcción de la geometría
- Implementación adecuada de las condiciones de frontera
- Discretización del dominio
- Cálculos numéricos
- Análisis de resultados.

La geometría del sistema estudiado es un rectángulo de 10 cm de base y 1 cm de altura, donde los electrodos de 5 cm cada uno, se alinean en la base (ver 3.1a). Se trata del modelo tradicional de sección transversal para estudiar la corrosión galvánica.

El problema de valor a la frontera (BVP, por sus siglas en inglés) considera lo siguiente (ver 3.1b):

En el dominio  $\Omega$  se resolvió la ecuación de Laplace (3.1) bidimensional para obtener la distribución del potencial eléctrico dentro del electrolito.

$$\nabla \cdot \kappa \nabla \phi(x, y) = 0 \quad (3.1)$$

donde  $\kappa$  es la conductividad eléctrica del electrolito y  $\phi$  es el potencial eléctrico.

Los tres límites exteriores del electrolito en la Figura 3.1b se consideraron aislados eléctricamente, en otras palabras:

$$-\kappa \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \text{ en } \Gamma_3 \cup \Gamma_4 \cup \Gamma_5 \quad (3.2)$$

Se aplicaron condiciones de frontera de tipo Robin a la superficie del acero.

$$-\kappa \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_{Acero} \quad (3.3)$$

así como a la superficie de la AA:

$$-\kappa \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_{Aluminio} \quad (3.4)$$

$i_{Acero}$  e  $i_{Aluminio}$  son funciones matemáticas que representan la curvas de polarización corriente-potencial de cada material. Las funciones fueron ajustadas a partir de datos encontrados en diversas fuentes bibliográficas [53, 54].

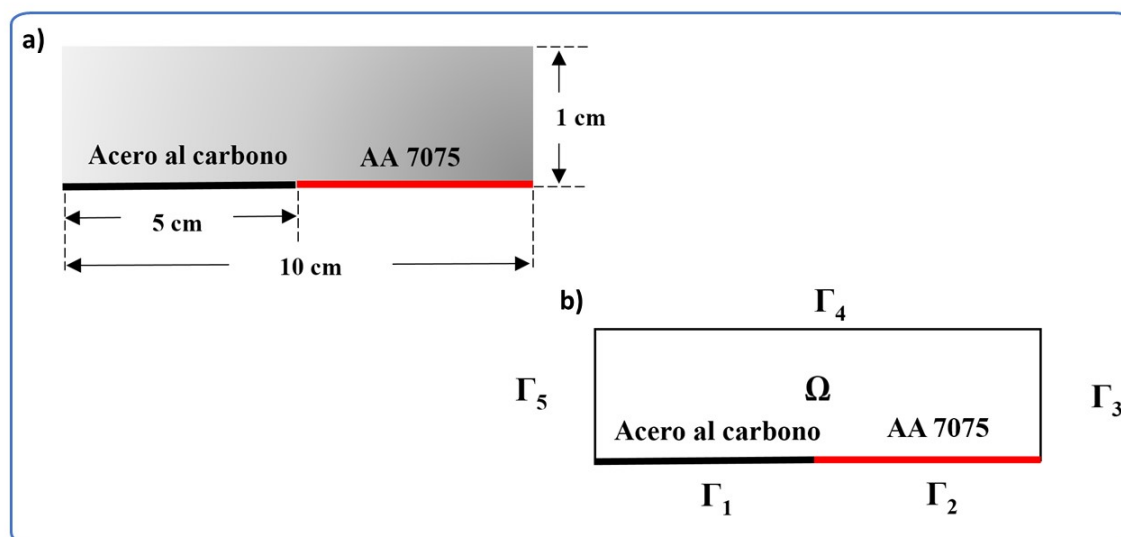


Figura 3.1: Modelo de corrosión en completa inmersión: a) geometría y b) condiciones de frontera del sistema.

La Figura 3.1a muestra la discretización del dominio, el refinamiento de la malla se realizó en la parte inferior, justamente donde se encuentran la superficie y la unión de los electrodos. La distribución del potencial eléctrico del sistema galvánico bajo la capa electrolítica de 10 mm de espesor se presenta en la Figura 3.1b. Para el modelado se consideró una conductividad de electrolito de  $4.96 \text{ S/m}$ , la correspondiente a una solución de NaCl de 0.6 M de concentración.

En lo que respecta a la distribución de potencial, los valores de potencial más negativos se concentran alrededor de la superficie de la AA, la cual se comporta como ánodo dentro del sistema galvánico. Por lo tanto, es el material que sufre corrosión y a su vez proporciona cierta protección a la superficie del acero. Cuando el potencial del metal se desplaza positivo a su valor de corrosión, el metal sufrirá degradación (zona gris oscura). Tal es el caso de la AA7075 donde su potencial de corrosión ( $-0.71 \text{ V vs SCE}$ ) se desplazó positivamente alrededor de 80 mV. Para el caso del acero su potencial de corrosión ( $-0.60 \text{ V vs SCE}$ ) se movió hacia valores más negativos (aproximadamente 20 mV) de su potencial de corrosión, por lo que quedará protegido (zona gris pálido).

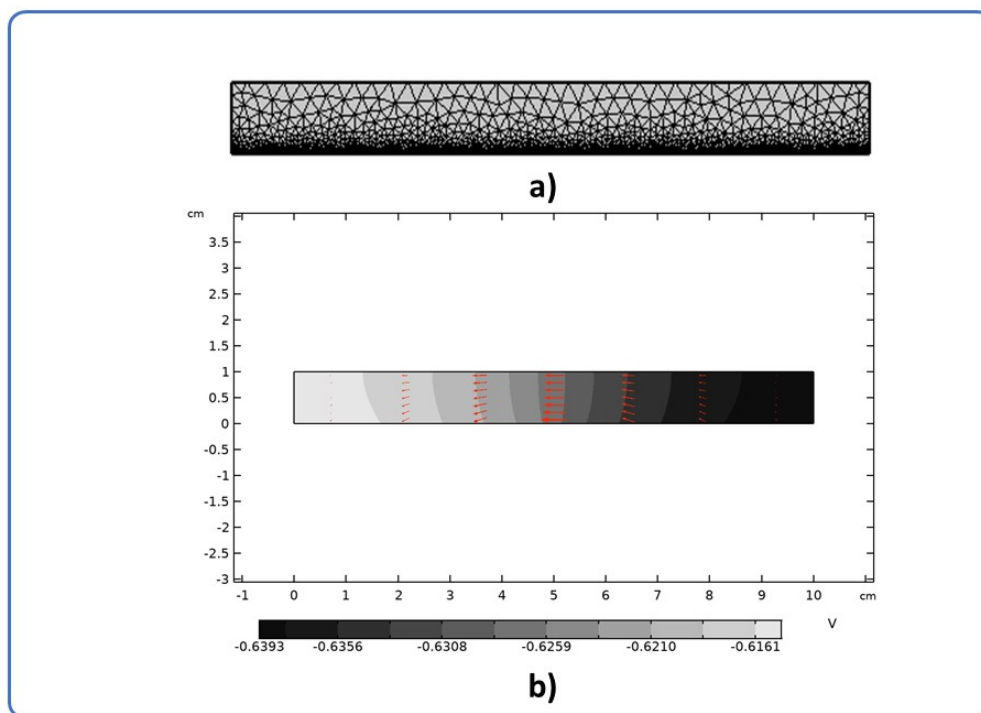


Figura 3.2: a) Mallado utilizado para el modelo computacional y b) distribución estimada por MEF del potencial eléctrico y diagrama del vector de densidad de corriente dentro del electrolito de 1 cm de espesor.

Dentro de la Figura 3.2b se muestra el diagrama del vector de densidad de corriente dentro del electrolito para el par galvánico acero-aluminio. La dirección de las flechas (en rojo) indican que la densidad de corriente dentro de la celda electroquímica fluye del polo negativo al polo positivo. Lo anterior coincide con la notación que habitualmente se utiliza en los electrodos que componen una celda galvánica donde el transporte de la corriente eléctrica dentro del electrolito tiene lugar del ánodo al cátodo. Los perfiles calculados en esta sección serán discutidos en el Capítulo 5 y comparados con los obtenidos en el modelo de transporte desarrollado en esta obra.

## Capítulo 4

# Implementación de un modelo matemático de transporte

### 4.1. Descripción del modelo

Se implementó el método de los elementos finitos utilizando paquetería comercial para simular el comportamiento de un par galvánico formado por una aleación de acero al carbono ST52-3 y una AA7075 bajo una capa micrométrica de electrolito. El modelo unidimensional de transporte considera reacciones electroquímicas en la interfaz metal-electrolito así como reacciones químicas u homogéneas dentro del electrolito, siendo estas últimas caracterizadas por sus constantes cinéticas ( $k_f$ ) y ( $k_b$ ). El coeficiente de difusión ( $D_i$ ) y la concentración en el seno de la solución ( $C_{bulk}$ ) de las 10 especies químicas participantes se presentan en la Tabla 4.1. Las seis reacciones químicas homogéneas consideradas (asumidas en el equilibrio) se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1: Parámetros considerados durante la simulación.

Especie	$z_i$	$D_i$ [ $10^{-9}m^2/s$ ]	$C_{bulk}$ [ $mol/m^3$ ]	Referencias
$Al(OH)_2^+$	+1	0.541	$4.98x10^{-9}$	[38, 55]
$Al(OH)_3$	0	0.541	$9.94x10^{-7}$	[38, 55]
$Al^{3+}$	+3	0.541	$4.47x10^{-13}$	[55, 56]
$AlCl^{2+}$	+2	0.541	$6.72x10^{-13}$	[38, 55]
$AlOH^{2+}$	+2	0.541	$4.27x10^{-11}$	[38, 55]
$AlOHCl^+$	+1	0.541	$7.12x10^{-11}$	[38, 55]
$Cl^-$	-1	2.032	600	[55, 56]
$H^+$	+1	9.311	$1x10^{-4}$	[55, 56]
$Na^+$	+1	1.334	600	[55, 56]
$OH^-$	-1	5.273	$1x10^{-4}$	[55, 56]

Tabla 4.2: Reacciones homogéneas y constantes cinéticas utilizadas en el modelo.

	Reacción	$k_f$	$k_b$	Referencias
A)	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$1.00x10^{-8}{}^a$	$1.00{}^b$	[57]
B)	$Al^{3+} + OH^- \rightleftharpoons AlOH^{2+}$	$1.00x10^3{}^b$	$1.05x10^{-4}{}^a$	[58]
C)	$AlOH^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_2^+$	$1.00x10^3{}^b$	$8.58x10^{-4}{}^a$	[59]
D)	$Al(OH)_2^+ + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$	$1.00x10^3{}^b$	$5.02x10^{-4}{}^a$	[59]
E)	$Al^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons AlCl^{2+}$	$2.26x10^{-1}{}^b$	$75.27{}^a$	[59, 60]
F)	$AlOH^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons AlOHCl^+$	$19{}^b$	$5.7x10^3{}^a$	[59, 60]

<sup>a</sup> 1/s<sup>b</sup>  $m^3/mol s$ 

## 4.2. Ecuaciones gobernantes

La ecuación de Nernst-Planck se utilizó para calcular la distribución de la concentración de especies dentro de la capa electrolítica sobre el par galvánico. Para el análisis transitorio, esta ecuación describe el transporte de especies iónicas y el balance de masa de cada especie a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i \quad (4.1)$$

donde  $C_i$ ,  $R_i$  y  $N_i$  son la concentración ( $mol/m^3$ ), la tasa neta de generación/consumo debida a reacciones químicas ( $mol/m^3 s$ ) y el flujo molar ( $mol/m^2 s$ ), respectivamente, de la especie  $i$ . Despreciando el término convectivo, y para una solución diluida, el flujo molar de especies  $N_i$ , se expresa según la Ecuación 4.2:

$$N_i = \underbrace{-D_i \nabla C_i}_{\text{difusión}} - \underbrace{z_i u_i C_i \nabla \phi}_{\text{migración}} \quad (4.2)$$

donde  $D_i$ ,  $z_i$  y  $u_i$  son respectivamente el coeficiente de difusión ( $m^2/s$ ), el número de carga y la movilidad iónica ( $m^2/V s$ ) de la especie  $i$ .  $\phi$  es el potencial eléctrico en el electrolito.  $u_i$  puede estimarse por medio de la ecuación de Nernst-Einstein:  $u_i = F D_i / RT$ , donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96,485 C/mol$ ),  $T$  es la temperatura absoluta ( $K$ ) y  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 J/mol \cdot K$ ). Combinando las Ecuaciones 4.1 y 4.2 se llega a:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i \nabla \cdot (C_i \nabla \phi) + R_i \quad (4.3)$$

En cuanto al potencial eléctrico,  $\phi$ , como se explica en la Sección 2.2.1, puede describirse mediante la Ecuación 2.1 utilizando las condiciones de frontera adecuadas que tengan en cuenta los parámetros cinéticos electroquímicos [57, 61]. No obstante, al trabajar con películas delgadas, tales condiciones de frontera pueden incluirse en la ecuación gobernante utilizando el siguiente término fuente:

$$\Delta \phi = \frac{f_i(\phi(x))}{\delta \kappa} \quad (4.4)$$

donde  $f_i(\phi(x))$  es una función que representa las curvas de polarización de los metales ( $A/m^2$ , ver Sección 4.4.1),  $\delta$ , el espesor del electrolito y  $\kappa$  la conductividad eléctrica promedio del electrolito ( $4.96 S/m$ ) [29].

La Ecuación 4.4 implica una reducción parcial en la dimensión espacial del problema y está justificada ya que al trabajar en películas ultradelgadas se pueden despreciar los gradientes potenciales a lo largo de la dirección normal de las superficies de los electrodos [29]. El presente trabajo propone una implementación similar al incorporar un término fuente ( $S_i$ ) en las ecuaciones que rigen el transporte de masa, con el fin de omitir por completo una dimensión geométrica en el análisis (ver Figura 4.1).



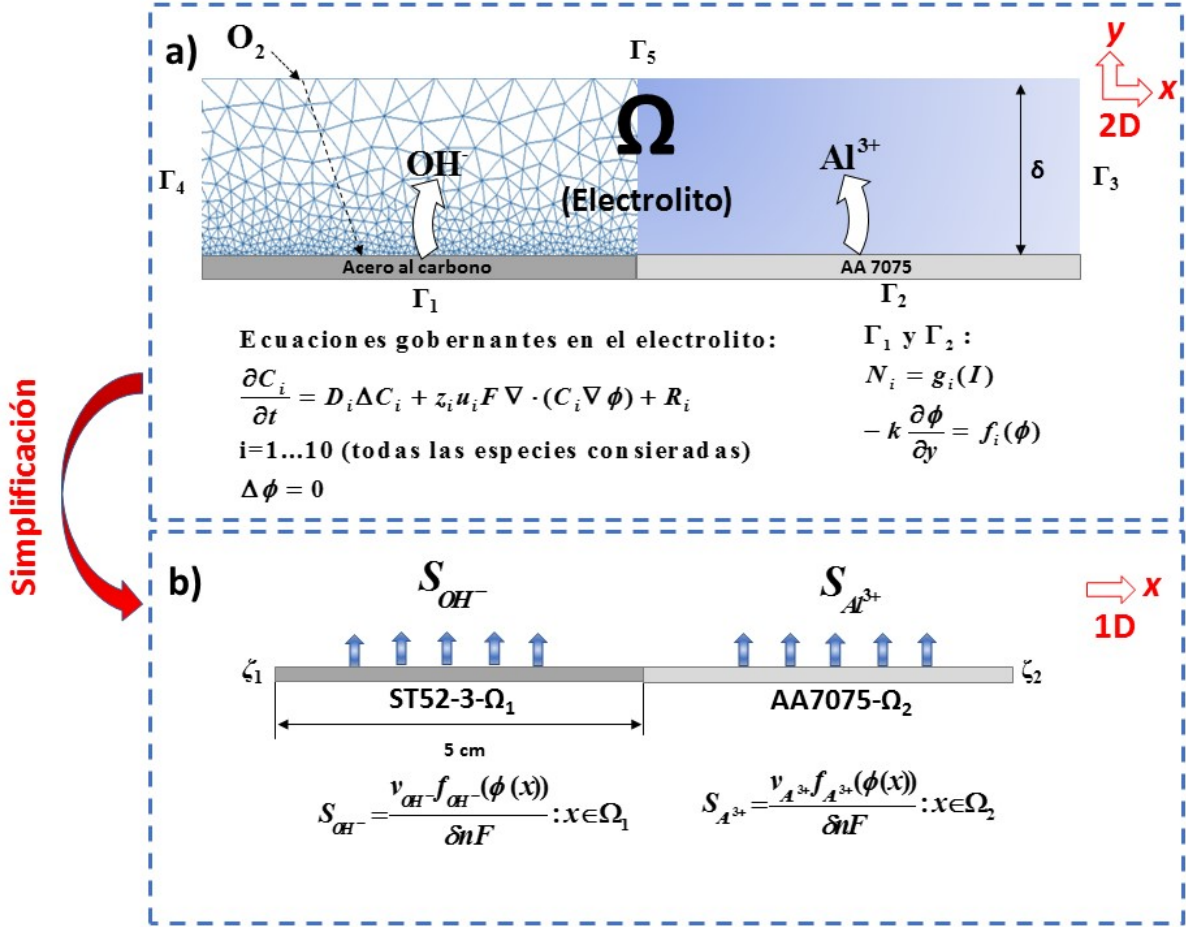


Figura 4.1: Representación esquemática, ecuaciones gobernantes y condiciones de frontera: a) modelo 2D de corrosión galvánica, b) simplificación geométrica 1D, con los términos fuente de las dos especies generadas en las superficies de los electrodos debido a las reacciones electroquímicas.

### 4.3. Introducción de un término fuente en la ecuación de Nernst-Planck.

En el presente trabajo se sugiere el uso de un término fuente ( $S_i$ ) dentro de la ecuación de conservación de la masa. De esta manera, es posible superar las dificultades numéricas que surgen en las geometrías 2D cuando existe una gran diferencia dimensional entre las coordenadas espaciales  $X, Y$ .

$S_i$  contiene el espesor del electrolito. Este término se añade a la Ecuación 4.3 sólo para dos especies:  $i = Al^{3+}$  e  $i = OH^-$  (las únicas dos especies generadas en las superficies de los electrodos de acuerdo con las reacciones electroquímicas 4.8 y 4.9, respectivamente). Lo anterior queda completamente justificado ya que al trabajar con capas finas de electrolito, el flujo molar de las especies electroactivas podría despreciarse en la dirección normal a las superficies de los electrodos (y, por ello, también los gradientes de concentración).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + z_i u_i \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left( C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + R_i + S_i \quad (4.5)$$

$$i = Al^{3+}, OH^-$$

$S_i$ , se define como:

$$S_{OH^-} = \frac{v_{OH^-} f_{OH^-}(\phi(x))}{\delta n F} : x \in \Omega_1 \quad (4.6)$$

$$S_{Al^{3+}} = \frac{v_{Al^{3+}} f_{Al^{3+}}(\phi(x))}{\delta n F} : x \in \Omega_2 \quad (4.7)$$

donde  $\delta$  es el espesor de la capa de electrolito, el cual para nuestro caso fue de  $50\mu m$ ,  $n$  es el número de electrones transferidos en cada reacción heterogénea y  $\nu$  es el coeficiente estequiométrico de las especies  $OH^-$  y  $Al^{3+}$ .  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  son los dominios que representan a la superficie de acero al carbono y de la AA, respectivamente.  $f_{OH^-}$  y  $f_{Al^{3+}}$  representan la relación potencial- densidad de corriente en ambos electrodos [29, 61].

Los términos fuente y la simplificación realizada en el dominio ultrafino anulan las condiciones de frontera de los límites inferiores de la Figura 4.1a puesto que tales límites se incorporan al nuevo dominio  $\Omega_1 \cup \Omega_2$ . Los extremos correspondientes de este nuevo dominio son  $\zeta_1 \cup \zeta_2$ , tal y como se muestra en la Figura 4.1b.

Se consideraron dos reacciones electroquímicas (Ecuaciones 4.8 y 4.9).

