



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

*CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE
ÁNODOS DE SACRIFICIO DE Al-Zn-In*

TESIS DE LICENCIATURA

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico Metalúrgico

Presenta:

MEDRANO VERTIZ WALTER VLADIMIR



Facultad de Química "UNAM"

MÉXICO, D.F.

2007



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	Prof. GUILLERMO FAUSTO SALAS BANUET
Vocal	Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
Secretario	Prof. JOSE GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA
1er. Suplente	Prof. ADRIAN MANUEL AMARO VILLEDA
2º Suplente	Prof. VIANEY TORRES MENDOZA

Sitio en donde se desarrolló el tema: Edificio D, Facultad de Química, UNAM

Asesor:

IQM Guillermo Fausto Salas Banuet

Supervisor técnico:

M en I José Hernández

Sustentante:

Medrano Vertiz Walter Vladimir

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la máxima casa de estudios, a la *UNAM*, por formarme como profesionista y enseñarme los valores éticos y de servicio. Porque mi corazón azul palpita de alegría y de orgullo cada vez que recorro *C.U.*, por que cada vez que escucho una *GOYA* se me enchina la piel, la piel dorada, por eso: simple y sencillamente soy *PUMA*, *PUMA POR SIEMPRE*.

Al I.Q.M. *Guillermo Salas*, por enseñarme a pensar, adrotinarme a ser un eterno aprendiz, por sus consejos en mis tiempos de flaqueza y enseñarme como actuar como un adulto, por ser un gran amigo. Memo, de todo corazón GRACIAS.

Al IQM *José G. Ramírez V.* por sus aportaciones y alentarme con el presente trabajo; por darme su confianza y mostrarme su paciencia.

Al Dr. *Francisco Javier Rodríguez G.* por sus aportaciones para la culminación del presente trabajo.

Al M. en I. *José Hernández*, por su valiosísima colaboración, aporte y enseñanza en el área de electroquímica.

A *Alexis Joffre*, (*cabañitas*), recuerda que parte de esté trabajo es tuyo.

A *Ursula* (Hp 48 X -q.e.p.d.-), *Gala* (Compaq), *Juaquinita* (propiedad de Leo), *Frida* (USB), *Tota* (USB), *Kika* (I pod), *Sabina* (Ford), por su ayuda.

A todas las personas que me ayudaron y aportaron su granito de arena en el presente trabajo entre ellos a IQM *Ignacio Piña*, M. en I. *Edgar Onofre*, M. en C. *Ma. Eugenia Noguez*, don *Fermín* y Don *Gaby*.

A mis compañeros metaleros por las buenas y malas, ha! y esos entrañables convivios, *Pepe*, *Compa*, *Manuel*, *Orta*, *Fer*, *Leo Torres*, *Jonhy*, *Janet*, *Charmin*, *Ata*, *Cesar*, *Laura*, *Stanli*, *Luisa*, *Rafa*, *Tulio*, *Paco*, *Lazaro*, *Aldair*, *Saul*, *Angel*, *Monica*, *Erika*, *Ventura*.

A mis compañeros y amigos de siempre, *Lore*, *Marisol*, *Israel*, *Edson*, *Rodrigo*, *Ariana Samanta*, *Jacobo Morales*, *Luis Ariel*, *Fatima*, *Juanito*.

Tio *Beto*, he aprendido mucho de su historia, gracias.

A **DIOS** por llevarme entre sus manos.

DEDICATORIAS

La dedicatoria especial es a mis padres, **Arturo Medrano S.** y **Ma. De la Paz Juan V.**, a ustedes les debo todo, lo que soy y seré, soy carne de su carne y con sus esfuerzos han logrado impulsarme, esto es su trabajo, su esfuerzo, en esa maquina de coser, en ese taller de carpintería, me impulsaron y me mantuvieron, enseñándome que puedo crecer y creer en mí y estoy orgulloso de ustedes, en verdad esto es suyo, LOS AMO.

A mis hermanos *Libian L. Medrano* y *Marvin Ottoniel Medrano*, no saben como los extraño y los amo.

A mi abuelo *Arturo Medrano Guerra* (general), espero tener esa fuerza y sabiduría que usted tiene, en verdad me ha enseñado demasiado sobre la vida y mis raíces salvadoreñas. Lo quiero mucho.

A mis sobrinos, *Hamlet* y *Eyla*, simplemente me vuelven loco.

A mi cuñis, *Rogelio*, quizás el hermano mayor que nunca tuve.

A mis mejores amigos, sin ustedes no sabría que es tener un hermano extra, *Hugo Martell*, *Leonardo Luna*, *Orlando Flores*, *Perla Flores*, *Marta Herrera*, *Raul Chora*, *Ricardo Valencia*, *Manuel Aguirre*, *Erika Ortega*. Los quiero.

A mi guía espiritual de la carrera, *Vanessa Fajardo*, tu sabes cuanto te quiero.

A *Maira Marin*, por esa admiración que es mutua y se que también llegaras muy lejos. Te quiero mucho y tú sabes hasta que grado.

A **Ariana Cecilia**, eres el motor que esta en mi corazón y el impulso para seguir adelante, eres parte de mí ser y mi mente y a pesar de tu ausencia te llevo en mi alma y te llevare toda mi vida, eres la vida del amor de mi vida, TE AMO HIJA.

*Señor, concédeme serenidad
para aceptar las cosas que no puedo cambiar,
valor para cambiar las que si puedo,
y sabiduría para discernir la diferencia.
Que siempre se haga tu voluntad.*

ÍNDICE

Resumen	1
Introducción	2
Capítulo I. Marco Teórico.	4
1.1 Corrosión.	5
1.2 Protección.	6
1.2.1 Ánodos de sacrificio.	7
1.3 Técnicas de evaluación.	10
1.3.1 Curvas de polarización.	10
1.3.2 Resistencia a la polarización.	11
1.4 Solidificación.	12
1.5 Diagramas de fase y fases eutécticas.	13
Capítulo II. Procedimiento experimental.	16
2.1 Desarrollo experimental.	17
Capítulo III. Resultados y análisis de resultados.	20
3.1 Químico.	21
3.2 Metalográfico.	21
3.3 Electroquímico.	26
3.4 Relación metalográfico-electroquímico.	28

Capítulo IV. Conclusiones.	31
Anexos	33
Bibliografía.	39

RESUMEN

En el presente trabajo se fabricó una barra de la aleación Al-Zn-In enfriada en su base para variar las velocidades de enfriamiento a lo largo de ella y para así obtener diferentes microestructuras; éstas se caracterizaron midiendo el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios, el tamaño de grano, las cantidades relativas de las fases y los porcentaje de las láminas eutécticas para corresponderlas con las velocidades de enfriamiento buscando encontrar algún modelo que las pudiera relacionar. Las muestras se sometieron a pruebas electroquímicas -curvas de Tafel y resistencia a la polarización (R_p)- para observar su comportamiento electroquímico, usando una celda electroquímica con una solución de cloruro de sodio al 3.5% en peso. Los resultados obtenidos por R_p fueron utilizados para calcular la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy).

Se relacionó la microestructura con los resultados de las velocidades de corrosión para buscar un modelo útil en la fabricación de mejores ánodos de sacrificio al controlar su microestructura durante su fabricación.

Se encontraron modelos que relacionan estas microestructuras con las velocidades de enfriamiento. Se encontró una correspondencia entre el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios (DAS, por sus siglas en inglés) y las velocidades de corrosión, probablemente por la presencia de eutéctico entre los brazos dendríticos secundarios así, como la tendencia de que a mayor velocidad de enfriamiento menor velocidad de corrosión.

INTRODUCCIÓN

La corrosión, en la mayoría de las veces, es un proceso electroquímico que produce problemas muy serios a la industria y pérdidas por millones de pesos al país. La necesidad de controlar o eliminar este fenómeno ha hecho que surjan y se desarrollen métodos de protección; se usa a la protección catódica en estructuras metálicas sumergidas en agua de mar.

La protección catódica puede aplicarse usando ánodos de sacrificio. Los metales más adecuados para ánodos de sacrificio son el aluminio, el zinc y el magnesio; el más utilizado para estructuras sumergidas en agua de mar es el aluminio y sus aleaciones.

La problemática al utilizar aluminio como ánodo de sacrificio es que, en su superficie, se forma una capa de óxido que puede pasivar al ánodo. Por tal motivo se agregan elementos aleantes para romper la capa de óxido. Los principales elementos aleantes que se utilizan para el aluminio son el Zn y el In.

Los enfoques que se han dado al estudio de los ánodos de sacrificio Al-Zn-In han sido, por lo regular, químico y electroquímico, dejando un poco de lado el aspecto metalúrgico; se ha estudiado la influencia de la composición química en el comportamiento del ánodo, el efecto de los medios (electrolitos) en la disolución del ánodo y el comportamiento de los elementos aleantes para evitar la pasivación. Sin embargo, los estudios acerca de la microestructura del ánodo y su relación con su comportamiento electroquímico, son casi nulos. Por ejemplo, Verduzco L. (1998), estudió las microestructuras de la aleaciones Al-Zn-In y Al-Zn-Ag, comparándolas con su caracterización electroquímica, considerando los porcentajes teóricos de eutéctico en aleaciones binarias, solidificando en moldes de arena y metal y relacionando el porcentaje de fases con las velocidades de corrosión.

Parece razonable asumir que el estudio de la microestructura del ánodo de sacrificio ayudará al mejor conocimiento del funcionamiento electroquímico para así obtener ánodos con mejores

velocidades de corrosión, es decir, que no se corroan demasiado rápido y que protejan las estructuras sumergidas en agua de mar.

