



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**“ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, EN UN MEDIO
SALINO, DE LA ALEACIÓN Al - 1.85%Li - 0.87%Hf TRATADA
TÉRMICAMENTE”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA:

VICTOR HUGO GUERRERO ALONSO

ASESOR: M. en C. TOMÁS RANGEL ORTIZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 P R E S E N T E

DEPARTAMENTO DE
 EXAMENES PROFESIONALES

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Estudio de la Resistencia a la Corrosión, en un Medio Salino, de la Aleación Al-1.85%Li-0.87%Hf Tratada Térmicamente".

que presenta el pasante: Victor Hugo Guerrero Alonso
 con número de cuenta: 402023153 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 9 de Febrero de 2009.

PRESIDENTE	<u>Dr. Enrique Curiel Reyna</u>	
VOCAL	<u>M. en C. Tomás Rangel Ortiz</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en I. Ramón Osorio Galicia</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M. en I. José Frias Flores</u>	

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Epigmenio y Faustina

Por ser el pilar de mí existir... quienes con su amor, cuidados y sacrificios me han apoyado para alcanzar esta meta; hoy les digo con todo mi amor, cariño y respeto GRACIAS...
LOS AMO...

A mis hermanos:

Norma, Rosario, Gilberto, Mireya y Donaldo

Por su apoyo incondicional...

Y por tantos momentos que hemos vivido juntos, espero llegue el día en que puedan compartir conmigo este triunfo que hoy yo comparto con ustedes...

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, en especial a la FES-C Campo 1; por la formación recibida, por permitir superarme, por brindarme la oportunidad de ser alguien.
Muchas gracias...

Al Maestro José Frías Flores por su gran amistad y confianza. Muchas Gracias...

A mi asesor Maestro Tomas Rangel Ortiz por todo su apoyo, amistad y ayuda desinteresada para alcanzar este objetivo.

A los profesores del Departamento de Física en especial al Ing. Ángel, Ing. Gestefeld, Ing. Palmas, por su amistad, gracias.

Al Ing. Noé Cortez y al Ing. Juan José García Ruiz, por todo el apoyo que me brindaron para realizar pruebas electroquímicas de corrosión en el laboratorio de degradación de materiales del CAT. Gracias.

A la Maestra Rocío por brindarme su amistad, apoyo y confianza. Gracias.

Al Maestro Rubén Sanabria por su amistad y confianza. Gracias.

Al honorable jurado, por su revisión y comentarios para la realización del presente trabajo.

A mis amigos: Sergio Gallegos, Octavio Fuentes, Ricardo Áreas, Carolina Herrera y Antonio Martínez. Por su amistad, muchas gracias.

A la generación I.Q 29; en especial a mis compañeros y amigos: Hugo, René, Alejandro, Acapulco, Jonás, con quienes he compartido triunfos, decepciones y también grandes momentos.

ÍNDICE

	Página
OBJETIVOS	i
INTRODUCCIÓN	i
1. Capítulo I. Corrosión.	
1.1. Definición de corrosión.	1
1.2. ¿Por qué existe la corrosión?	2
1.3. Tipos de corrosión.	2
1.3.1. Corrosión Uniforme.	3
1.3.2. Corrosión Galvánica.	3
1.3.3. Corrosión por Grieta.	4
1.3.4. Corrosión por Picadura.	4
1.3.5. Corrosión Intergranular	5
1.3.6. Corrosión por Erosión.	6
1.3.7. Corrosión por Estrés.	6
1.3.8. Corrosión por Fatiga.	7
1.3.9. Corrosión por Fricción	7
1.3.10. Corrosión Microbiológica.	8
1.4. Corrosión Química.	9
1.4.1. Ataque de metales líquidos.	9
1.4.2. Disolución Selectiva.	10
1.4.3. Corrosión Gráfica.	11
1.4.4. Solución de cerámicos.	11
1.4.5. Ataque químico de los polímeros.	11
1.5. Oxidación-reducción.	12
1.6. Corrosión electroquímica.	12
1.6.1. Componentes de una celda electroquímica.	13
1.6.2. Reacción Anódica	14
1.6.3. Reacción catódica en el electrodeposito.	14
1.6.4. Reacciones catódicas en la corrosión.	14

1.7. Potencial estándar de electrodo en las celdas electroquímicas	17
1.7.1.Potencial estándar de electrodo	17
1.7.2.Serie de fuerzas electromotrices.	17
1.7.3.Serie Galvánica	19
1.7.4.Efecto de la concentración sobre el potencial de electrodo.	20
1.8. Corriente de corrosión y polarización.	20
1.8.1.Polarización por activación.	20
1.8.2.Polarización por concentración	21
1.8.3.Polarización por resistencia.	21
1.9. Termodinámica de los procesos de corrosión.	21
1.9.1.Equilibrio Termodinámico para una reacción.	22
1.9.2.Diagramas de Pourbaix.	23
1.10. Métodos de ensayo de corrosión.	26
1.10.1. Ensayo de inmersión total	26
1.10.2. Resistencia eléctrica.	27
1.10.3. Métodos electroquímicos.	28
1.10.3.1. Potencial de corrosión.	28
1.10.3.2. Potencial Redox.	28
1.10.3.3. Resistencia a la polarización.	29
1.10.3.4. Método de extrapolación de Tafel.	30
1.11. Cáculo de la velocidad de corrosión.	31
1.11.1. Calculo del peso equivalente para un elemento	32
1.11.2. Calculo del peso equivalente para una aleación.	33
2. Capítulo II. Diagramas de fases en Equilibrio.	
2.1. Definición.	34
2.2. Regla de las fases.	34
2.3. Diagramas unitarios.	35
2.4. Sistemas de dos componentes.	38
2.4.1.Diagramas binarios.	39
2.5. Proporciones relativas de las fases presentes.	41
2.6. Solubilidad sólida limitada.	41

2.6.1. Diagrama binario eutéctico.	42
2.6.2. Diagrama peritético.	44
2.7. Diagrama de fases ternario.	46
2.7.1. Grafica de liquidus.	47
2.7.2. Grafica Isotérmica.	47
3. Capítulo III. El aluminio y sus aleaciones.	
3.1. Descripción general y propiedades.	49
3.2. Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de aluminio.	50
3.3. Aleantes.	52
3.4. Tratamientos térmicos.	54
3.4.1. Tratamiento de solubilización.	54
3.4.2. Temple.	56
3.4.3. Tratamiento térmico de envejecimiento.	57
3.4.4. Tratamiento termomecánico.	60
3.5. Aleaciones modernas de aluminio.	62
3.5.1. Aleaciones Al-Li	62
3.5.2. Aleaciones Al-Li-Hf	64
4. Capítulo IV. Parte Experimental	
4.1. Ensayo de inmersión total	67
4.1.1. Equipo, material y sustancias	67
4.1.2. Probetas	68
4.1.3. Procedimiento	69
4.2. Método de Extrapolación de Tafel	70
4.2.1. Equipo, material y sustancias	70
4.2.2. Probetas	71
4.2.3. Procedimiento	71
4.3. Resistencia a la polarización	73
4.3.1. Equipo, material y sustancias	73
4.3.2. Probetas	73
4.3.3. Procedimiento	73

5. Capítulo V. Resultados y discusión.	
5.1. Probeta 1	74
5.1.1. Ensayo de Inmersión total	74
5.1.2. Método de Extrapolación de Tafel	74
5.1.3. Resistencia a la polarización	80
5.2. Probeta 2	85
5.2.1. Ensayo de Inmersión total	85
5.2.2. Método de Extrapolación de Tafel	85
5.2.3. Resistencia a la polarización	87
5.3. Comparación de resultados	89
Conclusiones	91
Bibliografía	92

**"ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, EN UN MEDIO SALINO, DE LA ALEACIÓN
Al-1.85%Li-0.87%Hf TRATADA TÉRMICAMENTE"**

OBJETIVOS.

- ❖ Realizar un estudio de la resistencia a la corrosión de la aleación ternaria Al-1.85%Li-0.87%Hf, en un medio salino (NaCl al 3.5%), que fue tratada térmicamente por 1hr y 10hr de envejecimiento; utilizando los métodos de ensayo de corrosión: ensayo de inmersión total, método de extrapolación de Tafel y determinación de la resistencia a la polarización.
- ❖ Evaluar la rapidez de corrosión (C_R) en la aleación por medio de los métodos antes mencionados.
- ❖ Determinar de que manera influye el tratamiento térmico por envejecimiento sobre la resistencia a la corrosión en la aleación.
- ❖ Comparar el comportamiento de la aleación tratada térmicamente por envejecimiento con la misma en estado de fundición y con el Al^(*).

INTRODUCCIÓN.

El hombre, en su afán de lograr mejores condiciones de vida, ha usado constantemente su ingenio durante su larga historia. Para lograr tal objetivo, mucho lo ha debido al uso de metales que ahora forman parte de nuestra vida cotidiana y, casi sin quererlo, hemos creado una dependencia tal que sería imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales y aleaciones.

Podemos decir, sin temor a equivocarnos, que aún y cuando se nos escape de la consciencia, vivimos en una civilización basada en los metales y que por lo tanto requerimos que los materiales metálicos en los cuales está basada dicha civilización industrial sean estables en la atmósfera terrestre y que al menos duren en uso lo más posible.

Desde que el hombre empezó a utilizar instrumentos de metal se enfrentó a la corrosión y ésta puede definirse como: La destrucción gradual de los metales originada por acciones químicas, electroquímicas o biológicas al interactuar con el medio ambiente ⁽⁴⁾, aunque con el avance de los

* Los valores de R_c para el aluminio y de la aleación en estado de fundición son tomados de la referencia bibliográfica No. 27.

conocimientos se ha logrado mayor protección de ella, se presenta como un problema permanente. Los países industrializados invierten enormes sumas en la investigación y aplicación de métodos para prevenir la corrosión.

Si bien, los costos y pérdidas causados por este fenómeno, son el principal motivo que nos impulsa a conocer a fondo, la influencia del medio ambiente sobre los materiales metálicos, obligándonos a profundizar el estudio de este campo de la investigación científica; tratando de esta manera, evitar la disminución de la vida útil de los materiales metálicos, por la acción de los contaminantes que se encuentran en el medio ambiente y a su vez, evitar que los productos y el medio circundante se contaminen con la corrosión producida por los materiales que están en contacto con ellos, estos son algunos de los problemas alarmantes que no pueden ser dejados de lado. El efecto de la corrosión no descansa; por ello tampoco pueden hacerlo la ciencia y la técnica que tratan de prevenirla, desarrollando nuevos métodos y materiales cada vez más resistentes.

La utilización del aluminio y sus aleaciones ocupa un lugar destacado en la industria. A principios de los 80 se pensó que la irrupción de nuevos materiales compuestos metálicos y/o cerámicos podría ser el punto final de la expansión del aluminio. Sin embargo, en los últimos años estamos asistiendo a un progresivo incremento tanto en el empleo de este tipo de aleaciones como en la búsqueda de otras nuevas con mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; tal es el caso de la aleación ternaria en estudio (Al-1.85%Li-0.87%Hf), es una aleación nueva en la cual se están caracterizando sus propiedades, en este caso se hace un estudio de resistencia a la corrosión utilizando los métodos: Ensayo de Inmersión total, el método de extrapolación de Tafel y el de resistencia a la polarización.

CAPITULO I. CORROSIÓN.

1.1 Definición de corrosión.

La corrosión es un fenómeno destructivo muy complejo que se presenta bajo diferentes formas y efectos, los cuales originan: pérdidas económicas por costos excesivos en el mantenimiento de plantas y equipos; por fuga de productos; por disminución de la capacidad de producción debido a paradas por reparación o reposición de equipo.⁽²⁶⁾

La corrosión puede definirse como la destrucción gradual de los metales originada por acciones químicas, electroquímicas o biológicas al interactuar con el medio ambiente. La corrosión es la reacción química entre el metal y el ambiente con el que está en contacto; como tal, la reacción seguirá reglas generales, con velocidades de ataque que varían de acuerdo con la temperatura y la concentración en las zonas de reacción.⁽⁴⁾

Todas las reacciones de corrosión son del tipo de superficie heterogénea, por lo menos en sus etapas iniciales. En el caso de un metal que pasa a solución en un solvente ionizante, los átomos superficiales se desprenden de la estructura sólida y forman iones positivos, mientras que la superficie del metal adquiere, con respecto a la solución, la correspondiente carga negativa. Si fuera posible preparar una superficie metálica perfectamente homogénea, totalmente en contacto con el solvente, se presume que la reacción se detendría debido a estas fuerzas eléctricas opuestas. Pero la realidad universal es que las superficies no son homogéneas, y en estas circunstancias habrá unas áreas mas fuertemente cargadas que otras. La corriente fluirá a través del metal y de la solución, y las cargas negativas reaccionarán con los iones hidrógeno para formar átomos libres. Cuando estos pueden descargarse libremente, la reacción progresa, disolviéndose el metal en un punto y desprendiéndose hidrógeno en otro.

Por definición se sabe que un fenómeno electroquímico no es otra cosa que el cambio de energía química en energía eléctrica, producida por medio de una transferencia de electrones en celdas o pilas electroquímicas. Así, pues la corrosión metálica está ligada con el flujo de corrientes eléctricas las cuales se producen en celdas o pilas electroquímicas que se forman en el metal.^(4,5,8)

1.2 ¿Porque existe la corrosión?

Podemos decir que la corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable, una pequeña venganza que se toma la naturaleza por la continua explotación a que la tiene sometida el hombre. Recordemos que los metales, salvo alguna que otra rara excepción, como los metales nobles (oro, platino, etc., se encuentran en estado nativo en la Tierra), no existen como tales en la naturaleza, sino combinados con otros elementos químicos formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, etc.

Para la obtención de los metales en estado puro, debemos recurrir a su separación a partir de sus minerales, lo cual supone un gran aporte energético. El aluminio obtenido en estado puro se oxida rápidamente, formándose sobre su superficie una capa de alúmina (Al_2O_3 , óxido de aluminio). La razón de ello estriba en el gran aporte energético que hay que realizar para obtener una determinada cantidad del metal a partir del mineral, bauxita (Al_2O_3).⁽²⁴⁾

1.3 Tipos de corrosión.

Con frecuencia se piensa que la corrosión se reduce a los fenómenos de la formación de herrumbre o al empañado o la pérdida de brillo que sufren los metales.

La corrosión también actúa de otras maneras que pueden conducir, por ejemplo a que un metal falle por agrietamiento, o a la pérdida de su resistencia o ductilidad. Los principales tipos de corrosión son clasificados usualmente en alguno de estos factores:

- La naturaleza del corroyente: La corrosión se clasifica en “húmeda y seca”; la humedad es necesaria para la formación de corrosión y usualmente en la corrosión en seco se involucran reacciones con gas a elevadas temperaturas.
- Los mecanismos de corrosión: Estos involucran procesos electroquímicos o directamente reacciones químicas.
- La apariencia del metal corroyente: La corrosión es uniforme si el metal se corroe a una misma velocidad sobre toda su superficie; o es localizada, en la cual solo pequeñas áreas son afectadas.

La clasificación por apariencia (uniforme o localizada) es lo más útil, para hacer esto más completo, se puede hacer la distinción entre corrosión macroscópica localizada y ataque local microscópico. En esta última, la cantidad de metal disuelto es mínima y es considerada la más peligrosa ya que el problema se presenta antes de que sea observable a simple vista. También en el ataque microscópico raramente la corrosión se extiende más allá de la estructura del metal provocando su debilitamiento. Esta se distingue de algunas formas microscópicas, tal como la picadura en la cual, aun cuando ella pueda iniciar en una estructura defectuosa, también puede crecer la corrosión en un material bueno.^(4,5,26,13)

1.3.1 Corrosión uniforme o general.

Es la forma más común de corrosión y se caracteriza por reacciones químicas y/o electroquímicas que ocurren sobre la superficie expuesta (Figura 1.1). El grosor de la pieza metálica disminuye, eventualmente resultan perforaciones y finalmente el proceso global se manifiesta como deterioro.^(18,30)



Figura1.1 Corrosión Uniforme

1.3.2 Corrosión galvánica.

Este tipo de corrosión ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre dos metales diferentes inmersos en una solución corrosiva, que se define como el medio de contacto o cierre de circuito (Figura 1.2). La diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre los metales. La menor resistencia de corrosión del metal comienza en el ánodo y la mayor resistencia se presenta en el cátodo. Lo que significa que uno de los metales acelera el proceso de corrosión en sí mismo, mientras que el otro metal actúa como el cátodo retardando la corrosión.^(18,30)

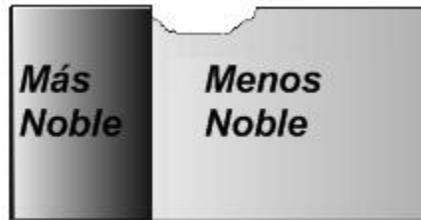


Figura 1.2 Corrosión Galvánica

1.3.3 Corrosión por grieta.

Esta forma de corrosión ocurre por un ataque intenso de agentes corrosivos y que se localiza en grietas expuestas (Figura 1.3). El proceso se asocia normalmente al estacionamiento de pequeños volúmenes de solución causados por perforaciones en juntas, remaches, cordones de soldadura, defectos superficiales o grietas bajo pernos u otros elementos de sujeción.^(18,30)

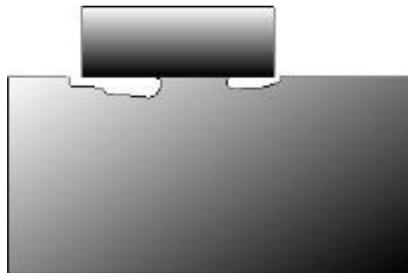


Figura 1.3 Corrosión por grieta.

1.3.4 Corrosión por picadura.

Se denomina así al tipo de corrosión de ataque local que se forma debido a que la velocidad de la corrosión es mayor en una zona que en otras. Si se produce un ataque apreciable confinado a un área fina del metal relativamente pequeña, que actúa como ánodo, las picaduras que resultan se definen como profundas, si el área de ataque es relativamente grande y no tan profundas, las picaduras se consideran superficiales. En ocasiones se expresa la profundidad de las picaduras por el término factor de picadura. Este factor es la relación de la penetración máxima producida en el metal a la penetración media determinada por la pérdida de peso de la muestra^(18,30), Ver figura1.4.

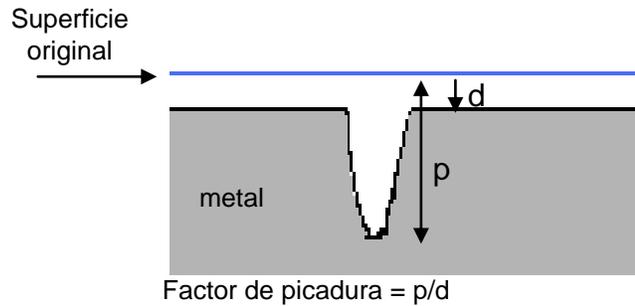


Figura 1.4 Muestra la relación entre una picadura profunda y la penetración medida en el metal y el factor de picadura.

Muchos metales (principalmente acero, aluminio y hierro) cuando están expuestos a líquidos que se mueven a velocidades elevadas sufren una corrosión de tipo localizada y también corrosión por erosión.