1) Oxidación del aluminio (ánodo):



2) Reducción del oxígeno en medio básico o neutro (cátodo):



Las reacciones 4.8 y 4.9 proporcionan la densidad de corriente eléctrica en la superficie del par galvánico. Las curvas de polarización requeridas por el término fuente fueron tomadas de ensayos de electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés), es decir, de experimentos hidrodinámicos en donde el electrodo de trabajo (maquinado como disco metálico) rota a cierta velocidad con una de sus caras expuestas a una solución electrolítica. De la curva de polarización de la AA7075 se utilizaron los datos de la rama anódica reportados en [54], en tanto que para el acero se empleó la rama catódica de su curva, la cual se presenta en [62]. Cabe destacar que los ensayos de disco rotatorio proporcionan un régimen de transporte de masa uniforme que permite considerar parámetros cinéticos electroquímicos clave para capas finas de electrolitos. Las condiciones impuestas en las pruebas de disco rotatorio hacen homogénea la concentración de especies en la mayor parte del electrolito, dejando el gradiente de oxígeno justo en la capa difusiva, que es tan pequeña que podría ser incorporada en las condiciones de frontera [63].

De manera concisa, el razonamiento del trabajo propuesto se basa en el hecho de que, en condiciones de corrosión atmosférica, existe una fina película de electrolito encima de la superficie metálica, sobre la cual existe un continuo y directo suministro de  $O_2$ . Esto sugiere un proceso electroquímico cuya cinética no está limitada por el transporte de este gas, de modo que los ensayos de RDE son datos de entrada apropiados para los modelos de corrosión bajo películas electrolíticas delgadas [29, 64]. Esto significa que el estudio de disco rotatorio ayuda a satisfacer la demanda de oxígeno de la reacción catódica de nuestro caso de estudio. Adicionalmente, la información cinética proporcionada del proceso se incorpora al modelo como condición de frontera permitiendo despreocupar el gradiente normal de concentración de  $O_2$ . Esto conduce a una reducción de una dimensión geométrica en la descripción matemática del problema. No obstante, es necesario aclarar, que la aproximación realizada en esta tesis, no es adecuada para procesos electroquímicos limitados por transporte de masa, es decir, aquellos con un acceso limitado de oxígeno.

## 4.4. Geometría y condiciones de frontera

La introducción de términos fuente cuando se trabaja con películas ultradelgadas de electrolito permite reducir una dimensión de dominio, como se explicó en la Sección 4.3, por consiguiente, el tiempo de cálculo también se reduce debido al menor número de nodos en el mallado [28, 29, 41]. El dominio se estableció entonces, para la presente obra, como una disposición lineal de las dos superficies metálicas (estando el espesor del electrolito incorporado dentro del término fuente). Como se muestra en la Figura 4.1b, el modelo 1D consta de una línea de 10 cm, dividida en  $x=5$  cm, donde se encuentra la unión entre ambas aleaciones. El dominio fue discretizado en 2200 elementos y refinado en las cercanías de la unión metálica con el objetivo de representar con mayor precisión los

fenómenos de corrosión galvánica que se producen esa zona. La Figura 4.2 ilustra la malla utilizada, la cual tiene aproximadamente 12 nodos por milímetro en dicha zona. A la izquierda de la unión se sitúa la superficie del acero al carbono ST52-3 donde se impuso la Ecuación 4.6 mientras que a la derecha se encuentra la AA7075 en cuya superficie se fijó la Ecuación 4.7, ambas como términos de generación electroquímica. La consecuencia natural de la reducción dimensional lograda al incluir  $S_i$ , es que sólo quedaron en los extremos condiciones de frontera homogéneas de tipo Neumann. Esto es, la densidad de corriente normal  $j$  y el correspondiente flujo molar  $N_i$  en el límite  $\zeta_1 \cup \zeta_2$  se fijaron como:

$$n \cdot j = 0 \text{ en } \zeta_1 \cup \zeta_2 \quad (4.10)$$

$$-n \cdot N_i = 0 \text{ en } \zeta_1 \cup \zeta_2 \quad (4.11)$$

Las reacciones homogéneas mostradas en la Tabla 4.2 fueron definidas para el dominio global  $\Omega_1 \cup \Omega_2$  y sus correspondientes tasas netas de reacción ( $m^3/mol \cdot s$ ) fueron calculadas de la siguiente manera.

1.  $k_f[H_2O] - k_b[OH^-][H^+]$
2.  $k_f[Al^{3+}][OH^-] - k_b[AlOH^{2+}]$
3.  $k_f[AlOH^{+2}][OH^-] - k_b[Al(OH)_2^+]$
4.  $k_f[Al(OH)_2^+][OH^-] - k_b[Al(OH)_3]$
5.  $k_f[Al^{3+}][Cl^-] - k_b[AlCl^{2+}]$ .
6.  $k_f[AlOH^{2+}][Cl^-] - k_b[AlOHCl^+]$

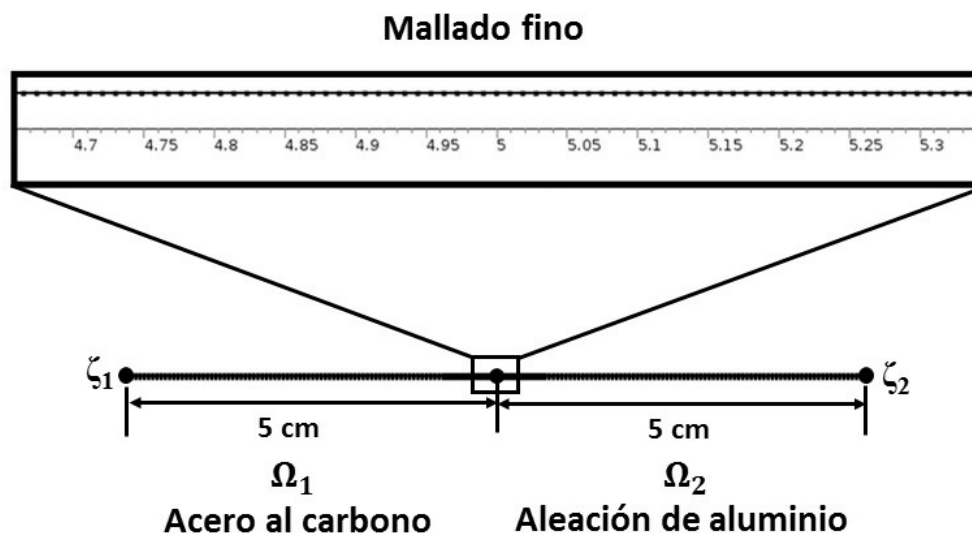


Figura 4.2: Mallado del dominio utilizado para resolver las ecuaciones gobernantes del sistema galvánico.

#### 4.4.1. Datos de entrada para el modelo numérico: curvas de polarización.

Si examinamos la descripción matemática de  $S_i$  podemos observar que la mayoría de términos que la componen son constantes, a excepción de  $f_{OH^-}$  y  $f_{Al^{3+}}$  las cuales se abordaron brevemente en la Sección 4.3. Es importante destacar que estas funciones ( $f_{OH^-}$  y  $f_{Al^{3+}}$ ) que dependen del potencial representan el núcleo de los términos de generación electroquímica, ya que corresponden a las curvas de polarización (Tablas 4.3 y 4.4) utilizadas en el modelo para alimentar la cinética del proceso de corrosión. El procedimiento experimental para los dos casos [54, 62] utilizó como electrolito una solución 0.6 M de NaCl a un pH neutro, asimismo, todas las mediciones electroquímicas fueron tomadas a temperatura ambiente y con una velocidad de rotación del electrodo de trabajo de 200 rpm.

Tabla 4.3: Tabulación de la rama catódica de una curva de polarización del acero al carbono ST52-3

Potencial eléctrico ( $V$ vs SCE)	Densidad de corriente ( $A/m^2$ )
-1.56793	-344.20
-1.52403	-262.30
-1.47465	-213.90
-1.43914	-168.30
-1.40073	-128.30
-1.35942	-94.70
-1.32101	-71.80
-1.27969	-51.10
-1.22772	-34.00
-1.17834	-22.60
-1.12895	-13.10
-1.08215	-8.17
-1.03567	-5.08
-0.98887	-2.95
-0.91753	-2.10
-0.85717	-1.77
-0.82425	-1.66
-0.78842	-1.60
-0.73904	-1.55
-0.68965	-1.40
-0.65124	-1.10
-0.62671	-0.69
-0.61283	-0.40
-0.59927	-0.02

Tabla 4.4: Tabulación de la rama anódica de una curva de polarización de la AA7075.

Potencial eléctrico ( $V$ vs SCE)	Densidad de corriente ( $A/m^2$ )
-0.69908	0.002
-0.69701	0.016
-0.69546	0.039
-0.68874	0.115
-0.67885	0.222
-0.66644	0.629
-0.65817	1.392
-0.64879	3.189
-0.64052	7.562
-0.63432	11.400
-0.62656	20.000
-0.61519	41.300
-0.59754	91.400
-0.58152	143.200
-0.57059	182.400
-0.55612	232.200
-0.54733	248.800
-0.53485	306.100

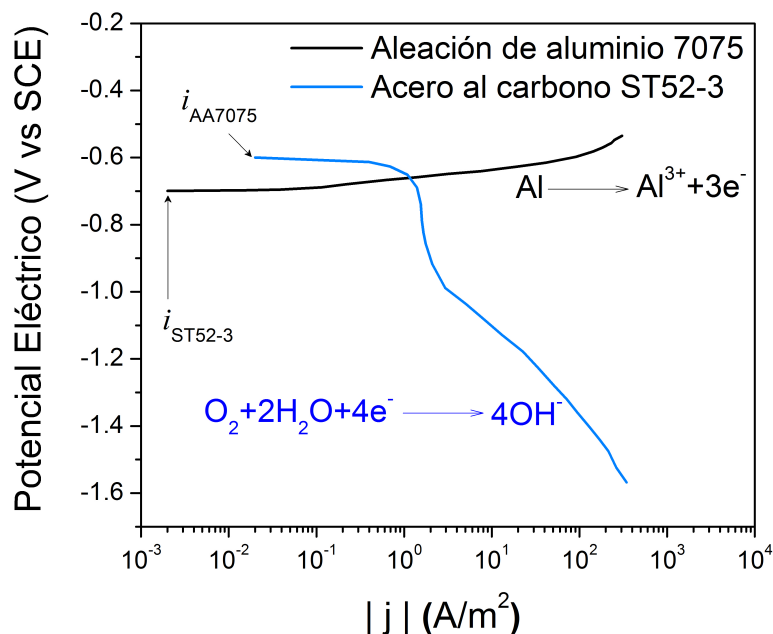


Figura 4.3: Curvas de polarización del sistema galvánico bajo estudio.

En la Figura 4.3 se pueden apreciar la relación potencial a valor absoluto de densidad de corriente de corrosión de las aleaciones utilizadas en esta obra. Para el caso del acero al carbono ST52-3 que actúa como cátodo se tomó de su curva de polarización la contribución catódica (curva azul) que corresponde a la reducción del oxígeno, mientras que para la AA7075 se tomó la reacción anódica de su curva de polarización (curva negra) concerniente a la oxidación del metal. Es importante mencionar que se utilizó la convención de signos de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, conocida por sus siglas en inglés como IUPAC, es decir, la corriente catódica y anódica fueron introducidas al modelo con signo negativo y positivo, respectivamente.

## 4.5. Validación experimental del modelo.

El objetivo de esta parte experimental fue desarrollar un sistema de medición para la evolución del pH sobre la superficie de un par galvánico en un entorno atmosférico. Las distribuciones transitorias se obtuvieron con la ayuda de una técnica que involucra un electrolito gelificado con agar y un indicador de pH, con lo que se logra modificar el color del electrolito en presencia de ciertas especies químicas generadas durante el proceso de



corrosión galvánica. Más adelante en esta sección, se detallará el proceso de fabricación de dicho sistema de medición.

Realizando una revisión bibliográfica de los métodos más utilizados para monitorear la corrosión, destacan entre los más citados, los sensores de fibra óptica [65] y los arreglos de electrodos miniaturizados [66], ambos para el registro de la corrosión localizada. En artículos recientes [67], se ha realizado con éxito el seguimiento del pH durante la corrosión del acero bajo una gota micrométrica de electrolito. La medición del pH se realizó mediante una sofisticada técnica conocida como sonda Kelvin (KP, por sus siglas en inglés). Sin embargo, una de las características en común de los tres sistemas de monitoreo antes mencionados, es la complejidad de los equipos que se requieren.

Una particularidad de los trabajos antes mencionados es que se efectuaron bajo condiciones de completa inmersión, es decir, cuando la corrosión de un metal tiene lugar bajo una gruesa capa de electrolito. La variedad de investigaciones disminuye drásticamente cuando se consideran estudios de corrosión bajo capas de electrolito ultradelgadas por la dificultad que genera manipularlas, pero sobretodo por el proceso de evaporación que al paso del tiempo hace que la película se torne prácticamente imperceptible y sea imposible estudiar sus efectos. Por otro lado, en los últimos años el empleo de electrolitos gelificados se ha extendido. Prueba de ello, son las películas de agar que se han aplicado para el estudio de diversos sistemas electroquímicos. Por ejemplo, se ha utilizado para estudiar el par galvánico grafito/aluminio [48] característico de los conductores utilizados en líneas de alta tensión. De igual modo, se ha encontrado que los fenómenos ocurridos durante la corrosión del acero se observan igualmente en una gota milimétrica de electrolito líquido que en un electrolito con agar, por lo que se ha concluido que es válido emplearlo para simular electrolitos líquidos [68].

Bajo este escenario, el sensor desarrollado en el presente trabajo es una buena alternativa por su accesible costo y fácil fabricación si se compara con los antes citados. El sensor propuesto además de permitir la validación experimental del modelo matemático, ofrece ventajas por sí solo, entre las que destacan las siguientes:

- Detección visual de zonas susceptibles a corrosión y de zonas protegidas en un par galvánico.
- Permite detectar visualmente la evolución temporal de iones metálicos producidos a partir de procesos electroquímicos.
- No presenta limitaciones en cuanto a la composición del electrolito.
- Por su flexibilidad y fácil manejo puede aplicarse sobre diferentes geometrías, independientemente de su complejidad.

El arreglo experimental para medir el avance transitorio del pH en capas micrométricas de electrolito se muestra esquemáticamente en la Figura 4.4a. Para el montaje de la celda electroquímica se utilizaron dos electrodos metálicos, acero al carbono como cátodo y una AA7075 como ánodo. Para asegurar una buena conexión eléctrica entre los electrodos se emplearon pinzas tipo caimán. El electrolito como se ha mencionado a lo largo de esta sección tiene la peculiar y distintiva característica de encontrarse gelificado y poseer un espesor micrométrico.

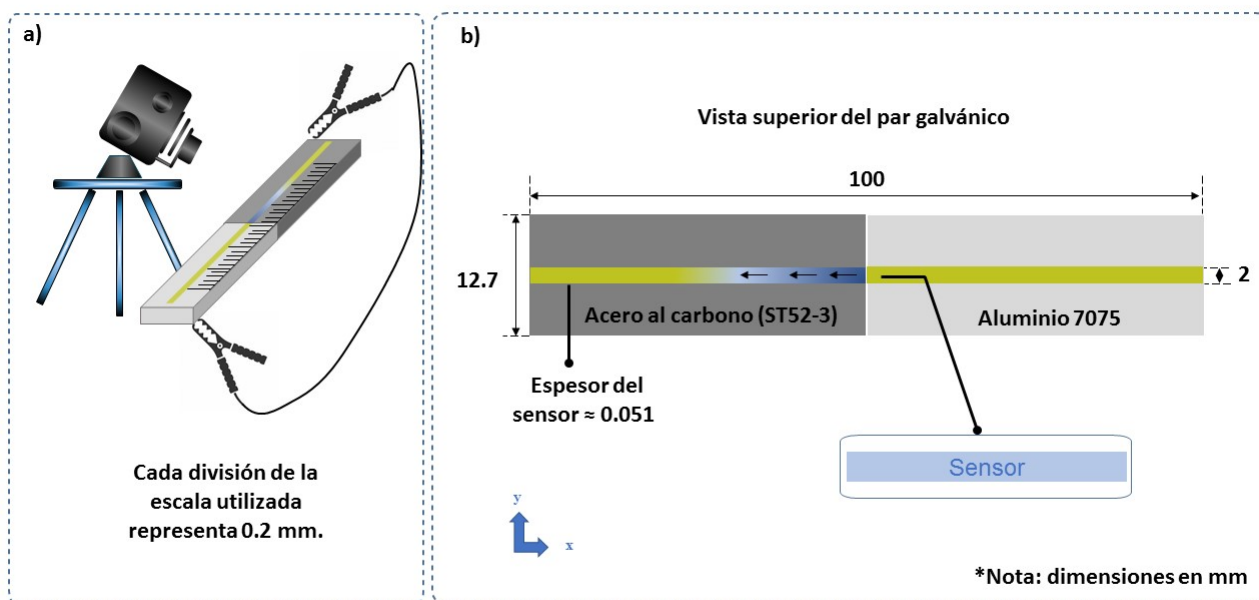


Figura 4.4: a) Configuración experimental utilizada para detectar la distribución de pH en el par galvánico; b) vista superior y dimensiones del sistema galvánico.

Igualmente, se puede distinguir en la Figura 4.4b el posicionamiento del sistema detector, el cual al colocarse sobre el par galvánico, vira de amarillo (característico de un pH neutro) a azul (pH básico). La transición de color es consecuencia de la reacción electroquímica en la superficie del acero que produce  $OH^-$ . Esto promueve un frente básico transitorio (flechas en negro) el cual fue objeto de análisis en esta fase experimental.

### 4.5.1. Fabricación del sensor

El sensor fabricado consta básicamente de tres elementos: polvo de agar (Seaweed Solution Laboratories), solución 0.6 M de NaCl y un indicador de pH. Cabe indicar que las tonalidades del electrolito gelificado que se ilustran en la Figura 4.4 se deben únicamente a la naturaleza química del indicador y serán detalladas a continuación. En resumen, el procedimiento para construir el sensor implica lo siguiente:

1. Preparación de la solución indicadora del pH. Para ello, se disolvieron 0.1 g de azul de timol en polvo (Reactivos Chemika ®) en 100 ml de etanol comercial.
2. Utilizando diferentes soluciones de pH conocido, se verificaron los cambios visuales de color del indicador preparado en el paso anterior. Se encontró que la solución de azul de timol presenta coloración roja en un medio ácido ( $\text{pH} < 2.8$ ). Por otro lado, al añadir el indicador a una disolución neutra se presenta un color amarillo. Y por último, en presencia de una sustancia alcalina el viraje a azul se revela a un  $\text{pH} \geq 9.30$ , tal y como se ilustra en la Figura 4.5. Para los propósitos de este estudio nos centramos en la región básica por lo que la intención de esta calibración fue determinar el valor exacto de pH al que la solución se tiñe de azul. La mediciones de pH fueron obtenidas por medio del equipo Thermofisher Orion Star A329.

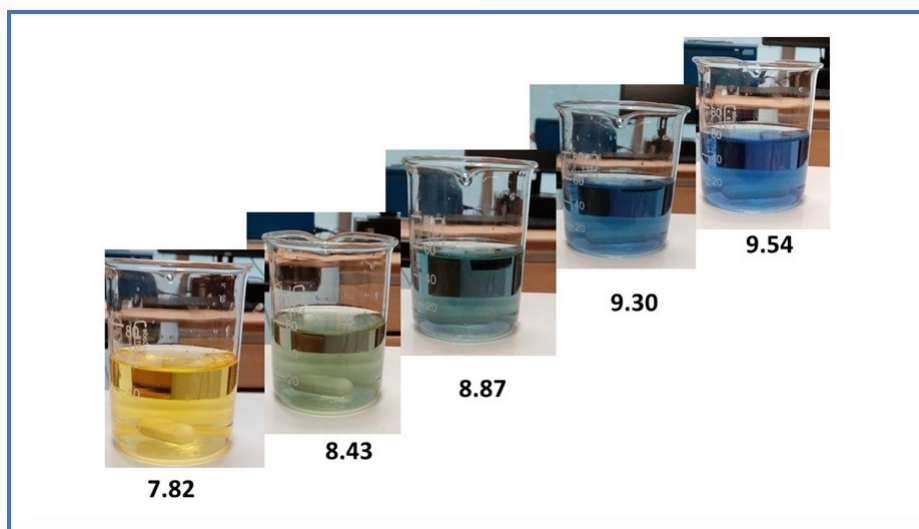


Figura 4.5: Proceso de calibración del indicador azul de timol en sustancias alcalinas.

3. Se prepararon 30 ml de la solución electrolítica de NaCl (Grado ACS) con una concentración de 0.6 M.

4. Para la gelificación del electrolito líquido se utilizó agar al 3%, para ello, éste se dispersó en la solución de NaCl (4.6a), seguido de un calentamiento cuidadoso hasta su disolución(4.6b). Posteriormente, se deja enfriar y se le añaden aproximadamente 15 gotas (equivalente a 0.25 ml) de la solución indicadora de pH (4.6c). Finalmente, antes de que el electrolito gelificado con agar se solidifique, se vierten sobre unos moldes de cristal con los cuales se pueden conseguir espesores que van desde las 51 hasta las 250 micras.