Apoyándose en los estudios que relacionan la microestructura con la velocidad de enfriamiento y con las propiedades del material -donde se han encontrado modelos para predecir el comportamiento mecánico-, se estableció que se podía suponer la existencia de una relación entre microestructura y su comportamiento electroquímico para obtener un modelo que describa dicha relación y que ayude a predecir la conducta de los ánodos de sacrificio Al-Zn-In en agua de mar.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 CORROSIÓN

La corrosión es un proceso electroquímico espontáneo que revela la existencia de una zona anódica, una catódica y un electrolito, provocando que el metal sufra una degradación al estar en contacto con su medio ambiente, produciendo reacciones de oxidación y reducción. Este fenómeno es uno de los problemas más serios de la industria ya que produce daños por miles de millones de pesos en el país. (Genesca J. 1989, Cerrud S. 2003).

Se genera cuando se forma una celda electroquímica (fig. 1a), donde se requieren dos electrodos, un ánodo y un cátodo, los cuales deben estar conectados eléctricamente a través de medios que actúan como electrolitos. Los electrolitos dan paso a una corriente eléctrica; pueden ser atmósferas marinas, rurales, industriales, agua dulce, agua de mar, etc. Los electrodos son, por lo general, dos diferentes metales o distintas áreas sobre la superficie de un mismo metal; si una pieza de hierro es sumergida en una solución de ácido clorhídrico, se observa un burbujeo de gas hidrógeno, debido a que sobre la superficie del metal se encuentran pequeñas áreas cátodo y ánodo (fases o microconstituyentes) por ejemplo, en un acero la ferrita y la cementita -fig. 1b-. Teniendo el circuito completo, se originan tres fenómenos: la oxidación, la reducción y el transporte de carga (Cerrud S. 2003, Avner 1979, Genesca J. 1989).

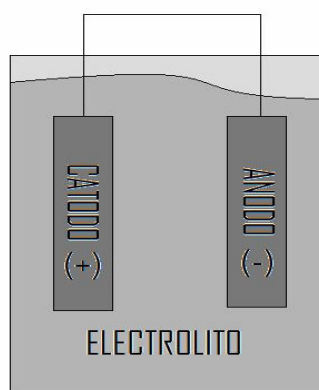


Fig. 1a. Celda electroquímica.



Fig.1b. Celda electroquímica en la superficie de un metal (micro celda)

En el ánodo (polo positivo) se presenta la oxidación, donde los átomos del metal ceden o pierden electrones, el metal pasa a una forma iónica y entra al electrolito, mientras que los electrones salen del ánodo a través de la conexión eléctrica:



A esta reacción se le denomina reacción de oxidación o reacción anódica.

En el cátodo (polo negativo) se presenta la reducción, donde se obtienen o ganan electrones y es inversa a la reacción de oxidación, los iones, que se encuentran en el electrolito o que se hayan formado por la reacción anódica, reaccionan con los electrones del cátodo:



A esta reacción se le denomina reacción de reducción o reacción catódica.

1.2 PROTECCIÓN

Existen métodos de protección contra la corrosión: recubrimientos, inhibidores, protecciones anódica y catódica, este último es de los más utilizados en estructuras sumergidas en el mar o en tuberías enterradas. La protección catódica permite protegerlas más fácilmente y con una mejor eficacia que pintarlas o recubrirlas o diluir un inhibidor en el suelo.

La protección catódica es un tipo de protección electroquímica en el cual el potencial del metal de importancia se desplaza a un potencial más negativo, esto se visualiza en los diagramas termodinámicos de Pourbaix (potencial vs pH). En el caso de la figura 2, el metal a proteger se desplaza a una zona de inmunidad (entre -0.6 a -1.4 Volts vs electrodo normal de hidrógeno -ENH-) por un cambio de potencial. Esto se puede realizar por corriente impresa o por ánodos de sacrificios (Cerrud S. 2003, Andrade, M. 1991).

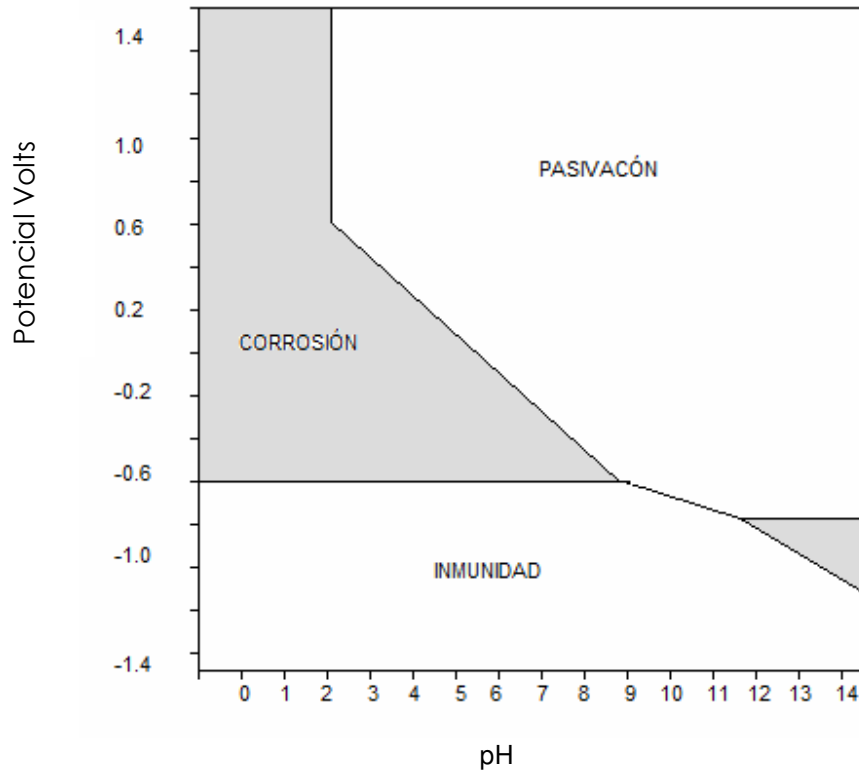


Fig. 2 Diagrama de Pourbaix para el acero.

Para que exista este cambio de potencial por medio de ánodos de sacrificio, se necesita unir al metal de interés un metal más negativo en la serie electromotriz, que actuará como ánodo, para formar una celda galvánica y que el metal a proteger actúe como cátodo.

1.2.1 ÁNODOS DE SACRIFICIO.

La serie electromotriz (tabla 1) es una lista de reacciones de reducción u oxidación que indica sus potenciales, esto nos ayuda a determinar los metales con potenciales más negativos y más positivos con respecto al metal a proteger. En nuestro caso el metal de interés a proteger es el hierro (Fe).

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

Tabla 1. Serie electroquímica. [Genesca J. 1989].

Como se indicó, para que exista el fenómeno de la corrosión electroquímica, es necesario que exista una celda galvánica formada por un ánodo, un cátodo y un electrolito; en el momento en que uno de estos elementos deja de funcionar se detendrá la corrosión. Para que esto suceda se tienen que eliminar todos los ánodos de la superficie del metal a proteger para que sea en su totalidad un cátodo, esto se puede realizar conectando un metal con un potencial más negativo para que trabaje como ánodo de sacrificio, es decir, que sea disuelto y así proteger el metal de interés (Genesca J. 1989).

En todas las grandes estructuras se utiliza el acero por sus propiedades mecánicas y bajo costo. Si tenemos en cuenta la serie electromotriz (tabla 1), el hierro será anódico con respecto al cobre y catódico con relación al zinc. El hierro podría, en un principio, protegerse con cualquiera de los metales más negativos de la serie electromotriz (por de bajo de -0.44 Volts vs ENH), pero en el ejercicio no es así, ya que un metal, para que pueda utilizarse como ánodo de sacrificio, tanto en el punto de vista técnico como económico, tiene que reunir una serie de propiedades esenciales que son las siguientes:

- ✓ Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura de acero, pero no debe ser excesivamente negativo ya que motivaría un gasto inútil con un innecesario paso de corriente.
- ✓ El ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, es decir, no debe de desarrollar películas pasivantes con los productos de la corrosión.
- ✓ El material debe tener un elevado rendimiento eléctrico.
- ✓ El ánodo deberá corroerse uniformemente.
- ✓ El metal será de fácil adquisición y deberá poder fundirse en diferentes formas y tamaños.
- ✓ El metal deberá tener costo razonable, de modo que, en conjunción con unas correctas características electroquímicas, pueda conseguirse la protección a un bajo costo (Andrade M. 1991, Genesca J. 1989)

Con estas consideraciones, los metales funcionales para ánodos de sacrificio son el zinc, el magnesio y el aluminio, incluyendo sus aleaciones.

Es bien sabido que la presencia de las películas del óxido de aluminio que se forman pasivan el ánodo del Al previniendo su disolución activa. La incorporación de elementos de aleación tales como Hg, In, Ga, Zn o Sn cambia el potencial del Al hacia valores más negativos y rompe la película de óxido. Algunos de ellos (Hg, Ga, In) producen una disolución más uniforme en ambientes que contienen iones agresivos, aunque el Hg es un metal extremadamente contaminante.

De los ánodos de sacrificio base aluminio producidos comercialmente, las aleaciones de Al-Zn-In presentan su mejor funcionamiento en agua de mar. En la tabla 2 se indica la composición química de este tipo de ánodos.

In	Zn	Fe	Si	Cu	Mg	Otros (c/u)
0.01-0.03	4.0-6.0	0.1 max	0.1 max	0.005 max	0.01 max	-
0.01-0.02	2.0-4.0	0.12 max	0.08-0.02	0.006	-	0.02
0.005-0.05	0.5-5.0	0.13 max	0.10 max	0.01 max	-	0.02 max

Tabla 2. Composición de ánodos de aluminio. [Morgan J. 1993, Genesca J. 1989].

El potencial de funcionamiento de estos ánodos es aproximadamente -1.1 V. vs electrodo de calomel saturado (SCE). Se piensa que los elementos activadores de este ánodo son el zinc e indio, al formar una aleación In-Al que separa la película de óxido asegurando una disolución uniforme del ánodo y evitando así la polarización (Bessone J.B. 2005, Muñoz A. G. 2002).

1.3 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN

1.3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Algunas técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión son la impedancia electroquímica, curvas de polarización, resistencia a la polarización, entre otras.

Cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una celda electroquímica, el potencial del mismo cambia con el tiempo, en función del propio sistema metal-electrolito y de la polarización que se aplica mediante una fuente de potencial-corriente eléctrica externa. Las gráficas que se obtienen relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente y se denominan curvas de polarización. Las curvas de polarización (fig. 3) son una valiosa herramienta en el estudio de la corrosión ya que se puede obtener información acerca de los procesos que ocurren y se puede calcular la velocidad de corrosión, esto a partir de la ecuación de Butler-Volmer (1) de cinética electroquímica, realizando una aproximación de alto campo.

$$I = I_{corr} \left(\frac{\exp 2.303(E-E_{corr})}{b_a} - \frac{\exp 2.303(E-E_{corr})}{b_c} \right) \quad (1)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes anódicas y catódicas respectivamente e I_{corr} es la intensidad de corriente de corrosión, la I_{corr} se obtiene extrapolando las pendientes anódica y catódica de la curva de polarización, donde se cruzan éstas o bien donde alguna de ellas cruza con el valor de potencial de corrosión.

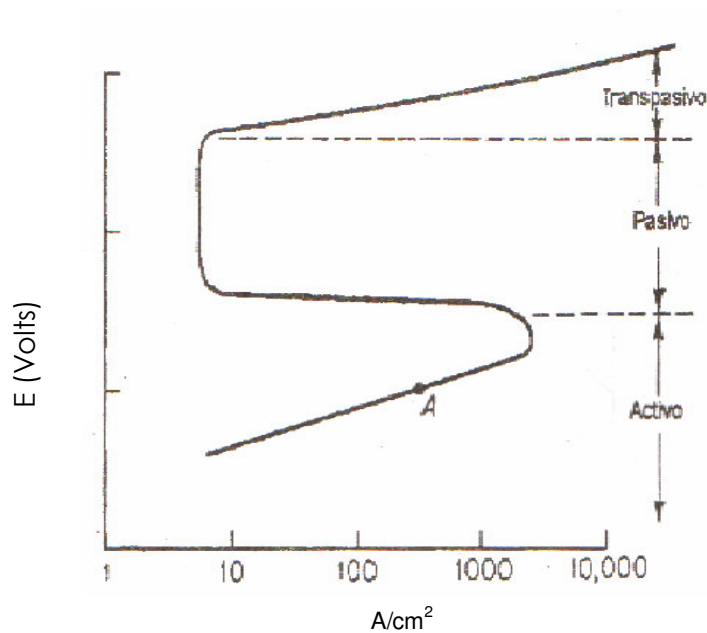


Figura 3. Curva de polarización.

1.3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

El método de resistencia a la polarización es uno de los más difundidos, tanto en el campo como en el laboratorio. La relación que existe entre $\Delta E/\Delta I$ en el potencial de corrosión (E_{corr}) tiene las dimensiones de una resistencia, que se define como resistencia de polarización. Stern y Geary demostraron que esta resistencia a la polarización representa la pendiente de una relación lineal entre el potencial aplicado y la respuesta en la corriente del sistema a potenciales muy próximos al potencial de corrosión.

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{E_{corr}} \quad (2)$$

Dado que la R_p es la derivada de una curva de polarización en E_{corr} , se puede representar un proceso de corrosión con las pendientes de Tafel ba y bc para la reacción anódica y catódica del proceso global de corrosión.

Se puede establecer la relación entre la R_p e I_{corr} , representando el proceso general de corrosión, a través de la expresión:

$$I_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2.3 \cdot (ba + bc)} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (3)$$

1.4 SOLIDIFICACIÓN

La solidificación de los materiales metálicos es importante por su efecto sobre sus propiedades. Casi universalmente, los objetos metálicos comerciales son transformados desde una fase líquida a sus formas finales llamadas fundiciones o a formas intermedias, llamadas lingotes, las cuales se trabajan hasta un producto final. Como las propiedades están determinadas, en gran medida, por los parámetros que controlan el proceso de solidificación, los factores implicados son de mayor importancia práctica.

La rapidez con que se efectúa el crecimiento del sólido depende de la velocidad de enfriamiento, es decir, de la rapidez de extracción de calor. Una mayor velocidad de enfriamiento produce una solidificación rápida o tiempos cortos de solidificación.

Así, las velocidades de enfriamiento –y las condiciones de solidificación- impactan en el tamaño y la forma del grano, el tipo y la cantidad de microconstituyente, etc. y esto, en consecuencia, influye en las propiedades mecánicas y otras (Askeland D. 2004, Red-Hill R. 1972).

Muñoz A.G. (2002) ha investigado que la eficiencia del ánodo de sacrificio Al-Zn-In depende del tratamiento térmico, pero un tratamiento térmico involucra un gasto económico adicional que no sería redituable.

Dentro de la solidificación los diagramas de fase son de gran importancia. Los diagramas de fase predicen la microestructura de la aleación teniendo en cuenta la composición, pero estos diagramas fueron construidos a velocidades de enfriamiento muy lentas (al equilibrio, 1-2 °C/hr.). Cuando se realiza una solidificación fuera del equilibrio se produce una composición no uniforme llamada segregación y una cantidad relativa de las fases diferente de la de equilibrio. La microsegregación, llamada también segregación interdendrítica, se forma entre los brazos dendríticos o en los límites de los granos. Los centros de las dendritas son el primer líquido solidificado y son ricos en el elemento de mayor punto de fusión; las regiones entre las dendritas son ricas en el elemento de menor punto de fusión ya que son el último líquido en solidificar (Askeland D. 2004).

El tiempo de solidificación afecta el tamaño de las dendritas que se caracteriza midiendo la distancia entre los brazos dendríticos secundarios (DAS) -figura 4-. Los DAS se reducen cuando la pieza se solidifica con mayor rapidez; distancias pequeñas de DAS se relacionan con mayores resistencias mecánicas. Los brazos secundarios crecen perpendicularmente a la dirección del flujo de calor (Flemings M.C. 1966).

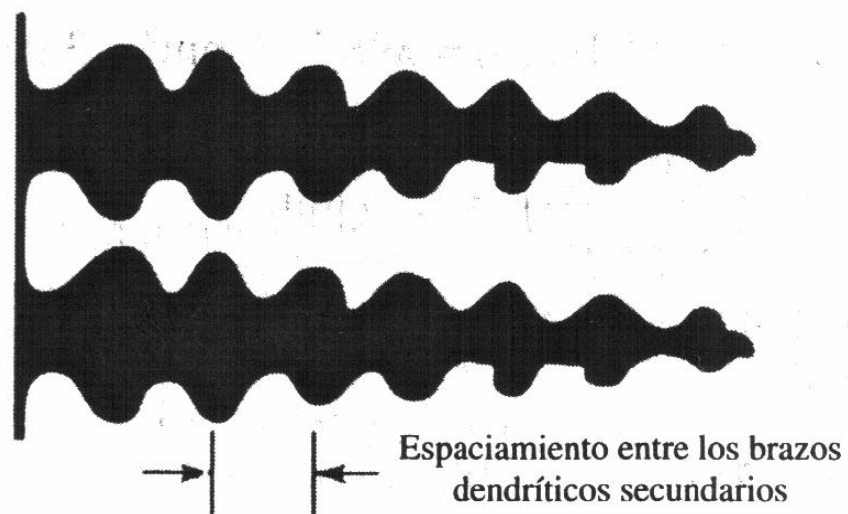


Fig. 4. Esquema dendrítico [D. Askeland 2004].

Flemings M.C. (1966) encontró un modelo donde se relaciona el DAS con las velocidades de enfriamiento y a su vez con las propiedades mecánicas, encontró que a mayores velocidades de enfriamiento se obtenían DAS mas pequeños y por consecuencia mayores resistencias mecánicas.

1.5 DIAGRAMA DE FASES Y FASES EUTÉCTICAS.

El entendimiento de los diagramas de fases de las aleaciones es de capital importancia porque, como se mencionó, existe una estrecha relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas y porque el desarrollo de la microestructura de una aleación está relacionado con las características de su diagrama de fases. Por otro lado los diagramas de fases aportan valiosa

información sobre la solidificación, las relaciones entre estructura y composición, las fases en equilibrio y sus cantidades en la microestructura.

A partir de los cambios que ocurren entre las fases al modificar la temperatura, se originan las microestructuras, lo que implica la transformación de una fase a la otra. La microestructura resultante, puede estar al equilibrio (bajas velocidades de enfriamiento) o fuera del equilibrio (altas velocidades de enfriamiento).

Existen distintos diagramas, los más comunes y sencillos son de aleaciones binarias: las que contienen dos componentes. Si hay más de dos componentes el diagrama se complica y su representación es difícil. El fundamento del control microestructural realizado con los diagramas de fases se basa en las aleaciones binarias, aunque la mayoría de las aleaciones contienen, en realidad, más de dos componentes. (Callister W. D. 1995, Shackelford J. F. 2002).

Industrialmente, los ánodos de Al-Zn-In no se producen al equilibrio; por tal motivo dentro de su microestructura se producen dendritas y segregación interdendrítica. El autor del presente trabajo piensa que el ataque de la corrosión se inicia en esta región -que es una zona rica en Zn e In- que forman fases eutécticas, esto por la formación de micropilas entre estas fases.

En la figura 5 se muestra el diagrama de fase Al-Zn donde se tiene una fase eutéctica a 381 °C y una fase eutectoide a 277 °C.