1.3.5 Corrosión intergranular.

Para comprenderla se consideran algunas bases de la metalurgia. Cuando un metal fundido es moldeado solidifica en distribuciones al azar de los núcleos. Cada uno de los cuales desarrolla un arreglo atómico regular para la formación de granos. Los arreglos atómicos y los espacios entre las capas de los átomos son los mismos en todos los granos de un metal dado. Sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos entre los granos próximos se distorsionan por el cambio de dirección de los planos en el límite de grano. Los límites entre los granos son atacados perfectamente por ser zonas de alta energía. Esto se relaciona con la segregación de elementos específicos o la formación de un compuesto en los enlaces (el enlace atómico defectuoso favorece la segregación y la precipitación). La corrosión generalmente ocurre debido a que el corroyente preferentemente ataca la fase en los límites de grano, o en la zona adyacente que origina una pérdida del elemento necesario para una resistencia adecuada (Figura 1.5). En casos severos de corrosión en los límites de grano, estos son desalojados debido al deterioro completo de sus enlaces. En tales casos la superficie parecerá áspera a simple vista y se palpara áspera como "arenoso" debido a los granos sueltos. Los fenómenos en los límites de grano que causan la corrosión intergranular son sensibles al calor; algunas aleaciones de cobre y aluminio, cuando se

calientan de modo inadecuado son propensas a la corrosión intergranular, debido a la precipitación de compuestos intergranulares.^(14,30)

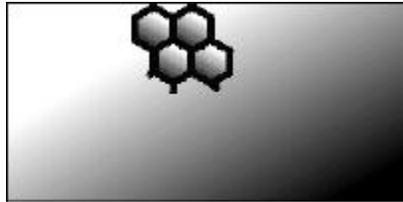


Figura 1.5 Corrosión Intergranular

1.3.6 Corrosión por erosión.

Se define como el deterioro acelerado de un metal debido al movimiento relativo de un líquido corrosivo y de una superficie metálica (Figura 1.6). Es importante mencionar que existe un desgaste por abrasión. Aquí el metal es removido de cualquier superficie en forma de iones disueltos o en forma de producto de corrosión sólido, los cuales son mecánicamente barridos de la superficie metálica.^(8,18,30)

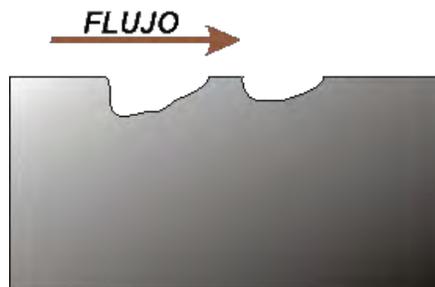


Figura 1.6 Corrosión por erosión

1.3.7 Corrosión por estrés.

Este es otro tipo de corrosión localizada y se reconoce por la presencia de fracturas en la estructura metálica. La morfología de este tipo de corrosión es característica. En la superficie del metal se producen fisuras muy pequeñas de forma ramificada (Figura 1.7). La cantidad de ramificaciones tiene relación directa con la concentración del medio corrosivo, la temperatura y la

cantidad de puntos de esfuerzo del metal, es decir, un domo carecerá de corrosión por estrés, pero un cilindro la presentará.^(18,29)

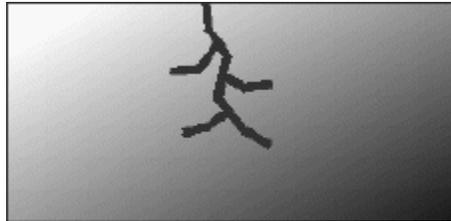


Figura 1.7 Corrosión por estrés

1.3.8 Corrosión por fatiga.

Esta ocurre debido a la acción combinada de un ambiente agresivo con un estrés mecánico. Este efecto conjunto conduce normalmente a la ruptura de las capas pasivas que favorece a la formación y desarrollo de grietas, como resultado el metal se fractura repentinamente después de un cierto tiempo de servicio (Figura 1.8). La corrosión por fatiga resulta sensible a la concentración de oxígeno, pH, temperatura y composición de la solución.^(5,18,29)

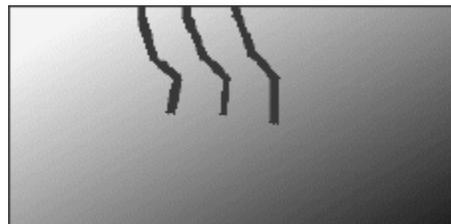


Figura 1.8 Corrosión por fatiga.

1.3.9 Corrosión por contacto o fricción.

Se refiere al daño causado por la fricción de dos o más superficies. Este daño se induce bajo carga y en la presencia de movimiento mecánico superficial repetido, por ejemplo por la vibración (Figura 1.9). Los hoyos o los surcos y la presencia de óxidos caracterizan este daño, encontrado típicamente en maquinaria, ensamblajes y bolas empernadas o cojinetes de rodillo. Las

superficies de contacto expuestas a la vibración durante el transporte se exponen al riesgo de corrosión por fricción.^(18,29)

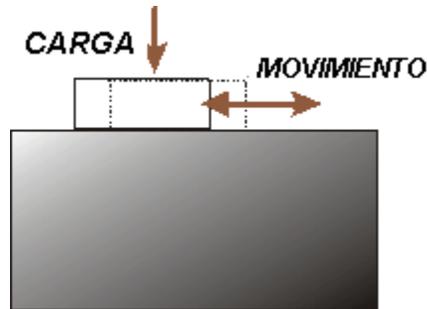


Figura 1.9 Corrosión por fricción

1.3.10 corrosión microbiológica.

Algunos microorganismos son capaces de causar corrosión en las superficies metálicas sumergidas. Se han identificado algunas especies dependientes del hidrógeno que usan el hidrógeno disuelto en el agua en sus procesos metabólicos provocando una diferencia de potencial del medio circundante. Su acción está asociada al *pitting* (picado del oxígeno o la presencia de ácido sulfhídrico en el medio). En este caso se clasifican las ferrobacterias. La corrosión influida por microorganismos en años recientes, en países desarrollados, ha recibido una gran atención por los especialistas en el área de la corrosión, por el innegable impacto que ha tenido en los diferentes materiales de construcción en las plantas industriales, y también por el desarrollo de nuevas técnicas electroquímicas que permiten cuantificar el impacto de los microorganismos sobre los fenómenos electroquímicos subyacentes en los procesos de corrosión. Los microorganismos colonizan cualquier tipo de material de construcción, bajo ciertas condiciones mínimas de nutrientes, y producen biopelículas. Las biopelículas son variadas en su composición, aunque usualmente incluyen bacterias, algas y hongos, sumado a material exopolimérico que proporciona adhesividad e integridad estructural a la colonia. En la biopelícula se absorben diversos tipos de materiales como por ejemplo: metales pesados, partículas inorgánicas y los constituyentes celulares. Las células dentro de la biopelícula crecen, se desarrollan y forman colonias que provocan anomalías sobre la superficie de la colonización generando la formación de cátodos y ánodos locales, provocando celdas de aireación

diferenciales. La biopelícula puede evitar la entrada de oxígeno provocando que se genere una anaerobiosis dentro de la película.

El término de corrosión influenciada por microorganismos se utiliza para designar a la corrosión resultante de la presencia y actividad de microorganismos dentro de una biopelícula sobre un material. Los microorganismos pueden acelerar y controlar la velocidad de la corrosión mediante diversos mecanismos: formación de celdas de concentración diferencial; formación de metabolitos agresivos, tales como sulfuros y ácidos, óxido reducción de metales, desactivación de inhibidores de la corrosión. Las bacterias aplicadas en los procesos de corrosión son: Hierro-oxidantes, Hierro-reductoras, sulfuro-oxidantes, sulfuro-reductoras, sulfato-reductoras, protectoras de ácido, productoras de amoníaco y productoras de hidrógeno. Las bacterias sulfato-reductoras se han encontrado comúnmente como las responsables de la corrosión en condiciones anaerobias, mediante la producción de H_2S . Las bacterias depositadoras de metal, especialmente las del género oxidante del hierro, forman depósitos densos de células y de iones metálicos, generando celdas de concentración de oxígeno y por lo tanto de corrosión. Las bacterias exopoliméricas formadoras de ácido pueden enlazar iones metálicos de la fase acuosa incrementando las velocidades de corrosión mediante la generación de una reacción catódica adicional.⁽¹⁷⁾

1.4 Corrosión química.

En la corrosión química o solución directa, un material se disuelve en un medio líquido corrosivo. El material seguirá disolviéndose, hasta que se haya consumido todo o se sature el líquido. Un ejemplo sencillo es sal disuelta en agua.⁽⁶⁾

1.4.1 Ataque de metales líquidos.

Los metales líquidos primero atacan un sólido en puntos con alta energía, como los límites de grano. Si en estas regiones continúa el ataque de manera preferencial, finalmente aparecerán grietas (figura 1.10). Frecuentemente esta forma de corrosión se complica debido a la presencia de fundentes que aceleran el ataque o debido a corrosión electroquímica. Los materiales cerámicos también pueden ser atacados por metales agresivos como el litio líquido.^(6,13)

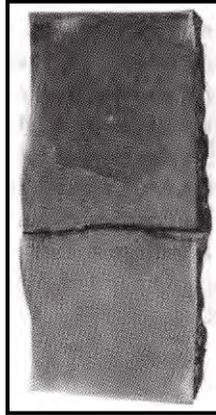


Figura 1.10 El plomo fundido se conserva en recipientes de acero grueso durante su refinación. En este caso, el plomo fundido ha atacado una soldadura en la placa de acero desarrollándose grietas, finalmente las grietas se propagan a través del acero, y el plomo fundido se fugará del recipiente.

1.4.2 Disolución selectiva.

Un elemento en particular que forme una aleación puede disolverse o separarse selectivamente del mismo sólido. El latón con más de un 15% de Zn puede ocurrir dezincificación. Tanto como el cobre como el zinc son disueltos por soluciones acuosas a temperaturas elevadas; los iones de zinc permanecen en la solución, en tanto que los de cobre se vuelven a depositar sobre el latón (figura 1.11). Finalmente, el latón se vuelve poroso y débil.^(6,13)



Figura 1.11 Microfotografía de un depósito de cobre en el latón, mostrando el efecto de la dezincificación (x50).

1.4.3 Corrosión grafitica.

De la fundición de hierro gris ocurre cuando este se disuelve selectivamente en agua o en tierra, dejando atrás el grafito en hojuelas interconectadas y un producto de la corrosión. La corrosión grafitica localizada, generalmente causa fugas o fallas en tuberías encerradas de gas fabricado con hierro gris; tales daños provocan explosiones.

1.4.4 Solución de cerámicos.

Los refractarios cerámicos utilizados para contener metal fundido durante la fusión o la refinación pueden ser disueltos por las escorias que se producen en la superficie de los metales; un refractario ácido (alto en SiO_2) es atacado rápidamente por una escoria básica (alta en CaO o MgO). Un vidrio producido a partir de SiO_2 o de Na_2O será atacado velozmente por el agua; para minimizar este ataque, debe agregarse CaO a los vidrios. El ácido nítrico puede disolver selectivamente el hierro o el sílice de algunos materiales cerámicos, reduciendo su resistencia y densidad.

1.4.5 Ataque químico de los polímeros.

Los solventes pueden difundirse en polímeros termoplásticos de bajo peso molecular, cuando son calentados por encima de la temperatura de transición vítrea. Conforme se incorpora el solvente dentro del polímero, las moléculas del solvente más pequeñas separan las cadenas, causando esponjamiento. Las resistencias de las uniones entre cadenas se reducen y propicia la formación de polímeros más suaves y de menor resistencia, con una temperatura de transición vítrea inferior. En casos extremos, el esponjamiento provoca grietas por esfuerzo. La solución de agua en el nylon es un ejemplo de este fenómeno.

También los polímeros termoplásticos pueden disolverse en un solvente. Una exposición prolongada genera pérdida de material y debilitamiento de la parte polimérica. Este proceso ocurre con mayor facilidad cuando la temperatura es alta y el polímero es de bajo peso molecular, está muy ramificado, es muy amorfo y no tiene ligaduras cruzadas. La estructura del monómero

también es de importancia; los grupos CH_3 de la cadena polimérica en un polipropileno se eliminan de la cadena con mayor facilidad que los iones cloruro o fluoruro en el cloruro de polivinilo (PVC) o en el policlorotetraetileno (teflón). Este último presenta una resistencia excepcional al ataque químico de la mayoría de los solventes.⁽⁶⁾

1.5 Oxidación-reducción.

Cuando en una reacción aumenta el número de oxidación de un elemento se dice que el elemento está oxidado. Cuando en una reacción disminuye el número de oxidación de un elemento, se dice que el elemento está reducido.

Las reacciones de oxidación-reducción (abreviada redox) siempre pueden reconocerse mediante el cálculo de todas las valencias de los elementos en cada sustancia. Si una de estas ha experimentado un cambio, la reacción es una reacción redox. Si no hay tal cambio, entonces la reacción no lo es.⁽¹⁶⁾

1.6 Corrosión electroquímica.

La corrosión electroquímica, forma más común de ataque de los metales, ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. Conforme se consume gradualmente el metal, se forma un subproducto de este proceso. La corrosión electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde están presentes iones en el agua o en el aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como una celda electroquímica. Ejemplos de esta reacción son la corrosión en tuberías de acero y en lienzos de acero para automóvil, lo cual forma agujeros en dicho metal y herrumbre como subproducto.

Aunque son responsables de la corrosión, las celdas electroquímicas también pueden ser de utilidad. Al crear deliberadamente un circuito eléctrico, se puede efectuar el electrodeposición de recubrimientos protectores o decorativos, sobre los materiales.^(5,6)

1.6.1 Componentes de una celda electroquímica.

Una celda electroquímica consta de cuatro componentes^(5,6) (figura 1.12):

1. El ánodo, que cede electrones al circuito y se corroe
2. El cátodo, que recibe los electrones del circuito mediante una reacción química o catódica. Los iones, al combinarse con los electrones producen en el cátodo un subproducto.
3. El ánodo y el cátodo deben estar conectados eléctricamente, por lo general por contacto físico, para permitir el flujo de electrones del ánodo al cátodo y que la reacción continúe.
4. Un electrólito debe estar en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo. El electrólito es un conductor y por lo tanto cierra el circuito. Así, este proporciona el medio para que los iones metálicos salgan de la superficie del ánodo y a la vez asegura que estos se mueven hacia el cátodo para aceptar electrones.

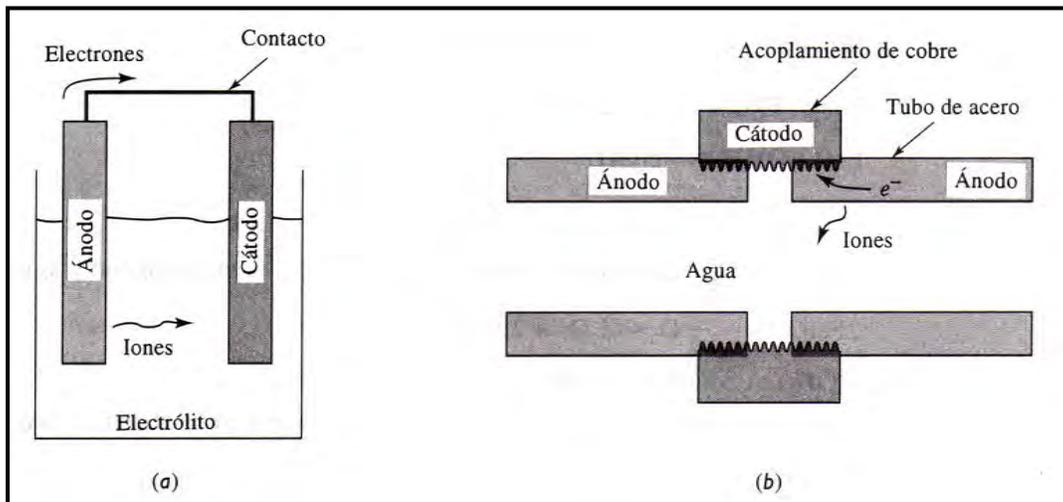


FIGURA 1.12 Componentes en una celda electroquímica: (a) celda electroquímica simple y (b) celda por corrosión entre una tubería de agua de acero y un acoplamiento de cobre.

Esta descripción de una celda electroquímica define la corrosión electroquímica y el electrodeposición.

1.6.2 Reacción anódica.

El ánodo, que es un metal, sufre una reacción de oxidación, mediante la cual sus átomos se ionizan. Estos entran en la solución electrolítica. En tanto que los electrones salen del ánodo a través de la conexión eléctrica:



Dado que los iones metálicos salen del ánodo, este se corroe.^(5,6)

1.6.3 Reacción catódica en electrodeposición.

En el electrodeposición, en el cátodo ocurre una reacción de reducción, que es la inversa de la reacción anódica:

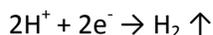


Los iones metálicos, ya sean agregados de manera intencional al electrolito o formados mediante la reacción anódica, se combinan en el cátodo con los electrones. El metal entonces recubre la superficie del cátodo.

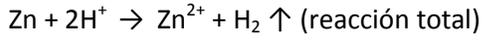
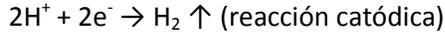
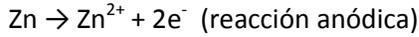
1.6.4 Reacciones catódicas en la corrosión.

Excepto en situaciones fuera de lo común, durante una corrosión electroquímica normalmente no ocurre el recubrimiento del metal. En vez de eso, la reacción de reducción forma en el cátodo un subproducto gaseoso, sólido o líquido^(6,8) (figura1.13).

1. El electrodo de hidrógeno: En los líquidos sin oxígeno, como el ácido clorhídrico (HCl) o el agua estancada, se puede liberar hidrógeno gaseoso en el cátodo:



Si en este tipo de entorno se colocara Zinc, se encontraría que la reacción general sería de:



El ánodo de zinc se disolverá gradualmente y la generación de burbujas de hidrógeno en el cátodo continuará.

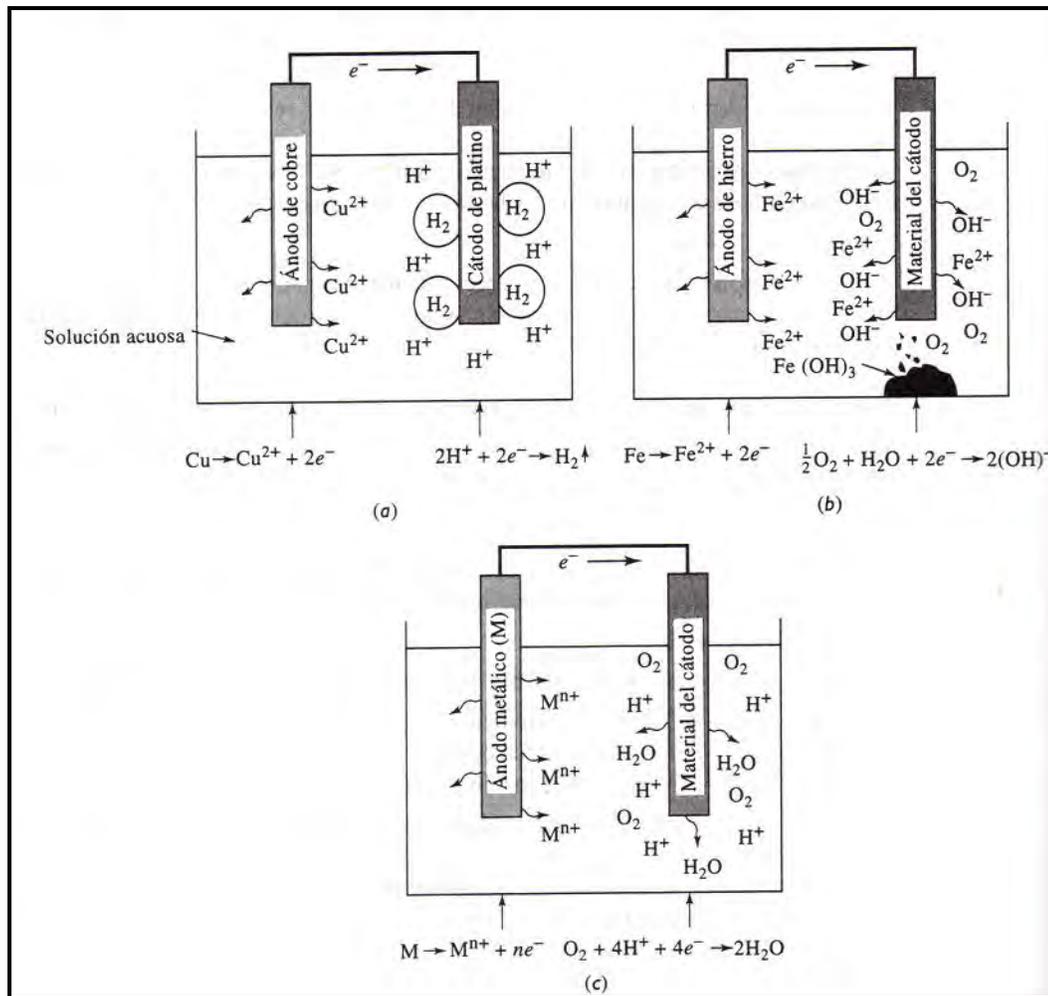
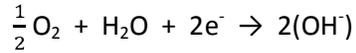
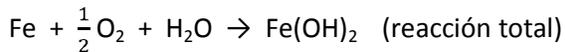
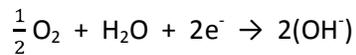
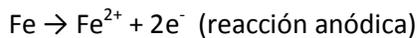


Figura 1.13 Reacciones anódicas y catódicas en celdas típicas de corrosión electrolítica: (a) electrodo de hidrógeno, (b) electrodo de oxígeno y (c) electrodo de agua.

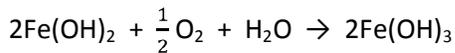
2. El electrodo de oxígeno: En agua bien ventilada hay oxígeno disponible para el cátodo y se forman iones hidroxil, es decir (OH^-):



El electrodo de oxígeno enriquece el electrolito en iones (OH^-). Estos reaccionan con los iones metálicos de carga positiva para formar un producto sólido. En el caso de la herrumbre del hierro:



La reacción continúa conforme el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ reacciona con mas oxígeno y agua



El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es conocido comúnmente como herrumbre.