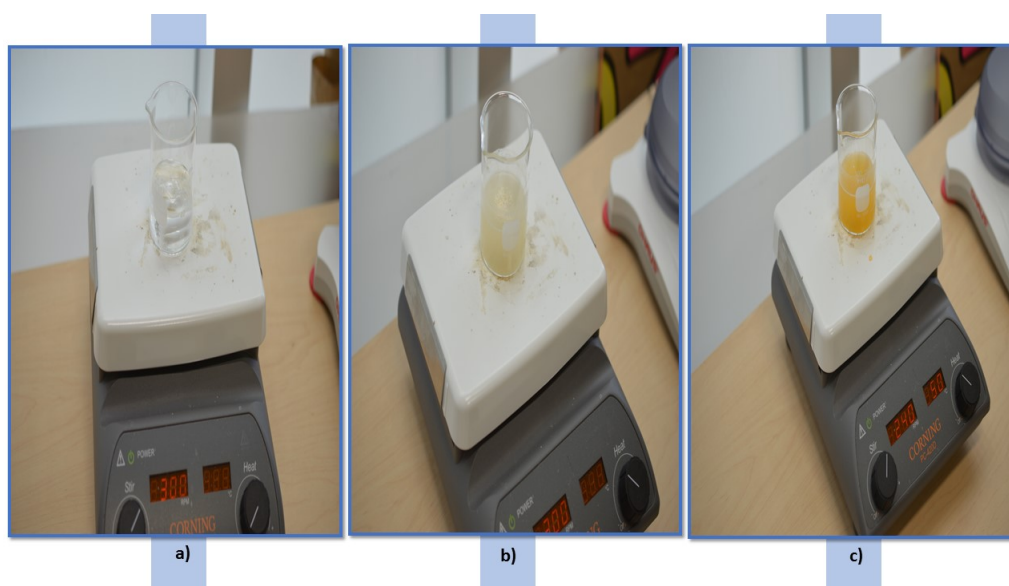


Figura 4.6: Proceso de elaboración del electrolito gelificado: a) vertimiento del polvo de agar en el electrolito; b) calentamiento y agitación de la disolución y c) incorporación del indicador a la solución.

5. Calibración del gel solidificado. De manera análoga al punto 2 se utilizan diferentes soluciones de pH conocido, para calibrar el sensor electroquímico. Por consiguiente, es posible determinar los intervalos de transición visual de interés. Las mediciones se realizaron en los primeros minutos para garantizar la composición del electrolito gelificado, ya que, a 24°C y utilizando un espesor micrométrico de película, la evaporación del gel empieza a producirse al paso de unos minutos. Se descubrió que dicho gel presentaba un color azul pálido a un pH de 9.7. Esta tonalidad es semejante a la presentada en el punto 2 a pH de 9.30, la ligera discrepancia entre ambos valores puede ser explicada por los elementos que se adicionaron a la solución los cuales pudieron alterar ligeramente el pH. De tal manera que el seguimiento del frente básico sobre el par galvánico se realizó en base al pH de 9.7.

6. El sensor micrométrico sirve para hacer mediciones in situ y de forma manual sobre el par galvánico, a pesar de que para el presente trabajo se analizaron superficies coplanares, el sensor por su flexible particularidad puede aplicarse en superficies de pares galvánicos con geometrías complejas o de difícil acceso. El proceso de colocación del sensor electroquímico considera algunos pasos elementales: se debe limpiar las superficies del par galvánico, en este caso las muestras se lijaron hasta la lija 1200 y después se utilizó acetona para la remoción de las impurezas sobre la superficies metálicas. Asimismo, se aseguró un buen contacto eléctrico el cual fue verificado mediante un multímetro Fluke modelo 189. Por último se sitúa cuidadosamente el sensor sobre el sistema galvánico y es en ese momento cuando se inicia la detección, la cual, se visualiza como lo hemos mencionado reiteradamente, con cambios de coloración (ver Figura 4.7).

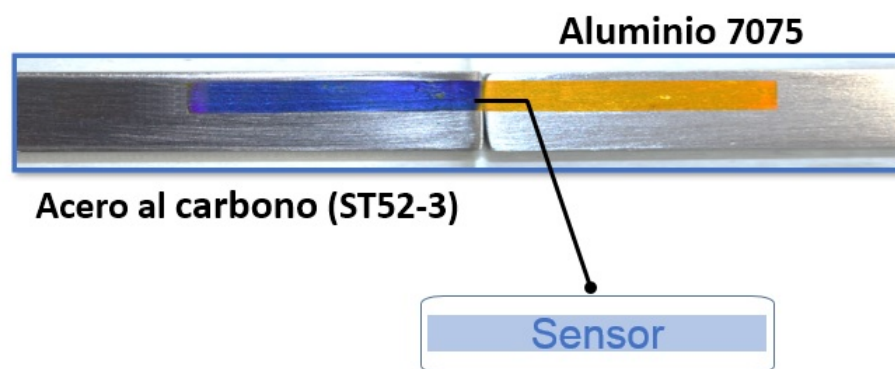


Figura 4.7: Vista superior del electrolito gelificado justo después de haber sido depositado en una superficie regular de un par galvánico.

En la Figura 4.7, se ilustra el funcionamiento de un sensor químico cuando se deposita sobre la superficie del par galvánico bajo estudio. En este punto vale la pena subrayar que dicho sensor posee la capacidad de detectar zonas protegidas o proclives a la corrosión. En esta figura se pueden apreciar dos colores bien definidos sobre el sistema. Sobre la superficie del acero al carbono se presenta el color azul el cual indica que este material está protegido, en contraste con el aluminio 7075 que se muestra como la zona más susceptible a la corrosión (en amarillo). Es importante hacer hincapié que el color azul que se muestra en esta figura es el resultado del avance progresivo del frente básico, es decir, el aumento drástico de pH que se generó en la junta metálica fue evolucionando transitoriamente lejos de ésta.

7. Los vídeos e imágenes obtenidos del montaje experimental, mostrados en la Figura 4.4,

fueron analizados con el software de análisis de vídeo Tracker 5.0.6 . Para registrar el progreso del color azul en el electrolito gelificado, se utilizó una cámara con un objetivo especial (Nikon F-S DX Micro-NIKKKOR 40mm f/2.8G) y una escala adecuada, esta última con la finalidad de tener un patrón de referencia (o vara de calibración) y facilitar la obtención de puntos en Tracker.

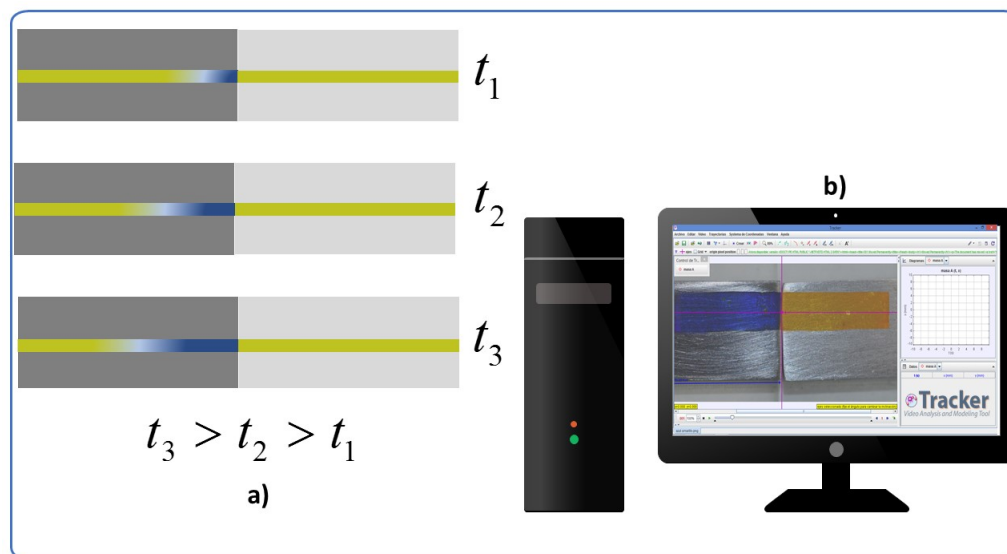


Figura 4.8: a) Evolución transitoria del frente básico (pH de 9.7) y b) interfaz gráfica de usuario en Tracker 5.0.6

En la Figura 4.8b encontramos algunos de los pasos más significativos para realizar el seguimiento del frente básico, las líneas rosas muestran los ejes coordenados, la línea en azul, nuestra vara de calibración. En el lado derecho encontramos el área donde se gráfica la curva instantánea de posición vs tiempo y debajo de ésta se despliegan los valores en una tabla. El procedimiento básico para seguir la trayectoria del pH 9.7 es:

- a) Abrir el programa Tracker 5.0.6 del menú principal seleccionar Archivo>Abrir> “Nombre del archivo”. Esto con el propósito de cargar el vídeo en el software.
- b) Con el vídeo cargado presionar el botón derecho del ratón>Ajustes del corte>Frame Times>Imágenes por segundo>Escribir 60.0. Para este paso es muy importante conocer la capacidad grabación de tu cámara, para este caso se trabajo con una de 60 cuadros por segundo.

- c) Posteriormente se deben fijar el eje de coordenadas seleccionando >Mostrar/Ocultar los ejes coordenados. Es importantes situar nuestro (0,0) en la junta metálica con el eje de positivo de las abscisas orientado hacia el electrodo de acero.
- d) En el menú principal seleccionar la opción de Mostrar, ocultar o elegir herramienta de calibración y seguir la ruta >Nuevo>Vara de calibración. En este paso haremos un acercamiento al patrón de referencia que se encuentra adherido al sistema (ver Figura 4.4a) y después fijamos sus dimensiones con la tecla shift + click para establecer un punto inicial y final. La vara de calibración tiene una longitud de 0.2 mm.
- e) Para seguir la trayectoria manual se sigue Trayectoria>Nuevo>Masa puntual. Se abrirá una ventana para el control de la trayectoria a su vez se despliega un diagrama y la tabulación de los puntos obtenidos. Para la recolección manual de los puntos se va seleccionando la zona más contrastante sobre una línea definida, es decir, se selecciona el punto donde aparece precisamente el color azul pálido con la combinación ctrl + shift. Al finalizar se obtiene un diagrama de la posición vs tiempo, el cual se discutirá más adelante. Cabe destacar en este paso que la recolección de datos se realizó aproximadamente cada 800 cuadros.

## Capítulo 5

# Resultados y discusión

El objetivo de esta tesis fue estudiar numéricamente el comportamiento de un sistema electroquímico (par galvánico) bajo condiciones atmosféricas. Después de aproximar por MEF la solución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen el modelo, se analizaron las distribuciones del potencial eléctrico, la densidad de corriente y los perfiles de concentración a lo largo del eje  $x$  (el lector debe tener en cuenta que se consideró un problema unidimensional donde las coordenadas inicial y final son cero y diez centímetros, respectivamente). Cabe señalar que la solución, por ser un problema 1D, se presenta como vista superior en lugar de la habitual vista transversal.

Las predicciones numéricas para el potencial eléctrico (perfil en negro) y la densidad de corriente (perfil en azul) sobre la superficie del sistema galvánico se presentan en la Figura 5.1. Es necesario añadir que, siempre que el potencial de un metal o aleación se desplaza hacia un valor más positivo a su valor de corrosión, el material sufrirá degradación. De manera análoga, quedará protegido, si su potencial de corrosión se desplazara negativamente. Para el par galvánico analizado la polarización se observa principalmente alrededor de la unión metálica. Dentro de esta región, la AA (polarizado anódicamente) sufre corrosión, mientras que la superficie de acero está protegida catódicamente. El hecho de que dicho par metálico esté bajo condiciones atmosféricas (finas capas de electrolito) asegura un continuo abasto de oxígeno hacia la región catódica, lo que conduce a tasas aceleradas de corrosión en el ánodo. En nuestro modelo, lo anterior se traduce, para el caso de la AA en una densidad de corriente de 3 órdenes de magnitud superior ( $2.9 A/m^2$ ) a la  $i_{corr}$  reportada ( $0.002 A/m^2$ ). Finalmente, hay que destacar que lejos de la zona de unión cátodo-ánodo tanto el potencial eléctrico como la densidad de corriente permanecen casi inalterados.



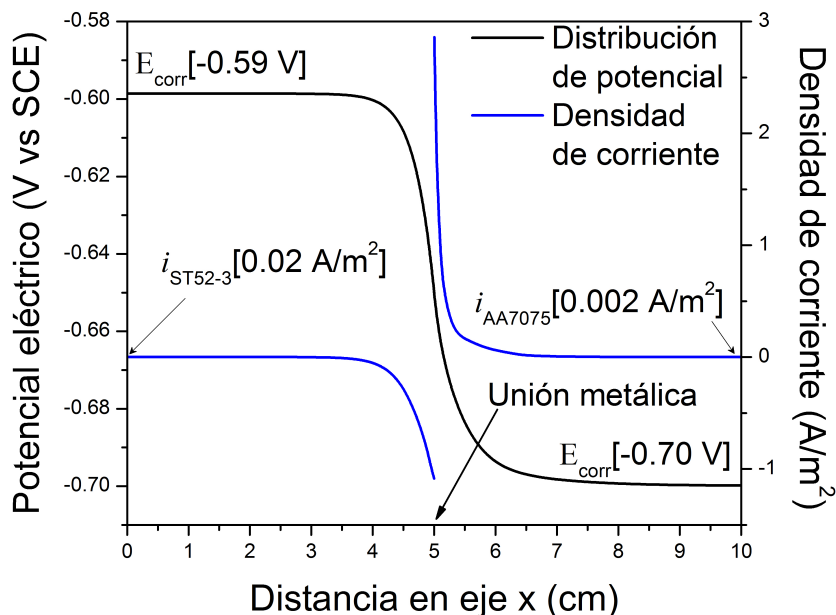


Figura 5.1: Distribución de potencial y (b) densidad de corriente para el sistema galvánico acero al carbono ST52-3/AA7075 bajo una capa de electrolito de 0.6 M NaCl de 50  $\mu\text{m}$  de espesor.

La Figura 5.2a muestra las distribuciones estimadas de potencial y densidad de corriente en la superficie del par galvánico tanto para el modelo actual (película de 50  $\mu\text{m}$ ), como para uno tradicional 2D considerando una película de 10 mm (condiciones de completa inmersión). La descripción matemática del modelo bidimensional se detalla en el Capítulo 3. La principal diferencia encontrada es la longitud del área polarizada. Para el caso de películas delgadas de electrolito (curvas en negro), la polarización se observa principalmente alrededor de la región donde se conectan ambos materiales metálicos. Mientras tanto, en condiciones de completa inmersión (curvas en azul) todo el sistema se polariza a un potencial muy cercano al potencial de corrosión de la AA. La Figura 5.2b por su parte, presenta datos de carácter cinético (densidad de corriente) que se relacionan directamente con la velocidad de corrosión. Los datos indican que la velocidad en el proceso de corrosión atmosférica sería un orden de magnitud mayor a la de completa inmersión. Lo más significativo de esta figura es que nos muestra el efecto delimitado a una región que exhibe la corrosión galvánica bajo condiciones atmosféricas, y que el área de las superficies catódica y anódica no tiene injerencia en el proceso. Esto último debido a que el ataque se concentra de manera agresiva justamente en el punto de contacto entre ambas aleaciones.

Por el contrario, para corrosión bajo gruesas capas electrolíticas el ataque ocurre de una manera más homogénea y menos severa.

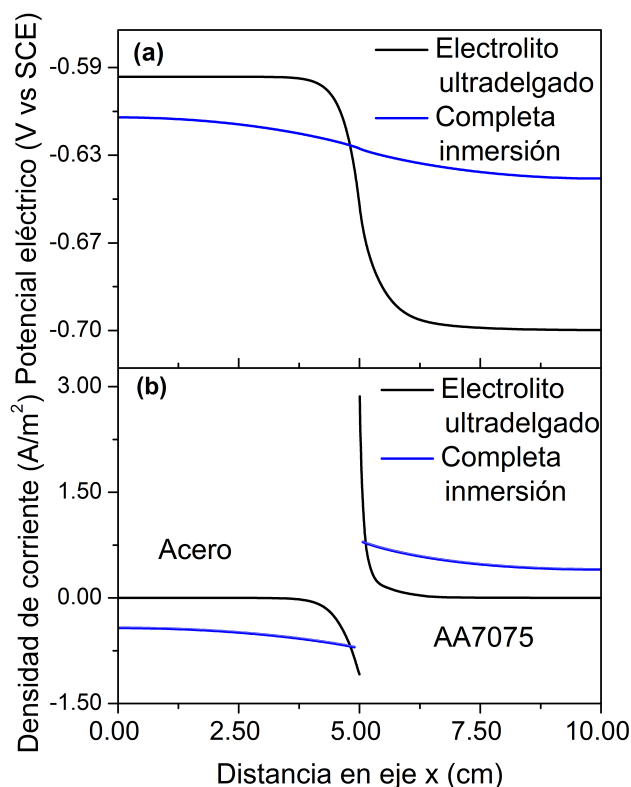


Figura 5.2: Distribuciones calculadas de potencial (a) y densidad de corriente (b) para un modelo en completa inmersión (curvas en azul) y para uno sometido a un electrolito de 50 micras de espesor (curvas en negro).

En la Figura 5.3 se puede apreciar la evolución transitoria de la especie  $OH^-$  dentro de la capa fina de electrolito. En los primeros 2 cm del dominio del acero y prácticamente en toda la superficie del electrodo de aluminio 7075, la concentración de este anión es casi nula a cualquier tiempo. El área más relevante para este análisis es precisamente la junta metálica y sus alrededores, por lo tanto las soluciones numéricas se presentan a lo largo del eje x en un intervalo de 2 a 6 cm. De acuerdo con los cálculos obtenidos, en el dominio del acero, muy cerca de la zona de unión, el electrolito se vuelve rápidamente alcalino debido al importante papel de la fuente de generación electroquímica (Ecuación 4.6) que involucra la Reacción 4.9. Como puede notarse en la Figura 5.3, los máximos

de las distribuciones de concentración van desplazándose con el tiempo hacia el centro de la superficie del acero. Esto puede explicarse considerando que la especie ( $OH^-$ ) es consumida justo en la unión entre los metales por las reacciones homogéneas consideradas en el modelo (ver Tabla 4.2). Dichas reacciones involucran iones generados en el electrodo de AA, que migran y se difunden hacia el dominio del acero al carbono.

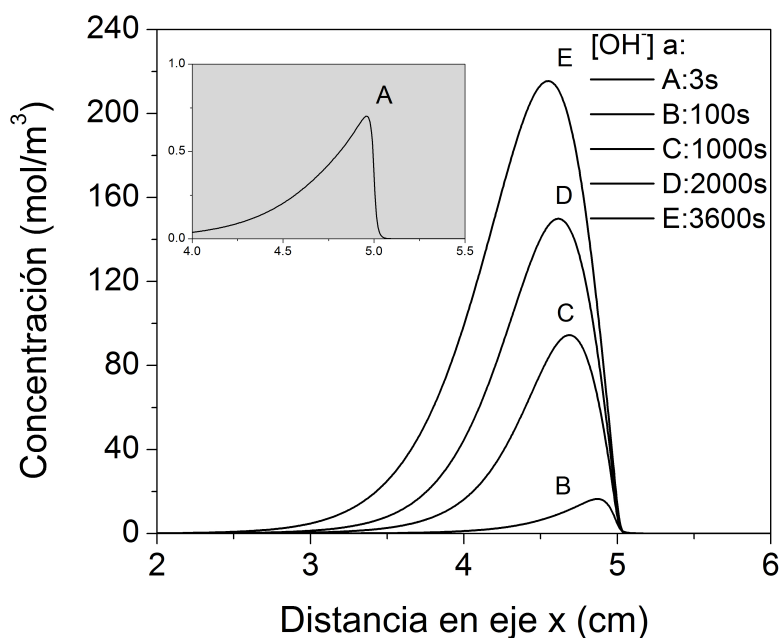


Figura 5.3: Perfiles transitorios de concentración de la especie  $OH^-$  a lo largo de la superficie del par galvánico. La curva A muestra la concentración después de 3 s (realizando un acercamiento en la unión metálica). Las curvas B, C, D y E muestran los perfiles de concentración después de 100 s, 1000 s, 2000 s y 3600 s, respectivamente.