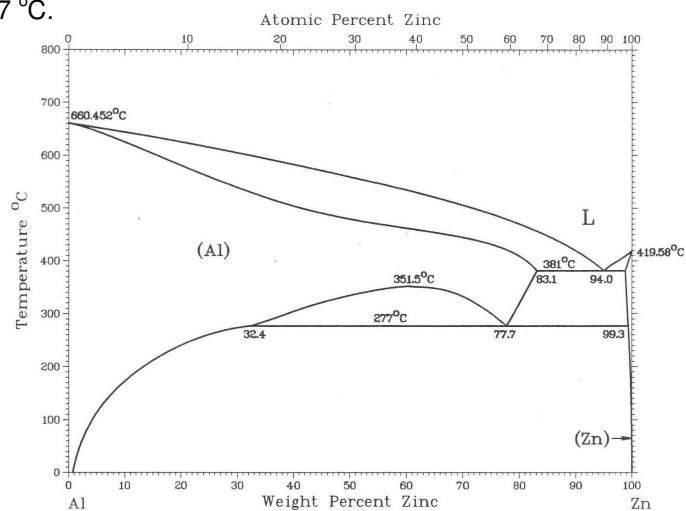
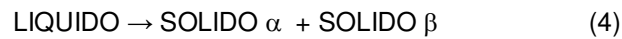


Fig. 5. Diagrama de fases binario Al-Zn

El término eutéctico proviene de *eutéctos* que significa fácil de fundir. En la realidad, en un sistema binario que tiene una reacción eutéctica, una aleación con la composición eutéctica tiene la temperatura mínima de fusión. Es la composición para la cual no hay intervalo de solidificación (Askeland D. 2004).



Durante la reacción eutéctica se forman dos sólidos (4). Las composiciones de ambos sólidos se dan en los extremos de la línea eutéctica.

Cuando los átomos se redistribuyen durante la solidificación eutéctica, se desarrolla una microestructura característica. Las fases sólidas α y β crecen en el líquido en un arreglo laminar aunque no todos los eutécticos tienen una estructura laminar; las formas de las dos fases en el microconstituyente están influidas por la velocidad de enfriamiento, la presencia de impurezas y la naturaleza de la aleación.

Montejano S. (2004) clasificó los tipos de microestructura eutéctica en regulares e irregulares teniendo a su vez subclasificaciones, los regulares pueden ser laminares, de varilla o mixtos y los irregulares ligera, mediana ó totalmente irregulares ó irregulares discontinuos. Estos tipos de microestructura eutéctica pueden ser influenciados por la solidificación unidireccional y las velocidades de enfriamiento.

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizó una revisión bibliográfica para conocer los intervalos de composición de Al, Zn e In que constituyen los ánodos de sacrificio, obteniendo varias composiciones para la aleación –tabla 2-.

Se seleccionó el sistema de aleaciones que marcan los intervalos de: 0.5-5.0% Zn de y de 0.005-0.05% In (Morgan J. 1993), completándose el resto con aluminio. En la literatura no se encontraron datos sobre las pérdidas de los elementos durante la fusión de la aleación, por ello se pensó en utilizar los máximos como una forma rápida de obtener una composición adecuada de un ánodo de sacrificio de Al-Zn-In, aunque hubiera pérdidas de elementos por oxidación.

Se diseñó un sistema (fig. 6) para colar una barra de 2.36 cm de diámetro por 24 cm de altura con la aleación Al-Zn-In. Los moldes fueron hechos de arena sílica para evitar el flujo de calor en la dirección radial, las dimensiones de los moldes fueron de 3.35 cm de diámetro externo por 8 cm de alto (se colocaron 3 moldes apilados para obtener los 24 cm de la barra), colocados sobre una base de acero para extraer el calor -zona chill- con el objetivo de tener una solidificación unidireccional y distintas velocidades de enfriamiento a lo largo de la barra.

Para obtener datos de los tiempos locales de solidificación se colocaron 5 termopares separados cada 4 cm como se muestra en la figura 6.



Fig. 6. Sistema de colada.

Para la fusión se utilizó un horno de resistencia y un crisol de carburo de silicio, se definió el procedimiento de fusión y colada. Se preparó la carga -usando metales puros- realizando los cálculos que se muestran en el anexo 1; posteriormente se fundió el aluminio a temperatura de trabajo de aproximadamente 730 °C, y se le agregaron el Zn y el In envueltos en papel aluminio, manteniéndolos en el fondo, para evitar pérdidas por oxidación. Una vez fundidos se agitó la fundición con una barra de acero para homogenizar y se descorificó.

Se vació al molde y se registraron las temperaturas por medio de un adquisidor de datos marca *iotech* modelo *Personal Daq-56* versión 0.6.

Obtenida la barra se realizaron análisis químicos con un espectrómetro de masas para análisis químico de muestras solidas marca *SPECTRO analytical instruments* para asegurar que la composición química fuera la adecuada.

Se cortó la barra en los puntos donde se encontraba cada termopar y se nombraron empezando como muestra "A" la base de la barra, es decir, la de mayor velocidad de enfriamiento.

Las muestras se observaron al microscopio metalográfico marca *OLYMPUS* modelo *PMG3* y se fotografiaron (anexo 2) por medio de una cámara *Evolution LC* conectada al software *Image-Pro Plus*. Se les midió –con ayuda del software *Image-Pro Plus*- el tamaño de grano y su distancia al centro de la probeta, la cantidad de microconstituyentes, la distancia entre los brazos dendríticos secundarios (DAS) y la cantidad relativa de las fases basándose en el grosor de las láminas del microconstituyente eutéctico.

Posteriormente se fabricó una celda (fig 7) en donde se realizaron las pruebas electroquímicas; para ello se utilizaron las probetas como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, de calomel saturado KCl, un electrodo auxiliar de grafito y el electrolito (solución de cloruro de sodio al 3.5% en peso simulando agua de mar).

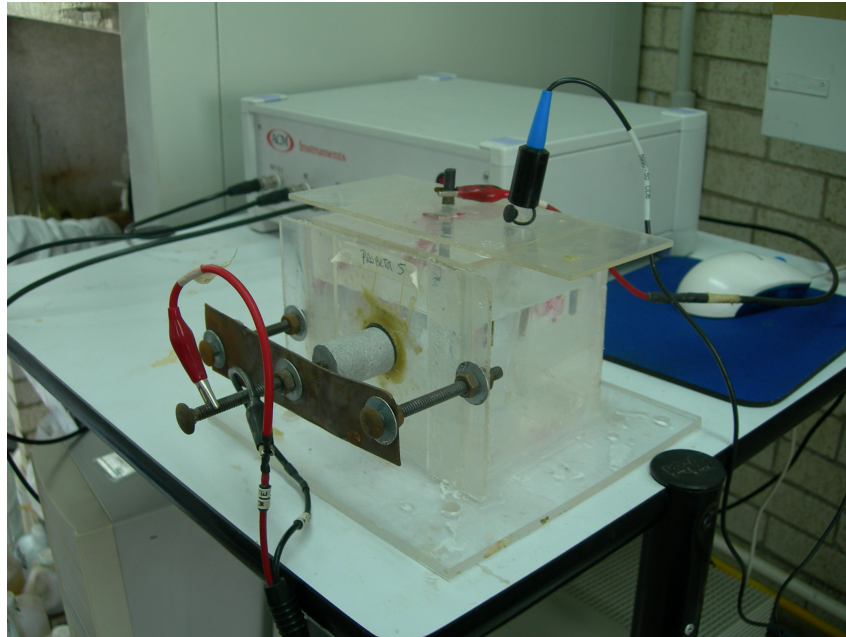


Fig. 7 Celda electroquímica

Se corrieron las pruebas electroquímicas en un potenciostato-galvanostato *GillAC-872* para obtener las curvas de polarización y la de resistencia a la polarización con tiempo de residencia de la aleación con el electrolito de 0 horas y 3 semanas para observar su comportamiento electroquímico con respecto al tiempo, basándose en la norma ASTM G3-89; las pruebas fueron potenciodinámicas. Para las curvas de polarización se utilizó un intervalo de trabajo de -500 a 1500 mV a una velocidad de 60mV/min y para la R_p un intervalo de trabajo de -20 a 20 mV a una velocidad de 60 mV/min.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y

ANÁLISIS DE

RESULTADOS

3.1 QUÍMICO

El resultado del análisis químico de la aleación obtenida se muestra en la tabla 3.

<i>Program: AL-011</i>					<i>02/15/2007 10:41:49 AM</i>				
<i>Comment: FACULTAD DE QUIMICA UNAM ALUMINIOS</i>									
<i>Average (n=3)</i>					<i>Elements: Concentration</i>				
<i>Muestra No.: MUESTRA 2 CILINDRO</i>					<i>Quality:</i>				
<i>Usuario: MEDRANO VERTIZ WALTER</i>					<i>Analista: ADRIAN M. AMARO VILLEDA</i>				
<i>Comentarios: TESIS LIC. (GUILLERMO SALAS)</i>									
	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
-									
x	0.0889	0.2554	0.0426	0.0153	0.0059	4.223	0.0193	0.0024	<0.0020
	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Co</i>	<i>Sr</i>	<i>Al</i>				
	%	%	%	%	%				
-									
x	0.0187	0.0091	<0.0020	0.0001	95.3				

TABLA 3. Composición química de ánodos de sacrificio.

Como se ve, el contenido de Zn quedó en un 4.2 %, es decir, se tuvo una pérdida de 15.54%. Casi todos los elementos restantes entran en el rango de composición seleccionado, solo el hierro sobrepasa dicho rango; esa cantidad provenía del aluminio base. Por otro lado, no se pudo determinar el porcentaje de Indio presente ya que el espectrómetro de masas para análisis químico de muestras solidas no identifica dicho elemento pero, tomando en cuenta que la fusión se realizó cuidadosamente, con los tiempos y movimientos controlados, y que el punto de ebullición del Zn es menor que el del Indio, es bastante probable que la composición química del Indio esté en el rango del sistema de aleaciones seleccionado.

3.2 METALOGRAFICO

La medición del tamaño de grano en cada sección donde se encontraba el termopar, indicó que no hubo variación, desde la orilla hasta el centro de la sección, en cada una de las cinco muestras; las

variaciones existen entre cada una de las muestras, aumentando el tamaño desde la zona chill hacia arriba de la barra, como se aprecia en la tabla 4.

MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO μm^2
A	11980.24
B	257781.08
C	154326.41
D	210027.00
E	195654.93

Tabla 4. Promedios de tamaño de grano.