3. El electrodo de agua: En los oxiácidos, la reacción catódica produce agua como subproducto:



Si está disponible un suministro continuo tanto de hidrógeno como de oxígeno, el electrodo de agua no produce acumulación de herrumbre sólida, altas concentraciones o disoluciones de iones en el cátodo.

1.7 El potencial estándar de electrodo en las celdas electroquímicas.

En el electrodeposición, se requiere un voltaje para hacer que una corriente fluya por la celda. Pero en la corrosión, cuando el material se coloca en una solución un potencial se desarrolla naturalmente. A continuación se verá como sucede lo anterior.

1.7.1 Potencial estándar de electrodo.

Cuando se coloca un metal ideal perfecto en un electrólito, se desarrolla un potencial que está relacionado con la tendencia del material a ceder sus electrones. Sin embargo, la fuerza motriz para la reacción de oxidación queda compensada por otra fuerza igual pero opuesta, para la reacción de reducción. No ocurre ninguna corrosión neta. En consecuencia, no es posible medir un potencial de electrodo para un solo material.

1.7.2 Series de fuerzas electromotrices.

Para determinar la tendencia de un metal a ceder sus electrones, se mide la diferencia de potencial entre el metal y un electrodo estándar, utilizando una semicelda (figura 1.14). El electrodo metálico a probar se coloca en una solución 1M de sus propios iones. Ambos electrólitos están en contacto eléctrico, pero no pueden mezclarse entre sí. Cada electrodo establece su propio potencial. Midiendo el voltaje entre ambos con el circuito abierto se obtiene la diferencia de potencial. El potencial del electrodo de hidrógeno, que se toma como el electrodo estándar de referencia, arbitrariamente se le da un valor de cero volts. Si el metal tiene mayor tendencia que el hidrógeno a ceder electrones, entonces su potencial será negativo; el metal es anódico respecto al electrodo de hidrógeno.

La serie de fuerzas electromotrices (efm) que aparecen en la tabla 1.1 compara el potencial de electrodo E_0 para cada metal, con respecto al electrodo de Hidrógeno en condiciones normales o estándar de 25°C y una solución 1M de iones en el electrólito. Note que la medición del potencial se efectúa cuando el circuito eléctrico está abierto. La diferencia de voltaje empieza a cambiar en cuanto se cierra el circuito.^(6,23)

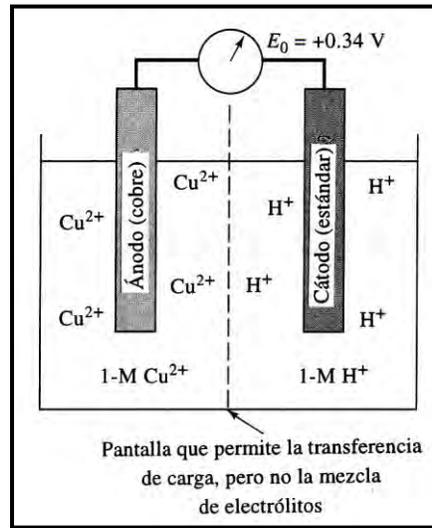


Figura 1.14 Semicelda utilizada para medir el potencial de electrodo del cobre bajo condiciones estándar. El potencial de electrodo del cobre es la diferencia de potencial entre dicho electrodo y el electrodo de hidrógeno estándar de un circuito abierto. Dado que E_0 es mayor que cero, el cobre es catódico en comparación con el electrodo de hidrógeno.

	METAL	E^0 (V)
Anódicos	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3.05
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + e^-$	-2.37
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{2+} + 3e^-$	-1.66
	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	-1.63
	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1.63
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0.76
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^3 + 3e^-$	-0.74
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0.44
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0.25
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0.14
	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0.13
	$\text{H}^2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0.00
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0.34
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}^2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0.40
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	+0.80
$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{4+} + 4e^-$	+1.20	
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1.23	
Catódicos	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1.50

TABLA 1.1 Serie de fuerzas electromotrices para elementos seleccionados (efm).

1.7.3 Serie galvánica.

La serie galvánica es una lista de metales y aleaciones ordenadas de acuerdo a su potencial de corrosión relativo en un medio ambiente dado. La serie galvánica (tabla 1.2) está listada de acuerdo a la tendencia que tienen los metales a corroerse en un mismo electrólito, por lo que la secuencia de la lista difiere cuando se utilizan electrólitos diferentes.

De acuerdo a la *International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, los metales “Nobles” son los que tienen un potencial más positivo y por lo tanto sufren un mínimo de corrosión, mientras que los metales “activos” son los que tienen un potencial más negativo (en comparación con los metales nobles) y los que se corroen más fácilmente. Cabe destacar que la serie galvánica es útil cuando se desea elegir un metal o aleación para ser utilizado en un electrólito específico, puesto que se conoce su tendencia a corroerse.^(6,23)

Noble	Acero inoxidable 18/8	Pasivo
	Ni	“
	Cu	“
	Bronce aluminio	“
	Ni	Activo
	Latón naval	“
	Sn	“
	Acero inoxidable 18/8	“
	Hierro colado	“
	Hierro forjado	“
	Acero al carbono	“
	Al	“
	Zn	“
Base	Mg	“

Tabla 1.2 Serie galvánica para agua de mar.

1.7.4 Efecto de la concentración sobre el potencial de electrodo.

El potencial de electrodo depende de la concentración del electrólito. A 25°C, la ecuación de Nerst da el potencial de electrodo en soluciones no estándar:

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n} \log (C_{ion})$$

Donde E es el potencial de electrodo en una solución que contenga una concentración C_{iones} de metal en unidades molares, n es la valencia del ion metálico y E_0 es el potencial de electrodo estándar en una solución 1M, note que cuando $C_{ion} = 1$, $E = E_0$.⁽⁶⁾

1.8 Corriente de corrosión y polarización.

A fin de proteger los metales de la corrosión, se desea que la corriente sea lo mas pequeña posible. Desafortunadamente, es muy difícil medir, controlar o predecir la corriente de corrosión. Parte de esta dificultad se puede atribuir a diversos cambios que ocurren durante la operación de la celda por corrosión. El cambio de potencial en el ánodo o en el cátodo, que a su vez afecta la corriente de celda, se conoce como polarización. Hay tres tipos importantes de polarización: (1) por activación. (2) por concentración y (3) por resistencia.⁽⁶⁾

1.8.1 Polarización por activación.

Este tipo de polarización se relaciona con la energía requerida para provocar reacciones anódicas o catódicas. Si se logra incrementar el grado de polarización, las reacciones ocurrirán con mayor dificultad y la tasa de corrosión se verá reducida. Pequeñas diferencias de composición y estructura de los materiales del ánodo y del cátodo cambian drásticamente la polarización por activación. Los efectos de la segregación de los electrodos hacen que la polarización por activación varíe de un punto a otro. Estos factores dificultan la predicción de la corriente de corrosión.^(6,10)

1.8.2 Polarización por concentración.

Una vez iniciada la corrosión, puede cambiar la concentración de iones en el cátodo o en el ánodo. Por ejemplo, si los iones no son capaces de difundirse rápidamente hacia el electrólito, puede producirse una concentración mas elevada de iones metálicos en el ánodo. Los iones de hidrógeno pueden agotarse en el cátodo de un electrodo de hidrógeno, o se puede desarrollar una alta concentración de (OH^-) en el cátodo de un electrodo de oxígeno. Cuando esto ocurre, la reacción anódica o la catódica se inhiben, tanto por que el ánodo emite menos electrones, como por que el cátodo acepta menos electrones.

En cualquiera de esos ejemplos, se reduce la densidad de corriente y, por tanto, la rapidez de la corrosión debido a la polarización por concentración. Normalmente, la polarización es menos pronunciada cuando: el electrólito está muy concentrado, la temperatura ha sido aumentada o el electrólito se agita vigorosamente. Cualquiera de estos factores incrementa la densidad de corriente y la corrosión electroquímica.^(6,10)

1.8.3 Polarización por resistencia.

Este tipo de polarización es causado por la resistividad eléctrica del electrólito. Si se presenta una mayor resistencia al flujo de la corriente, se reduce la velocidad de corrosión. De nuevo, el grado de polarización por resistencia puede cambiar, conforme se modifica la composición del electrólito durante el proceso de corrosión.⁽⁶⁾

1.9 Termodinámica de los procesos de corrosión.

Los metales poseen tendencias diferentes a corroerse en los diferentes medios, creando sobre una superficie diversas celdas galvánicas localizadas, es decir, que algunos metales tienden a ionizarse mas fácilmente que otros. La corrosión es el proceso opuesto a la extracción del metal en su estado natural en la que existen como compuestos estables, termodinámicamente hablando, por lo que el metal regresará a ese estado cuanto mas difícil sea su extracción, debido a la corrosión, pero la rapidez con la que ocurra dependerá de la naturaleza del metal, del medio, así como de la magnitud del potencial eléctrico.

El estudio de los cambios energéticos asociados con reacciones químicas es función de la termodinámica, y en base a estos cambios no predice si la reacción va a ocurrir o no. Por lo que, cuando en el mismo electrólito tenemos sumergidos dos metales (uno de alta y otro de baja energía) y se unen por medio de un conductor metálico, existirá un flujo de electrones del nivel de energía mas alto al nivel de energía mas bajo; este flujo de electrones constituye una corriente eléctrica medible si colocamos en serie un amperímetro con una unión eléctrica, así mismo podemos medir la diferencia de potencial entre los dos metales.

Al realizar una serie de mediciones de potenciales eléctricos de metales en un medio dado se crea una serie galvánica, en la que los metales mas nobles (potenciales mas positivos) sufren un mínimo de corrosión, mientras que los metales mas activos se corroen rápidamente. En la práctica la medición de la diferencia de potencial para cada metal se hace en una solución en equilibrio con sus propios iones en condiciones externas. Estas mediciones de diferencia de potencial se hacen sin paso de corriente. Estas diferencias de potencial son lo que realmente se mide y no los valores absolutos, debido a que el sistema de medición es de celda o electroquímico. La reducción electroquímica toma un lugar en la interfase metal-solución, creando un campo eléctrico medible, si tomamos como referencia cada uno de los electrodos.

Este electrodo de referencia debe poseer un potencial estable y conocido. Por convención se asigna al electrodo normal de hidrógeno el valor potencial de 0.0000 volts. En condiciones que el hidrógeno tenga una fugacidad unitaria y el ion una actividad unitaria, este electrodo se abrevia como ENH.⁽¹⁷⁾

1.9.1 Equilibrio termodinámico para una reacción.

La energía libre de Gibbs (G): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, es una función termodinámica que nos dice que una reacción a temperatura y presión constantes es espontánea si la energía libre del sistema se abate: $\Delta G < 0$, así mismo predice las condiciones de equilibrio: $\Delta G = 0$.

El equilibrio termodinámico para una reacción electroquímica es una reacción en la que toman parte especies químicas y cargas eléctricas libres en forma de electrones.

$\Delta G_q + ne^- = 0$, en términos de energía.

$\Delta G_q + (nFE) = 0$, en términos de potencial.

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[OX]}{[RED]}, \text{ Ecuación de Nerst.}$$

La factibilidad de que la corrosión se lleve a cabo lo determina la termodinámica, indicándonos qué tan rápido ocurrirá. La aproximación termodinámica en la serie electromotriz, como base única para cualquier teoría de la corrosión, tiene grandes limitaciones, ya que se toman en cuenta el equilibrio electroquímico, que involucran a los metales y sus cationes, es decir, que no es una reacción que depende del potencial. Hay otras reacciones que la serie no toma en cuenta, las cuales están en término de electrones, pH o de pOH.⁽¹⁷⁾

1.9.2 Diagrama de Pourbaix.

La información termodinámica que describe el comienzo de la formación de películas pasivas puede presentarse de manera útil en la forma de un diagrama de fases isotérmico. El equilibrio de interés, expresado en la forma de reducción, es:



$$E = E^0_{\text{oxido/metal}} + (RT/nF) \ln a_{H^+}$$

Considere que:

(s) = sólido

(ac) = acuoso

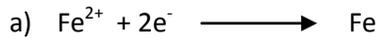
a = actividad

H⁺ = iones hidronio

De manera que las variaciones experimentales son el potencial y el pH, los diagramas para los sistemas metal/agua se conocen generalmente como diagramas de Pourbaix. En la figura 1.15 se muestra el sistema Fe/H₂O, en el cual se indican las condiciones experimentales de potencial y de pH para las cuales son estables el hierro, sus distintos iones solvatados y dos de los óxidos

principales a 25°C. De este modo, la región de estabilidad del Fe^{2+} está limitada por dos líneas horizontales que representan los equilibrios entre:

a) $\text{Fe}_{(s)}/\text{Fe}^{2+}_{(ac)}$ y b) $\text{Fe}^{2+}_{(ac)} / \text{Fe}^{3+}_{(ac)}$; y dos líneas inclinadas que representan los equilibrios entre c) $\text{Fe}^{2+}_{(ac)} / \text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ y d) $\text{Fe}^{2+}_{(ac)} / \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$. A 25°C, estos son respectivamente.



$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln (a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{Fe}})$$

$$E = -0.44 + 0.0295 \log (10^{-6} / 1)$$

$$E = -0.061\text{V}.$$



$$E = E^\circ + (RT/F) \ln (a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}})$$

$$E = +0.77 + 0.059 \log (10^{-6} / 10^{-6})$$

$$E = +0.77\text{V}$$



$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln (a^8 \text{H}^+ / a^3 \text{Fe}^{2+})$$

$$E = +0.98 - 0.236\text{pH} - 0.088 \log 10^{-6}$$

$$E = +1.51\text{V} - 0.236\text{pH V}.$$



$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln (a^6 \text{H}^+ / a^2 \text{Fe}^{2+})$$

$$E = +0.73 - 0.177\text{pH} - 0.059 \log 10^{-6}$$

$$E = +1.08\text{V} - 0.177\text{pH V}.$$

Puede verse en la figura 1.15 que las líneas son horizontales cuando los iones de hidrógeno no participan en el equilibrio y que son inclinadas cuando lo hacen. Las líneas verticales, tal como la que separa las regiones de Fe^{3+} y Fe_2O_3 , se obtienen cuando no participan los electrones en el equilibrio (esto significa que no hay oxidación). En todos los casos, las actividades en todos los iones excepto H^+ se toman iguales a 10^{-6} . Esto es debido en parte a que aún en el agua “pura” se tienen trazas de diversas sales y en parte, a que en cualquier circunstancia, pequeñas cantidades de algún metal disuelto producen iones en el orden de micromoles; sin embargo, se debe principalmente a que cuando las regiones que indican los límites de estabilidad de las fases se dibujan tomando esto en cuenta, corresponden con bastante precisión con el comportamiento de corrosión observado. Así para el hierro tiende a corroerse por encima de un potencial de alrededor de -0.6V .

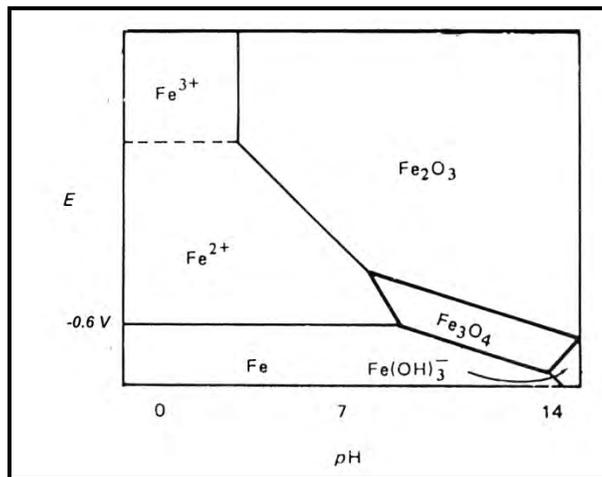


Figura 1.15. Diagrama de Pourbaix para el hierro en agua pura a 25°C . Los límites que separan las distintas regiones de estabilidad de fases representan equilibrio termodinámico en el cual las actividades de las especies iónicas son iguales a 10^{-6} .

El diagrama de Pourbaix se simplifica generalmente en función de los dominios de comportamiento de corrosión. Las regiones que corresponden con los estados iónicos estables (Fe^{2+} , Fe^{3+} y $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$) se denominan “dominios de corrosión”; las correspondientes a los compuestos sólidos pasivantes (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) se denominan “dominios de pasividad”; mientras que el estado metálico (Fe) se designa como “inmune”. Tal diagrama simplificado resume el comportamiento de corrosión que puede esperarse para el metal puro sumergido en agua pura, suponiendo que los sólidos pasivantes son realmente protectores. Figura 1.16.

Los ambientes corrosivos reales son menos puros y se encuentran a temperaturas distintas a 25°C. Por ejemplo, a temperaturas elevadas, las regiones ácida y alcalina corresponden con el estado disuelto y son aun más grandes.^(5,23)

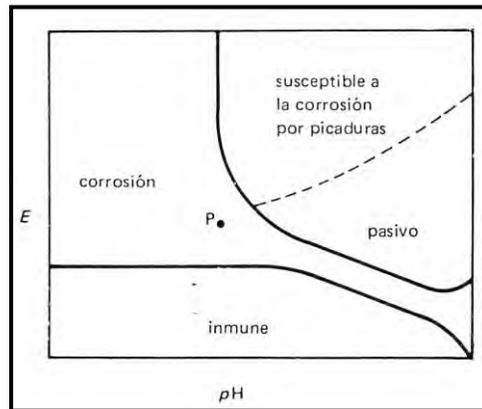


Figura 1.16 Diagrama de Pourbaix para el hierro en el agua de mar a 25°C. Las regiones individuales han sido omitidas para mayor claridad y se han reemplazado por dominios de comportamiento de corrosión. El punto P indica las condiciones dentro de una picadura de corrosión. La línea interrumpida corresponde aproximadamente al potencial de picadura.

1.10 Métodos de ensayo de corrosión.

En muchos casos información como la resistencia a la corrosión de un material en un ambiente específico no está disponible y debe deducirse experimentalmente. Desafortunadamente no hay un método patrón o un método específico para evaluar una aleación en un ambiente determinado. No hay una forma convencional ni preferida para efectuar un ensayo de la corrosión; el método se debe escoger según la finalidad del ensayo. No obstante los ensayos de inmersión siguen siendo los métodos mas utilizados para realizar pruebas de corrosión.

1.10.1 Ensayo de inmersión total.

Uno de los métodos para determinar el factor de resistencia a la corrosión de metales y aleaciones, denominado ensayo de inmersión total, representa un método no acelerado que, como se ha descubierto, da resultados razonablemente concordantes, de conformidad aproximada cuando se tienen en consideración otras variables más complejas.

El método consiste en que pequeñas piezas del metal sometido a estudio se exponen al medio, y las pérdidas de peso del metal o aleación se miden durante un periodo de tiempo dado. Después de que se realiza la exposición al medio, las muestras se pesan de nuevo, se deben examinar cuidadosamente.

La velocidad de corrosión se mide cuantitativamente por la pérdida de peso del material, por unidad de área de exposición al ambiente y por unidad de tiempo. La velocidad de corrosión se calcula como sigue:^(2,3)

$$C_R(\text{mpy}) = \frac{(W)534}{(A)(\delta)(t)}$$

$$C_R(\text{mm/año}) = \frac{(W)13.56}{(A)(\delta)(t)}$$

donde:

W = pérdida de peso (mg),

A = área de superficie metálica expuesta (in²),

t = tiempo de exposición (hr) y

δ = densidad del metal (g/cm³).

1.10.2 Resistencia eléctrica.

La medición de corrosión por resistencia eléctrica es posible considerando los cambios en la resistencia eléctrica de placa metálica, alambre o fleje como disminución de su sección transversal por pérdida de peso del metal. Las variaciones en la relación de resistencia de la muestra presentan un comportamiento no lineal en relación con la pérdida de sección transversal, por lo que debe incluirse en el circuito la composición por esta variable.

La velocidad de corrosión puede estudiarse por este método para pequeños periodos de tiempo, pero no instantáneamente. El ambiente no ha de ser un electrólito. Los estudios pueden realizarse en exposiciones a gases corrosivos.