En la Figura 5.4 se muestran los perfiles de concentración de  $Al^{3+}$  dentro de la capa electrolítica a diferentes tiempos de simulación. Los perfiles se presentan en el intervalo de distancias de 4 cm a 7 cm, donde se observan los fenómenos electroquímicos de interés. En el dominio del acero y en el extremo del electrodo de aluminio, la concentración de esta especie es casi nula a cualquier tiempo. En el dominio del aluminio, y al principio del proceso galvánico (3 s), la concentración máxima (Curva A) se localiza casi en la unión de los electrodos. Al igual que el  $OH^-$ , el máximo de las distribuciones de concentración del  $Al^{3+}$  se aleja del centro del sistema galvánico debido a las reacciones homogéneas que efectúan dichos iones con las especies  $OH^-$  producidas en el electrodo de acero al

carbono. En comparación con la Figura 5.3 las concentraciones de  $Al^{3+}$  son menores que las de  $OH^-$ , debido a la reducida concentración inicial de esta especie (ver Tabla 4.1), del orden de  $10^9$  veces menor. A lo anterior se suma el efecto del término de generación electroquímica (Ecuación 4.7), ya que una significativa cantidad de  $Al^{3+}$  generada en la superficie anódica es consumida en el cátodo para efectuar las reacciones químicas pertinentes. Adicionalmente, de acuerdo con la Tabla 4.2, también el  $Cl^-$  demanda  $Al^{3+}$  para producir  $AlOHCl^+$  y  $AlCl^{2+}$ .

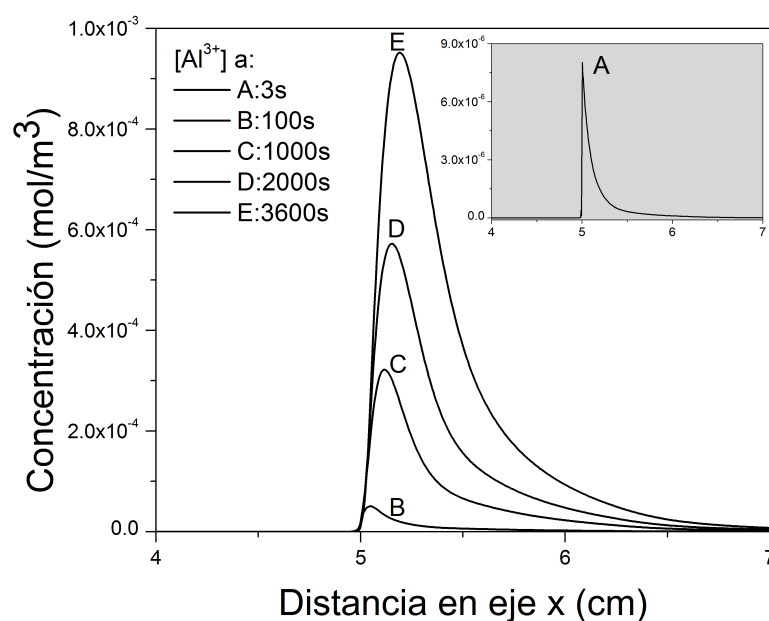


Figura 5.4: Perfiles transitorios de concentración de la especie  $Al^{3+}$  a lo largo de la superficie del par galvánico. La curva A muestra la concentración de esta especie después de 3 s (realizando un acercamiento en la unión metálica). Las curvas B, C, D y E muestran los perfiles de concentración después de 100 s, 1000 s, 2000 s y 3600 s, respectivamente.

En las Figuras 5.5 y 5.6 podemos ver los perfiles de concentración de varios productos de corrosión a los 100 s y 3600 s, respectivamente. Estas especies químicas se forman a partir de las reacciones de hidrólisis del aluminio, las cuales se definieron en la Tabla 4.2. Para los primeros 100 s (Figura 5.5) las cinco especies analizadas muestran un máximo en las distribuciones de concentración en la unión entre los electrodos. Este máximo en la mayoría de los casos está ligeramente desplazado hacia el lado donde se encuentra el ánodo. Después de un tiempo (Figura 5.6), tanto las reacciones químicas como las

contribuciones de migración y difusión acentúan dicho desplazamiento hacia el centro de la superficie anódica. El hecho de que para los tiempos examinados los compuestos de aluminio presenten una concentración máxima adyacente a la junta metálica se debe al mayor coeficiente de difusión de los iones hidroxilo que en comparación con el de las especies de aluminio es aproximadamente diez veces mayor. Lo anterior provoca que los iones  $OH^-$  alcancen rápidamente una concentración máxima en la región de contacto y desplacen los equilibrios B, C, D y F de la Tabla 4.2 hacia la derecha por la ley de acción de masas. Así, los perfiles de sus correspondientes productos también alcanzan un máximo en la misma región. La excepción a este comportamiento es el  $Al(OH)_3$ , un precipitado sin carga, cuya distribución de concentraciones es simétrica y el máximo permanece centrado en el dominio global. Los máximos de concentración que presentan todas las especies químicas desde el inicio del proceso corrosivo, son a su vez, una consecuencia natural de la elevada densidad de corriente que impera en la zona de unión (Figura 5.1). Cabe mencionar que dentro de las especies estudiadas sobresale el  $AlCl^{2+}$  que desde los primeros 100 s penetra con mayor rapidez en el dominio del ánodo debido, principalmente a la elevada concentración del anión  $Cl^-$  proveniente de la disociación del electrolito.

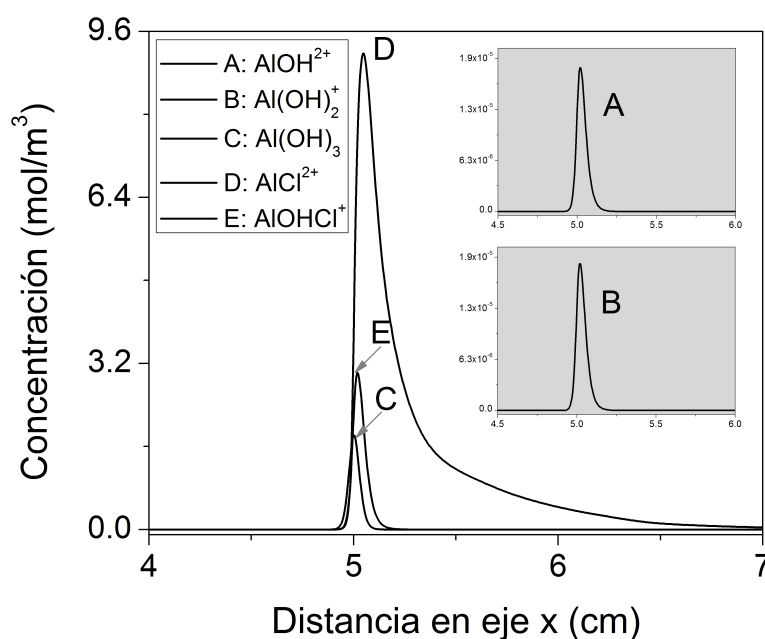


Figura 5.5: Perfiles de concentración de los compuestos de aluminio a lo largo de la superficie del par galvánico después de 100 s de simulación.

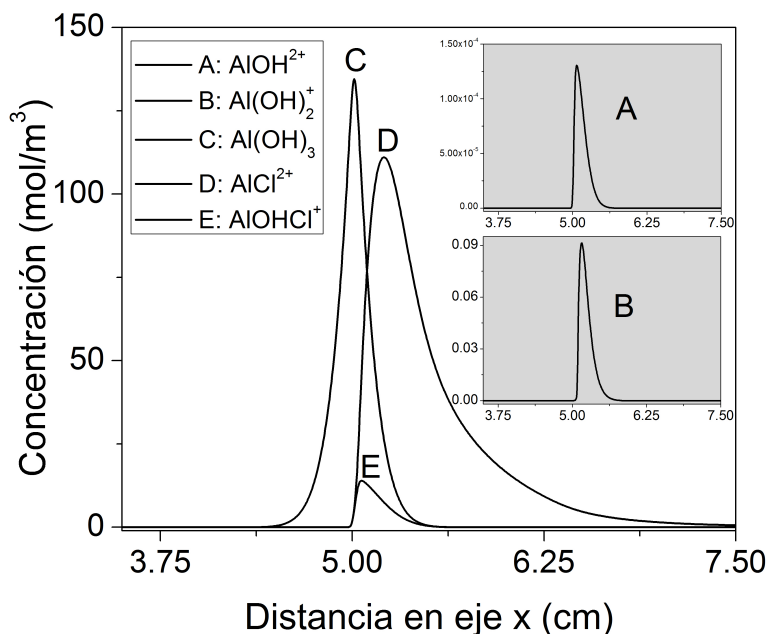


Figura 5.6: Perfiles de concentración de los compuestos de aluminio a lo largo de la superficie del par galvánico después de 3600 s de simulación.

Dentro del fenómeno de la corrosión, existen distintas reacciones catódicas posibles. El que ocurra alguna de ellas dependerá de factores como el pH de la solución electrolítica y del contenido de oxígeno disuelto. Cuando se trabaja con soluciones neutras expuestas a la atmósfera la reacción catódica común es la reducción de oxígeno (Ecuación 4.9). El proceso corrosivo por sí mismo contribuye al cambio en el entorno químico local. Esto queda demostrado en el presente estudio, donde las componentes tanto anódica como catódica modificaron fuertemente el pH al que se encontraba inicialmente el sistema galvánico. Como se ha discutido a lo largo de este capítulo, la reacción electroquímica que se efectúa sobre la superficie del acero produce iones hidroxilo (ver Figura 5.3) lo que conduce a una alcalinización local que interpretada como pH se ilustra en la Figura 5.7. Los resultados numéricos obtenidos muestran una exacerbada basicidad desde los 3 s, donde se alcanza un pH de más de 10 unidades. Lejos del contacto metálico, los 3 primeros perfiles analizados presentaron un pH de alrededor de 7 (pH inicial del sistema). Al paso del tiempo, muy cerca de la junta, la alcalinidad crece alcanzando valores de más de 13 unidades y penetra desde esta zona hacia el centro del dominio del acero. Este aumento tan drástico de pH, como ya se ha mencionado, se debe a las circunstancias bajo las cuales estudiamos nuestro sistema (corrosión galvánica sometida a condiciones atmosféricas), las cuales se introducen en el

término de generación electroquímica impuesto en la descripción matemática del modelo.

En contraste, la reacción anódica que se lleva a cabo sobre la superficie del aluminio 7075 desencadena una acidificación debido a un proceso de hidrólisis. Los iones de  $Al^{+3}$  no existen en agua, al contacto con ésta, se forman iones complejos que en solución actúan como ácidos donando protones ( $H^+$ ) [69]. Esta importante observación ya ha sido demostrada experimentalmente en [48, 70] y modelada recientemente en artículos de prestigiosas revistas internacionales [71, 72]. La Figura 5.8 corrobora el proceso de acidificación bajo finas películas electrolíticas. Esta disminución en el pH sobre la superficie anódica se debe a las reacciones químicas consideradas en el modelo (específicamente B, C y D de la Tabla 4.2, así como también a la falta de producción de  $OH^-$  que existe sobre la AA. Además, en esta figura es posible apreciar que la acidez después de los 100 s se mantiene en un rango de entre 4 y 4.5 unidades, no obstante, la penetración del frente ácido desde la unión hacia el centro del dominio del aluminio se acrecenta con el tiempo.

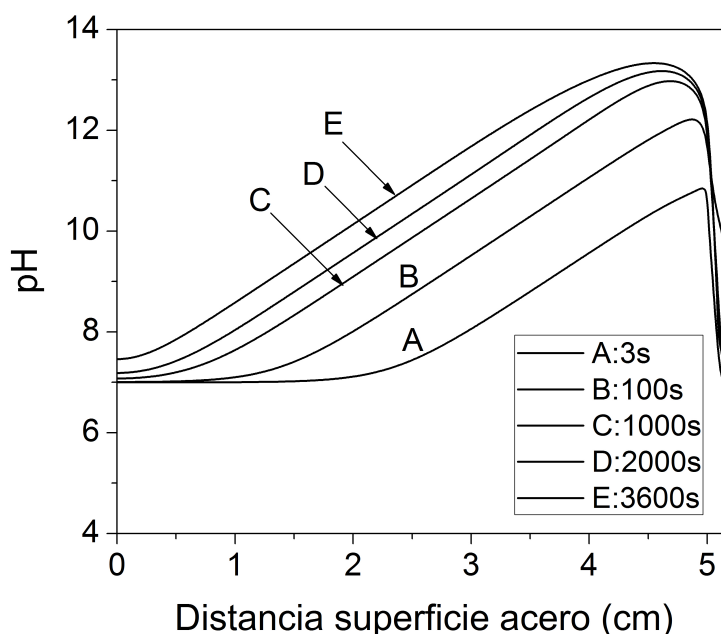


Figura 5.7: Perfiles de pH sobre la superficie del acero ST52-3 calculados a diferentes tiempos.

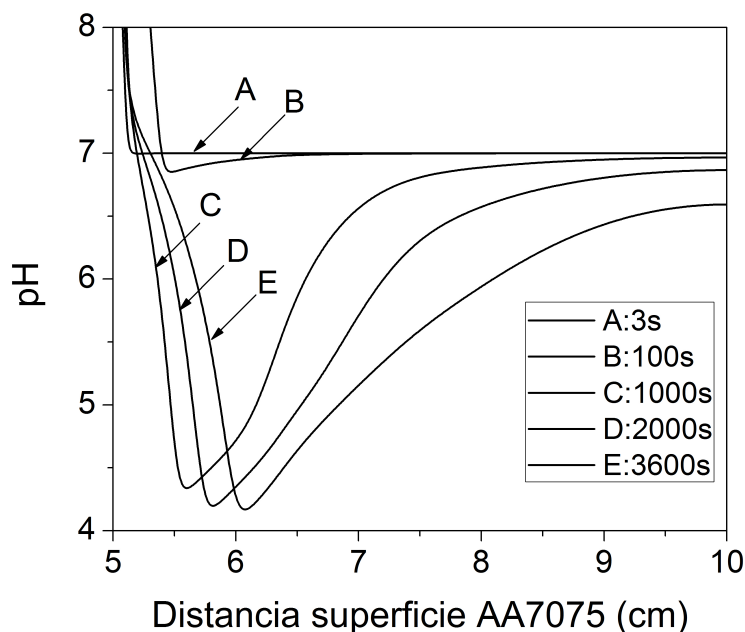


Figura 5.8: Perfiles de pH sobre la superficie de la AA7075 calculados a diferentes tiempos.

En este trabajo fue factible validar el desplazamiento del frente de pH simulado mediante la implementación novedosa del sensor gelificado, el cual mediante transiciones de color puede seguir los cambios locales en pH. De esta forma se realizó el seguimiento del desplazamiento del frente de color azul sobre la superficie del acero. La tonalidad de azul seleccionada se asoció con aumento del pH por arriba de 9.7. En la a Figura 5.9 se observa la tendencia que predice el modelo en lo que respecta a la evolución del frente de pH 9.7 (línea con cruces). Por otro lado, los círculos negros son el producto de las mediciones experimentales de validación. El eje Y corresponde en distancias desde la unión metálica hasta el extremo del electrodo de acero al carbono. En general, existe una buena correlación entre el modelo teórico y el experimental durante los primeros minutos sobre la superficie catódica. Sin embargo, en el comienzo del fenómeno de corrosión galvánica (durante los primeros segundos), el modelo predice una producción muy rápida de iones  $OH^-$ , lo que está relativamente lejos de la observación experimental.

Esto es, en las primeras etapas del proceso galvánico el modelo predice una cinética más rápida que el proceso real de corrosión. La pequeña discrepancia entre ambos puede explicarse principalmente en términos de los coeficientes de difusión considerados y de las mediciones RDE utilizadas como datos de entrada del modelo. Los coeficientes de difusión regularmente se miden en sistemas puros, y en la realidad se tienen fenómenos



más complejos que a menudo aumentan o disminuyen dichos coeficientes. Por el otro lado, se consideró que bajo electrolitos muy finos (donde se garantiza el libre acceso de oxígeno proveniente de la atmósfera) la cinética de la reacción catódica podría ser aproximada por la de mediciones RDE, donde la capa límite de difusión es función de la velocidad de giro y con ello se puede acelerar el suministro de oxígeno a la superficie del electrodo (de forma similar al proceso de corrosión atmosférica). Sin embargo, de manera experimental queda comprobado que la aproximación RDE no es la más apropiada durante las primeras etapas del proceso (0-5 s). Tras dicho tiempo, la predicción numérica se vuelve mucho más aceptable.

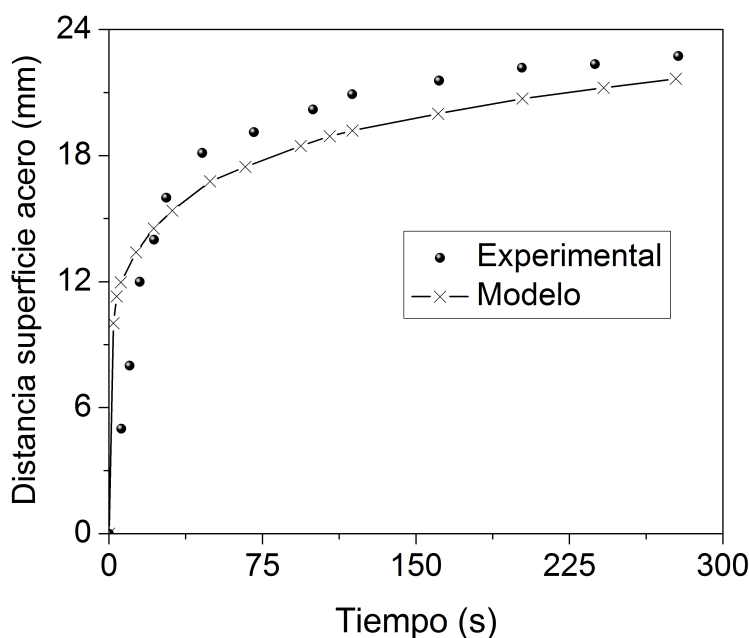


Figura 5.9: Comparación entre el modelo numérico y resultados experimentales obtenidos en el seguimiento del avance del frente de pH 9.7.

## Capítulo 6

### Conclusiones

En este trabajo se aplicaron métodos numéricos avanzados para estudiar el comportamiento electroquímico del par galvánico acero-aluminio. Dicho sistema es ampliamente utilizado en la industria automotriz donde las estructuras multimaterial pueden verse afectadas por finas capas de humedad que conducen a la corrosión atmosférica. Por la dificultad que presenta el modelado de dominios ultra delgados, en la literatura predominan los sistemas en completa inmersión, los cuales muestran un panorama muy general del fenómeno ya que únicamente exhiben mapas de potenciales y corrientes que suelen ser diferentes a los inducidos en dominios delgados.

En este contexto el modelo matemático desarrollado aborda esta problemática utilizando el método de los elementos finitos (MEF). La aportación principal de este trabajo fue el uso de una fuente electroquímica dentro de las ecuaciones gobernantes que permite eliminar una dimensión espacial del problema para el caso de electrolitos delgados. Con esto, el tradicional y pesado proceso numérico para el cálculo de la distribución de los productos de corrosión, de potenciales y de las corrientes de corrosión de un sistema galvánico bajo condiciones de corrosión atmosférica puede llevarse a cabo de una manera eficiente y sin perder rigurosidad. Otro mérito de la tesis desarrollada fue que el modelo contempla reacciones homogéneas entre las especies químicas involucradas.

Dentro del planteamiento del modelo utilizado en este proyecto se pueden extraer interesantes cualidades, entre las que destacan:

- El modelo fue alimentado con curvas de corriente-potencial reportadas en la literatura, adquiridas con un electrodo de disco rotatorio. Esto permitió representar la cinética de reacciones electroquímicas en películas electrolíticas finas, la característica principal de los procesos de corrosión atmosférica.
- La reducción espacial realizada en el modelo simplifica las condiciones de frontera del tipo Robin a una condición de Neumann homogénea. Esta condición es claramente

ventajosa desde el punto de vista numérico.

Adicionalmente, se logró validar experimentalmente la distribución transitoria del pH bajo capas micrométricas de electrolito.

Los modelos computacionales son herramientas potentes que proporcionan información clave (de manera rápida) que puede utilizarse para comprender y mejorar los sistemas de protección contra la corrosión. Por ejemplo, si el acero al carbono estuviera recubierto con un material orgánico, la evolución de  $OH^-$ , permitiría predecir la velocidad de delaminación catódica si el revestimiento presentara algún daño mecánico.