Lo mismo sucede con los espaciamientos entre los brazos dendríticos secundarios (DAS); no hay variación en las medidas desde la orilla al centro pero aumentan su tamaño al alejarse de la zona de mayor enfriamiento (Tabla 5).

MUESTRA	DAS μm
A	19.31
B	78.60
C	74.69
D	84.36
E	74.75

Tabla 5. Promedios de DAS

Las mediciones del grosor de las láminas del eutéctico se muestran en la tabla 6, las cantidades relativas de las fases –tabla 7- indican que no hay variación considerable entre las fases ricas en aluminio y zinc del eutéctico entre las muestras, siendo mayor, siempre, la cantidad de la fase rica en aluminio. Las mediciones del grosor de las láminas de la muestra “A” –la de mayor velocidad de enfriamiento- sólo se tomaron en un punto –a un aumento de 5000x-, esto debido a que el microconstituyente eutéctico era demasiado pequeño y sólo se pudo medir las cantidades relativas de las fases. La forma del eutéctico es ligeramente regular (anexo 2), guiándose por la clasificación reportada en la literatura (S. Montejano 2004).

GROSORES DE LÁMINAS DE EUTÉCTICO					μm
	MUESTRA A	MUESTRA B	MUESTRA C	MUESTRA D	MUESTRA E
Fases ricas en Zinc	0.72	1.33	1.53	1.47	1.89
Fase ricas en Aluminio	0.75	1.65	1.67	1.83	2.08

Tabla 6. Medición de grosores de las láminas de las fases del eutéctico.

CANTIDADES RELATIVAS DE LAS FASES					%
	MUESTRA A	MUESTRA B	MUESTRA C	MUESTRA D	MUESTRA E
Fases ricas en Zinc	49.11	44.61	47.98	44.65	47.48
Fase ricas en Aluminio	50.89	55.39	52.02	55.35	52.52

Tabla 7. Cantidades relativas de fases

Se obtuvieron las velocidades de enfriamiento durante la solidificación –tabla 8- para cada una de las muestras; estas se relacionaron con los tamaños de grano de cada una de las muestras con el fin de encontrar un modelo; la gráfica 1 los relaciona y el modelo se presenta en la tabla 9. Su correlación es de 0.967, por lo que se puede considerar adecuada.

MUESTRA	VEL. DE ENFRIAMIENTO °C/seg
A	7.23
B	0.143
C	0.124
D	0.116
E	0.104

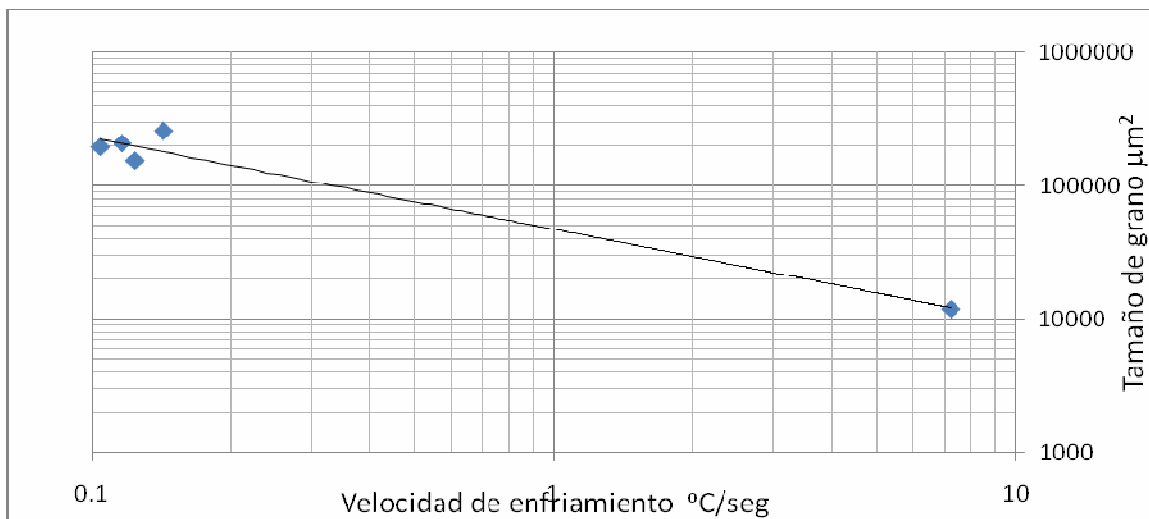
Tabla 8. Vel. de enfriamiento.

De la misma forma, se relacionaron los espaciamientos de los brazos secundarios dendríticos (DAS) con las velocidades de solidificación para obtener una curva -gráfica 2, con la que se obtuvo la ecuación del modelo, con una correlación de 0.988 (Tabla 9).

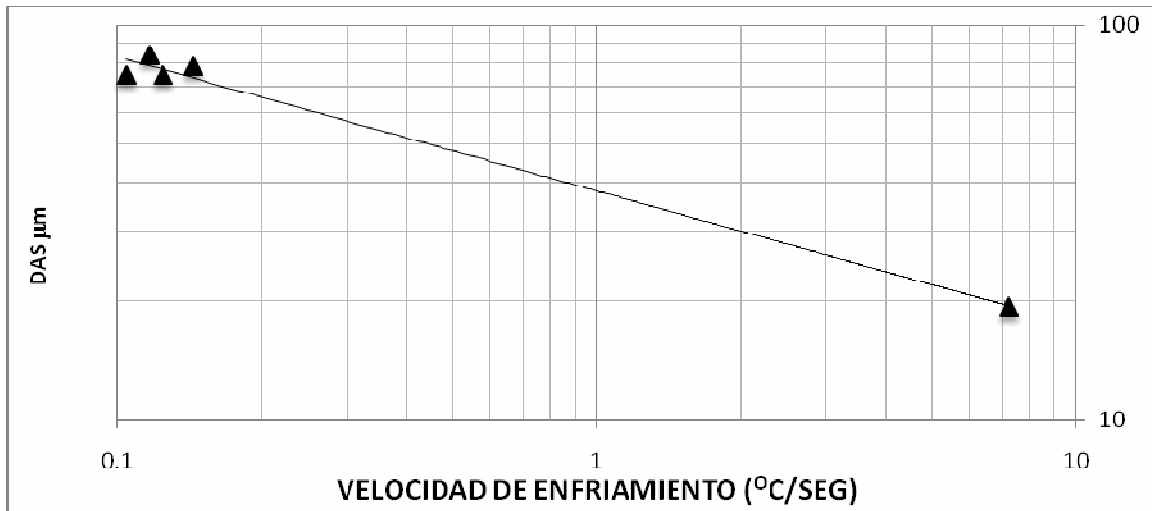
Respecto al eutéctico, se midieron los grosores de las láminas y se relacionaron con las velocidades de enfriamiento obteniendo una curva para la fase rica en Al -gráfica 3-. Con los grosores se calcularon las cantidades relativas de sus fases (tabla 7). Encontrándose que a mayor velocidad de enfriamiento menor el grosor de las láminas del eutéctico.

Relación vs Vel. de enfriamiento	Ecuación del modelo	Correlación R ²
Tamaño de grano	$y = 47197x^{-0.68}$	0.967
DAS	$y = 38.00x^{-0.34}$	0.988
Grosor de láminas de fase rica en Al	$y = 1.138x^{-0.21}$	0.967
Grosor de láminas de fase rica en Zn	$y = 1.036x^{-0.18}$	0.910

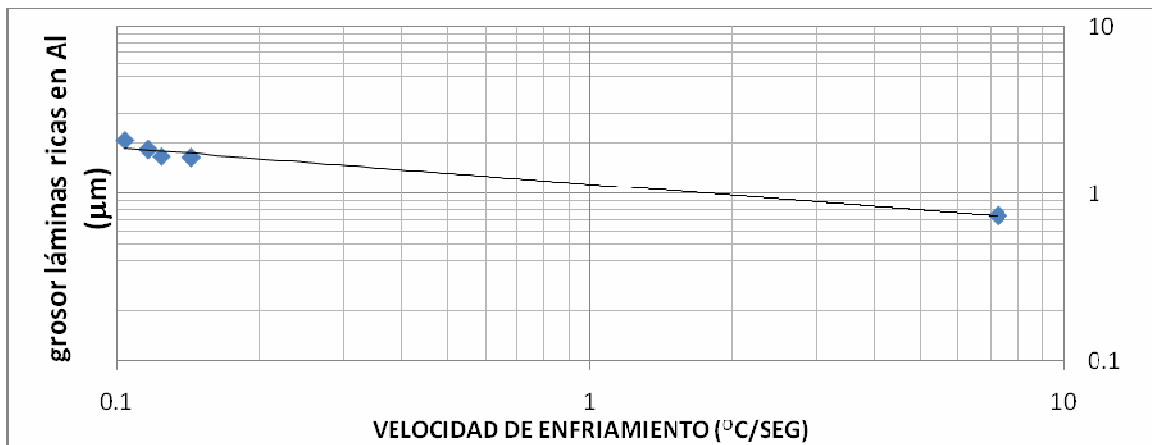
Tabla 9. Modelos y correlaciones de los parámetros microestructurales.



Gráfica 1. Tamaño de grano vs vel. de enfriamiento.