La medición de la resistencia eléctrica no tiene ninguna relación con la electroquímica de la reacción de corrosión. Se limita a medir una propiedad volumétrica que depende del área de sección transversal de la muestra.⁽²⁾

1.10.3 Métodos electroquímicos.

Estos métodos miden la velocidad de reacción de corrosión de una muestra de metal de interés en un medio de prueba. Los métodos electroquímicos disponibles requieren de instrumentación especializada y la utilización de un medio de prueba acuoso. Los métodos de prueba que se describen a continuación, conducen a obtener experimentalmente la resistencia a la polarización (RP), la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Existen métodos alternativos para medir velocidades de corrosión tales como: Extrapolación de Tafel (ASTM G-102), Impedancia Electroquímica (ASTM G-106) y Ruido electroquímico (ASTM G.1.11.04) o equivalente.

1.10.3.1 Potencial de corrosión (PC).

La medida del Potencial de Corrosión (PC), es el análisis electroquímico más sencillo, pero que proporciona cierta información. La medida del PC requiere de un electrodo de referencia estable, un voltímetro de alta impedancia y de ser posible un sistema de captura de datos (posibles alteraciones en las medidas de potencial de referencia son debidas a la formación de una biopelícula). La sola medida del PC puede llevar a falsas interpretaciones, por lo tanto se recomienda, medir de manera paralela, la Resistencia a la Polarización (RP). Los cambios de ambos parámetros se pueden interpretar en términos de cambio en las velocidades de las reacciones parciales anódicas o catódicas, las cuales determinan la velocidad de corrosión.^(2,17)

1.10.3.2 Potencial redox (PR).

El potencial de óxido reducción se refiere al potencial relativo de una reacción electroquímica en condiciones de equilibrio por lo que las reacciones deben proceder a la misma velocidad en ambas direcciones.

El potencial de óxido-reducción de una solución que usualmente se mide con un electrodo de platino y uno de calomel como referencia, puede ser usado como una medida de la corrosividad del electrólito. Buena información se puede obtener de los procesos de corrosión combinando los datos de PR, PC, RP.⁽¹⁷⁾

1.10.3.3 Resistencia a la polarización (RP).

En un artículo publicado en *Journal of Electrochemical Society* en 1957, Stern y Geary escribieron que "...se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel... (lo cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose...".

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

donde:

i_{corr} = Corriente de corrosión.

R_p = Resistencia a la polarización.

B = Coeficiente de Stern-Geary, el cual sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel y se define como sigue:

$$B = \frac{(b_a \times b_c)}{2.303(b_a + b_c)}$$

aquí b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir la rapidez de corrosión, con la resistencia a la polarización. El valor de R_p puede ser evaluado, por lo tanto, como la pendiente de la curva de potencial vs densidad de Corriente.

La principal ventaja de la técnica de RP es la posibilidad de monitorear la velocidad de corrosión instantánea de un metal expuesto a un medio corrosivo. Por lo tanto esta técnica es muy adecuada para detectar los cambios en las velocidades de corrosión.^(17,22)

1.10.3.4 Método de extrapolación de Tafel.

Es una polarización de alto campo, en la que se aplican sobrepotenciales de 250 a 300 mV tanto en sentido catódico, como anódico. La rapidez de corrosión puede ser calculada directamente de las pendientes de Tafel, debido a que las curvas de polarización que se obtienen por este método relacionan el cambio de potencial con la intensidad de corriente, proporcionando de esta forma el potencial de corrosión (E_{corr}), el cual involucra de manera inmediata la corriente de corrosión (i_{corr}).

Siguiendo una relación entre la corriente aplicada y el potencial obtenido, y utilizando la ecuación de Butler-Volmer se obtiene la siguiente igualdad:

$$i = i_{corr} \{ \exp[2.303(E - E_{corr})/\beta_a] - \exp[-2.303(E - E_{corr})/\beta_c] \}$$

donde:

i = corriente medida de la celda

i_{corr} = corriente de corrosión

E = potencial aplicado

E_{corr} = potencial de corrosión

β_a = constante de Tafel anódica

β_c = constante de Tafel catódica

β_a y β_c están relacionadas en las pendientes de las curvas de polarización en las partes anódicas y catódicas respectivamente. La corriente de corrosión i_{corr} es calculada de la parte lineal de la curva de potencial (E) versus el log de la corriente ($\log i$). La recta de Tafel anódica esta dada por:

$$n = b_a \log i + c$$

La recta de Tafel catódica esta dada por:

$$\eta = -b_c \log i + c$$

donde:

η = sobrepotencial

b_a y b_c = pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

c = constante

Las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, b_a y b_c pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación gráfica de η vs $\log i$, que por lo general se expresa en términos de V/década. La figura 1.17 muestra una curva de polarización, con la extrapolación al potencial de corrosión. La extrapolación de las rectas de Tafel, anódica y catódica correspondientes a una reacción de corrosión, permiten determinar la intensidad de corriente de corrosión (i_{corr}).^(17,21)

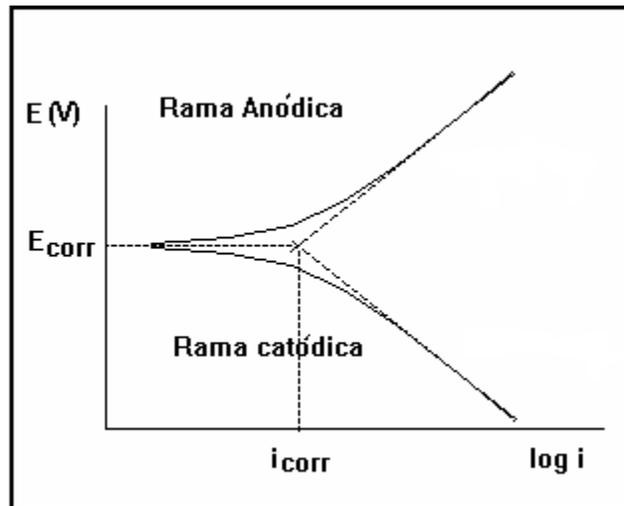


Figura1.17 Curvas de extrapolación de Tafel.

1.11 Cálculo de la rapidez de corrosión.

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday, las cuales dicen que, prácticamente, el paso de una cantidad de corriente disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico. El cálculo de la rapidez de corrosión se hace con la siguiente ecuación.^(6,29)

$$C_R = K \frac{i_{cor}}{\delta} (EW)$$

donde:

C_R = Rapidez de corrosión (mm/año)

$i_{cor} = \frac{i_{corr}}{a}$, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, aquí; a es el área expuesta al ataque en cm^2 e i_{cor} es la densidad de corriente

obtenida.

$K = 3.27 \times 10^{-3}$ mm g/ μA cm (tabla 1.3)

δ = densidad de la muestra en g/cm^3

EW = Peso equivalente en g/equivalentes

C_R	i_{cor}	ρ	K	Unidades de K
mpy	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	g/cm^3	0.1288	mpy g/ μA cm
mm/año	A/m^2	Kg/m^3	327.2	mm kg/A m y
mm/año	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	g/cm^3	3.27×10^{-3}	mm g/ μA cm y

Tabla 1.3 Valores de constantes (K)

1.11.1 Cálculo del peso equivalente para un elemento

Para un elemento puro, el peso equivalente esta dado por:^(16,29)

$$EW = \frac{W}{n}$$

donde:

W = Es el peso atómico del elemento, y

n = El número de electrones que se requieren para oxidarse un átomo del elemento en el proceso de corrosión.

1.11.2 Cálculo del peso equivalente para una aleación.

En el caso de una aleación el peso equivalente se calcula de la siguiente manera. ^(16,29)

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}}$$

En donde:

EW = es el peso equivalente de la aleación

n_i = El número de electrones necesarios para oxidar el elemento

f_i = La fracción masa del elemento en la aleación

W_i = El peso atómico del elemento en la aleación.

CAPITULO II. DIAGRAMAS DE FASES EN EQUILIBRIO.

2.1 Definición.

Los diagramas de equilibrio son gráficas que muestran qué fases están presentes en un material en equilibrio con su entorno. Cuando aquellos se interpretan adecuadamente, muestran el número de fases presentes, sus composiciones y las cantidades relativas de cada una de ellas en función de la temperatura, presión y composición total del material. Aunque la mayoría de los materiales de uso ingenieril existen en estado metaestable, todo cambio espontáneo será hacia el equilibrio y se podrá obtener mucha información de utilidad acerca de los cambios de fases en tales materiales a partir de los diagramas de equilibrio apropiados. Según sea el número de componentes involucrados, los diagramas de equilibrio pueden ser clasificados en unitarios, binarios y de orden superior (ternarios, cuaternarios, etc.).

En función de la microestructura, se han definido las fases de un material como regiones que difieren entre sí en composición, estructura o ambas a la vez. Por ejemplo, aunque el estado de agregación (sólido, líquido o vapor), sea una parte de la descripción estructural de un material, no en todos los casos es suficiente. Un elemento, compuesto o aleación sólida existen en una de varias fases con diferentes estructuras cristalinas. Puede también encontrarse que un material formado por dos componentes, presente dos fases líquidas con diferentes composiciones cuando está fundido. A fin de describir totalmente la estructura de un material, se han trazado mapas que muestran las fases existentes y sus cantidades relativas en un material, en función de la temperatura, presión y composición total del material. En el caso de un material en el que cada fase está en equilibrio con su entorno, tales mapas reciben el nombre de diagramas de fases en equilibrio.⁽¹²⁾

2.2 Regla de las fases.

Gibbs dedujo una relación entre el número de fases (P) que coexisten en un sistema en equilibrio, el mínimo número de componentes (C) que pueden ser usados para formar el sistema y los grados de libertad (F). Esta relación esta dada por la ecuación:

$$P + F = C + 2$$

Conocida como regla de las fases de Gibbs y en ella se definen los grados de libertad como el número de variables –temperatura, presión y composición- que se modifica independientemente sin alterar el número de fases en equilibrio. Existen $P(C - 1)$ variables de composición para cada sistema, ya que deben especificarse las concentraciones de todos los componentes menos uno para definir la composición de cada fase, siendo P su número presente. Los diagramas de fases se obtienen aplicando las reglas de las fases de Gibbs.

2.3 Diagramas unitarios.

La temperatura, presión y composición total son variables que determinan qué fase se encuentran en un material en equilibrio. Obviamente, en el caso de un sistema de un componente, o unitario, solo varían la temperatura y la presión. Por tanto, las coordenadas de los diagramas de equilibrio unitarios son la presión y la temperatura. Por convención, se elige generalmente como abscisa la temperatura pero, como en los binarios se elige la temperatura como ordenada, también la tomaremos como tal en este caso.

A partir de la regla de las fases se puede deducir la forma general del diagrama unitario, (Figura 2.1). Consideremos los puntos que representan el equilibrio entre dos fases. Como el número de componentes es uno y el número de fases dos, existe un grado de libertad. Esto significa que podemos especificar de manera arbitraria pequeños cambios en la temperatura o presión, pero no en ambos, sin alterar el número de fases (dos), en equilibrio. Una vez que se ha fijado la temperatura habrá una sola presión a la cual las dos fases estarán en equilibrio. Así, los bifásicos estarán representados, en los diagramas unitarios por líneas o curvas. Supongamos ahora que queremos hallar bajo qué condiciones coexistirán sólido, líquido y vapor en equilibrio. El número de componentes siempre es uno, el de fase tres y el de grados de libertad es, por lo tanto, cero. No podemos asignar arbitrariamente valores a las variables, las tres fases pueden coexistir en el equilibrio solamente a una presión y temperatura determinadas. Estos valores particulares de la temperatura y la presión definen un punto singular en el diagrama, llamado punto triple.

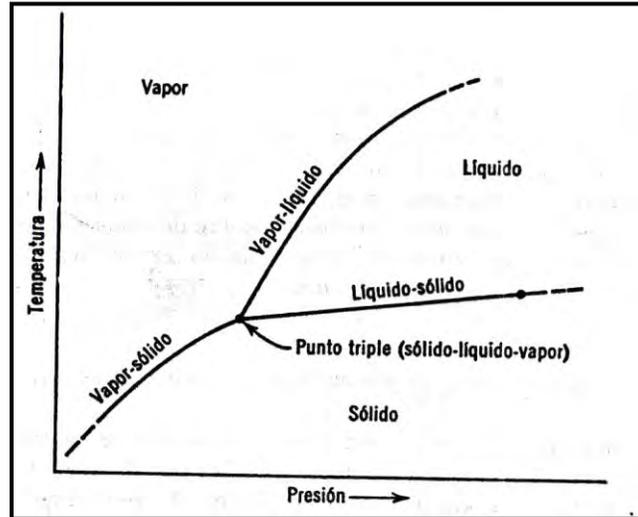


Figura 2.1 Un diagrama unitario presión-temperatura, hipotético. Las coordenadas (P,T) definen un punto que yace ya sea en la región del sólido, líquido o vapor, o en una línea que limita dos de esas regiones. El primer caso, el material será monofásico y su estado de agregación estará especificado por la región en la cual se encuentra el punto. En el segundo caso, puede coexistir una mezcla en equilibrio de las fases especificadas por las regiones adyacentes al punto.

Para muchos materiales, el límite entre las fases líquida y sólida es aproximadamente horizontal, es decir, el punto de fusión es prácticamente independiente de la presión.

Un límite de fase líquido-sólido de este tipo se encuentra en el diagrama unitario del hierro puro (Figura 2.2). La zona que representa el estado sólido en la Figura 2.2 está subdividido en tres regiones: 2,535°F (1,390°C), coexisten dos fases sólidas de diferentes estructuras cristalinas, lo mismo sucede a 1,670°F (910°C). Por lo tanto, en este diagrama aparecen tres puntos triple, pero solo uno de ellos representa el equilibrio entre sólido, líquido y vapor. Si se enfría una muestra de hierro líquido, a una atmósfera y 4,000°F (2,204°C) tan lentamente que en cada instante se mantenga el equilibrio, puede verse en la Figura 2.2 que a 2,800°F (1,537°C) se producirá una transformación del líquido a hierro δ sólido, y que a 2,534°F y 1,670°F (1,390°C y 910°C) se producirán transformaciones en el estado sólido. Todas estas transformaciones en equilibrio tienen lugar isotérmicamente, es decir sin cambio de temperatura. La Figura 2.3 muestra las curvas temperatura-tiempo para el enfriamiento en equilibrio del hierro líquido, a la presión de una atmósfera. Esta curva recibe el nombre de curva de enfriamiento, los cambios bruscos en su pendiente indican el comienzo o terminación de una transformación de fase.^(12,14)

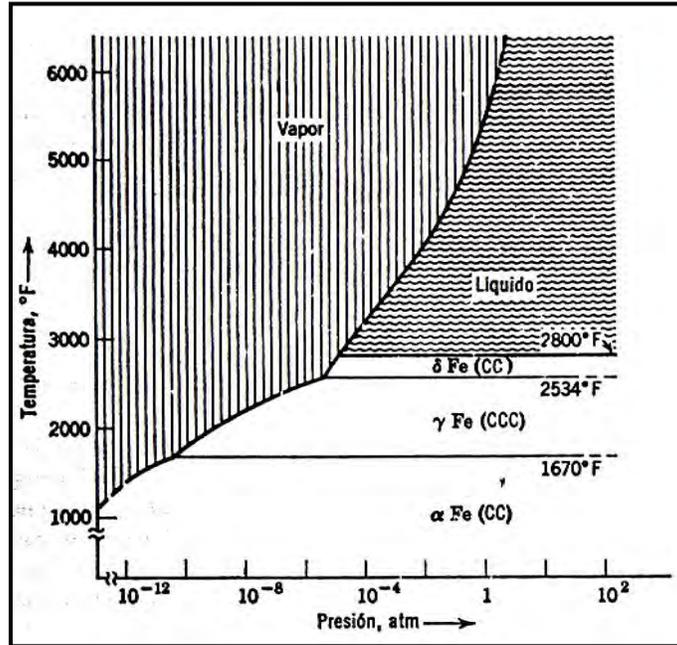


Figura 2.2 Diagrama aproximado presión-temperatura, para el hierro puro.

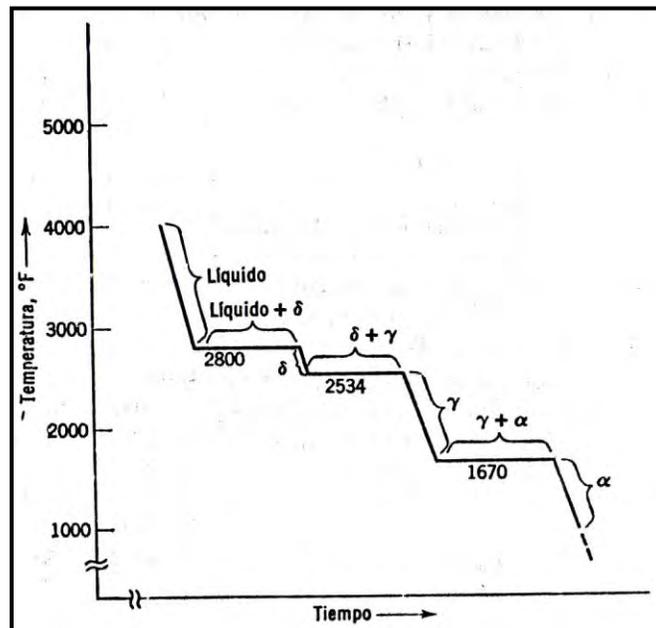


Figura 2.3 Curva esquemática del enfriamiento en equilibrio del hierro puro, a la presión de una atmosfera. Los tramos horizontales aparecen a las temperaturas correspondientes a los límites entre las fases en la figura 2.2.

2.4 Sistemas de dos componentes.

Se dice que dos componentes son completamente solubles entre sí, si el estado de equilibrio de toda combinación de ellos es una fase única. Pueden encontrarse diversos grados de solubilidad: el agua y el alcohol etílico son mutuamente solubles en todas sus proporciones, a temperatura ambiente; su mezcla origina una sola fase homogénea. El cobre y el níquel también son mutuamente solubles en todas proporciones, tanto en el estado líquido como en el sólido. En general, el concepto de solución sólida no es tan familiar como el de solución líquida, pero el sentido es exactamente el mismo; los átomos o moléculas de un componente pueden ser acomodados en la estructura del otro componente. Una solución sólida puede ser sustitucional o intersticial: los átomos del soluto pueden sustituir a los del solvente u ocupar posiciones intersticiales entre ellos. Generalmente se forman soluciones sólidas sustitucionales entre dos tipos de átomos que tienen aproximadamente el mismo tamaño, mientras que se forman soluciones sólidas intersticiales si es grande la diferencia en tamaño atómico.

Si los dos componentes son mutuamente solubles en el estado sólido para todas las proporciones, solamente podrá formarse soluciones sólidas sustitucionales. Para que se formen soluciones de este tipo deben satisfacerse ciertas condiciones, conocidas como reglas de Hume-Rothery. Los dos átomos deben tener:

1. Una diferencia de tamaño menor que 15%,
2. La misma estructura cristalina,
3. Igual electronegatividad o una diferencia no apreciable en ella,
4. La misma valencia.

Una fase sólida en equilibrio, que se forma a partir de dos componentes, puede ser una solución sólida; si no se satisfacen las reglas de Hume-Rothery, puede ser un compuesto o una fase intermedia cuya estructura cristalina sea diferente a la de ambos componentes puros. No existe una convención bien definida respecto a la diferencia entre compuesto y fase intermedia; en general, consideramos que una fase es un compuesto solamente cuando presenta un intervalo muy limitado de solubilidad.^(12,14)

2.4.1 Diagramas binarios.

Un par de elementos o compuestos puros pueden mezclarse en un número infinito de proporciones diferentes. Para cada composición total, el estado de equilibrio (el número de fases coexistentes, sus composiciones y cantidades relativas de cada una), es función de la temperatura y de la presión. La mayoría de las operaciones utilizadas en la elaboración de los materiales se hace a presión atmosférica o a otras próximas a una atmósfera. Por lo tanto, a menudo la presión no es una variable significativa y, en los diagramas que consideraremos a continuación, se le adjudicará el valor constante de una atmósfera. Puesto que uno de los grados de libertad se ha utilizado para especificar el valor de la presión, la regla de las fases tendrá ahora la forma:

$$P + F = C + 1$$

En los diagramas binarios la temperatura se emplea como ordenada y la composición como la abscisa. Como $C = 2$ por definición, el equilibrio unifásico tiene dos grados de libertad –la temperatura y la composición de fase– y está representado por una área, o una “región fásica”, en el diagrama de equilibrio. El equilibrio bifásico tiene un grado de libertad; si se especifica la temperatura quedarán determinadas las composiciones de ambas fases. En un diagrama binario, el equilibrio bifásico está representado por dos líneas, que son las curvas de temperatura-composición para las dos fases en equilibrio mutuo. Un razonamiento similar muestra que el equilibrio entre las fases está representado por un punto; se dice que este equilibrio es invariante. En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de solución sólida, esquemático, para dos componentes, A y B, que presentan solubilidad mutua completa. El diagrama está formado por una región líquida monofásica, una sólida monofásica y una región bifásica de líquido y sólido. Las curvas de temperatura-composición para cada fase en el equilibrio bifásico son las dos curvas que separan las regiones monofásicas de la bifásica (sólido + líquido). La curva temperatura-composición para la fase líquida que está en equilibrio con el (sólido + líquido) es el *liquidus*; la curva temperatura-composición para la fase sólida que está en equilibrio con el (sólido + líquido) es el *solidus*. El hecho de que el *liquidus* y el *solidus* no coinciden más que en los puntos singulares (en este caso, los puntos de fusión de A y de B), verifica la regla de las fases, la cual establece que el equilibrio entre dos fases debe presentar un solo grado de libertad. Si el *liquidus* y el *solidus* coincidiesen, el

cambio de temperatura en una mezcla bifásica cambiaría el número de fases en el equilibrio de dos a una.