En posteriores trabajos de investigación se procederá a incluir más variables que logren un modelo más completo y apegado a la realidad. Simultáneamente se buscará atender algunas de las limitaciones que presenta el mismo. Como se mencionó en este documento, las curvas de polarización utilizadas en el modelo fueron extraídas de la literatura, específicamente de ensayos de electrodo de disco rotatorio. En primera instancia, en futuros modelos se trabajará con curvas obtenidas en el laboratorio con el objetivo de estudiar el efecto que tiene la velocidad de rotación del electrodo en la cinética del modelo. También, se estudiará el efecto de la concentración del electrolito, lo anterior debido a que el modelo contempla una solución concentrada de NaCl, sin embargo, las ecuaciones gobernantes obedecen a la teoría de las soluciones diluidas. Por otro lado se considerarán situaciones de sistemas más realistas, ya que se contempló un sistema bimetálico desnudo que en condiciones normales de operación presentaría algún tipo de protección contra la corrosión. Finalmente, se examinará el proceso de acidificación que ocurre sobre la superficie de la AA con la intención de validarlo experimentalmente.

# Bibliografía

- [1] L. Vandelinder, “Corrosion basics-an introduction,” *L. S. Vandelinder, Ed. 364 pages, 8. 5 x 11 in.(22 x 28 cm), hard cloth. NACE, Houston, Texas, 1984. Item, no. 51020, 1984.*
- [2] V. S. Sastri, *Challenges in corrosion: costs, causes, consequences, and control.* John Wiley & Sons, 2015.
- [3] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, *et al.*, “Corrosion cost and preventive strategies in the united states,” tech. rep., United States. Federal Highway Administration, 2002.
- [4] C. LLC, “Galvanic corrosion protection: Those old galvanic potential tables are finally being replaced,” 2019.
- [5] G. Thunberg, “Our house is on fire’: Greta thunberg, 16, urges leaders to act on climate,” *The Guardian*, vol. 25, 2019.
- [6] C. M. Anderson, R. S. DeFries, R. Litterman, P. A. Matson, D. C. Nepstad, S. Pacala, W. H. Schlesinger, M. R. Shaw, P. Smith, C. Weber, *et al.*, “Natural climate solutions are not enough,” *Science*, vol. 363, no. 6430, pp. 933–934, 2019.
- [7] J. C. Fyfe, G. A. Meehl, M. H. England, M. E. Mann, B. D. Santer, G. M. Flato, E. Hawkins, N. P. Gillett, S.-P. Xie, Y. Kosaka, *et al.*, “Making sense of the early-2000s warming slowdown,” *Nature Climate Change*, vol. 6, no. 3, p. 224, 2016.
- [8] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, and M. R. Allen, “Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 c,” *Nature*, vol. 458, no. 7242, p. 1158, 2009.
- [9] E. Regulation, “No 443/2009 of the european parliament and of the council of 23 april 2009 setting emission performance standards for new passenger cars as part of the community’s integrated approach to reduce co2 emissions from light-duty vehicles,” *J. Eur. Union*, vol. 140, pp. 5–6, 2009.

- [10] M. Liu, Y. Guo, J. Wang, and M. Yergin, “Corrosion avoidance in lightweight materials for automotive applications,” *npj Materials Degradation*, vol. 2, no. 1, pp. 1–4, 2018.
- [11] M. Esmaily, J. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, and L. Johansson, “Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion,” *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 92–193, 2017.
- [12] S. M. Zoepf, *Automotive features: mass impact and deployment characterization*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2011.
- [13] W. J. Joost, “Reducing vehicle weight and improving us energy efficiency using integrated computational materials engineering,” *Jom*, vol. 64, no. 9, pp. 1032–1038, 2012.
- [14] K. Kainer, “Magnesium-alloys and technology,(2003).”
- [15] T. B. Abbott, “Magnesium: industrial and research developments over the last 15 years,” *Corrosion*, vol. 71, no. 2, pp. 120–127, 2014.
- [16] D. Zenkert and M. Kaufmann, “The cost of weight—and how that affects the design,” *Sweden: Swerea SICOMP*, 2010.
- [17] P. Urban and R. Wohlecker, “Advanced automotive body structures and closures,” in *Advanced Materials in Automotive Engineering*, pp. 230–253, Elsevier, 2012.
- [18] D. McElhinney, A. Kitchenside, and K. Rowland, “The use of carbon fibre reinforced plastics: A review of the progress made in the practical application of cfrp to conventional commercial aircraft structures,” *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, vol. 41, no. 10, pp. 22–25, 1969.
- [19] A. Fidorra and J. Baur, “The art of progress: audi-the new a8,” *EuroCarBody 2010*, 2010.
- [20] W. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge, “Recent development in aluminium alloys for the automotive industry,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 280, no. 1, pp. 37–49, 2000.
- [21] C. Jeff Sloan, Editor-in-Chief, “Skinning the f-35 fighter,” 2009.
- [22] A. Ruiz-Garcia, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca, E. Morales-Murillo, J. Taha-Tijerina, and R. Montoya, “Numerical simulation of the aluminum–zinc–steel galvanic system for new designs of automotive chassis,” *Materials and Corrosion*. doi: 10.1002/maco.201911166.

- [23] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, and K. Ogle, “Reliability of numerical models for simulating galvanic corrosion processes,” *Electrochimica Acta*, vol. 82, pp. 349–355, 2012.
- [24] R. S. Munn and O. F. Devereux, “Numerical Modeling and Solution of Galvanic Corrosion Systems: Part I. Governing Differential Equation and Electrode Boundary Conditions,” *Corrosion*, vol. 47, no. 8, pp. 612–618, 1991.
- [25] R. S. Munn and O. F. Devereux, “Numerical modeling and solution of Galvanic Corrosion Systems: Part ii. Finite-element formulation and descriptive examples,” *Corrosion*, vol. 47, no. 8, pp. 618–634, 1991.
- [26] R. G. Kasper and M. G. April, “Electro galvanic Finite Element Analysis of Partially Protected Marine Structures,” *Corrosion*, vol. 39, no. 5, pp. 181–188, 1983.
- [27] C. Wagner, “Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 3, p. 116, 1951.
- [28] R. Montoya, J. C. Galván, and J. Genesca, “Using the right side of Poissons equation to save on numerical calculations in FEM simulation of electrochemical systems,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1806–1812, 2011.
- [29] S. Palani, T. Hack, J. Deconinck, and H. Lohner, “Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: An application to aluminium 2024-CFRP material combination,” *Corros. Sci.*, vol. 78, pp. 89–100, 2014.
- [30] F. Cui, F. J. Presuel-Moreno, and R. G. Kelly, “Computational modeling of cathodic limitations on localized corrosion of wetted SS 316L at room temperature,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 2987–3005, 2005.
- [31] F. J. Presuel-Moreno and R. G. Kelly, “Modeling of corrosion protection provided by an aluminum-based clad: water layer effect,” in *Corros. Prot. Light Met. Alloy. Proc. Int. Symp.*, vol. 2003, p. 344, The Electrochemical Society, 2004.
- [32] H. Wang, F. Presuel, and R. G. Kelly, “Computational modeling of inhibitor release and transport from multifunctional organic coatings,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 2, pp. 239–255, 2004.
- [33] F. Cui, F. Preseul-Moreno, and R. Kelly, “Experimental and Computational Evaluation of the Corrosion of Alclad AA2024-T3 Exposed at a Seacoast Environment,” *Corros. 2006*, vol. 62, no. 3, pp. 251–263, 2006.

- [34] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, and K. Ogle, “Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 201–207, 2011.
- [35] S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, and G. Santarini, “Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1431–1465, 2004.
- [36] M. S. Venkatraman, I. S. Cole, and B. Emmanuel, “Corrosion under a porous layer: A porous electrode model and its implications for self-repair,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 24, pp. 8192–8203, 2011.
- [37] L. C. Abodi, J. A. DeRose, S. V. Damme, A. Demeter, T. Suter, and J. Deconinck, “Modeling localized aluminum alloy corrosion in chloride solutions under non-equilibrium conditions: Steps toward understanding pitting initiation,” *Electrochim. Acta*, vol. 63, pp. 169–178, 2012.
- [38] O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, and O. von Trzebiatowski, “Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 19, pp. 4514–4524, 2009.
- [39] V. Topa, A. S. Demeter, L. Hotoiu, D. Deconinck, and J. Deconinck, “A transient multi-ion transport model for galvanized steel corrosion protection,” *Electrochim. Acta*, vol. 77, pp. 339–347, 2012.
- [40] H. Simillion, N. V. den Steen, H. Terryn, and J. Deconinck, “Geometry influence on corrosion in dynamic thin film electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 209, pp. 149–158, 2016.
- [41] H. Simillion, N. den Steen, R. Montoya, H. Terryn, and J. Deconinck, “Dimension Reduction for Computational Enhancements in Thin Film Electrochemical Modelling,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. C873—C882, 2016.
- [42] F. Presuel-Moreno, M. A. Jakab, N. Tailleart, M. Goldman, and J. R. Scully, “Corrosion-resistant metallic coatings,” *Mater. today*, vol. 11, no. 10, pp. 14–23, 2008.
- [43] F. J. Presuel-Moreno, M. E. Goldman, R. G. Kelly, and J. R. Scully, “Electrochemical sacrificial cathodic prevention provided by an Al-Co-Ce metal coating coupled to AA2024-T3,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 8, pp. B302–B310, 2005.
- [44] A. D. King, J. S. Lee, and J. R. Scully, “Finite element analysis of the galvanic couple current and potential distribution between Mg and 2024-T351 in a Mg rich primer configuration,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 7, pp. C342–C356, 2016.

- [45] F. J. Presuel-Moreno, H. Wang, M. A. Jakab, R. G. Kelly, and J. R. Scully, "Computational Modeling of Active Corrosion Inhibitor Release from an Al-Co-Ce Metallic Coating Protection of Exposed AA2024-T3," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 11, pp. B486–B498, 2006.
- [46] J. Genescá, *Más allá de la herrumbre, III: corrosión y medio ambiente*. Fondo de Cultura Económica (FCE), México, 1994.
- [47] N. Tomashov, "Development of the electrochemical theory of metallic corrosion," *Corrosion*, vol. 20, no. 1, pp. 7t–14t, 1964.
- [48] E. Hakansson, "Galvanic corrosion of aluminum/carbon composite systems," 2016.
- [49] R. Baboian, *Corrosion tests and standards: application and interpretation*, vol. 20. ASTM international, 1995.
- [50] K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion: theories and methods*. 1976.
- [51] P. Doig and P. Flewitt, "A finite difference numerical analysis of galvanic corrosion for semi-infinite linear coplanar electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, pp. 2057–2063, 1979.
- [52] E. J. Dickinson, H. Ekström, and E. Fontes, "Comsol multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. a mini-review," *Electrochemistry communications*, vol. 40, pp. 71–74, 2014.
- [53] H. Ashassi-Sorkhabi and E. Asghari, "Influence of flow on the corrosion inhibition of st52-3 type steel by potassium hydrogen-phosphate," *Corrosion science*, vol. 51, no. 8, pp. 1828–1835, 2009.
- [54] H. Ashassi-Sorkhabi and E. Asghari, "Electrochemical corrosion behavior of Al7075 rotating disc electrode in neutral solution containing l-glutamine as a green inhibitor," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 3, pp. 631–637, 2010.
- [55] L. C. Abodi, Y. Gonzalez-Garcia, O. Dolgikh, C. Dan, D. Deconinck, J. M. C. Mol, H. Terryn, and J. Deconinck, "Simulated and measured response of oxygen SECM-measurements in presence of a corrosion process," *Electrochim. Acta*, vol. 146, pp. 556–563, 2014.
- [56] J. S. Newman, *Electrochemical Systems*. Prentice Hall, Inc, 2nd ed., 1991.



- [57] N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, and O. Néel, “Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: A discussion on the application of local probe techniques,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 130–139, 2010.
- [58] L. P. Holmes, D. L. Cole, and E. M. Eyring, “Kinetics of aluminum ion hydrolysis in dilute solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 72, no. 1, pp. 301–304, 1968.
- [59] R. T. Foley and T. H. Nguyen, “The chemical nature of aluminum corrosion v. energy transfer in aluminum dissolution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 3, pp. 464–467, 1982.
- [60] R. T. Foley and T. H. Nguyen, “The chemical nature of aluminum corrosion v. energy transfer in aluminum dissolution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 3, pp. 27–32, 1982.
- [61] R. S. Munn, “A mathematical-model for a galvanic anode cathodic protection system,” *Mater. Perform.*, vol. 21, no. 8, pp. 29–36, 1982.
- [62] H. Ashassi-Sorkhabi and E. Asghari, “Effect of solution hydrodynamics on corrosion inhibition performance of zinc sulfate in neutral solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 1, pp. C1—C7, 2011.
- [63] D. Mizuno and R. G. Kelly, “Galvanically induced intergranular corrosion of AA5083-H131 under atmospheric exposure conditions: part 2—modeling of the damage distribution,” *Corrosion*, vol. 69, no. 7, pp. 681–692, 2013.
- [64] C. Liu, J. Srinivasan, and R. Kelly, “Electrolyte film thickness effects on the cathodic current availability in a galvanic couple,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 13, pp. C845–C855, 2017.
- [65] K. Cooper, J. Elster, M. Jones, and R. Kelly, “Optical fiber-based corrosion sensor systems for health monitoring of aging aircraft,” in *2001 IEEE Autotestcon Proceedings. IEEE Systems Readiness Technology Conference. (Cat. No. 01CH37237)*, pp. 847–856, IEEE, 2001.
- [66] L. Yang, N. Sridhar, O. Pensado, and D. Dunn, “An in-situ galvanically coupled multielectrode array sensor for localized corrosion,” *Corrosion*, vol. 58, no. 12, pp. 1004–1014, 2002.
- [67] S. Ajito, E. Tada, A. Ooi, and A. Nishikata, “Measurement of ph in a thin electrolyte droplet using the kelvin probe technique,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 60, no. 4, pp. 531–537, 2019.

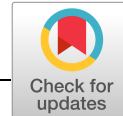
- 
- [68] Y. Hirohata, K. Nishida, T. Haruna, and K. Noda, “Development of measurement system for pH distribution on metal surface under atmospheric corrosion,” *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 81, no. 11, pp. 495–501, 2017.
- [69] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*. Elsevier, 2004.
- [70] D. Snihirova, S. Lamaka, M. Taryba, A. Salak, S. Kallip, M. Zheludkevich, M. Ferreira, and M. Montemor, “Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3011–3022, 2010.
- [71] D. Snihirova, D. Höche, S. Lamaka, Z. Mir, T. Hack, and M. L. Zheludkevich, “Galvanic corrosion of ti6al4v-aa2024 joints in aircraft environment: Modelling and experimental validation,” *Corrosion Science*, 2019.
- [72] A. Ruiz-Garcia, E. Jimenez-Gonzalez, E. Cano, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca, and R. Montoya, “The corrosion products in a carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under thin electrolyte films: An efficient model,” *Electrochemistry Communications*, p. 106485, 2019.

# ANEXOS

## Anexo A

# Información de trabajos publicados

El presente trabajo de maestría, dio lugar a dos publicaciones en importantes revistas en el área de la corrosión y de la electroquímica (Materials and Corrosion y Electrochemistry Communications), las cuales se adjuntan a continuación.



# Numerical simulation of the aluminum–zinc–steel galvanic system for new designs of automotive chassis

Allan Ruiz-Garcia<sup>1</sup> | Rodrigo Mayen-Mondragon<sup>1</sup> | Joan Genesca<sup>1</sup> |  
Esteban Morales-Murillo<sup>2</sup> | Jaime Taha-Tijerina<sup>2,3</sup> | Rodrigo Montoya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apodaca, México

<sup>2</sup>Tecnologías de Materiales avanzados, Metalsa S.A. de C.V., Apodaca, México

<sup>3</sup>Engineering Department, Universidad de Monterrey, San Pedro Garza García, Nuevo León, México

## Correspondence

Rodrigo Montoya, Facultad de Química, Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apodaca, 66629 Nuevo León, México.  
Email: rmontoyal@unam.mx

## Funding information

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Grant/Award Number: 2018-000012-01 NACF-11734; Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México, Grant/Award Number: TA100318

## Abstract

The requirement for lighter vehicles in the automotive industry promotes designs based on the combination of different metallic alloys. Such an approach, however, leads to galvanic-corrosion risks, which compromise the durability of vehicles. One proposal to minimize such risks is to separate some of the chassis components by a Zn washer. The present work uses the finite element method to evaluate such an innovative design. The capacity of the washer to protect its aluminum alloy and carbon steel neighbors is assessed. As a worst-case scenario, the bare metals are in contact with NaCl solution. Two electrolyte layer thicknesses are assumed: in the micrometer and in the millimeter range. Each case requires different mathematical models. For the thin film case, the zinc washer is able to protect its neighbors from corrosion. However, it sustains large corrosion rates, and thus its protection is effective only during short periods. Furthermore, as the Zn surface degrades and thus recesses, the “protective field” is blocked by the neighboring metal-walls. The thicker the electrolyte layer, the weaker the Zn protective capability and, at some point, the corrosion of the aluminum alloy is unavoidable.

## KEYWORDS

galvanic couples, modeling, thin electrolyte films

## 1 | INTRODUCTION

Environmental laws regulating pollutant emissions as well as fuel consumption are becoming more strict nowadays. In accordance with this, the automotive industry has started a technological race to design lighter vehicles. The main challenge is, however, the identification of materials that could substitute the current steels being used for vehicles chassis. Different approaches in this direction have been taken. For example, the development of advanced high-strength steels has allowed assembling thinner structural components without affecting mechanical

performance. Another approach is the substitution of steel by lower density materials. However, mechanical requirements allow neither substitution of every structural component nor the use of all material classes. Plastics and ceramics are unfortunately not suitable candidates in most cases. Thus, the only practical possibilities remaining are to combine steel parts with lighter metal parts made of, for example, aluminum alloys (AAs). Such heterogeneous designs lead however to one of the main technological challenges regarding vehicles' durability: galvanic corrosion. The phenomenon originates when metals with different corrosion potential come in contact with

each other and are also covered by an electrolyte solution. The larger the corrosion potential difference between the parent metals, the more aggressive the degradation sustained by the less noble one. With this picture in mind, expert groups in materials, corrosion, and mathematical modeling collaborate around the world to generate improved designs which minimize the corrosion risk and to produce acceptable estimations of service life under diverse operating conditions (Table 1).

In the search for practical solutions to galvanic corrosion whenever AA parts are introduced into the chassis, a proposal was recently made to incorporate zinc washers at strategic locations therein. It should prevent corrosion of the aluminum component, as zinc has a more negative corrosion potential than most of the known AA. Even when a protective coating is applied to the final assembly, damage by mechanical or chemical action would expose the metal combination to the environment. For that reason, a computational model was developed using the finite element method to analyze the galvanic-corrosion risk faced by the combined-metal system (bare metals) after deposition of a moisture film containing dissolved sodium chloride (e.g., 0.6 M). The present work shows the results of different conditions applied to a particular area of the proposed chassis design. In such an area, the washer internal edge is initially aligned with the internal surface of its carbon steel (CS) and AA neighbors. Zinc corrosion leads to a surface recession which distorts such initial alignment. Thus, different galvanic behaviors are to be expected. The model results help in defining any design modifications that would be useful to improve system reliability and safety.

The importance of corrosion models becomes clearer when considering the effect of thin electrolyte layers deposited on top of metallic surfaces. Several challenges are associated with gathering experimental information from such systems. First, it is rather difficult to lay a sufficiently uniform electrolyte film on top of the metallic surface. Second, one should be able to finely tune the film thickness to the desired value. Finally, one should have at hand an electrode assembly small enough to penetrate such

a thin layer without distorting its uniformity or the electric field distribution within.

## 2 | MATHEMATICAL MODELS

Applying different mathematical models, two different electrolyte-layer-thickness cases were studied. A thin electrolyte layer (in the micrometer range) would represent the case of moisture condensation over the metallic surfaces. An important characteristic of such systems is the large oxygen availability to sustain the cathodic reaction (the surrounding air approaches closely to the metallic surface). The thin-layer model requires electrochemical data from a fixed oxygen-transport-layer set-up (full immersion experiment conveniently set under controlled agitation). On the other side, a thick electrolyte layer (in the millimeter range) would represent moisture accumulation due to rain, snow melting, or other similar phenomena. The thick-electrolyte-layer model should be fed with data from a full-immersed sample set-up.

Corrosion rates were estimated from potential-current distributions. Such rates are, however, just an approximation as it is known that AAs normally sustain localized corrosion (pitting corrosion) in the presence of chlorides. Our group is currently working to implement stochastic models to account for pitting corrosion.

### 2.1 | Thick-electrolyte-layer model

The electric potential and electric current distribution at the metal surface were determined with the classic Munn's model.<sup>[4,5]</sup> Such a model is valid for thick electrolyte layers only ( $>10^{-5}$  m).