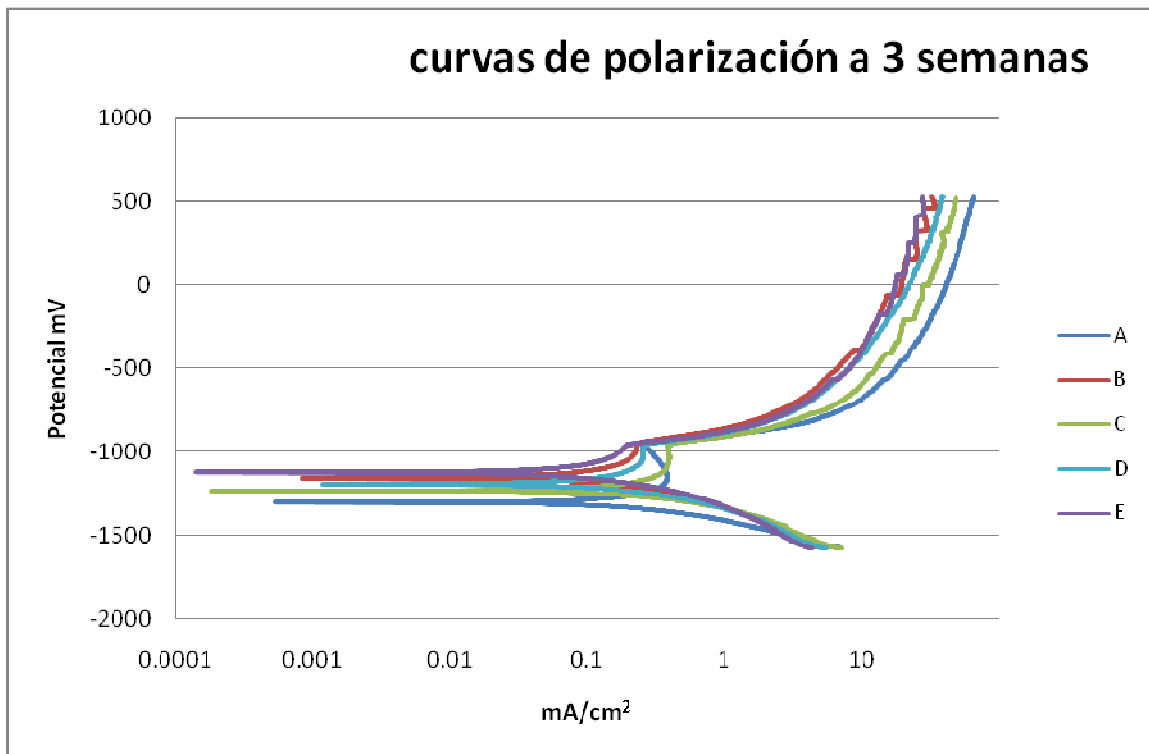
Gráfica 2. DAS vs vel. de enfriamiento.



Gráfica 3. Grosor de las láminas ricas en aluminio vs vel. de enfriamiento

3.3 ELECTROQUÍMICO

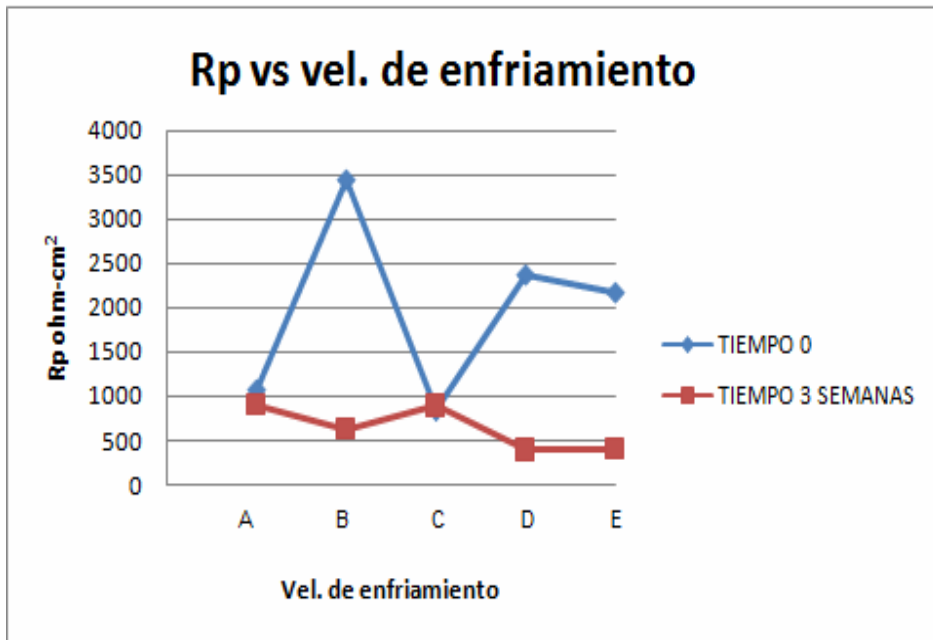
Las curvas de polarización indican que todas las muestras se comportan de una manera similar, tanto en tiempo cero como a tres semanas (gráfica 4), esto indica que la prueba no fue sensible a los diferentes tipos de microestructura.



Grafica 4. Curvas de polarización a tiempo de 3 semanas

La prueba de resistencia a la polarización (R_p) indica que a tiempo de residencia 0 hay una inestabilidad entre las muestras esto debido a que el sistema busca el equilibrio, pero al cumplir tres semanas (528 hrs.) las muestras tienden a estabilizarse (gráfica 5).

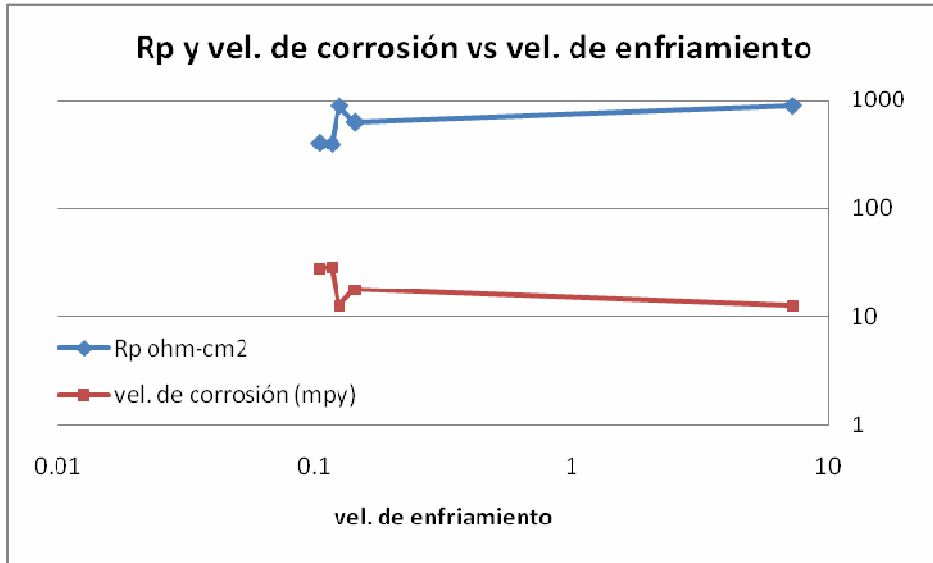
La resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión (gráfica 6), así que los resultados de la R_p fueron utilizados para calcular las velocidades de corrosión en milipulgadas por año (mpy), para poder visualizar de mejor forma el comportamiento electroquímico de la aleación (Tabla 11). Los calculos se encuentran en el anexo 3.



Gráfica 5. Resistencia a la polarización a tiempo 0 y 3 semanas.

tiempo 0		tiempo 3 semanas	
MUESTRA	Rp ohm-cm ²	MUESTRA	Rp ohm-cm ²
A	1081.17	A	892.26
B	3444.72	B	626.19
C	835.74	C	886.42
D	2374.77	D	391.29
E	2173.1	E	400.23

Tabla 10. Datos de resistencia a la polarización



Gráfica 6. Rp y Vel. de corrosión vs vel. de enfriamiento.

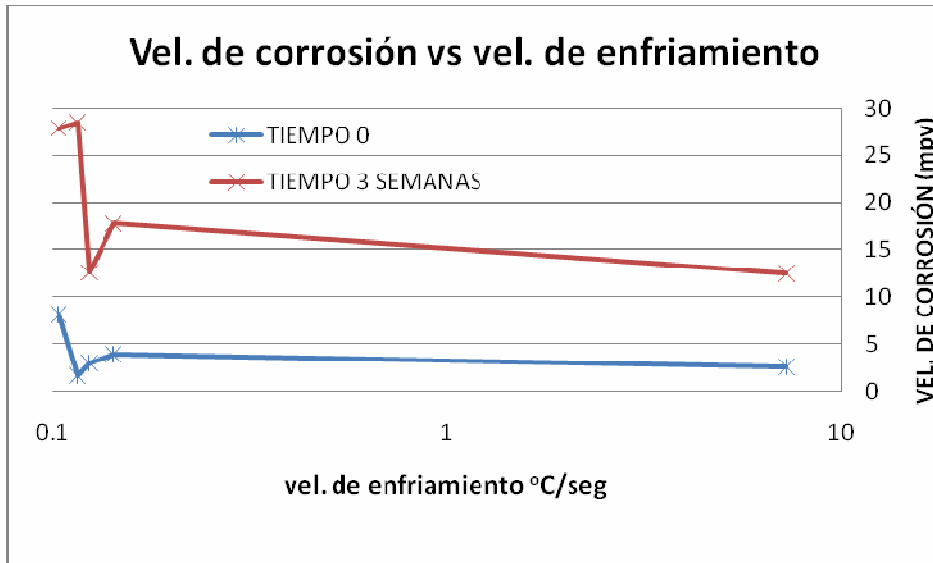
TIEMPO 0		TIEMPO 3 SEMANAS	
MUESTRA	mpy	MUESTRA	mpy
A	2.643	A	12.478
B	3.957	B	17.781
C	2.985	C	12.561
D	1.676	D	28.455
E	8.162	E	27.819

Tabla 11. Velocidades de corrosión en milipulgadas por año.

En la misma tabla, se pueden comparar los valores de velocidad de corrosión entre el tiempo 0, es decir, al inicio del contacto del ánodo con el electrolito, y al tiempo de tres semanas, donde los valores son mayores, ya que el sistema tiene que activarse.

3.4 RELACIÓN METALOGRAFICO-ELECTROQUÍMICO

Los datos de velocidades de corrosión se relacionaron con las velocidades de enfriamiento,– gráfica 7- buscando un modelo. La correlación fue muy baja aunque se observa la tendencia de que a mayores velocidades de enfriamiento menores velocidades de corrosión.