Ya que el liquidus y el solidus son curvas de temperatura-composición para las dos fases en equilibrio, los extremos de una línea horizontal trazada entre las dos curvas representarán las composiciones de las dos fases a la temperatura indicada por la línea horizontal. Tales líneas en las regiones bifásicas se conocen como líneas de unión.

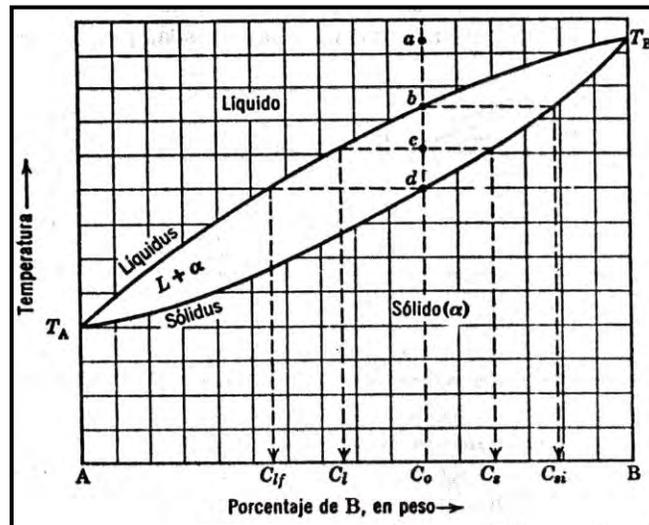


Figura 2.4 Diagramas de solución sólida binaria de equilibrio para los elementos A y B mutuamente solubles en todas las porciones en el estado líquido y sólido. Las líneas de construcción son para ser empleadas junto con el texto. T_A y T_B son los puntos de fusión de A y de B puros, respectivamente.

Usando la información anterior, es posible determinar a partir de un diagrama de equilibrio las composiciones de las fases que están presentes a cualquier temperatura en un material de composición total conocida, con la condición de que el material esté en equilibrio. Consideremos una aleación de composición C_o en el diagrama de equilibrio de la Figura 2.4, si ésta aleación está en equilibrio a la temperatura correspondiente al punto a, será un líquido monofásico de composición C_o ; si se le enfría lentamente hasta la temperatura correspondiente al punto b, la composición del primer sólido que se forme será C_{si} . Continuando el enfriamiento (de manera suficientemente lenta como para mantener el equilibrio), la composición promedio del sólido sigue la línea de solidus mientras que la composición promedio del líquido sigue la línea de liquidus, hasta alcanzar la temperatura correspondiente al punto c, a la cual el material está formado por un sólido de composición C_s en equilibrio con un líquido de composición C_l . Por

ulterior enfriamiento hasta el punto d, el líquido remanente final tiene la composición C_{lf} y la composición total del sólido coincide con la de la aleación inicial. Para toda temperatura inferior a la correspondiente al punto d, el material será totalmente sólido con composición C_0 .^(6,12,14)

2.5 Proporciones relativas de las fases presentes.

Además de especificar el número de fases presentes a una temperatura dada y sus composiciones, los diagramas de equilibrio permiten calcular las proporciones relativas de cada fase a esa temperatura. Consideremos nuevamente el material de composición C_0 el la Figura 2.4. A la temperatura indicada por el punto c existen dos fases en equilibrio, siendo C_l y C_s sus composiciones. El número de átomos de B en la composición inicial es, evidentemente, la suma de los átomos de B en la fase sólida más los presentes en la líquida. Haciendo un balance de masa, se obtienen las siguientes ecuaciones para f_s , la fracción de material en la fase sólida, y f_l , la del material en la fase líquida:

$$f_s = \frac{C_0 - C_l}{C_s - C_l}$$

$$f_l = \frac{C_s - C_0}{C_s - C_l}$$

Estas relaciones, aplicables en toda región bifásica de un diagrama de equilibrio binario, son conocidas como la regla de la palanca. Reciben este nombre porque una línea de unión horizontal dentro de una región bifásica se considera como una palanca con punto de apoyo en C_0 . La fracción de una fase de composición indicada por uno de los extremos de la palanca es igual a la relación entre la longitud del lado más alejado de la palanca y su longitud total.⁽¹²⁾

2.6 Solubilidad sólida limitada

No son particularmente comunes los pares de componentes que satisfacen todas las reglas de Hume-Rothery. Si no se satisface alguna de ellas, existirán dos o más fases sólidas en el diagrama de equilibrio.

Aún cuando los dos tipos de átomos tengan la misma estructura cristalina, si uno es electronegativo y el otro es electropositivo, se forma una fase intermedia (a menudo se origina un compuesto con un intervalo muy limitado de solubilidad). Si los tamaños atómicos o las valencias son también diferentes, se formará una o más fases intermedias. Existirá entonces equilibrio entre cada fase sólida y la intermedia más próxima.^(6,12)

2.6.1 Diagrama binario eutéctico.

Uno de los tipos de diagrama de equilibrio que resultan cuando la solubilidad en el estado sólido es limitada, es el *diagrama binario eutéctico*, ilustrado esquemáticamente en la figura 2.5 consideremos la aleación C_0 , que existe como aleación monofásica en el punto a; cuando se le enfría hasta la temperatura correspondiente al punto b, la composición del primer sólido que se forma está dada por el otro límite de la región bifásica, $C_{\alpha 1}$. Por enfriamiento ulterior hasta el punto c se llega al equilibrio entre una fase sólida de composición C_{α} y un líquido de composición C_l , de igual manera que en el caso del diagrama de solución sólida, los porcentajes relativos de las fases en equilibrio se calculan aplicando la regla de la palanca. En el punto c, la fracción correspondiente a la fase sólida está dada por $(C_l - C_0)/(C_l - C_{\alpha})$, y la correspondiente a la fase líquida esta dada por $(C_0 - C_{\alpha})/(C_l - C_{\alpha})$.

Si se enfría el material debajo del punto c se forma más sólido y la composición de líquido sigue el liquidus hasta el punto e, llamado *punto eutéctico*. Por extracción ulterior de calor, el líquido eutéctico de composición C_e solidifica isotérmicamente a la temperatura eutéctica T_e . Ésta transformación de fase recibe el nombre de reacción eutéctica. Se trata de un invariante del sistema; dado que durante la solidificación del líquido eutéctico coexisten tres fases en equilibrio, el número de grados de libertad es cero. Están especificadas la temperatura, la composición de la fase líquida y las composiciones de ambas fases sólidas.

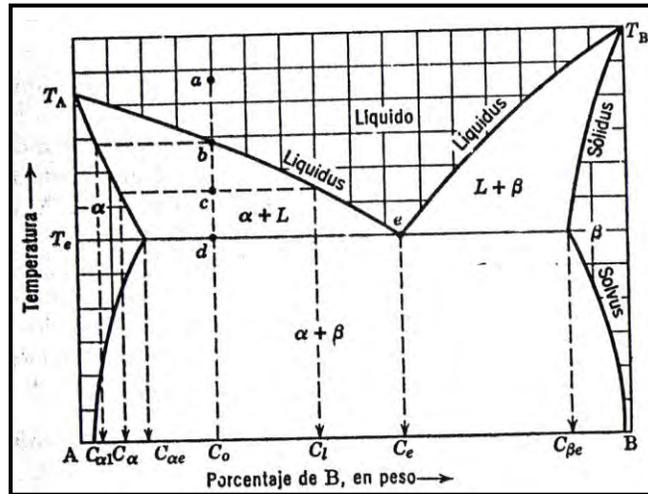


Figura 2.5 Diagrama de equilibrio binario hipotético para los elementos A y B, que en el estado líquido son mutuamente solubles en todas proporciones pero lo son parcialmente en el estado sólido. Las líneas de construcción deberán ser usadas juntamente con el texto. T_A y T_B son los puntos de fusión de A y B puro; T_e es la temperatura eutéctica.

Una vez que el líquido eutéctico ha solidificado completamente, la temperatura comienza nuevamente a disminuir. Puede verse en la figura 2.5 que la solubilidad de B en A (y de A en B), disminuye al disminuir la temperatura por debajo de T_e ; al enfriar precipita el exceso de B y la composición de la fase sigue a lo largo del solvus o línea de solubilidad máxima. Los átomos de B en exceso, que ya no son solubles en α a temperatura inferior, no son rechazados de B puro porque, como indica el diagrama, A parcialmente soluble en B; el precipitado es realmente β .

La microestructura en estado sólido de un material de composición C_e en la figura 2.5 será una mezcla íntima de dos fases, las fases α y β de un material eutéctico tal pueden tener la forma de laminas o varillas delgadas (con dimensiones del orden del micrón), o partículas minúsculas. Un material cuya composición está comprendida $C_{\alpha e}$ y C_e se llama *hipoeutéctico* y, en general, presentará una micro estructura que contiene solución α primaria (formada por encima de T_e), en una matriz de eutéctico; un material de composición comprendida entre C_e y $C_{\beta e}$ es llamada *hipereutéctico* y, en general, una microestructura que contiene solución β primaria en una matriz de eutéctico. En los pocos casos en que la fase α formada a partir de la reacción eutéctica cristaliza directamente sobre la solución α , de manera que la matriz es únicamente β en vez de una mezcla eutéctica, obtenemos un *eutéctico divorciado*.

En la figura 2.6 se muestra la relación de un diagrama de equilibrio eutéctico simple y una curva de enfriamiento para una aleación plomo-estaño hipoeutéctica. En comparación con la curva de enfriamiento de una solución sólida, este caso presenta como rasgo adicional la meseta de temperatura correspondiente a la transformación del líquido eutéctico en las dos fases sólidas α y β .^(6,12,19)

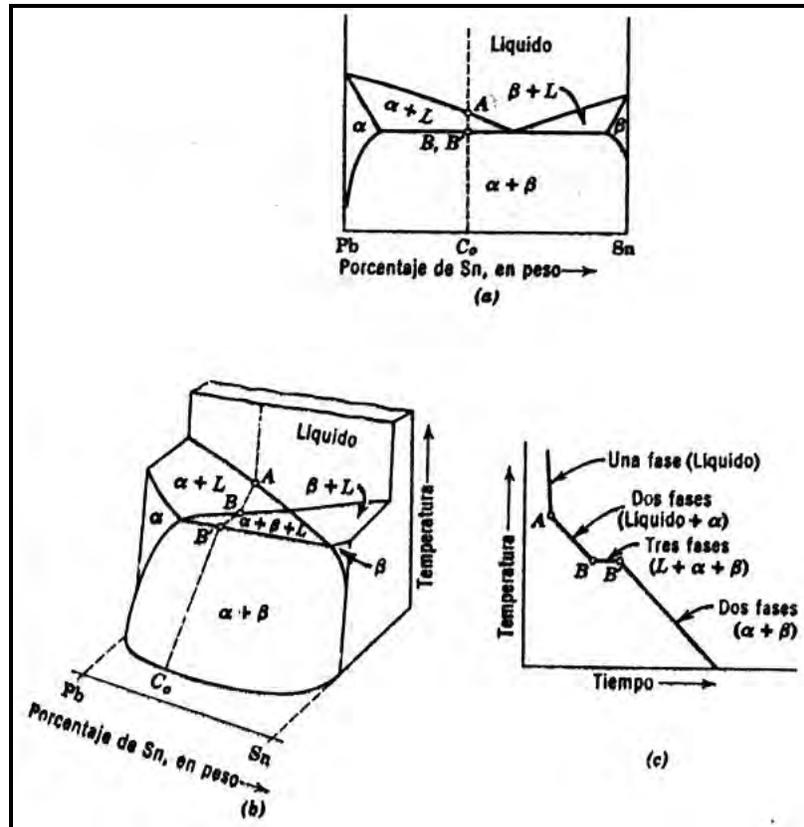


Figura 2.6 Curvas de enfriamiento esquemático para una aleación de Pb-Sn de composición global C_0 . A, B y B' en las tres ilustraciones corresponden a los mismos puntos, a) ubicación de C_0 en el diagrama de equilibrio. b) traza de la curva de enfriamiento sobre la superficie tridimensional. c) curva de enfriamiento de la aleación de composición C_0 .

2.6.1 Diagrama peritético

Un tercer tipo de diagrama de equilibrio binario simple es el *diagrama peritético*, mostrado esquemáticamente en la figura 2.7. Contiene este tres regiones bifásicas, al igual que el diagrama eutéctico, y también puede aplicarse la regla de la palanca en cada una de estas regiones. En una reacción peritética típica, un material de composición global C_0 presente como líquido en el

punto a, se transforma durante el enfriamiento en $\alpha + L$, al igual que en una solución sólida o en un diagrama eutéctico. Pero, a la *temperatura peritética* T_p , α de composición $C_{\alpha p}$ y líquido de composición C_{lp} reaccionan para producir β de composición $C_{\beta p}$. La aplicación de la palanca en la región $\alpha + \beta$, justamente por debajo de T_p en la figura 2.7, muestra que no toda la solución α es consumida en la reacción peritética a menos que la composición global C_0 del material sea igual o mayor que $C_{\beta p}$. La fracción de α justamente por debajo de T_p es $(C_{\beta p} - C_0)/(C_{\beta p} - C_{\alpha p})$. A la composición peritética $C_{\beta p}$, toda la solución α y todo el líquido coexistentes justamente por debajo de T_p se consumen para producir una fase única, la solución β . Téngase presente que en este diagrama esquemático (típico de muchos peritéticos), la composición de la solución β resultante de la reacción peritética sigue la línea de solvus y dentro de esa solución β se forma un precipitado α .^(12,19)

Al igual que la reacción eutéctica, la reacción peritética es un invariante del sistema. Son raros los ejemplos de diagramas de equilibrio del tipo peritético simple, pero la reacción es muy común en diagramas de equilibrio más complejos, especialmente cuando los puntos de fusión de los componentes son muy diferentes.^(12,14)

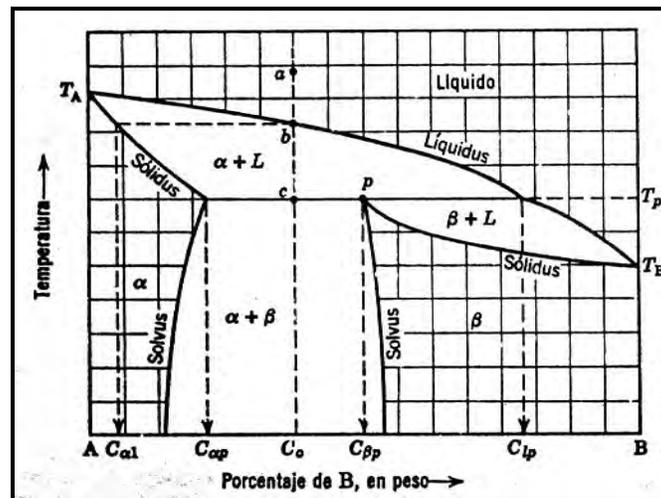


Figura 2.7 Diagrama binario peritético hipotético. Las líneas de construcción deben usarse en conjunción con el texto. T_A y T_B son los puntos de fusión de los componentes A y B puros; T_p es la temperatura peritética.

2.7 Diagramas de fases ternario.

Muchos sistemas de aleaciones se basan en tres e incluso mas elementos. Cuando están presentes tres elementos, se tiene una aleación ternaria. Para describir los cambios en la estructura con la temperatura, se debe trazar un diagrama de fases tridimensional. La Figura 2.8 muestra un diagrama de fases ternario hipotético, formado por los elementos A, B y C. Note que en las dos caras visibles del diagrama están dos eutécticos binarios y un tercer eutéctico binario entre los elementos B y C está oculto en la parte trasera de la grafica.⁽⁶⁾

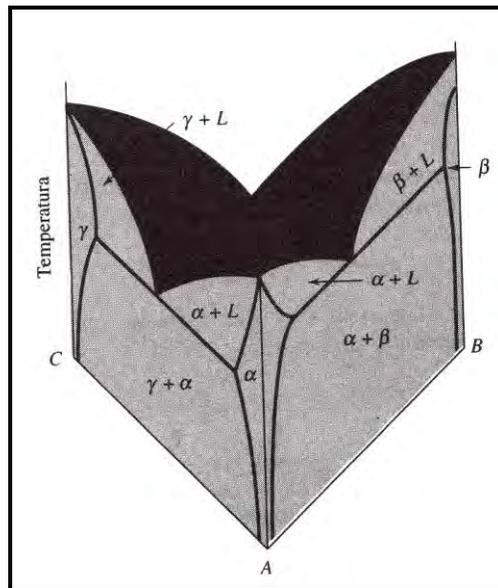


Figura 2.8 Diagrama de las fases ternario hipotético. En cada una de las tres caras están presentes diagramas de fases binarios.

Es difícil utilizar un diagrama ternario tridimensional; sin embargo se puede presentar la información del diagrama en dos dimensiones, mediante cualquiera de los métodos existentes incluyendo la grafica de liquidus y la grafica isotérmica.

2.7.1 Gráfica de liquidus.

En la Figura 2.8 se observa que a la temperatura a la cual se inicia la solidificación está sombreada. Se podrían transferir estas temperaturas para cada una de las composiciones a un diagrama triangular, como en la Figura 2.9, y trazar las temperaturas de liquidus como contornos isotérmicos. Esta presentación es útil para predecir la temperatura de solidificación del material. La gráfica del liquidus también da la identidad de la fase primaria, que se forma durante la solidificación para cualquier composición dada.^(6,13)

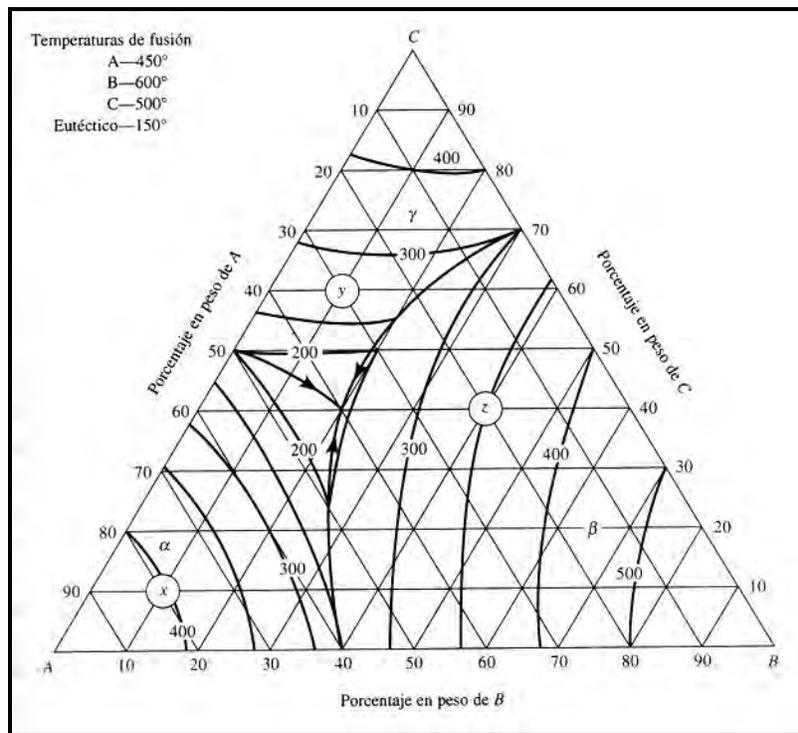


Figura 2.9 Gráfica de liquidus para un diagrama de fases ternario hipotético.