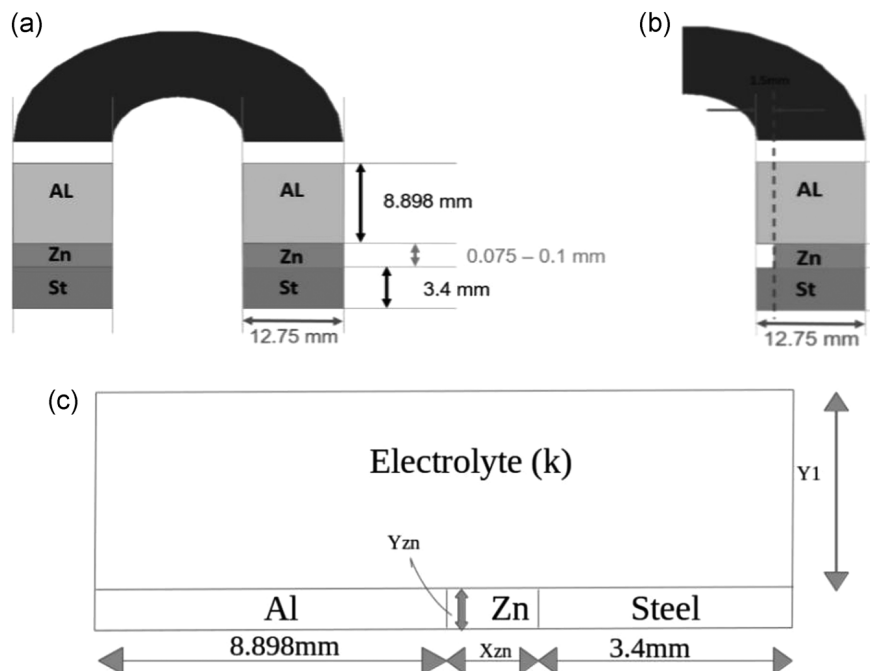
The studied system geometry is shown in Figure 1a. The A356 modified-T6 AA,<sup>[2]</sup> commercial grade zinc,<sup>[1]</sup> and ferrite-bainite dual-phase low-carbon microalloyed bainitic steel<sup>[3]</sup> surfaces are initially aligned with each other. After corrosion of the zinc washer, the internal zinc surface recesses from that of its neighbors, as

**TABLE 1** Parameters used in each of the six cases, according to Figure 2, for the full-immersion model

Zn <sup>a</sup>	AA <sup>a</sup>	Steel <sup>a</sup>	Case	$X_{Al}$ (mm)	$X_{Zn}$ (mm)	$X_{steel}$ (mm)	$k$ (S/m)	$Y_1$ (mm)	$Y_{Zn}$ (mm)
[1]	[2]	[3]	1	8.898	0.075	3.4	4.86	5	0
[1]	[2]	[3]	2	8.898	0.075	3.4	0.486	5	0
[1]	[2]	[3]	3	8.898	0.075	3.4	0.0486	5	0
[1]	[2]	[3]	4	8.898	0.075	3.4	4.86	1	0
[1]	[2]	[3]	5	8.898	0.1	3.4	4.86	5	0
[1]	[2]	[3]	6	8.898	0.075	3.4	4.86	5	1.5

<sup>a</sup>References where the electrochemical behavior was taken from.

**FIGURE 1** System geometry for the thick-electrolyte-layer model: (a) initial configuration of the metallic sandwich; (b) recession of the zinc-washer internal surface after corrosion; and (c) simplified representation of the domain used for the finite element analysis



exaggeratedly shown in Figure 1b. For the finite element analysis, the problem domain was simplified to that shown in Figure 1c.

The steady-state electrical-potential distribution within the electrolyte layer was determined by solving the bidimensional Laplace equation

$$\nabla \cdot k \nabla \phi(x, y) = 0, \quad (1)$$

where  $k$  is the electrical conductivity of the electrolyte and  $\phi(x, y)$  is the electric potential.

The three electrolyte outer-most boundaries in Figure 1c were considered electrically insulated

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0. \quad (2)$$

Robin-type boundary conditions were applied to the zinc-washer surface

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_{Zn} \quad (3)$$

as well as to the AA surface

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_{Al} \quad (4)$$

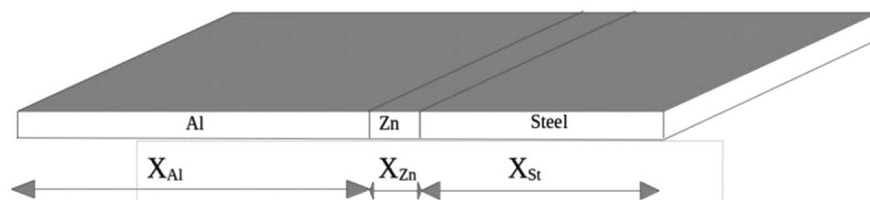
and to the CS surface

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial n} = i_{steel}, \quad (5)$$

where  $i_{Zn}$ ,  $i_{Al}$ , and  $i_{steel}$  are mathematical functions to approximate the current-potential polarization curve of each metal. The functions were fit from data found in diverse literature sources,<sup>[1-3]</sup> respectively.

**FIGURE 2** Simplified representation of the studied system geometry for the thin-electrolyte-layer model.

$X_{Al} = 8.9$  mm,  $X_{Zn} = 0.075$  (or 0.1) mm, and  $X_{st} = 3.4$  mm



## 2.2 | Thin-electrolyte-layer model

The finite element method is not suited to work in the bidimensional system shown in Figure 2 when the electrolyte thickness ( $Y_1$ ) is reduced to few micrometers since the domain tends to be a non-Lipschitz kind.<sup>[6]</sup> However, in such situations, the electrical current vector lies practically normal to the metallic surface.<sup>[7]</sup> Hence, boundary conditions can be homogenized.<sup>[7,8]</sup>

The system can thus still be modeled in two dimensions but as top view. A generation term comprising the approximated current-potential polarization curve of each metal must be added to the governing equation<sup>[7-9]</sup>

$$\nabla \cdot k \nabla \phi(x, y) = \frac{1}{Y_1} (i_{Al} + i_{Zn} + i_{steel}). \quad (6)$$

All boundaries can be considered electrically insulated

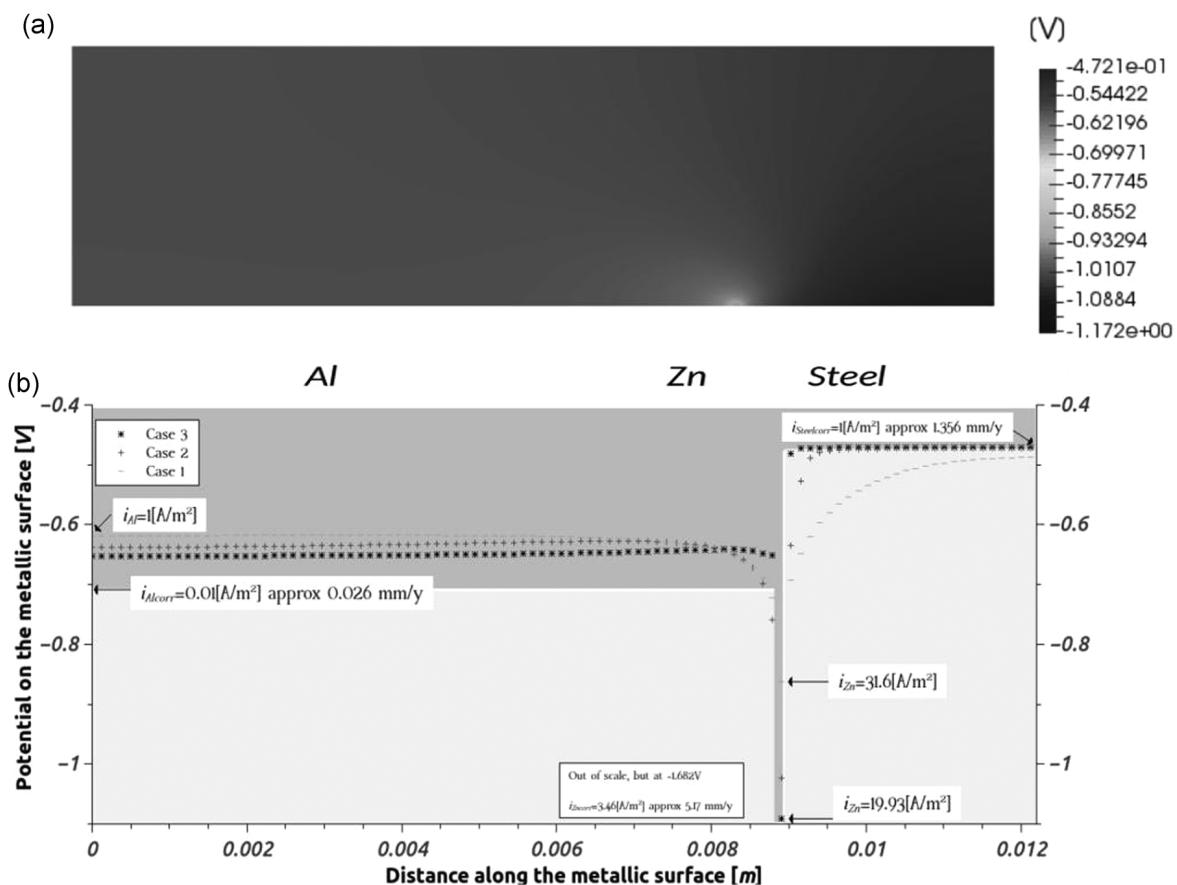
$$-k \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0. \quad (7)$$

Figure 2 shows the modified problem domain. The modeled metallic materials were for this case an Al-356 alloy,<sup>[10]</sup> pure zinc (99.99%),<sup>[11]</sup> and XC35 CS.<sup>[12]</sup> Two different electrolyte thicknesses were considered for the calculations: 5 and 50  $\mu\text{m}$ .

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

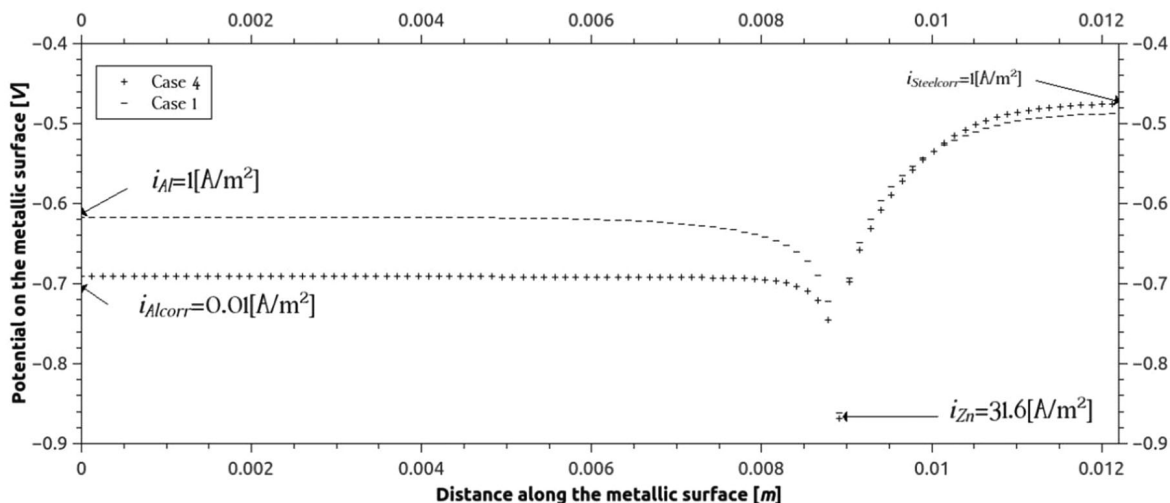
Figure 3a shows the electric potential distribution for a galvanic system under a thick electrolyte layer (5 mm) considering an electrolyte conductivity of 4.86 S/m. Such condition will be used as a reference for the following figures. The most negative potential values are concentrated around the zinc surface, which behaves as the anode of the galvanic system (corroding surface). It should thus provide some protection to the aluminum and steel surfaces.

Figure 3b shows the electric potential profile along the three metallic surfaces for the thickest electrolyte layer tested (5 mm) and the three different electrolyte



**FIGURE 3** (a) Electric potential distribution into the thick electrolyte layer (5 mm; cross-section system, see Figure 1) with electrolyte conductivity of 4.86 S/m; (b) electric potential profile along the three metallic surfaces for three electrolyte conductivities: 4.86 S/m (− Case 1), 0.486 S/m (+ Case 2), and 0.0486 S/m (\* Case 3). In pale gray color are the potential ranges where both aluminum alloy and steel are respectively protected. In contrast, dark gray color shows the potential ranges where each metallic component of the system is under corrosion





**FIGURE 4** Electric potential profile along the three metallic surfaces for the 4.86 S/m electrolyte conductivity. Case 1: electrolyte layer thickness = 5 mm; Case 4: electrolyte layer thickness = 1 mm

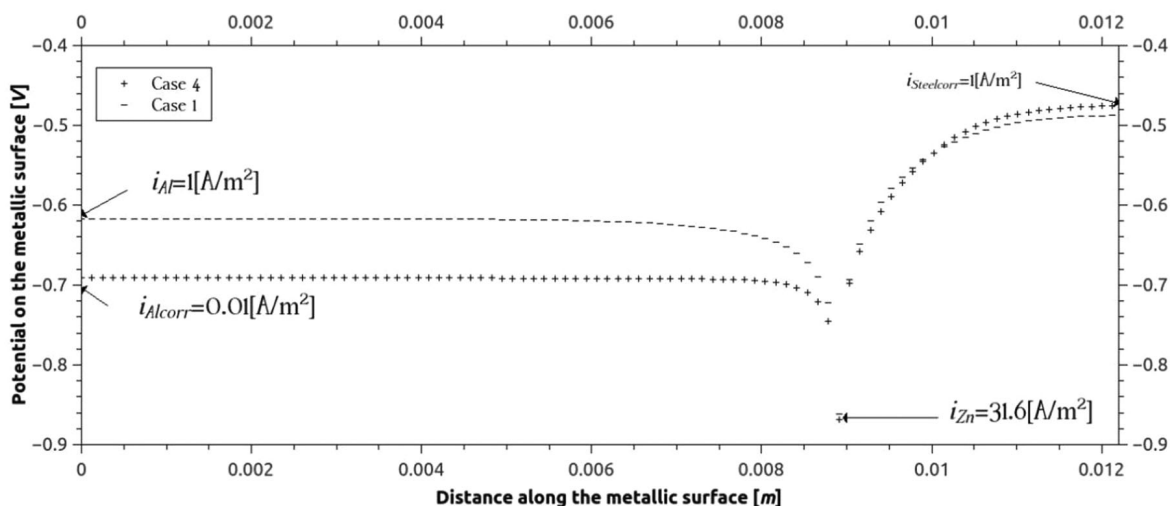
conductivities (4.86, 0.486, and 0.0486 S/m). Indicated therein is the corrosion potential of the materials (in the boundary among the dark and pale gray zones) with the corresponding corrosion current, extracted from the literature.<sup>[1-3]</sup>

As it is well known, whenever the metal potential is displaced positive to its corrosion value, the metal will sustain degradation (dark gray zone). If displaced more negative to its corrosion potential, it will become protected (pale gray zone).

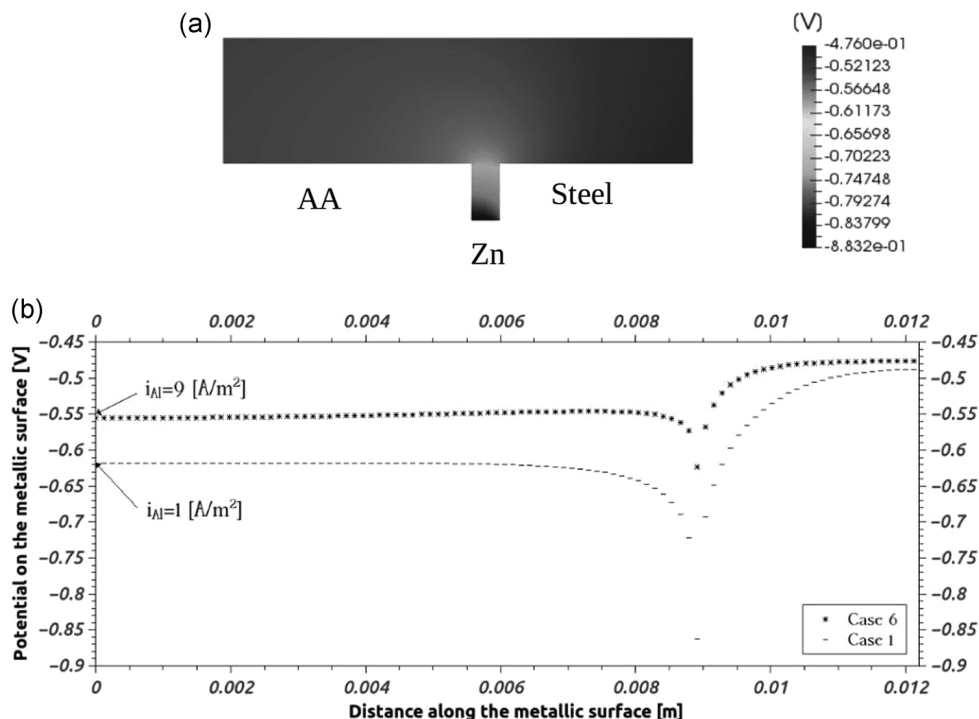
As presented in Figure 3b, the zinc washer does provide protection to the steel surface. For the three electrolyte conductivities studied, the latter attains a more negative potential than its corrosion value. However, the AA surface potential is shifted more positive to its corrosion value (unprotected) starting at distances

relatively close to zinc. This results from galvanic coupling with the steel counterpart. The larger the salt concentration in the electrolyte, the larger the corrosion sustained by the AA surface away from the zinc washer. At the same time, the zinc surface will corrode faster, as indicated by the arrows pointing to the minimum potential values found with 4.86 and 0.0486 S/m. Each arrow is labeled with its corresponding calculated current density.

Figure 4 compares the situation for an intermediate electrolyte thickness (1 mm) having the highest electrolyte conductivity (4.86 S/m) to that of the thickest film (5 mm). For the thinner film, the galvanic coupling of the AA surface with the steel structure becomes limited. Thus, the AA potential values turn more negative and shift closer to the corrosion potential. Degradation



**FIGURE 5** Electric potential profile along the three metallic surfaces for the 4.86 S/m electrolyte conductivity. Case 1: zinc washer thickness = 0.075 mm; Case 5: zinc washer thickness = 0.1 mm



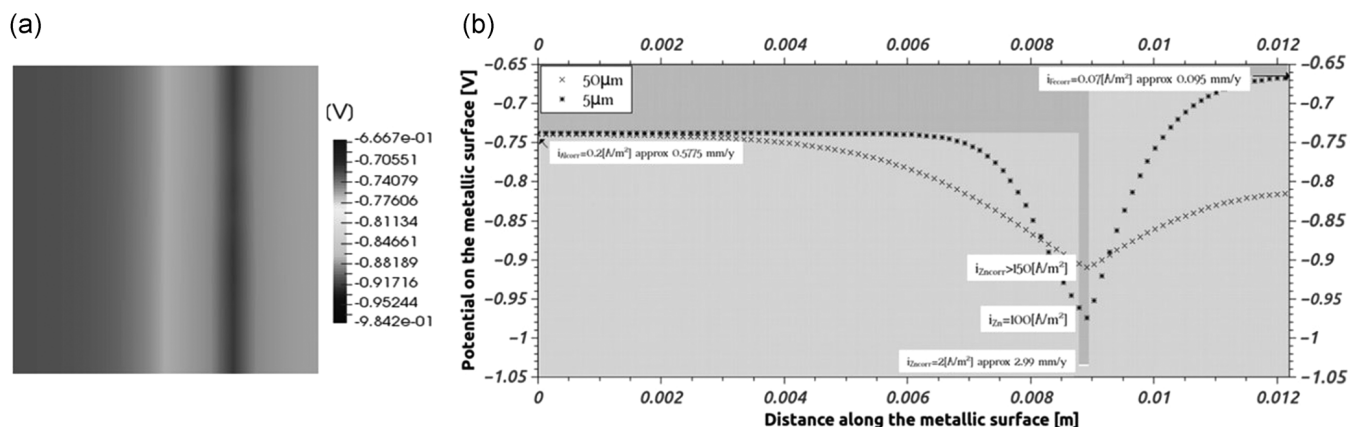
**FIGURE 6** (a) Electric potential distribution zoom-in around a recessed zinc surface (1.5-mm depth) for a thick electrolyte layer (5 mm) with electrolyte conductivity 4.86 S/m; (b) electric potential profile along the three metallic surfaces for: Case 1, zinc washer surface aligned to that of its neighbor metals and Case 6, zinc washer surface recessed 1.5-mm depth

current densities get thus favorably reduced by a factor of 100.