Gráfica 7. Vel. de corrosión vs Vel. de enfriamiento.

Las curvas que relacionan las velocidades de corrosión y las velocidades de enfriamiento se compararon con las curvas que relacionan los parámetros estructurales y la velocidad de enfriamiento, buscando alguna relación; ésta se encontró con el DAS. Esta tendencia se muestra para los valores obtenidos a las tres semanas, en la gráfica 8.

Por otro lado, al estudiar detenidamente las microestructuras de las muestras (figura 8), se puede observar que el eutéctico se encuentra ubicado entre los brazos dendríticos secundarios. Esto lleva a pensar que las micropilas que “disparan” la corrosión se forman entre las fases del mismo eutéctico o entre las dendritas y el eutéctico, o ambos mecanismos.

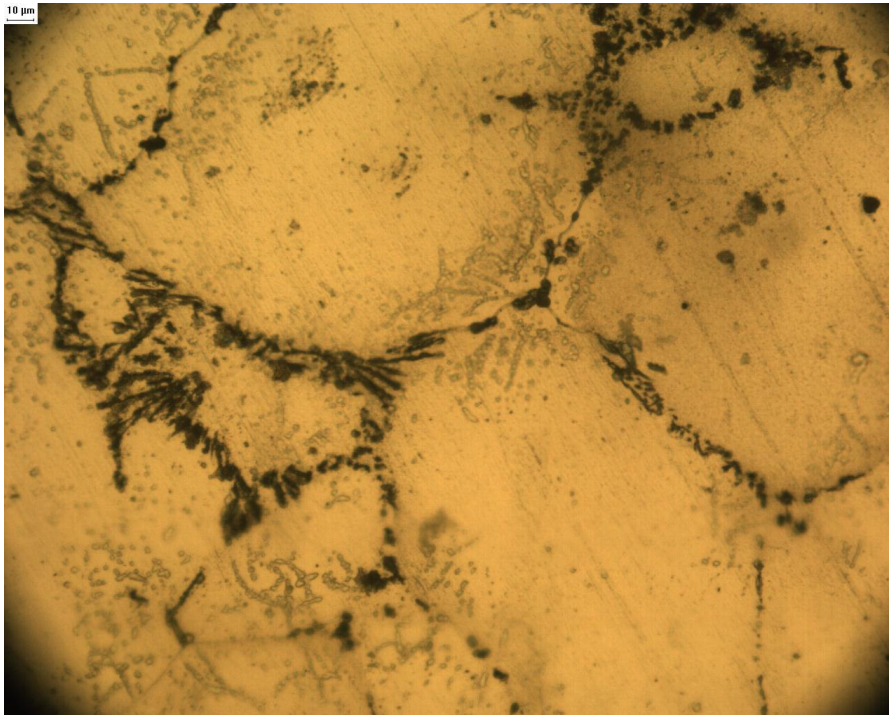
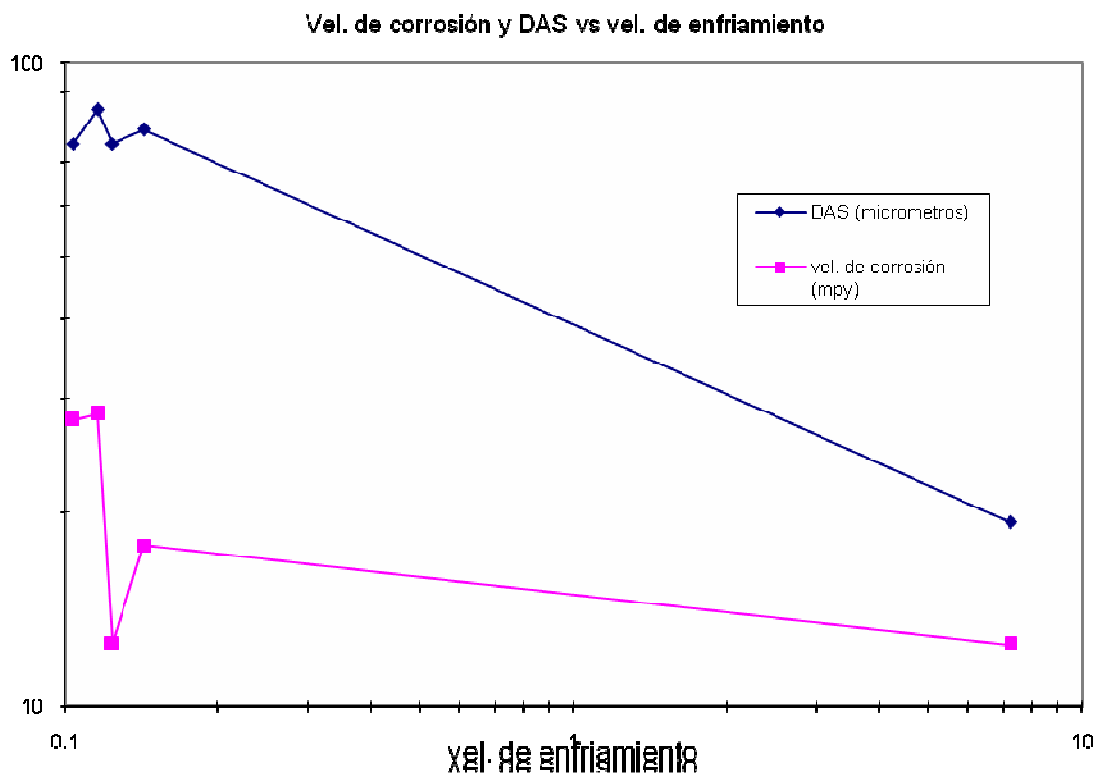


Fig. 8. Microestructura.



Gráfica 8. Vel. de corrosión y DAS vs vel. de enfriamiento.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

- Se encontraron que modelos que relacionan el DAS y el Tamaño de grano con las velocidades de enfriamiento, con altas correlaciones.
- A mayores velocidades de enfriamiento se tendrán DAS y tamaños de grano pequeños
- Se encontró una relación directa entre el DAS y las velocidades de corrosión.
- Existe un correlación entre las velocidades de corrosión y las velocidades de enfriamiento.
- Se encontró la tendencia de que a mayor velocidad de enfriamiento menor velocidad de corrosión.
- Existe buena evidencia para pensar que el eutéctico, ubicado entre los DAS, es principalmente, el que impacta a la velocidad de corrosión.

ANEXOS

ANEXO 1. Cálculo de carga.

Dentro de la preparación de la carga se realizaron los cálculos para obtener las cantidades necesarias de los metales puros.

Se consideró la densidad relativa de la aleación, tomando en cuenta las fracciones de las cantidades de la composición deseada y las densidades de los metales puros.

METAL	DENSIDAD (gr/cm ³)
Aluminio	2.702
Zinc	7.140
Indio	7.310

Tabla 1

$$\delta_{relativa} = 0.9495(2.707 \text{ g/cm}^3) + 0.05(7.140 \text{ g/cm}^3) + 0.0005(7.310 \text{ g/cm}^3) = 2.930 \text{ g/cm}^3$$

Se obtuvo el volumen de la barra. Ya obtenidos estos datos, volumen y densidad relativa, se multiplicaron para obtener los gramos de la aleación.

$$\text{Volumen} \quad \pi r^2 h = \pi (1.18 \text{ cm})^2 (24 \text{ cm}) = 104.985 \text{ cm}^3$$

$$\text{Gramos de aleación} \quad 104.985 \text{ cm}^3 (2.930 \text{ g/cm}^3) = 307.605 \text{ gr.}$$

Con relación a los gramos de la aleación a fabricar y el porcentaje de cada uno de los elementos base para la composición, se obtuvo la cantidad de gramos requeridos de cada elemento base para la aleación.

Para el Zinc:

$$\left(\frac{307.605 \text{ gr. aleación}}{100 \%}\right) * 5\% \text{ Zn} = 15.38 \text{ gr.}$$

Para el Indio:

$$\left(\frac{307.605 \text{ gr. aleación}}{100 \%}\right) * 0.05\% \text{ In} = 0.153 \text{ gr}$$

Para el Aluminio:

$$\left(\frac{307.605 \text{ gr. aleación}}{100 \%}\right) * 94.95\% \text{ Al} = 292.07 \text{ gr}$$

ANEXO 2. Metalografías.

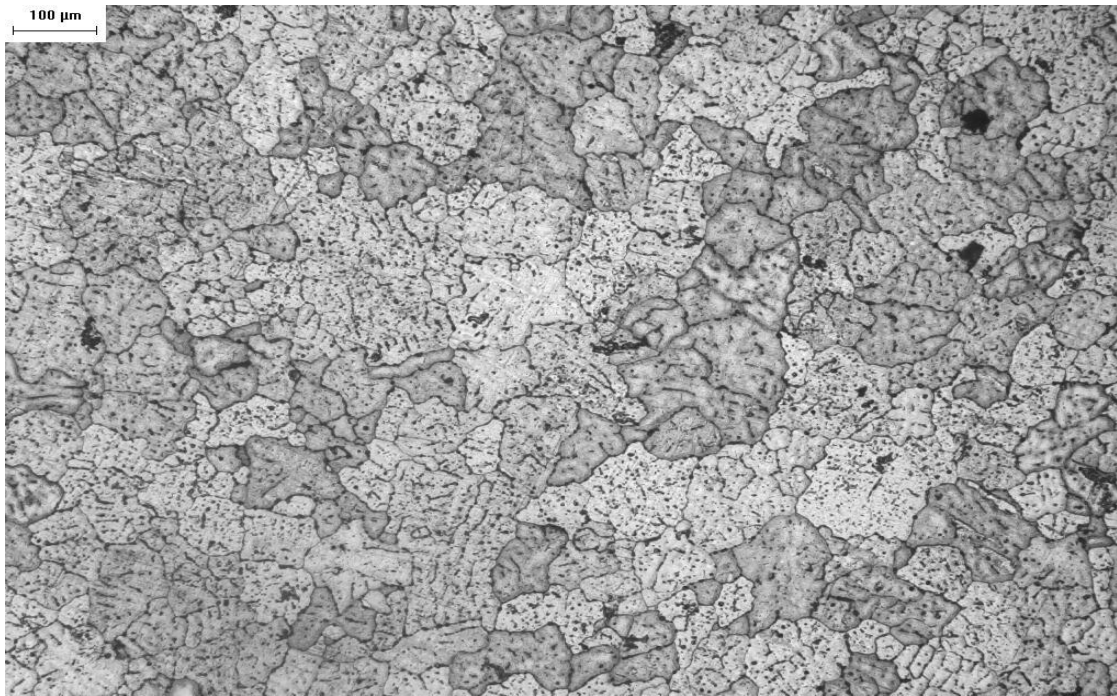


Foto 1. Aleación Al-Zn-In muestra "A" a 50x.