2.7.2 Gráfica isotérmica.

La gráfica isotérmica muestra las fases presentes en el material a una temperatura en particular. Resulta útil para predecir las fases, sus cantidades, sus composiciones a dicha temperatura. La Figura 2.10 Muestra una grafica isotérmica de la Figura 2.8 a temperatura ambiente.^(6,13)

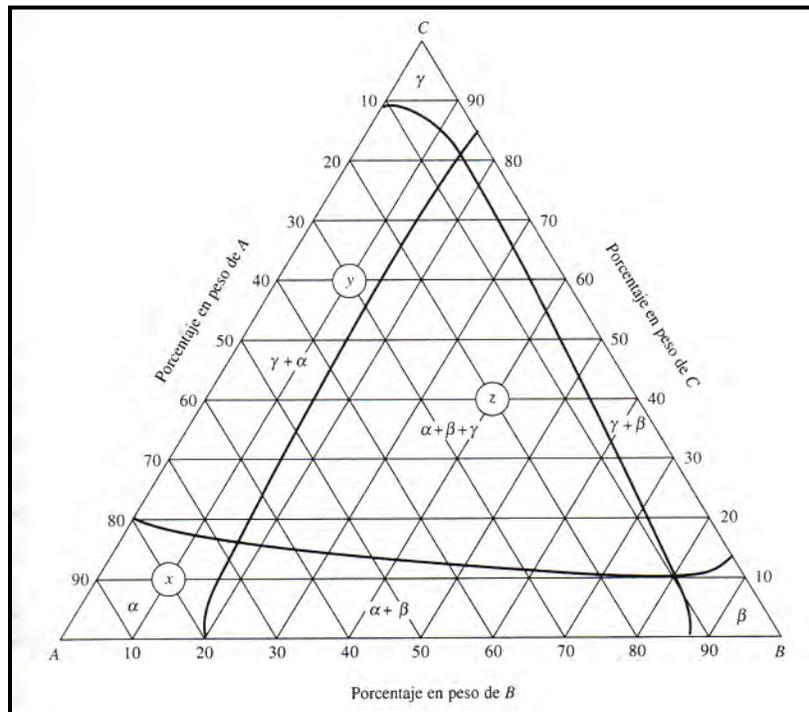


Figura 3.10 Gráfica isotérmica a temperatura ambiente para un diagrama de fases ternario hipotético.

CAPITULO III. EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

3.1 Descripción general y propiedades.

El aluminio es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza. Se consiguió sintetizar a finales del siglo XIX. Con sólo cien años de vida se han logrado aprovechar rápidamente sus propiedades, adaptándolo a muy variadas aplicaciones debido fundamentalmente a:

- Una baja densidad, bastante inferior a la de los metales más utilizados: Al, 2.7 g/cm³; Cu, 8.93 g/cm³; acero, 7.83 g/cm³; Ti, 4.5 g/cm³.
- No es ferromagnético.
- Posee muy buena conductividad térmica (un 50% o 60% respecto al Cu).
- Presenta una excelente conductividad eléctrica, aproximadamente el doble que el Cu en peso equivalente.
- Tiene una buena resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios, incluyendo baños salinos y sistemas químicos de diferente agresividad.
- Se alea fácilmente con otros elementos.

El aluminio y sus aleaciones se encuentran recubiertos por una delgada película de óxido superficial compuesta de Al₂O₃ -Que se describirá más adelante- de carácter protector, formada inmediatamente después de que éste haya sido expuesto al aire. Las propiedades de esta película dependen del medio ambiente en que se forme: a bajas temperaturas esta capa disminuye la cantidad de oxígeno que difunde hacia el interior del material, porque aunque inicialmente la oxidación se produzca muy rápidamente luego la delgada capa de óxido lo impermeabiliza, minimizando la velocidad de oxidación; a elevadas temperaturas y en presencia de aire la velocidad de oxidación tienen un carácter parabólico o es una combinación parabólico-logarítmica, resultado de la formación de un óxido más poroso.

Otra de las ventajas que presenta el aluminio y sus aleaciones son la variedad de productos que con él se pueden fabricar, y el amplio espectro de aplicaciones para las cuales es apto.

Algunas de las formas en que se puede presentar son:

- Laminados en placas, planchas y hojas;
- Barras, hilos, productos con forma de tubos;
- Extrusión con diferentes formas y forjados.

Existen más de trescientas aleaciones registradas y otras -en la actualidad- están siendo desarrolladas, destinadas a nuevas aplicaciones o a sustituir las existentes. Las aleaciones se agrupan en series diferentes, designadas mediante un sistema de cuatro dígitos. A continuación se describe la designación de las distintas series en que se agrupan las distintas aleaciones de aluminio según el aleante mayoritario de su composición:

1XXX Aluminio convencionalmente puro (mas de 99%)

2XXX Aleado con cobre

3XXX Aleado con manganeso

4XXX Aleado con silicio

5XXX Aleado con magnesio

6XXX Aleado con magnesio y silicio

7XXX Aleado con zinc

8XXX Aleado con otros elementos

Cuando la cantidad de aleantes es grande se agrupan de acuerdo al siguiente orden: cobre, manganeso, silicio, magnesio, cinc, otros. En las aleaciones de la serie 6XXX, las proporciones de Mg y Si son las necesarias para formar silicato de magnesio (Mg_2Si).^(6,20,31)

3.2 Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de aluminio.

La corrosión se define como el deterioro de un material por efecto del medio que le rodea debido a que todo sistema químico tiene tendencia a adquirir un estado de equilibrio estable. La alta resistencia a la corrosión del aluminio y sus aleaciones se debe como hemos adelantado a la formación de una película de óxido altamente protectora que se genera cuando éste se pone en

contacto con el aire. Cuando dicha capa se daña por la acción de un ambiente agresivo se regenera de forma casi inmediata en una amplia variedad de medios.

Algunos autores indican que el primer compuesto formado es el hidróxido de aluminio que se hidrata con el tiempo, dando lugar a un óxido hidratado o mezcla de distintos óxidos. Esta película tiene un espesor aproximado de 40 a 50 Å, dependiendo del pH y de la temperatura del medio en que se haya formado y está constituida por dos capas: una interior en contacto con el metal formada de alúmina (Al_2O_3) de espesor 20-30Å; y otra exterior formada por la reacción de la capa interna con el medio y constituida por dos óxidos de aluminio hidratados: bohemita e hidrargirita. La estabilidad de la película de óxido está definida en los diagramas de Pourbaix (FIGURA 3.1). En ellos, se observa el rango de pH de corrosión, inmunidad y pasivación de los óxidos en condiciones acuosas y en ausencia de formas solubles complejas o sales insolubles, siendo la hidrargirita el óxido más estable con un rango de pasivación mayor.^(6,20)

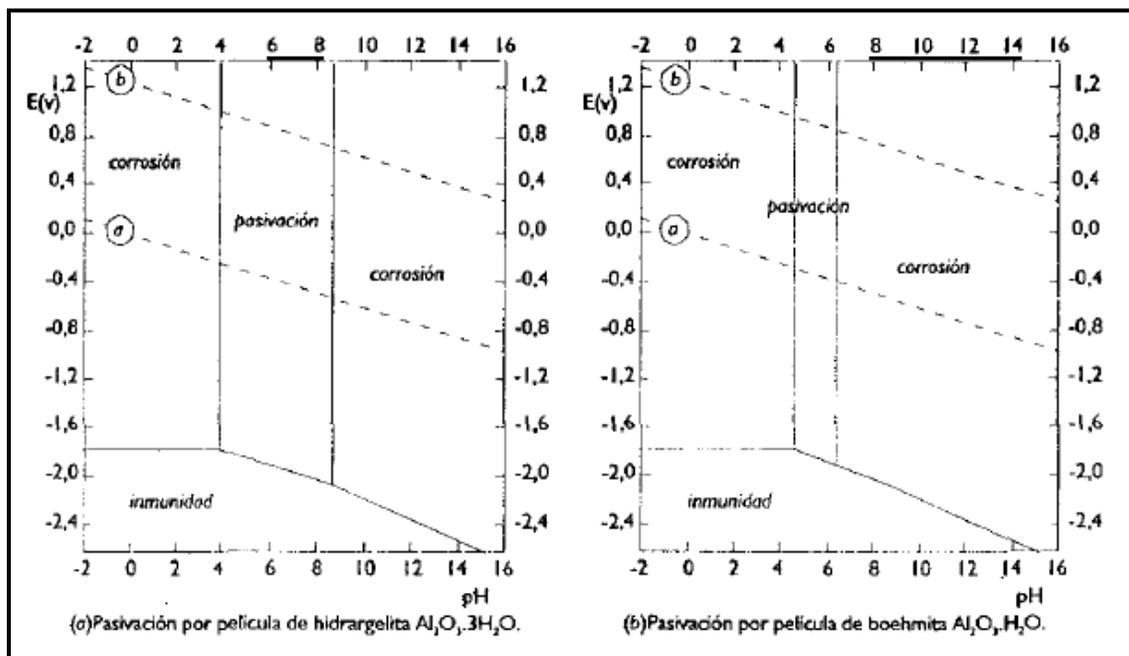


FIGURA 3.1 Diagrama de Pourbaix (a) Pasivación por película de hidrargirita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (b) Pasivación por película de bohemita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.3 Aleantes.

La razón principal por la cual se añaden elementos aleantes al aluminio es la mejora de su resistencia mecánica pero además se obtienen efectos benéficos en sus propiedades físicas y electroquímicas. La mayoría de las propiedades físicas (densidad, capacidad calorífica, temperatura de fusión, coeficiente de expansión térmico, conductividad eléctrica y térmica) cambian con la adición de uno o más elementos. Estos cambios son específicos de cada sistema y dependen de que el aleante se incorpore a la solución sólida o en forma de precipitados de segunda fase. El comportamiento frente a la corrosión está influido por ambas formas de incorporación de los aleantes (solución sólida y precipitada). La formación de precipitados de segunda fase disminuye la adherencia de la película de óxido protectora y altera su continuidad, aumentando la falta de homogeneidad y empobreciendo su resistencia a la corrosión. Paralelamente la incorporación de los aleantes con diferente naturaleza electroquímica, catódicas o anódicas, altera el potencial de la aleación en un sentido u otro. Y son especialmente relevantes aquellos cuya solubilidad aumenta con la temperatura.

Los efectos más importantes desde el punto de vista electroquímico son los producidos por el Cu y Zn. El Cu cambia el potencial electroquímico de la aleación en la dirección catódica a una velocidad de 0.047V por % masa, y reduce su resistencia a la corrosión. Mientras, el Zn cambia el potencial en la dirección anódica, ennoblecendo al material, a una velocidad de 0.063V por % masa (dichos potenciales fueron medidos en una solución 1M NaCl + 3 g H₂O₂).

El Mn, al igual que el Cu, altera el potencial en la dirección catódica de manera más fuerte que éste. Sin embargo, no tiene un efecto tan pernicioso como el Cu, ya que la cantidad de Mn que permanece en la solución sólida después de los tratamientos térmicos es muy pequeña.

El Mg y el Si apenas introducen cambios en el potencial de la aleación de forma que su influencia en el comportamiento frente a la corrosión es pequeña.

Desde el punto de vista mecánico los cambios introducidos por el Cu y Mg proporcionan un aumento de la dureza y de la resistencia que es máxima cuando el contenido de Cu está comprendido entre el 4% y 6% en masa.

Otros aleantes como Cr, Zr y Mn permiten controlar el tamaño y la forma de grano mediante la formación de partículas fuertemente dispersadas, denominadas dispersoides. Una pequeña

cantidad de estos elementos o una combinación adecuada de los mismos controla el proceso de recristalización durante el tratamiento térmico de diferentes formas. El Cr retrasa el proceso de recristalización, el Mn aumenta la temperatura a la que éste tiene lugar y el Zr forma pequeñas partículas (β' -Al₃Zr) que inhiben la recristalización. Como consecuencia de ello se asegura un buen comportamiento a la corrosión bajo tensión (CBT) y una alta tenacidad a la fractura.

Hasta ahora se ha comentado la influencia de los aleantes en las propiedades mecánicas y de corrosión a través de una serie de factores de tipo microestructural. Algunos de estos factores son:

a) Tamaño, distribución y coherencia de los precipitados.

La aparición de diferentes fases a partir de la solución sólida supersaturada proporciona una mejora de la resistencia mecánica, la tenacidad a la fractura o la rigidez a la aleación. La precipitación de intermetálicos insolubles con estructuras de equilibrio aumenta la susceptibilidad a la corrosión, al favorecer la disolución del metal en la intercara precipitado/matriz.

b) El tamaño y la forma del grano.

Mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos que permite controlar el crecimiento del grano durante el tratamiento térmico a través de la formación de precipitados dispersores que inhiben la recristalización del metal y proporcionan una buena combinación de tenacidad a la fractura y resistencia.

c) Las condiciones superficiales de oxidación y el vaciado superficial de los elementos ligeros. Los óxidos presentes en la superficie influyen en las propiedades de fatiga, disminuyendo su resistencia cuando su espesor es mayor de 100 μm . La aparición de una capa vacía de ciertos elementos crea bandas próximas a la superficie con diferentes propiedades mecánicas y de corrosión en aleaciones que poseen elementos ligeros como el Li y Mg. Aleaciones especialmente sensibles a este fenómeno son las compuestas por aluminio-litio que sometidas a elevadas temperaturas sufren una intensa oxidación superficial, consecuencia de la alta reactividad del litio con el oxígeno. El proceso de oxidación es muy rápido y se prolonga hasta que todo el litio se consume. Su elevada constante de difusión $4.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ favorecida por su pequeño tamaño atómico, le permite

difundirse rápidamente en la matriz del aluminio. Esta capa vacía de Li influye negativamente en la dureza de la aleación, debido a que provoca una distribución no homogénea de los precipitados endurecedores ricos en dicho elemento. El espesor de la capa vacía de Li varía de tamaño y su efecto en las propiedades es distinto dependiendo de la temperatura a la que se realice el tratamiento y el tiempo de duración del mismo. Es importante tener en cuenta que, en las mismas condiciones, la disminución de la resistencia de una capa delgada es mayor que en una plancha del mismo material, puesto que aunque el espesor de la superficie sin Li es el mismo, la relación con todo el volumen de material no.^(6,15,20)

3.4 Tratamientos térmicos.

Son procesos de calentamiento, permanencia a temperatura determinada y posterior enfriamiento a velocidad adecuada que se realizan sobre el material en estado sólido con el propósito de eliminar defectos estructurales, tensiones residuales del producto metálico acabado y mejorar las características mecánicas.⁽⁶⁾

3.4.1 Tratamiento de solución o solubilización.

Consiste en un calentamiento por debajo de la temperatura de fusión y permanencia a dicha temperatura, con la finalidad de conseguir la mayor cantidad de aleantes en la solución sólida.

En sistemas más complejos —ternarios o cuaternarios— la temperatura de solubilización está modificada por los diferentes puntos de eutéctico de cada uno de los elementos que lo constituyen. En el caso de los sistemas Al-Li-Mg o Al-Cu-Mg, la presencia del tercer elemento aleante influye de forma diferente: en el primer caso, el Li ve disminuida su solubilidad como consecuencia de la presencia de magnesio, mientras que en el segundo, el Mg produce una disminución de la temperatura del eutéctico. Las aleaciones comerciales están compuestas por sistemas más complejos que los ternarios y en ellas las fases tienen distintas líneas de solvus. La fusión de no-equilibrio puede suceder a temperatura diferente dependiendo de la composición de los precipitados y de la velocidad de calentamiento.

Tan peligroso como el calentamiento por encima de la temperatura de fusión de un sistema es el subcalentamiento, ya que —debido a la fuerte pendiente de la línea de solvus— una pequeña variación de la temperatura produce una disminución de la concentración del aleante. En el diagrama de fase de Al-Mg y Al-Mn de la figura 3.2 se observa cómo un descenso en la temperatura de 100 °C disminuye la concentración de Mg desde el 12% al 8% aproximadamente.

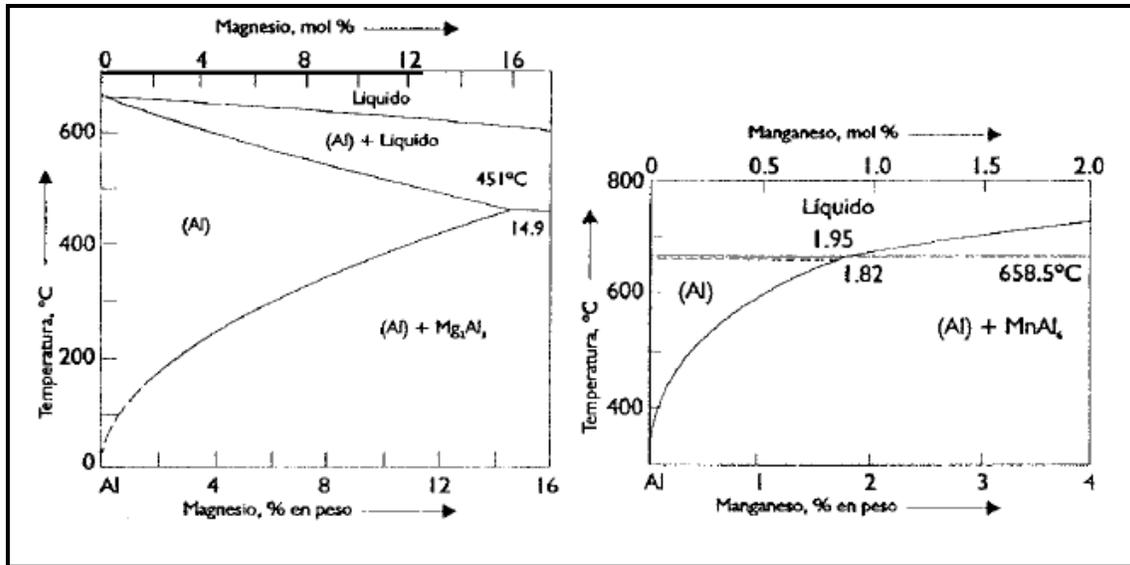


FIGURA 3.2 (a) Diagrama de fase del aluminio-magnesio, (b) Diagrama de fase del aluminio manganeso.

El tiempo necesario para obtener una solución sólida homogénea es función del aleante y de la microestructura existente antes del tratamiento y puede variar desde unos minutos hasta varias horas, dependiendo fundamentalmente del producto final, de las condiciones experimentales y de la composición.

Esta etapa de solubilización debe realizarse lentamente para que la estructura sólida presente a temperatura ambiente tenga tiempo de disolverse. A medida que aumentamos la temperatura se inicia la disolución de la fase sólida, hasta hacerlo completamente una vez alcanzada la línea de solvus de su diagrama de fase. Si el calentamiento se realiza de forma rápida puede ocurrir que una parte de la fase sólida no se haya disuelto: si continuamos calentando por encima de la temperatura del eutéctico la disolución comenzará por la intercara sólido-matriz, dando como resultado un líquido metaestable que originará la solución sólida; si en lugar de continuar calentando hubiéramos templado, obtendríamos una estructura distinta con la presencia de aquellos precipitados de la fase sólida inicial que no tuvieron tiempo de disolverse. Este fenómeno

es muy fácil de visualizar en la aleación aluminio-cobre como una estructura de rosetas finas que son los precipitados que no tuvieron tiempo de disolverse.

Durante la etapa de solubilización se debe evitar el proceso de oxidación a alta temperatura, que se manifiesta por la aparición de un ampollamiento que ocasiona el deterioro de las propiedades superficiales de las aleaciones de aluminio y que dificulta el posterior trabajado del metal, siendo la extrusión el proceso de fabricación más afectado.^(6,20)

3.4.2 Temple.

Es el proceso de enfriamiento desde la temperatura de solubilización con la finalidad de congelar el equilibrio existente a esta temperatura, obteniéndose a temperatura ambiente una solución sólida metaestable supersaturada que, por un posterior tratamiento de precipitación, permite obtener una mejora considerable de las propiedades mecánicas. Suele realizarse bruscamente introduciendo el material desde la temperatura de solubilización en un medio de temple que permita enfriarlo rápidamente, usualmente agua o aceite. En algunas ocasiones se utiliza como medio de enfriamiento el aire.

Es importante evitar la precipitación durante el temple, ya que si los átomos de soluto, dispersoides y otros precipitados se segregarán en los límites de grano o se producirá la migración de vacantes, estaríamos ante un cambio de orden que provocaría una disminución de la resistencia. Esta precipitación se evita disminuyendo el tiempo de traslado del material desde el horno al medio que enfría, impidiendo un posible preenfriamiento lento dentro del rango de temperaturas en el cual la precipitación tiene lugar de forma muy rápida —para una aleación de Al-Zn-Cu está comprendido entre los 400°C y 290°C—y empleando para enfriar un volumen del medio con capacidad de absorción de calor y velocidad de enfriamiento suficiente para que no permita la precipitación durante el mismo.