Increasing the zinc washer thickness in 25% from 0.075 to 0.1 mm does not lead to significant electric potential variations on the galvanic system as shown in Figure 5. However, a slight improvement of the AA protection provided by the zinc is achieved.

Figure 6 shows the effect of having the zinc surface recessed 1.5 mm from that of its neighboring metals (as presented in Figure 1b). The electric field becomes contained within the zinc recession due to the clear

geometrical blockage formed by the walls of the two neighbors (Figure 6a). This situation reduces considerably the extent of protection provided by the zinc washer on the AA and CS surfaces, resulting in catastrophic especially for the AA. The surface potential of both alloys increases significantly shifting more positive to their respective corrosion potential. Degradation current densities for the AA increase by a factor of 10 with respect to those observed with the thickest electrolyte layer (5 mm) and highest electrolyte conductivity (4.86 S/m). Such particular example shows the dramatic loss of the zinc-washer protective effect



**FIGURE 7** (a) Top view of the electric potential distribution along the metallic surfaces for a thin-electrolyte-layer ( $50 \mu\text{m}$ ) with electrolyte conductivity 4.86 S/m; (b) electric potential profile along the three metallic surfaces for  $\times 50 \mu\text{m}$  electrolyte-layer thickness and  $* 5 \mu\text{m}$  electrolyte-layer thickness

as the material is degraded by galvanic action. The observation is of utmost importance for the design of reliable protection systems.

Removing the zinc washer from the galvanic system results in a significant increase of the AA degradation. In such a system, the latter behaves solely as anode and hence sustains degradation current densities about 20 times larger than when the washer is present. Such analysis proves the utility of incorporating the zinc washer into the chassis design.

The thin-electrolyte-layer model, in contrast, is of great relevance to analyze the effect of atmospheric humidity condensation on the galvanic behavior of the system-of-interest. Figure 7a presents the electric potential distribution along the metallic surfaces (top view) for an electrolyte thickness of 50  $\mu\text{m}$ . Compared with the reported corrosion potentials of zinc, the AA and steel ( $-1.08$ ,  $-0.74$ , and  $-0.65$  V vs. SCE, respectively<sup>[10–12]</sup>), the zinc surface is the only one found to be anodically polarized. It thus sustains accelerated degradation effects (the AA and steel are either at their corrosion potential or at more negative potential values).

Figure 7b compares the effect of electrolyte layer thickness for the 50 and 5  $\mu\text{m}$  models. The decrease in film thickness reduces the extent of the region where the zinc protects the AA and steel surfaces. The zinc corrosion rate is also reduced.

Figure 7 proves that the large availability of oxygen (coming into the system from the atmosphere) on cathodic regions, which is associated to thin electrolyte layers, leads to accelerated corrosion rates of the anodic regions. In our current model, this translates to zinc corrosion current densities 100–150 times larger than those reported for its free corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ). For the thin electrolyte case, the introduction of the zinc washer into the AA/CS system guarantees the protection of both metals to a certain extent. However, the resulting higher degradation rates of zinc will not allow such protection to remain active during long time periods. In any case, as the zinc surface recedes due to degradation, geometrical blockage of the electric field will shorten even more the protection time span.

## 4 | CONCLUSIONS

The combined presence of the zinc washer and a thin electrolyte layer on the galvanic system AA–steel is advantageous. It frees the AA and steel structures from the adverse galvanic coupling effects that would otherwise occur between both of them if the zinc were not present and the electrolyte layer was thicker. Furthermore, it even provides cathodic protection to the surface regions adjacent to the washer. However, on the other side, accelerated zinc

degradation leads to expect a reduction of the period during which the protection remains effective.

Even more, as the zinc surface recedes due to deterioration, geometrical blockage of the electric field comes into play (as already explained in Figure 6). Based on these findings, the geometrical system design should be reviewed.

It is important to note that corrosion model results need to be discussed in conjunction with results from structural models determining mechanical stress distributions on the galvanic system members during service. This is particularly useful for certain situations where mechanical and electrochemical effects interact intimately with each other. This leads to either accelerated mechanical fatigue or accelerated corrosion behavior. For example, the passive layer conferring aluminum its corrosion resistance is reported to work under compression. In this direction, it can only support a specific amount of substrate deformation without breaking. Any mechanical factor that reduces the protective layer integrity leads to increased corrosion rates of the substrate material. On the other side, electrochemical degradation may increase surface roughness appreciably. This, in turn, generates specific stress concentrations that reduce the fatigue life of the material.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study has been financed by the UNAM-DGAPA-PAPIIT program (TA100318) and by Metalsa S.A. The first author acknowledges the Conacyt master scholarship. Authors acknowledge the support by GRECCO, LIMO, and PND laboratories from PUNTA-UNAM.

## ORCID

Allan Ruiz-Garcia  <http://orcid.org/0000-0001-9542-2019>

Rodrigo Mayen-Mondragon  <http://orcid.org/0000-0002-5203-825X>

Joan Genesca  <http://orcid.org/0000-0002-9096-9928>

Jaime Taha-Tijerina  <http://orcid.org/0000-0001-6781-9414>

Rodrigo Montoya  <http://orcid.org/0000-0001-5529-9167>

## REFERENCES

- [1] H. Nady, *Egypt. J. Pet.* **2016**, 26, 905.
- [2] S. L. Lee, Y. C. Cheng, W. C. Chen, C. K. Lee, A. H. Tan, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 135, 503.
- [3] S. Qu, X. Pang, Y. Wang, K. Gao, *Corros. Sci.* **2013**, 75, 67.
- [4] R. S. Munn, O. F. Devereux, *Corrosion* **1991**, 47, 612.
- [5] R. S. Munn, O. F. Devereux, *Corrosion* **1991**, 47, 618.
- [6] B. D. Reddy, *Introductory Functional Analysis: With Applications to Boundary Value Problems and Finite Elements (Texts in*

- Applied Mathematics Vol. 27*), Springer-Verlag, New York, NY **1998**.
- [7] S. Palani, T. Hack, J. Deconinck, H. Lohner, *Corros. Sci.* **2014**, 78, 89.
- [8] A. Ruiz-Garcia, E. Jimenez-Gonzalez, E. Cano, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca, R. Montoya, *Electrochem. Commun.* **2019**, 104, 106485.
- [9] R. Montoya, J. C. Galván, J. Genesca, *Corros. Sci.* **2011**, 53, 1806.
- [10] M. V. Rendón, J. A. Calderón, P. Fernández, *Quim. Nova* **2011**, 34, 1163.
- [11] A. G. Muñoz, S. B. Saidman, J. B. Bessone, *Corros. Sci.* **2001**, 43, 1245.
- [12] Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy, T. Bouissou, *Corros. Sci.* **1995**, 37, 1823.

**How to cite this article:** Ruiz-Garcia A, Mayen-Mondragon R, Genesca J, Morales-Murillo E, Taha-Tijerina J, Montoya R. Numerical simulation of the aluminum–zinc–steel galvanic system for new designs of automotive chassis. *Materials and Corrosion*. 2019;1–8. <https://doi.org/10.1002/maco.201911166>



## Short communication

## The corrosion products in a carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under thin electrolyte films: An efficient model

A. Ruiz-Garcia<sup>a</sup>, E. Jimenez-Gonzalez<sup>b</sup>, E. Cano<sup>c</sup>, R. Mayen-Mondragon<sup>a</sup>, J. Genesca<sup>a</sup>, R. Montoya<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Polo Universitario de Tecnología Avanzada (PUNTA), Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apodaca, Nuevo León 66629, Mexico<sup>b</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), CDMX 04510, Mexico<sup>c</sup> Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Galvanic corrosion  
Atmospheric corrosion  
Computational and theoretical electrochemistry

## ABSTRACT

An electrochemical model was developed to predict the transient distribution of species generated during corrosion of a carbon steel/AA7075 aluminum alloy galvanic couple. Both metals were set under a confined electrolyte layer of thickness 50 μm containing ten interacting chemical species. The model was solved by the finite element method. The main contribution of the model is the use of an extra source term within some governing equations to avoid solving for the O<sub>2</sub> concentration in extremely thin domains. The solution is rendered as top-view instead of the usual cross-sectional one.

The whole model provides both a light computational code and a robust approach to the phenomenon under study.

Transient experimental pH measurements were achieved with the help of an innovative setup implemented for micrometric electrolyte layers. The experimental and predicted pH fronts had an acceptable level of agreement.

## 1. Introduction

Environmental regulations are pushing the automotive and aeronautical industries to reduce pollution emissions by producing more and more energy-efficient transport systems. Currently, major efforts are being directed towards weight reduction, replacing certain ferrous alloys by lighter alloys within the vehicle structure. Thus, advanced vehicle designs result in a combination of different metallic components in contact with each other within the structure. Such a situation significantly increases the risk of galvanic-couple formation. Studying and predicting the electrochemical behavior of galvanic systems by means of advanced numerical methods should provide efficient and reliable answers to some of the challenges faced by modern transport industries. The present work contributes in this direction by numerically predicting the transient distribution of electric current and chemical species for a carbon steel/aluminum alloy couple in contact with a thin electrolyte layer.

Over the last few decades, several models have been developed using the finite element method (FEM) to study the corrosion phenomenon.

## 1.1. Potential models

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1)$$

Using Eq. (1) as a governing equation, and proper boundary conditions, it is possible to derive electric current and potential distributions for several applications, including cathodic protection systems and galvanic couples. There has been fundamental work applying this equation in the corrosion field for decades [1–4]. Multiple modifications to the equation sets have been successfully implemented. For example, the use of source terms on the right-hand side of Eq. (1) has been justified by Montoya [5]. Palani's work [6] used a source term to account for the current component normal to the electrode surface, considering a thin electrolyte layer.

In [7] a model is proposed which includes O<sub>2</sub> diffusion within the electrolyte and predicted coupling effects as a function of the electrolyte thickness.

## 1.2. Transport models

Transport models couple mass balances for electrolyte species to the

\* Corresponding author.

E-mail address: [rmontoyal@unam.mx](mailto:rmontoyal@unam.mx) (R. Montoya).<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106485>

Received 21 May 2019; Received in revised form 17 June 2019; Accepted 18 June 2019

Available online 21 June 2019

1388-2481/ © 2019 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Poisson equation or to the electroneutrality condition [8]. The Computational Electrochemistry Group from VUB has worked extensively with multi-ion transport and reaction models [9–16].

Recent works have pointed out the importance of reducing computational time by simplifying domain geometry. In [15] a dynamic corrosion process for thin and ultra-thin electrolytes was simulated. In [16] the reduction of one spatial-dimension is fully justified for some chemical species when working with thin electrolyte layers.

After an extensive bibliographic review, it was found that the literature focuses on full-immersion transport models. Thin electrolytes cases are, however, the core challenge in several electrochemical fields. The present paper is a contribution (based on [5,6] and [16]) within the field of atmospheric corrosion to reduce numerical calculations and overcome limitations regarding the electrolyte thickness. It justifies a reduction in spatial dimensions for every species present in the electrolyte when working with thin films.

The experimental and predicted transient pH 9.7 fronts showed good agreement.

As far as the authors are aware, this is the first time that a transient theoretical pH front has been experimentally validated under micro-metric electrolyte films.

## 2. Theory and calculation

Homemade codes were developed to simulate the corrosion behavior of a carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under a micro-meter scale electrolyte layer. The model considered both electrochemical and homogeneous reactions. The participating species are presented in Table 1 and the homogeneous reactions considered are given in Table 2.

### 2.1. Governing equations in the electrolyte

Nernst-Planck equations, neglecting the convective term, were used to calculate the concentration distribution of species within the electrolyte layer:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j + z_j u_j F \nabla \cdot (C_j \nabla \phi) + R_j \quad (2)$$

where  $C_j$ ,  $R_j$  and  $\phi$  are the concentration (mol/m<sup>3</sup>), the net generation/consumption rate due to chemical reactions (mol/m<sup>3</sup> s) and the potential (V) within the electrolyte.  $D_j$ ,  $z_j$  and  $u_j$  are respectively the diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s), the charge number, and the ionic mobility (s mol/kg) of species  $j$ .

Regarding  $\phi$ , this could be described by Eq. (1) using proper boundary conditions that consider electrochemical kinetic parameters [17,18]. However, when working with thin films, such boundary conditions can be included in the governing equation as follows:

$$\Delta \phi = \frac{f_j(\phi(x))}{\delta k} \quad (3)$$

where  $f_j(\phi(x))$  is the fitting function corresponding to the polarization

**Table 1**  
Simulation parameters.

Species	$z_i$	$D(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$C_{\text{bulk}}$ (mol/m <sup>3</sup> )	Reference
Na <sup>+</sup>	+1	1.334	600	[9,24]
Cl <sup>-</sup>	-1	2.032	600	[9,24]
H <sup>+</sup>	+1	9.311	$1 \times 10^{-4}$	[9,24]
OH <sup>-</sup>	-1	5.273	$1 \times 10^{-4}$	[9,24]
Al <sup>3+</sup>	+3	0.541	$4.47 \times 10^{-13}$	[9,24]
AlOH <sup>2+</sup>	+2	0.541	$4.27 \times 10^{-11}$	[9,13]
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+1	0.541	$4.98 \times 10^{-9}$	[9,13]
Al(OH) <sub>3</sub>	0	0.541	$9.94 \times 10^{-7}$	[9,13]
AlCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+2	0.541	$6.72 \times 10^{-13}$	[9,13]
AlOHCl <sup>+</sup>	+1	0.541	$7.12 \times 10^{-11}$	[9,13]

**Table 2**  
Homogeneous reactions and kinetic constants.

Reaction equation	$k_f$	$k_b$	Reference
A) H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	$1.00 \times 10^{-8a}$	$1.00^b$	[18]
B) Al <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ AlOH <sup>2+</sup>	$1.00 \times 10^{3b}$	$1.05 \times 10^{-4a}$	[25]
C) AlOH <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$1.00 \times 10^{3b}$	$8.58 \times 10^{-4a}$	[26]
D) Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Al(OH) <sub>3</sub>	$1.00 \times 10^{3b}$	$5.02 \times 10^{-4a}$	[26]
E) Al <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ AlCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$2.26 \times 10^{-1b}$	$75.27^a$	[26,27]
F) AlOH <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ AlOHCl <sup>+</sup>	$19^b$	$5.7 \times 10^{3a}$	[26,27]

<sup>a</sup> 1/s.

<sup>b</sup> m<sup>3</sup>/mol s.

curve (see next section),  $\delta$  the electrolyte thickness and  $k$  the average conductivity of the electrolyte (4.96 S/m) [6].

Eq. (3) implies a partial dimensional reduction of the problem and is justified since when working in ultra-thin films the potential gradients along the direction normal to the electrode surfaces can be neglected [6].

The present work proposes a similar approach for the equations governing mass transport (Fig. 1).

### 2.2. Introduction of a source term in the Nernst-Planck equation

The electrolyte thickness can be incorporated into a source term  $S_j$ . This is justified in thin electrolyte films since the electrolyte could be approximated as having no concentration gradients in the  $z$ -direction and fluxes  $N_{\text{Al}^{3+}}$  and  $N_{\text{OH}^-}$  entering in the electrolyte perpendicular to the electrode surface.

$S_j$  is then added to Eq. (2) for two species only:  $j = \text{Al}^{3+}$  and  $j = \text{OH}^-$ .

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j + z_j u_j F \nabla \cdot (C_j \nabla \phi) + R_j + S_j$$

$$j = \text{Al}^{3+}, \text{OH}^- \quad (4)$$

Defining  $S_j$  as:

$$S_{\text{OH}^-} = \frac{\nu_{\text{OH}^-} f_{\text{OH}^-}(\phi(x))}{\delta n F}; x \in \Omega_1 \quad (5)$$

$$S_{\text{Al}^{3+}} = \frac{\nu_{\text{Al}^{3+}} f_{\text{Al}^{3+}}(\phi(x))}{\delta n F}; x \in \Omega_2 \quad (6)$$

where  $n$  is the number of the transferred electrons in each heterogeneous reaction;  $\nu$  is the stoichiometric coefficient of species OH<sup>-</sup>; and Al<sup>3+</sup>,  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  are the domains representing the carbon steel and aluminum alloy surfaces, respectively.  $f_{\text{OH}^-}$  and  $f_{\text{Al}^{3+}}$  represent the potential-current relation on both electrodes [6,17].

These source terms and the simplification made here in thin domains nullify the bottom boundary conditions shown in Fig. 1a. The border of the new domain is  $\Gamma_1 \cup \Gamma_2$ , as shown in Fig. 1b.

Two electrochemical reactions were considered:

Aluminum oxidation:



O<sub>2</sub> reduction:



The source-term-required anodic and cathodic polarization curves were taken from the rotating disk electrode (RDE) data reported in [19,20] for aluminum 7075 alloy and carbon steel, respectively.

It is worth pointing out that RDE tests provide a uniform mass transport regime which makes it possible to consider key electrochemical kinetic parameters for thin electrolyte layers [6,21]. The conditions imposed under rotating disk tests make the bulk of the electrolyte homogeneous, leaving a gradient of O<sub>2</sub> only on the diffusive layer, which is so small that it could be incorporated into the boundary conditions.

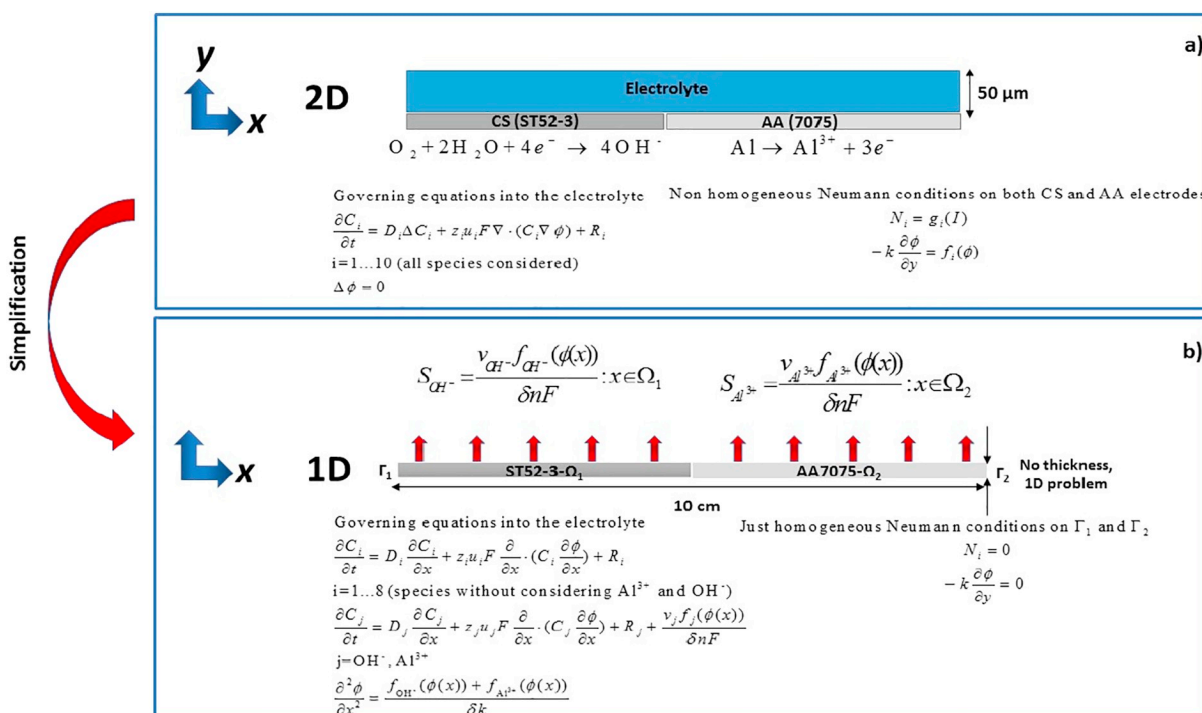


Fig. 1. Geometrical representation, governing equations and boundary conditions of (a) the 2D original model and (b) the 1D geometrical simplification solved in the present work.