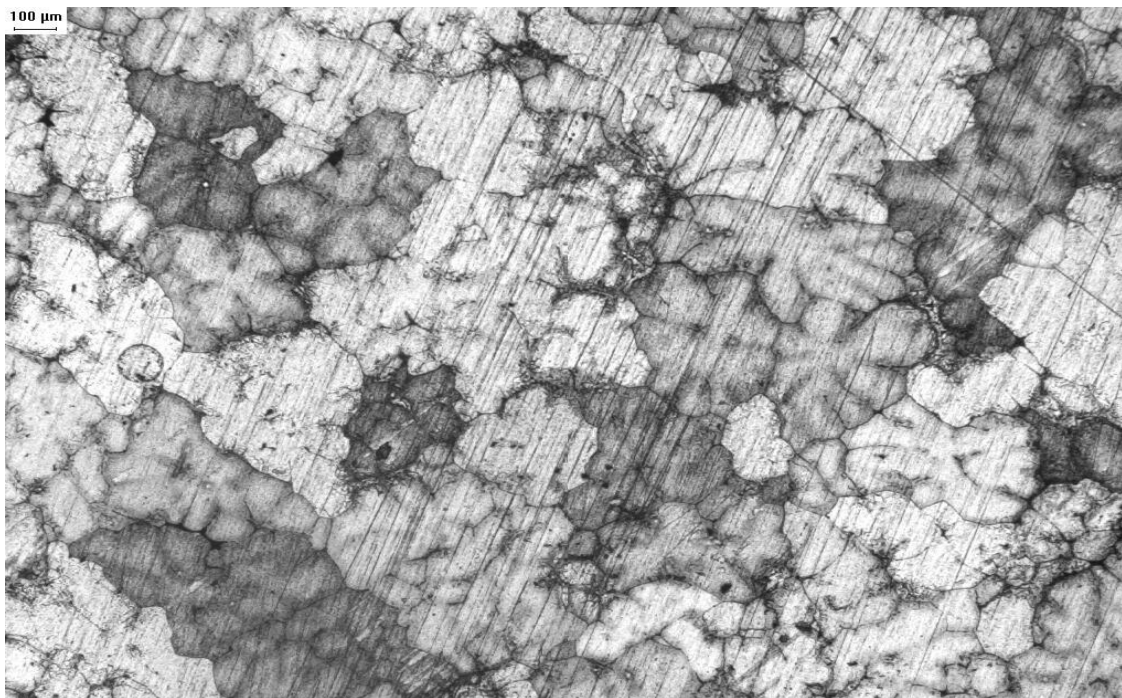


Foto 2. Aleación Al-Zn-In muestra "C" a 50x.

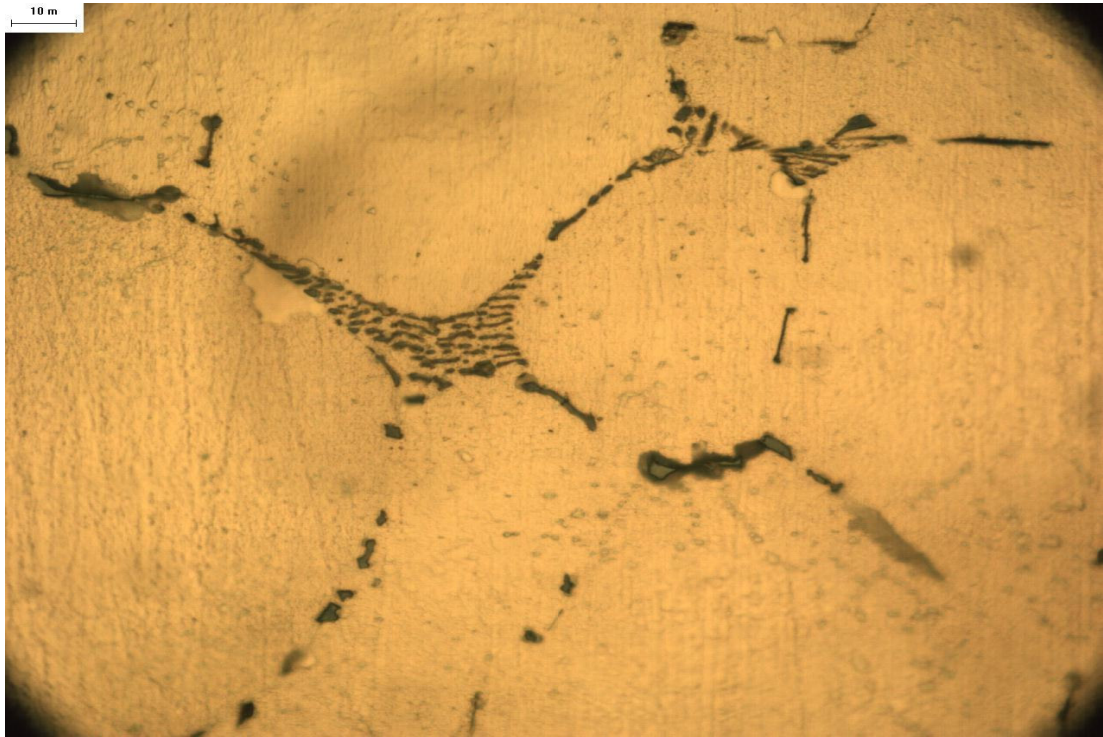


Foto 3. Microconstituyente eutéctico muestra "B" a 1000x.



Foto 4. Microconstituyente eutéctico muestra "D" a 1000x.

ANEXO 3. Cálculo de las velocidades de corrosión.

Para el cálculo de las velocidades de corrosión se obtuvo la I_{corr} por medio de la ecuación de Stern-Geary considerando pendientes teóricas de 0.120 V. Las unidades de I_{corr} son de A/cm².

$$I_{corr} = \frac{ba * bc}{2.3 * (ba + bc)} \left(\frac{1}{Rp} \right)$$

Posteriormente se multiplico por el factor de 428233.78 para obtener la velocidad de corrosión en mpy de cada muestra, este factor se obtuvo realizando la siguiente operación.

$$\left(\frac{1 C}{A * seg} \right) \left(\frac{1 eq}{96500 C} \right) \left(\frac{1 mol}{3 eq} \right) \left(\frac{26.98 gr}{1 mol} \right) \left(\frac{1 cm^3}{2.702 gr} \right) \left(\frac{1 pulg.}{2.54 cm} \right) \left(\frac{1000 milipulg.}{1 pulg.} \right) * \\ * \left(\frac{3600 seg.}{1 hra.} \right) \left(\frac{24 hras}{1 dia} \right) \left(\frac{365 dias}{1 año} \right) = 428233.78 \left(\frac{cm^2 * milipulg.}{A * año} \right)$$

BIBLIOGRAFÍA

- **Andrade M., Felio S., 1991**, “Corrosión y Protección Metálicas”, Vol. II, CSIC, España.
- **Askeland D., Phulé P., 2004**, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Thomson, Cuarta Edición, México.
- **Avner, 1979**, “Introducción a la Metalurgia Física”, McGraw Hill, Segunda Edición, México.
- **Beeley P., 2001**, “Fundry Technology”, Butterworth Heinemann, Second Edition, India.
- **Bessone J., Flamini D., Saidman S., 2005**, “Comprehensive Model for the Activation Mechanism of Al-Zn Alloy Produced by Indium”, Corrosion Science 47(2005): 95-105.
- **Callister W., 1995**, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Reverté, España.
- **Cerrud S., Jacobo V. 2003**, “Corrosión y Protección”, UNAM, Facultad de Ingeniería, México.
- **Flemings M., Kattamis T., Bardes B., 1991**, “Dendrite Arm Spacing in Aluminum Alloys”, AFS Transaction, 99(1991): 501-506.
- **Genesca J., Ávila J. 1989**, “Más Allá de la Herrumbre II. La lucha contra la corrosión”, Fondo de Cultura Económica, Tercera Edición, México.
- **Massalski, Thaddeus B., 1990**, “Binary Alloy Phase Diagrams”, The Material Information Society, USA.
- **Montejano S., 2004**, “Eutécticos Metálicos Binarios”, Tesis, UNAM, Facultad de Química

- **Morgan J., 1993**, "Cathodic Protection", NACE, Second Edition, USA.
- **Muñoz A., Saidman S., Bessone J., 2002**, "Corrosión of an Al-Zn-In Alloy in Chloride Media", Corrosion Science 44(2002): 2171-2182.
- **Red-Hill R., 1972**, "Principios de Metalurgia Física", Compañía Editorial Continental, México.
- **Shackelford J., 2002**, "Ciencia de Materiales para Ingenieros" Pearson, Tercera Edición, México.
- **Shreir, 1984**, "Corrosion" Newnes-Butterworths, UK.
- **Verduzco L., 1998**, "Caracterización Electroquímica de una Nueva Aleación para Ánodos de Sacrificio Base Aluminio", Tesis, UNAM, Facultad de Química.
- **Taylor, 1961**, "Fundición para Ingenieros", Continental, México.