De forma general, se puede decir que las mejores combinaciones de resistencia mecánica, tenacidad, resistencia a la corrosión y a la corrosión bajo tensión se obtienen para velocidades de enfriamiento elevadas, aunque una velocidad de enfriamiento lenta puede en algunos casos mejorar algunas propiedades. Tal es el caso de las aleaciones comerciales artificialmente

envejecidas y, en particular, las que no contienen Cu correspondientes a la serie 7xxx; los productos forjados y colados con formas complejas, en los que se minimizan la deformación y las tensiones residuales provocadas por la no uniformidad de la temperatura desde la superficie al interior; y las aleaciones relativamente diluidas, 6005 y 7005, particularmente adecuadas para enfriarlas mediante aire.^(15,20)

3.4.3 Tratamiento térmico de precipitación o envejecimiento.

Es un tratamiento realizado sobre un producto homogenizado después de un tratamiento de solubilización en el que se somete al material a un calentamiento —a una temperatura adecuada y durante un tiempo determinado— de modo que la solución sólida supersaturada tiende a disminuir su energía libre mediante la formación de precipitados muy finos en el interior y en los límites de grano. Esta precipitación puede ocurrir a temperatura ambiente y entonces se conoce con el nombre de envejecimiento natural. En la mayoría de los casos, para que el endurecimiento tenga lugar en un período de tiempo más corto, se aplica un calentamiento que acelere la difusión de los átomos y provoque la distribución homogénea de pequeños precipitados en la matriz de aluminio ---envejecimiento artificial—. Normalmente estos precipitados difieren de la matriz en composición y en estructura, por lo que se origina un cambio microestructural que está influenciado por diversos factores, entre ellos la existencia de una deformación plástica previa.

Para que el aumento de la resistencia a través del envejecimiento tenga lugar, es necesario que los precipitados se encuentren finamente dispersados en la matriz de aluminio. Para ello es necesario trabajar en un intervalo de temperatura situado por debajo del eutéctico, de la temperatura de equilibrio de solvus.

A partir de la solución sólida supersaturada se produce la aparición de agrupamientos de átomos de soluto, que formarán precipitados de transición metaestables, de no-equilibrio, que permitirán el endurecimiento de la aleación.

El mecanismo de endurecimiento por precipitación es resultado de la obstaculización del avance de las dislocaciones por los precipitados de naturaleza coherente o semicoherente con la matriz, formados durante la maduración. Estos crean un campo de tensiones elásticas a su alrededor producido por el desajuste entre los átomos del soluto y el disolvente, como se aprecia en la figura 3.3. Cuando las dislocaciones se ponen en movimiento por efecto de éstas tensiones elásticas se

frenan al alcanzar alguna de estas partículas, aumentando la resistencia. Sin embargo, si el precipitado es de naturaleza incoherente, crea unas tensiones demasiado fuertes que las dislocaciones son incapaces de reducir. Entonces la dislocación evita el precipitado mediante la formación de un arco de forma semicircular o anillo de dislocación que produce un cierto endurecimiento.

Una vez sorteado el obstáculo la dislocación continúa su camino. En la figura 3.4 se aprecia la formación de los anillos una vez que las dislocaciones superan el precipitado.

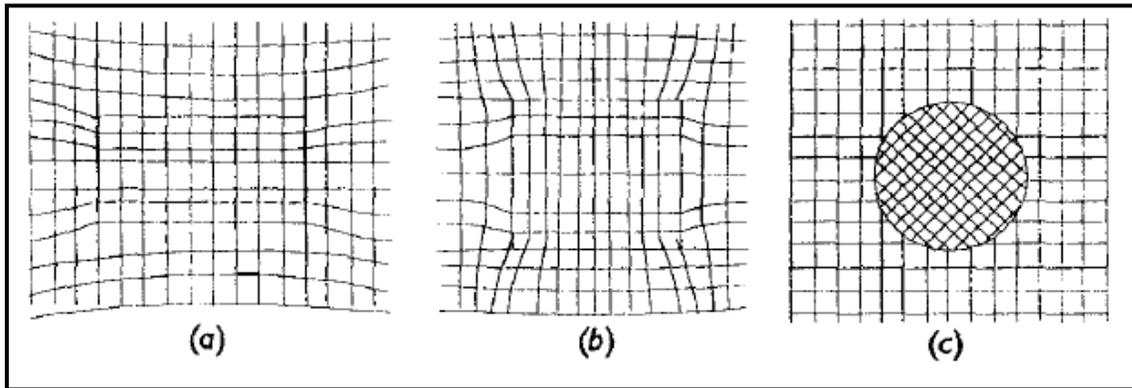


FIGURA 3.3. Estructura de la matriz con (a) precipitado coherente (b) semicoherente (c) incoherente.

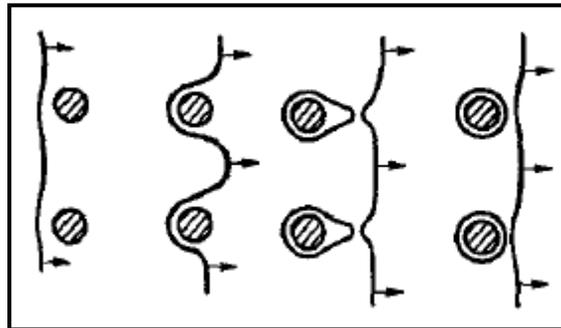


FIGURA 3.4. Esquema del avance de la dislocación ante un precipitado de estructura incoherente.

El envejecimiento artificial incluye la exposición del material a temperaturas superiores a la ambiente para producir formas metaestables de los precipitados de equilibrio propios de cada aleación. Estos precipitados de transición son de naturaleza coherente con la solución sólida de la matriz, lo que contribuye al aumento de la resistencia por precipitación. Si prolongáramos el

tratamiento a temperaturas superiores los precipitados aumentarían de tamaño y se convertirían en fases de equilibrio incoherentes, con el consiguiente ablandamiento de la aleación.

Como resultado del tratamiento de envejecimiento se obtienen aleaciones en diferentes condiciones de maduración: submaduración o subenvejecimiento, maduración o envejecimiento y sobremaduración o sobreenvejecimiento. Cada una de ellas corresponde a un intervalo concreto de la curva de envejecimiento de la figura 3.5. Es en la condición de maduración o pico de envejecimiento donde la resistencia y la dureza son máximas.

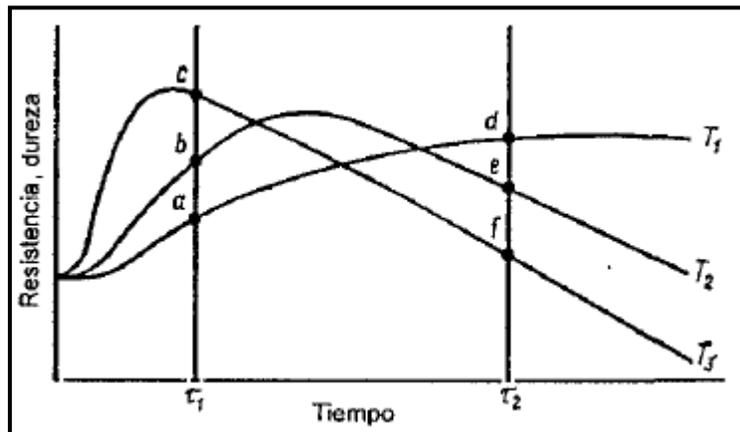


FIGURA 3.5. (a) y (b) condición de subenvejecimiento; (c) y (d) condición de pico de envejecimiento; (e) y (f) condición de sobreenvejecimiento.

Los factores determinantes durante el proceso de envejecimiento son la temperatura y el tiempo en que se lleva a cabo. Cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de envejecimiento mayor es la precipitación en los límites de grano y más ancha la zona libre de precipitados. La influencia que tiene la temperatura sobre la precipitación es mayor que la del tiempo.

De manera general, puede afirmarse que el envejecimiento es tanto más beneficioso cuanto menor sea la temperatura y mayor el tiempo en que se realice. Otros factores como la velocidad y su manera de enfriamiento tienen una importancia secundaria. No obstante, no todas las aleaciones de aluminio incrementan su dureza y mejoran sus propiedades mecánicas mediante el envejecimiento. Sólo lo logran aquéllas en las que un aumento de la temperatura provoca un aumento de la solubilidad. Las más importantes son:

- Sistema Al-Cu-Mg, el cual ve intensificada su precipitación por la presencia de magnesio;

- Sistema Al-Mg-Si, que obtiene un incremento en la resistencia por la aparición del precipitado Mg_2Si ;
- Sistema Al-Zn-Mg por precipitación de $MgZn_2$;
- Sistema Al-Zn-Mg-Cu; por la precipitación de $MgZn$, y $Mg_3Zn_3Al_2$;
- Sistemas Al-Li por precipitación de Al_3Li .

Hasta ahora se ha comentado la importancia de la temperatura en cada uno de los tratamientos térmicos, siendo, en muchos casos, el factor determinante a la hora de mejorar las propiedades mecánicas.^(6,13,14,20)

3.4.4 Tratamiento termomecánico.

Consiste en una deformación plástica en frío previa al calentamiento para conseguir un aumento de la densidad de los defectos, que influirá en la precipitación y la estructura final que se crea durante las transformaciones de fase de la etapa térmica posterior.

El tratamiento termomecánico de envejecimiento permite mejoras en los valores de la tensión de rotura y del límite elástico superiores a los obtenidos mediante un envejecimiento convencional. Su principal interés radica en la importancia que tienen las dislocaciones en la nucleación de las fases que precipitan, ya que actúan como puntos de nucleación preferente. La deformación plástica cambia la densidad y la distribución de los defectos en la estructura del cristal (dislocaciones, vacantes, fallas de apilamiento, fronteras de grano de alto y bajo ángulo).

Al aumentar la densidad de las dislocaciones se incrementa la cantidad de precipitados, con lo que se consiguen aumentos de la dureza superiores y más rápidamente. Además, la deformación plástica previa al calentamiento puede alterar la secuencia de precipitación de una aleación y facilitar la precipitación de ciertas fases que en condiciones convencionales de envejecimiento no lo harían.

Hasta ahora se ha visto cómo se designa una aleación dependiendo de los elementos aleantes que entran a formar parte de su composición. Una vez que la aleación se ha sometido a un proceso de

envejecimiento o a un tratamiento termomecánico, se define la condición en que se encuentra el material mediante una serie de dígitos que acompañan el nombre de la aleación. A continuación se definen algunos de los más comunes:

- T1, tratamiento de temple desde la conformación en caliente y maduración natural. Es el estado de los productos que desde la conformación en caliente se enfrían a velocidad suficiente, de manera que con una maduración natural se incrementa su resistencia mecánica;
- T2, tratamiento de temple desde la conformación en caliente y maduración natural. Es análogo al anterior , pero acompañado de un cierto grado de acritud y maduración natural con el fin de mejorar la resistencia mecánica;
- T3, tratamiento de solución, temple, acritud y maduración natural. Tratamiento de solución temple que recibe una acritud seguido de maduración natural con objeto de mejorar su resistencia mecánica o reducir tensiones internas;
- T4, tratamiento de solución, temple y maduración natural;
- T5, tratamiento de temple desde la conformación en caliente y maduración artificial;
- T6, tratamiento de solución, temple y maduración artificial;
- T7, tratamiento de solución, temple y sobremaduración estabilizada. Son madurados artificialmente más allá del límite que corresponde a la máxima resistencia mecánica, con objeto de controlar alguna característica especial;
- T8, tratamiento de solución, temple, acritud y maduración artificial;
- T9, tratamiento de solución, temple, maduración artificial y acritud. Tras el tratamiento de envejecimiento o maduración recibe una acritud determinada para mejorar su resistencia mecánica;
- T10, tratamiento de temple desde la conformación en caliente, acritud y maduración artificial.

A veces estas designaciones se acompañan de otros dígitos que indican variaciones de los tratamientos anteriores, algunos de ellos asociados a procesos de eliminación de tensiones residuales.^(13,14,15,20)

3.5 Aleaciones modernas de aluminio.

3.5.1 Aleaciones Al – Li.

Varias mejoras sobre las aleaciones convencionales de aluminio y sobre los métodos de manufactura han ampliado la utilidad de este metal. Se han introducido aleaciones que contienen litio, particularmente para la industria aeroespacial. El litio tiene una densidad de 0.534 g/cm^3 ; en consecuencia, la densidad de las aleaciones Al-Li puede ser de hasta un diez por ciento menor que la de las tradicionales (figura 3.6). Asimismo, aumenta el módulo de elasticidad y la resistencia puede ser igual o exceder de las convencionales. La baja densidad hace que la resistencia específica sea excelente. Estas aleaciones tienen una baja velocidad de crecimiento de grietas por fatiga, dando como resultado una mejora en este tipo de resistencia, y buena tenacidad a temperaturas criogénicas.

También se puede manipular superplásticamente hacia formas complicadas y, por todo esto, se les encuentra en aplicaciones de pisos, cubiertas y batidores de aeronaves militares y comerciales

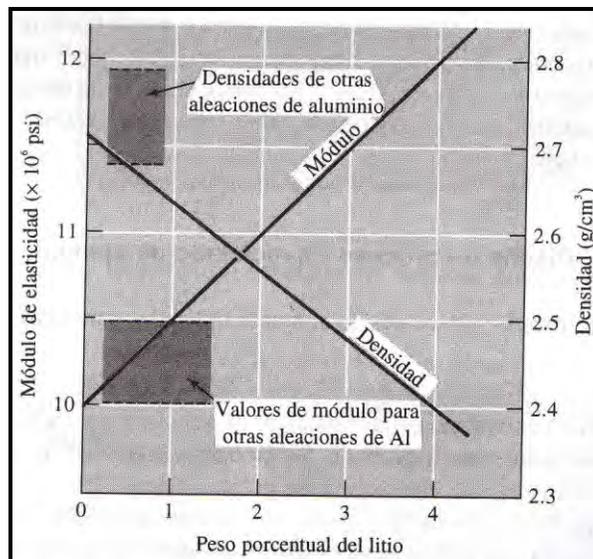


FIGURA 3.6 Efecto del litio sobre la densidad de las aleaciones de aluminio.

La alta resistencia de las aleaciones Al-Li es resultado del endurecimiento por envejecimiento. Las que contienen hasta 2.5% Li se puede tratar térmicamente con métodos convencionales.

Mediante un proceso de solidificación rápida es posible introducir Li adicional (hasta 4 %), mejorando aún más la ligereza y la resistencia máxima.

También los métodos modernos de manufactura ayudan a mejorar la resistencia de las aleaciones de Al, particularmente a temperaturas elevadas. El proceso de solidificación rápida, en el cual la aleación líquida se divide en pequeñas gotas que se solidifican velozmente, se combina con la metalurgia de polvos en la producción y fabricación de nuevas aleaciones. Existe un grupo de las de Al que contienen elementos de transición como el hierro y el cromo, además de minúsculos compuestos intermetálicos (dispersoides) como el Al_6Fe .

Aunque las propiedades de estas avanzadas aleaciones a temperatura ambiente son parecidas a las convencionales, los dispersoides son estables a calores más intensos, consiguiéndose así buenas propiedades a temperaturas donde, de otra forma, ocurrirá recristalización o sobreenviejimiento. Las aplicaciones potenciales incluyen una diversidad de componentes estructurales aerospaciales.

Igualmente, las aleaciones de aluminio se procesan mediante tixovaciado; la aleación de aluminio es agitada vigorosamente durante la solidificación, para dividir la estructura dendrítica en pequeños granos redondos de aluminio primario, rodeados por un microconstituyente eutéctico (figura 3.7). El lingote producido durante este proceso es posteriormente recalentado entre las temperaturas de *liquidus* y eutéctica. Cuando se le aplica presión, la parte de aleación líquida y sólida fluyen en un molde, o en un dado, a presión como si todo fuera líquida, produciendo un componente terminado con una microestructura uniforme y un mínimo de defectos de fundición. Por este método se pueden producir componentes automotrices, incluyendo pistones y ruedas.

Las aleaciones de aluminio también se utilizan como material de matriz para los *compuestos de matriz metálica* (MMC por sus siglas en inglés). La introducción de materiales de refuerzo no metálicos, como fibras de boro o partículas de carburo de silicio, mejora de propiedades de dureza y aplicaciones a altas temperaturas.^(1,6)

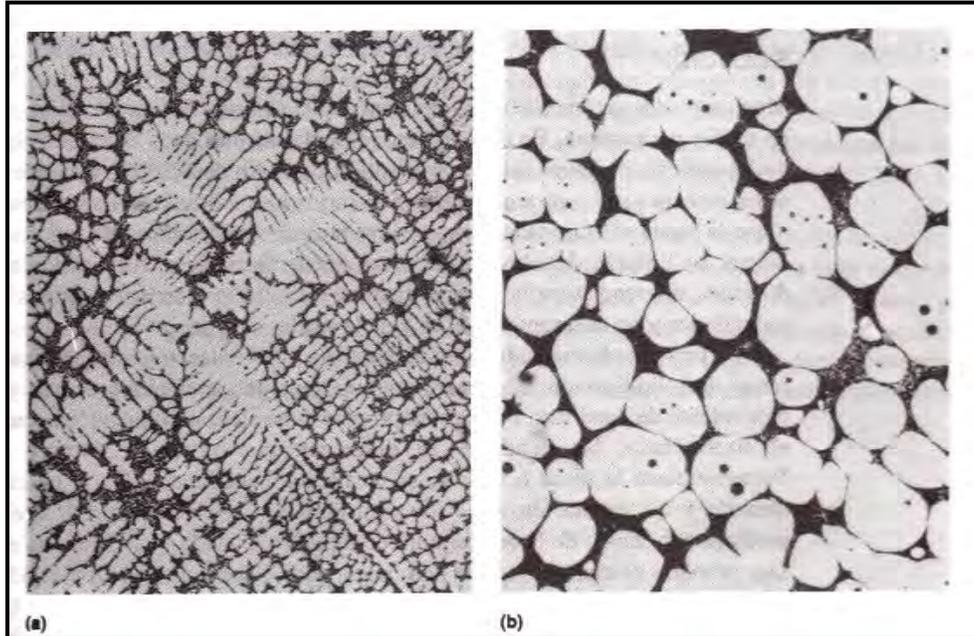


FIGURA 3.7 Estructura dendrítica normal en una aleación de fundición hipoeutectica Al-Si (a) puede dividirse mediante la agitación en el tixovaciado (b) la fase de aluminio primario forma una estructura redonda equiaxial en el material tixovaciado (X200).

3.5.2 Aleación Al – 1.85%Li – 0.87%Hf.

Las aleaciones de Al-Li-X, generalmente incluyen como elemento ternario a cualquiera de los siguientes: Cu, Mg, Zr, Ti, Cd. Cada uno tiene influencia sobre la combinación Al-Li modificando las propiedades estructurales.

El hafnio es un elemento metálico cuyas características químicas tienen cierta semejanza con el titanio como con el zirconio, ya que forman parte del mismo grupo dentro de la clasificación de la tabla periódica de los elementos. Con la presencia del Hafnio se forman precipitados de Al_3Hf y se produce deslizamiento cruzado en la estructura metalúrgica, también se considera como un refinador de grano (produce un tamaño fino de grano de forma equiaxial y de estructura dendrítica entre 50μ a 100μ) y por lo tanto se mejoran las propiedades de la aleación.

La fundición de la aleación ternaria Al-Li-Hf se realizó en un horno de resistencia eléctrica y se coló a una temperatura de $850^{\circ}C$, con un sobrecalentamiento de $50^{\circ}C$ en una atmósfera inerte de argón para evitar la oxidación; obteniéndose un lingote de la aleación en forma de cuña de 10cm

de largo; en la tabla 3.1 podemos observar algunas de las propiedades de la aleación⁽¹⁾. La preparación de la aleación de Al-Li-Hf se hizo basándose en el diagrama binario de fases en equilibrio de Al-Hf, se seleccionó éste diagrama por su comportamiento durante el cambio de fase, pues aumenta rápidamente la temperatura de liquidus con pequeñas adiciones de hafnio, mientras que con el litio no sucede lo mismo. Al observar el comportamiento del aluminio en presencia de este metal litio o hafnio se ve que, tiende a disminuir ligeramente la temperatura de fusión del aluminio. Por lo que, la combinación Al-Hf es la que domina la variación de la temperatura de liquidus durante el proceso de fusión de la aleación.

La utilización de los diagramas binarios de fases en equilibrio, Al-Li y Al-Hf⁽²⁸⁾ (figura 3.8 y 3.9 respectivamente) como auxiliares en la fabricación de la aleación ternaria, se debe a la inexistencia del diagrama ternario que involucra a los tres metales.