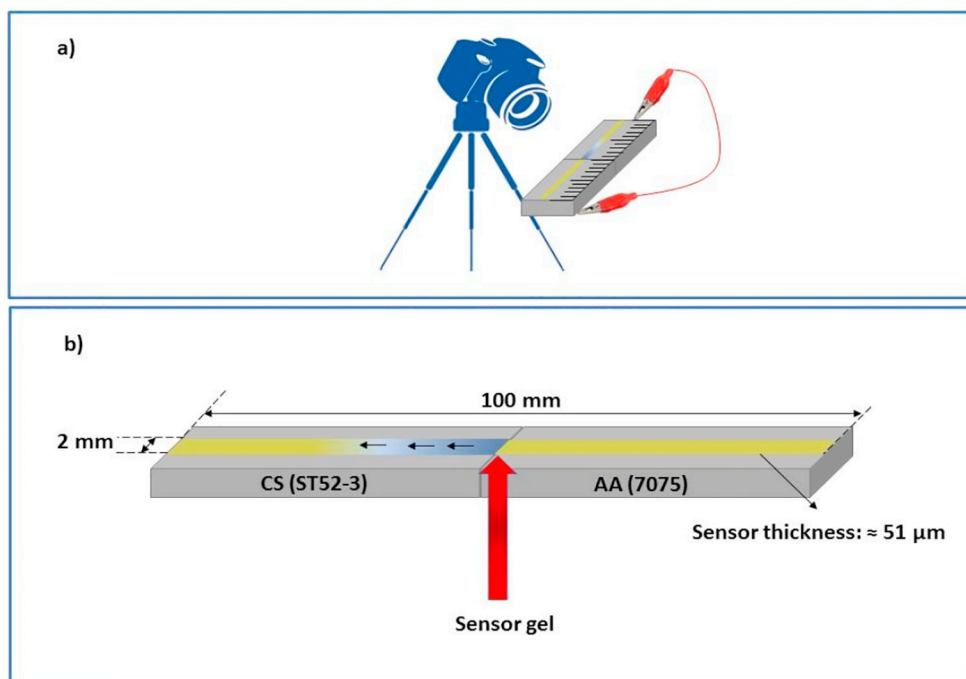
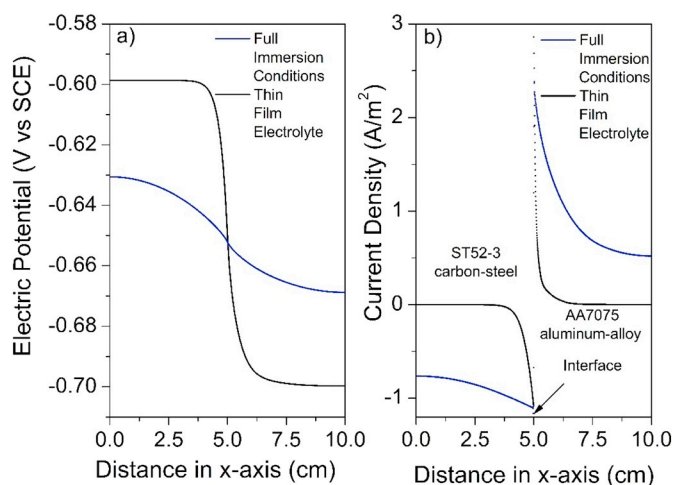


Fig. 2. (a) Experimental setup used to track pH fronts (b) enlargement giving the dimensions of the system. The metallic couple is covered with an electrolyte (3% agar + 0.6M NaCl + Thymol blue) of micrometric thickness.

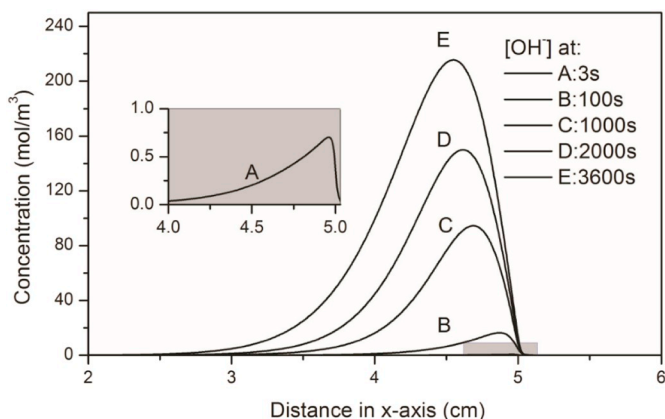
The natural consequence of such a simplification is that boundary conditions are simplified into homogeneous Neumann-type conditions as shown in Fig. 1b. It is important to note that the domain was refined in the neighborhood of the metallic joint for numerical purposes.

In short, the logic behind this proposal is based upon the fact that under atmospheric corrosion conditions  $\text{O}_2$  is supplied almost directly to the metallic surface, except for the presence of a thin electrolyte film. This suggests a process with low  $\text{O}_2$  transport limitations, so that the

RDE results are proper input data for corrosion models under thin electrolyte films [6,21]. This means that including the  $\text{O}_2$  kinetics (RDE) as boundary conditions makes it possible to neglect the normal  $\text{O}_2$  concentration gradient and leads to a one geometrical dimension reduction in the mathematical description of the problem. However, this approximation is not suitable for cases of  $\text{O}_2$ -transport-limited current density.



**Fig. 3.** (a) Potential and (b) current density distributions for the carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under electrolytes of thickness  $50\ \mu\text{m}$  and  $10\ \text{mm}$  (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 4.** Predicted  $\text{OH}^-$  transient concentration profile along the surface of the carbon steel/aluminum alloy galvanic couple.

### 3. Experimental procedure

A home-made sensor [22] was designed to measure transient pH fronts on micrometric electrolyte layers. The principle of the device is shown schematically in Fig. 2.

The sensor was the electrolyte itself since this was composed of 3% agar-agar and thymol blue dissolved in a  $0.6\ \text{M}$  NaCl solution.

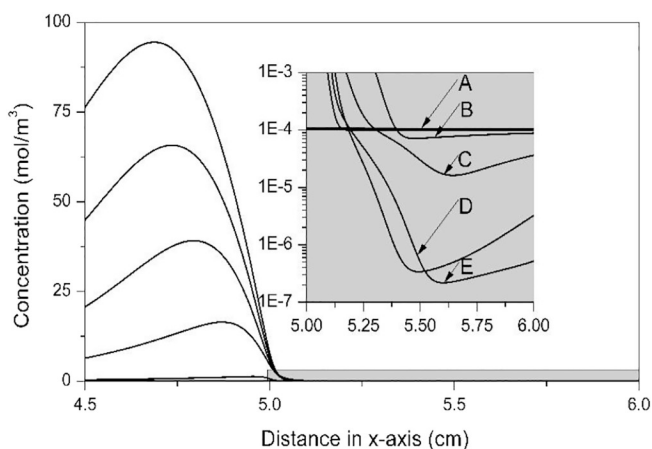
The sensor was calibrated to determine the exact pH value at which it turned blue, using a pH-meter (Thermofisher Orion Star A329).

The images obtained were analyzed using the Tracker 5.0 video analysis software to clearly distinguish the evolution of the blue fronts.

### 4. Results and discussion

Fig. 3 presents the predicted potential and current density distributions at the surface of the galvanic couple for both the present model (film  $50\ \mu\text{m}$  thick) in black and a traditional 2D model considering a thick film ( $10\ \text{mm}$ ) in blue. The main difference is the length of the polarized area. For thin films, polarization is mainly observed around the metallic joint. Meanwhile, far away from the cathode–anode joint, both potential and current remain almost unaffected.

These results confirm that the thinner the electrolyte, the more aggressive and localized is the corrosion.



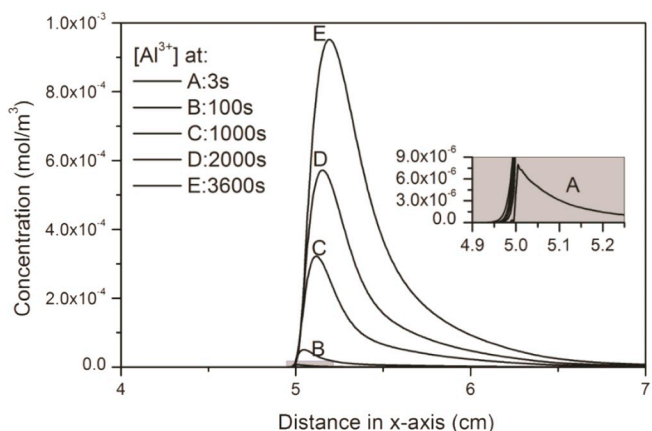
**Fig. 5.** Predicted  $\text{OH}^-$  transient concentration profiles close to the metallic joint. Curves A, B, C, D and E show  $\text{OH}^-$  concentration profiles on the aluminum surface at  $t = 0\ \text{s}$ ,  $50\ \text{s}$ ,  $200\ \text{s}$ ,  $600\ \text{s}$  and  $1000\ \text{s}$ , respectively.

Fig. 4 shows the concentration profiles of  $\text{OH}^-$  within the electrolyte at different simulation times as a function of the distance  $x$ . In the steel domain, in the vicinity of the metallic joint, the electrolyte quickly turns alkaline due to the important role of Reaction 7. The location of the maximum concentration peak is displaced with time towards the center of the steel electrode domain. This peak shift is due to the consumption of  $\text{OH}^-$  by the homogeneous reactions (Table 2) involving ions generated on the aluminum-alloy electrode, which migrate and diffuse towards the carbon-steel domain.

Fig. 5 shows the concentration effect in the aluminum neighborhood close to the metallic joint. Due to the lack of production of  $\text{OH}^-$  in this neighborhood, and the reactions B, C and D (Table 2) which take place everywhere in the electrolyte, acidification of the electrolyte is predicted. This important observation was already demonstrated experimentally in [23].

Fig. 6 shows the concentration profiles of  $\text{Al}^{3+}$  within the electrolyte layer along the electrodes at different simulation times. As in the case of  $\text{OH}^-$ , the peak shifts away from the joint due to the homogeneous reactions consuming  $\text{Al}^{3+}$  and involving species produced on the carbon-steel electrode.

Figs. 7 and 8 present the concentration profiles of several aluminum corrosion products after  $100\ \text{s}$  and  $3600\ \text{s}$ , respectively. The former shows that all compounds involving the  $\text{OH}^-$  species have a concentration peak close to the joint but slightly shifted towards the anode region. This results from the larger diffusion coefficient of  $\text{OH}^-$ , whose production is restricted to the cathode region, compared to that of



**Fig. 6.** Predicted  $\text{Al}^{3+}$  transient concentration profiles along the surface of the carbon steel/aluminum alloy galvanic couple.



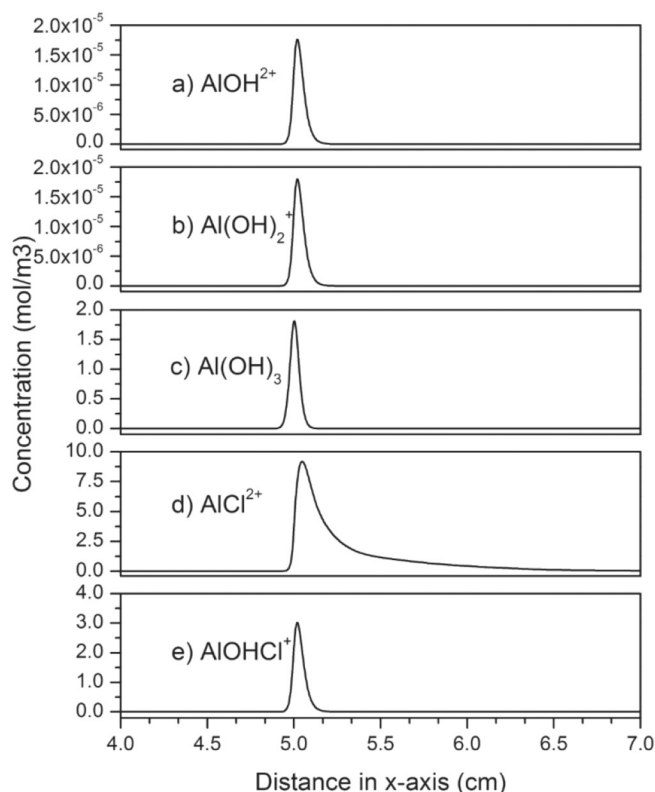


Fig. 7. Predicted concentration profiles of aluminum compounds along the surface of the carbon steel/aluminum alloy galvanic couple after 100 s.

aluminum ions. As the  $\text{OH}^-$  ions initially achieve a concentration-maximum in this region, equilibria B, C, D and F in Table 2 are affected and displaced towards the right by the law of mass action. Thus, the profiles of their corresponding products also achieve a maximum in the same region.

The fact that aluminum compounds present at the beginning of the corrosion process show a concentration maximum adjacent to the metallic joint is also a natural consequence of the huge current density observed within the region (Fig. 3). Nevertheless, after a while (Fig. 8), the chemical reactions as well as the effects of migration and diffusion displace such maxima towards the center of the aluminum alloy surface. The exception is  $\text{Al(OH)}_3$ , a compound without charge, whose maximum concentration remains at the same position.

Fig. 9 supports the trends predicted by the present model, at least concerning  $\text{OH}^-$  evolution.

At the very beginning of the galvanic phenomenon (during the first 5 s), the model predicts very fast production of  $\text{OH}^-$  ions, which is far from the experimental observation. Nevertheless, after this very short period, the predicted trends align more closely with experimental results.

This early behavior of the model is explained in terms of the RDE measurements used as input data for the model, since this work follows the hypothesis that under very thin electrolytes (where free access of atmospheric  $\text{O}_2$  is guaranteed) the kinetics of the cathodic reaction could be approximated by RDE measurements, where  $\text{O}_2$  is supplied to the cathodic surface in a similar way to atmospheric corrosion. Nevertheless, this hypothesis does not seem to be valid during the very early stages of the process (0–5 s) since the electrochemical reaction is slower and no constant concentration of  $\text{O}_2$  could be considered.

Finally, it is reasonably certain that the presence of the agar in the electrolyte affects the diffusion of the chemical species and probably contributes to the deviation between the numerical and experimental findings shown in Fig. 9. Nevertheless, the contribution of such effects is modest since similar experiments were carried out without agar

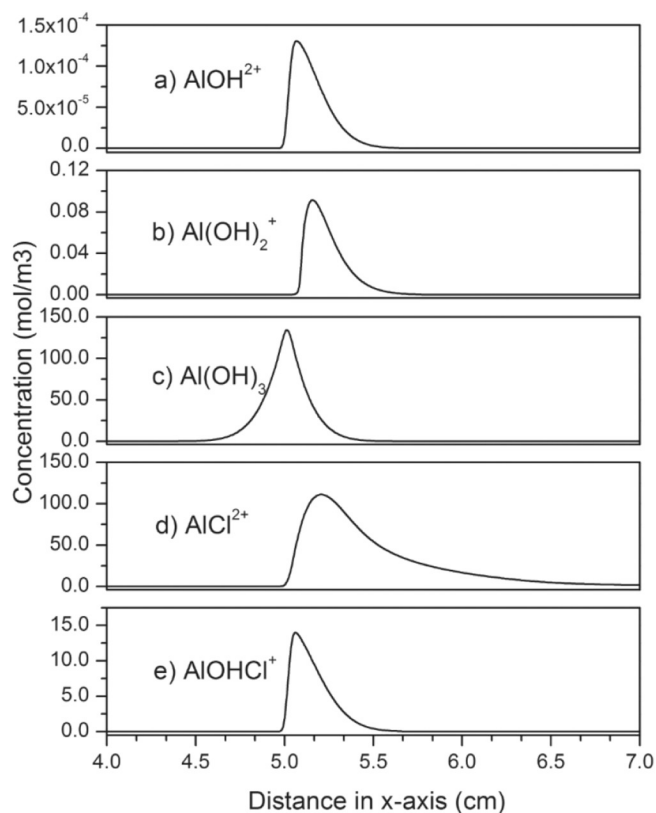


Fig. 8. Predicted concentration profiles of aluminum compounds along the surface of the carbon steel/aluminum alloy galvanic couple after 3600 s.

present and very similar results were obtained during the first 2 min. However, evaporation issues are present over longer periods.

## 5. Conclusions

The system studied in the present work is of great interest in the atmospheric corrosion field. Modeling such a thin domain presents challenges that need to be tackled. The developed model has several advantages in this connection as it is a fast and powerful tool providing key information that can be used to better understand and improve corrosion protection systems.

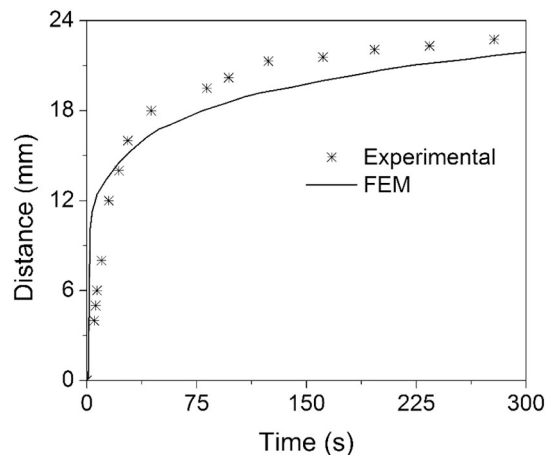


Fig. 9. Numerical simulations and experimental results obtained by tracking the advance of the pH 9.7 front. The y axis goes from the metallic joint to the carbon steel side of the electrode.

## Acknowledgements

This work has been financed by the UNAM-DGAPA-PAPIIT program (TA100318). A.R.G. acknowledges the Conacyt scholarship. Authors acknowledge the support of LIMO and PND laboratories from PUNTA-UNAM.

## References

- [1] R.S. Munn, O.F. Devereux, *Corrosion* 47 (8) (1991) 612–618.
- [2] R.S. Munn, O.F. Devereux, *Corrosion* 47 (8) (1991) 618–634.
- [3] R.G. Kasper, M.G. April, *Corrosion* 39 (5) (1983) 181–188.
- [4] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 98 (3) (1951) 116–128.
- [5] R. Montoya, J.C. Galván, J. Genesca, *Corros. Sci.* 53 (5) (2011) 1806–1812.
- [6] S. Palani, T. Hack, J. Deconinck, H. Lohner, *Corros. Sci.* 78 (2014) 89–100.
- [7] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, *Corros. Sci.* 53 (1) (2011) 201–207.
- [8] H. Simillion, O. Dolgikh, H. Terryn, J. Deconinck, *Corros. Rev.* 32 (3–4) (2014) 73–100.
- [9] L.C. Abodi, Y. Gonzalez-Garcia, O. Dolgikh, C. Dan, D. Deconinck, J.M.C. Mol, H. Terryn, J. Deconinck, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 556–563.
- [10] L.C. Abodi, J.A. DeRose, S. Van Damme, A. Demeter, T. Suter, J. Deconinck, *Electrochim. Acta* 63 (24) (2012) 169–178.
- [11] M.S. Venkatraman, I.S. Cole, B. Emmanuel, *Electrochim. Acta* 56 (24) (2011) 8192–8203.
- [12] S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, G. Santarini, *Corros. Sci.* 46 (6) (2004) 1431–1465.
- [13] O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, O. von Trzebiatowski, *Electrochim. Acta* 54 (19) (2009) 4514–4524.
- [14] V. Topa, A.S. Demeter, L. Hotoiu, D. Deconinck, J. Deconinck, *Electrochim. Acta* 77 (2012) 339–347.
- [15] H. Simillion, N. Van den Steen, H. Terryn, J. Deconinck, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 149–158.
- [16] H. Simillion, N. Van den Steen, R. Montoya, H. Terryn, J. Deconinck, *J. Electrochem. Soc.* 163 (14) (2016) C873–C882.
- [17] R.S. Munn, *Mater. Perform.* 21 (8) (1982) 29–36.
- [18] N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, O. Néel, *Corros. Sci.* 52 (1) (2010) 130–139.
- [19] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, *J. Appl. Electrochem.* 40 (3) (2010) 631–637.
- [20] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, *J. Electrochem. Soc.* 159 (1) (2011) C1–C7.
- [21] C. Liu, J. Srinivasan, R.G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* 164 (13) (2017) C845–C855.
- [22] Y. Hirohata, K. Nishida, T. Haruna, K. Noda, *J. Jpn. Inst. Metals* 81 (11) (2017) 495–501.
- [23] E. Hakansson, PhD Dissertation in Department of Mechanical and Materials Engineering, School of Engineering and Computer Science. University of Denver, 2016.
- [24] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [25] L.P. Holmes, D.L. Cole, E.M. Eyring, *J. Phys. Chem.* 72 (1) (1968) 301–304.
- [26] R.T. Foley, T.H. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* 129 (3) (1982) 464–467.
- [27] R.T. Foley, T.H. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* 129 (3) (1982) 27–32.