Los diagramas binarios de fases en equilibrio, Al-Li y Al-Hf, presentan solubilidad parcial en el estado sólido, lo cual da las condiciones adecuadas para realizar tratamientos térmicos de solubilidad y precipitación (envejecimiento por precipitación). Se tomaron dos lingotes para realizarles tratamiento térmico de solubilización, el cual se efectuó a una temperatura de 600°C durante una hora; posteriormente se efectuó un tratamiento térmico de envejecimiento a 190°C con un tiempo de una hora para el primer lingote y diez horas para segundo.⁽¹⁾

Densidad (g/cm ³)	2.633
Dureza 46.69 Kg/mm ²	46.69
Esfuerzo de tensión MPa	136.1
Modulo de elasticidad	446.65
% de elongación	51.0

Tabla 3.1 Propiedades de la aleación Al – 1.85%Li – 0.87%Hf.

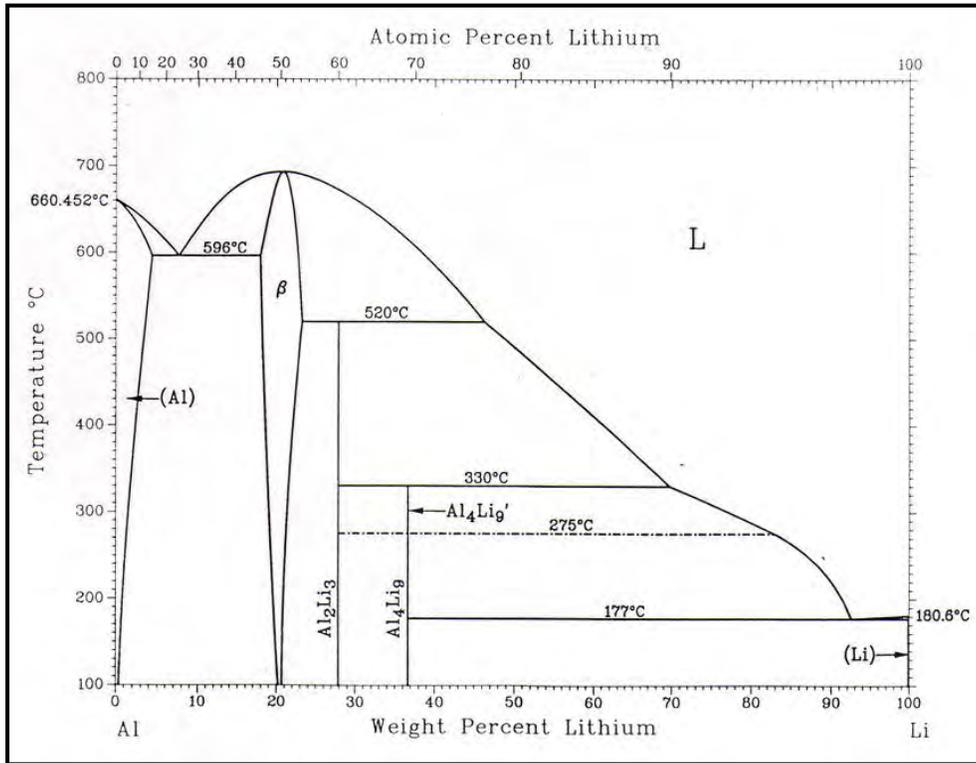


Figura 3.8 Diagrama de fases en equilibrio de Al-Li.

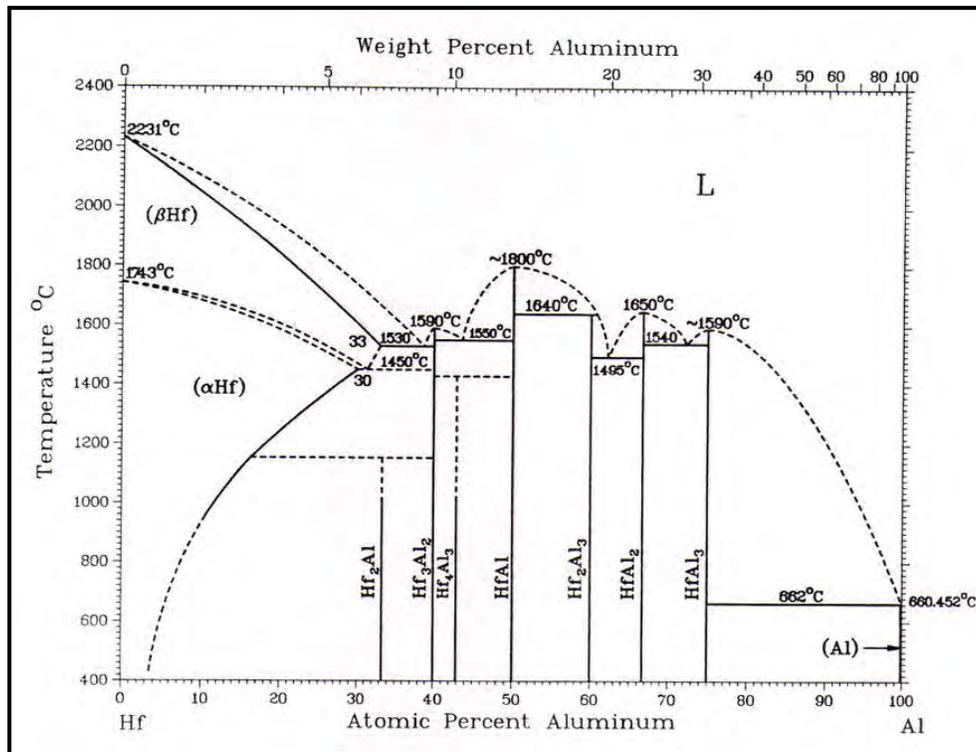


Figura 3.9 Diagrama de fases en equilibrio de Al-Hf.

CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Ensayo de inmersión total.

4.1.1 Equipo, material y sustancias.

Equipo:

- Parrilla con agitación magnética
- Balanza analítica

Material:

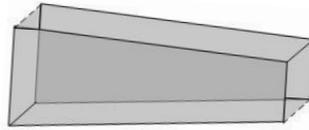
- Matraz de bola con tres boquillas de 250ml
- Refrigerante
- Tapón de vidrio
- Adaptador para termómetro
- Termómetro de bulbo
- Matraz aforado (250ml)
- Vaso de precipitado (100ml)
- Vidrio de reloj
- Barra magnética
- Espátula
- Mangueras de hule (1m)
- Baño maría
- Soporte universal

Sustancias:

- Cloruro de sodio (20g)
- Agua destilada (500ml)

4.1.2 Probetas

Los lingotes de la aleación obtenidos del molde de cuña y después de los tratamientos térmicos correspondientes; se seccionaron y se tomaron las probetas de la parte central del lingote, las cuales tienen la siguiente forma:

Probeta 1 (1 h de envejecimiento)

Área = 0.76133 in² (4.9118 cm²)

Peso = 1.2639 g

Probeta 2 (10 h de envejecimiento)

Área = 0.8043 in² (5.189cm²)

Peso = 1.6093 g

4.1.3 Procedimiento

Preparación de la solución salina

- Para obtener una solución salina (NaCl 3.5%) se pesan 8.75g de cloruro de sodio y se aforan a 250ml con agua destilada.

El ataque de corrosión a las probetas en el medio salino (NaCl 3.5%), se realiza en la serie de pasos que a continuación se describen.

1. Se pone la solución salina en el matraz de bola y se monta el equipo como se muestra en la figura 4.1 para poder realizar el desarrollo experimental.

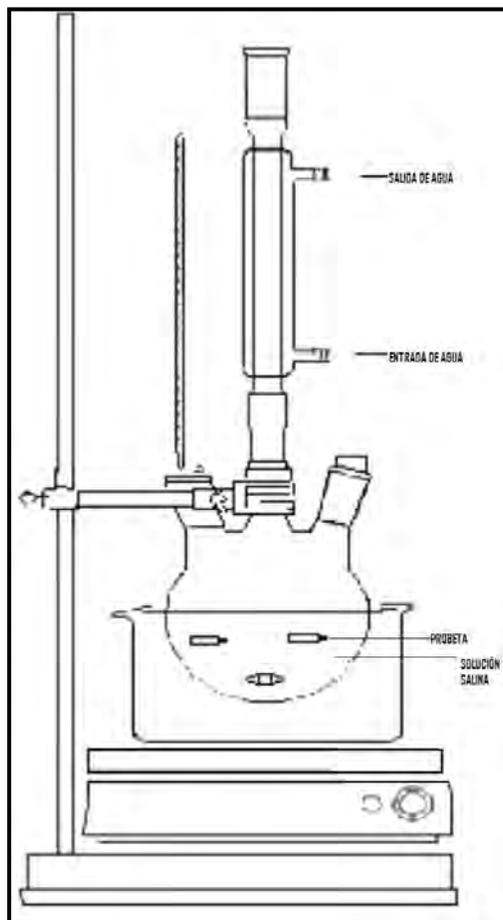


Figura 4.1 Equipo utilizado para el ataque corrosivo a las probetas de la aleación en estudio.

2. La solución salina se calienta hasta alcanzar una temperatura en el sistema de 90°C.
3. Cuando se alcanza la temperatura mencionada se introducen las probetas, en ese momento se empieza a medir el tiempo hasta tener una permanencia en el medio salino de 100 000 segundos.
4. Después del ataque de las probetas se procede a la limpieza de las mismas, la cual se realiza con agua y alcohol para desprender las impurezas de la superficie de las probetas.
5. Una vez sin impurezas las probetas se secan, ya que pueden tener alcohol y/o agua.
6. Se pesan las probetas y se registra dicho peso.

4.2 Método de extrapolación de Tafel.

Para realizar el método de extrapolación de Tafel se utiliza el Potenciostato/Galvanostato PCI 4/300 marca Gamry, este utiliza el software: Técnicas de corrosión DC DC105. Se obtiene la velocidad de corrosión (C_R) al aplicar un sobrepotencial de ± 250 mV a partir de los diferentes potenciales de circuito abierto de las probetas en estudio.

4.2.1 Equipo, material y sustancias.

Equipo:

- Potenciostat/Galvanostat PCI 4/300 marca Gamry.
- Celda electroquímica.
- Electrodo de referencia (calomel)
- Electrodo contador (grafito)
- Electrodo de trabajo (probetas en estudio)
- Agitador Magnético
- Balanza analítica

Material:

- Vaso de precipitado de 1000ml.
- Matraz aforado 1000ml.
- Agitador de vidrio.
- Tubo Luggin.

Sustancias:

- Cloruro de sodio (20g)
- Agua destilada (500ml)

4.2.2 Probetas**Probeta 1 (1 h de envejecimiento)**

Área = 0.76133 in² (4.9118cm²)

Probeta 2 (10 h de envejecimiento)

Área = 0.8043 in² (5.189cm²)

4.2.3 Procedimiento.

El método de extrapolación de Tafel se realiza en una serie de pasos descritos a continuación:

1. Se prepara 1L de solución electrolítica (NaCl 3.5%) y se vierte dicha solución en la celda electroquímica.
2. La celda electroquímica se arma como se muestra en la figura 4.2, revisando que las conexiones de los electrodos estén bien sujetados a la tarjeta del software.

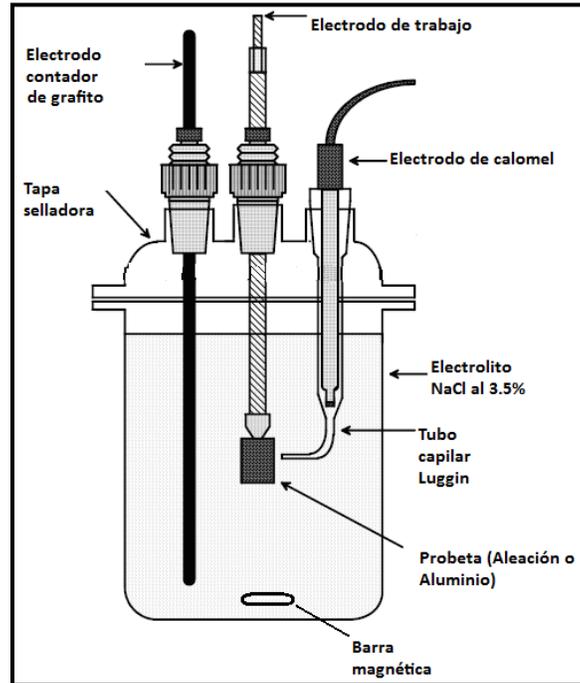


Figura 4.2 Celda de trabajo.

3. El proceso corrosivo se registra por medio de la aplicación de un potencial, obteniendo como respuesta un cambio de corriente medida por el potencióstato/galvanostato auxiliado del programa Técnicas de corrosión DC DC105 el cual se programó con los siguientes parámetros: una velocidad de barrido de 1 mV/s con una amplitud de ± 250 mV a partir del potencial de circuito abierto. El barrido se efectuó de la rama catódica a la rama anódica.
4. Se inicia el procedimiento de análisis automáticamente a través del software el cual es monitoreado desde la computadora. Las primeras lecturas que se hacen en el sistema son para estabilizar y encontrar el potencial de circuito abierto, este proceso tiene una duración de 15 s. (Se realizan tres pruebas experimentales).
5. Al terminar el análisis la información es procesada e interpretada por el mismo software, obteniendo un informe, el cual contiene curvas de Tafel, C_R (mpy), b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A).

4.3 Resistencia a la polarización.

Para obtener la rapidez de corrosión (R_c) por el método de Resistencia a la Polarización se utiliza el Potenciostat/Galvanostat PCI 4/300 marca Gamry, este utiliza el software denominado: Técnicas de corrosión DC DC105. En esta parte se aplica un potencial de ± 20 mV a partir del potencial de circuito abierto de las probetas en estudio.

4.3.1 Equipo, material y Sustancias.

El material equipo y sustancias utilizados es el mismo de la sección 4.2.1

4.3.2 Probetas.

Son las mismas que las descritas en la sección 4.2.2

4.3.3 Procedimiento.

En este método el proceso corrosivo se registra por medio de la aplicación de un potencial, obteniendo como respuesta un cambio de corriente medida por el potenciostato/galvanostato auxiliado del programa Técnicas de corrosión DC DC105 el cual se programó con los siguientes parámetros: una velocidad de barrido de 0.125 mV/s con una amplitud de ± 20 mV a partir del potencial de circuito abierto.

Mediante el mismo procedimiento descrito en la sección 4.2.3 se realiza el método de la Resistencia a la Polarización. El informe que entrega el software contiene R_p , C_R (mpy), b_a (V/década), b_c (V/década), i_{corr} (A), E_{corr} (V).

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Probeta 1 (1h de envejecimiento)

5.1.1 Ensayo de inmersión Total.

Después del ataque corrosivo a la probeta en el medio salino (NaCl 3.5%), el peso de la probeta fue de 1.2610g; sabemos que el peso de la probeta antes del ataque es de 1.2639g, podemos darnos cuenta de que el peso después del ataque es menor que el inicial; lo cual quiere decir que hubo pérdida de peso (W), dicha pérdida podemos calcularla como sigue:

$$W = P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}} = 1.2639\text{g} - 1.2610\text{g} = 0.0029\text{g} \text{ (2.9mg)}$$

Conociendo (W) podemos calcular la rapidez de corrosión (C_R) aplicando la ecuación:

$$C_R (\text{mm/año}) = \frac{(W)13.56}{(A)(\delta)(t)}$$

$$\begin{aligned} A &= 0.76133 \text{ in}^2 \\ \delta &= 2.633 \text{ g/cm}^3 \\ t &= 27.777778 \text{ hr} \end{aligned}$$

$$C_R = \frac{(2.9)(13.56)}{(0.76133)(27.777778)(2.633)} = 0.7062 \text{ mm/año}$$

5.1.2 Método de extrapolación de Tafel.

El análisis clásico de Tafel se lleva a cabo mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva de polarización (Log I vs E) anódica y catódica. El valor tanto de la corriente anódica o catódica en la intersección es i_{corr} . Desafortunadamente, los sistemas de corrosión reales no presentan muy a menudo, en sus curvas de polarización, una región lineal lo suficientemente extensa que permita una extrapolación con garantías. La mayoría de los equipos modernos disponen de un software adecuado para este tratamiento, tal es el caso del software DC DC105 Técnicas de corrosión, puede llevar un ajuste numérico de la ecuación de Butler-Volmer. Los valores experimentales se ajustan a la ecuación de Butler-Volmer, modificando los correspondientes valores de E_{corr} , i_{corr} , b_a y

b_c. Este método de ajuste de la curva tiene la ventaja que no requiere una bien definida porción lineal en la correspondiente curva de polarización lineal.

Para ejemplificar el cálculo de R_c por el análisis clásico de Tafel utilizamos los datos de sobrepotencial (E) y logaritmo de intensidad de corriente (Log I) obtenidos de la experimentación No.1 que se le realizó a la probeta 1, los cuales se representan en una grafica (E) vs (Log I) como se puede ver en la figura 5.1; posteriormente se toman los datos de la porción lineal de la curva de polarización, tanto de la rama anódica como de la rama catódica (tabla 5.1), dichos datos de sobrepotencial vs logaritmo de la intensidad se grafican obteniéndose las ecuaciones de Tafel de la rama anódica y catódica respectivamente (figura 5.1)

Rama catódica		Rama anódica									
LOG (I)	E(V)	LOG (I)	E(V)	LOG (I)	E(V)	LOG (I)	E(V)	LOG (I)	E(V)	LOG (I)	E(V)
-2.452	-1.073	-3.091	-0.832	-2.884	-0.785	-2.683	-0.737	-2.484	-0.69	-2.546	-0.705
-2.471	-1.071	-3.083	-0.831	-2.875	-0.783	-2.674	-0.735	-2.476	-0.688	-2.54	-0.703
-2.49	-1.069	-3.074	-0.829	-2.867	-0.781	-2.666	-0.733	-2.467	-0.686	-2.548	-0.705
-2.508	-1.067	-3.065	-0.827	-2.858	-0.779	-2.657	-0.731	-2.459	-0.684	-2.546	-0.705
-2.527	-1.065	-3.056	-0.825	-2.85	-0.777	-2.649	-0.729	-2.451	-0.682	-2.553	-0.706
-2.547	-1.063	-3.047	-0.823	-2.841	-0.775	-2.641	-0.727	-2.443	-0.68	-2.551	-0.706
-2.566	-1.061	-3.038	-0.821	-2.833	-0.773	-2.633	-0.725	-2.435	-0.682	-2.558	-0.707
-2.585	-1.059	-3.03	-0.819	-2.824	-0.771	-2.625	-0.723	-2.427	-0.687	-2.555	-0.707
-2.604	-1.057	-3.021	-0.817	-2.816	-0.769	-2.615	-0.721	-2.419	-0.689	-2.555	-0.707
-2.624	-1.055	-3.012	-0.815	-2.807	-0.767	-2.607	-0.719	-2.411	-0.691	-2.561	-0.708
-2.643	-1.053	-3.003	-0.813	-2.799	-0.765	-2.598	-0.717	-2.403	-0.691	-2.56	-0.708
-2.662	-1.051	-2.994	-0.811	-2.79	-0.763	-2.591	-0.715	-2.395	-0.694	-2.563	-0.709
-2.681	-1.049	-2.986	-0.809	-2.782	-0.761	-2.582	-0.713	-2.387	-0.695	-2.564	-0.709
-2.702	-1.047	-2.977	-0.807	-2.774	-0.759	-2.574	-0.711	-2.379	-0.696	-2.564	-0.709
-2.721	-1.045	-2.969	-0.805	-2.766	-0.757	-2.566	-0.709	-2.371	-0.697	-2.564	-0.709
-2.741	-1.043	-2.96	-0.803	-2.757	-0.755	-2.558	-0.707	-2.363	-0.698	-2.566	-0.709
-2.761	-1.041	-2.951	-0.801	-2.749	-0.753	-2.55	-0.706	-2.355	-0.698	-2.571	-0.711
-2.783	-1.039	-2.942	-0.799	-2.74	-0.751	-2.541	-0.704	-2.347	-0.7	-2.568	-0.71
-2.802	-1.037	-2.935	-0.797	-2.733	-0.749	-2.533	-0.702	-2.339	-0.701	-2.564	-0.709
-2.823	-1.035	-2.926	-0.795	-2.724	-0.747	-2.525	-0.7	-2.331	-0.7	-2.571	-0.711
-2.843	-1.033	-2.917	-0.793	-2.716	-0.745	-2.517	-0.698	-2.323	-0.702	-2.572	-0.711
-2.864	-1.031	-2.909	-0.791	-2.707	-0.743	-2.508	-0.696	-2.315	-0.702	-2.574	-0.711
-2.885	-1.029	-2.9	-0.789	-2.699	-0.741	-2.5	-0.694	-2.307	-0.704	-2.573	-0.711
-2.905	-1.027	-2.891	-0.787	-2.69	-0.739	-2.492	-0.692	-2.299	-0.703	-2.573	-0.711

Tabla 5.1 Valores de e (V) y log de (I) de la porción lineal de la curva de polarización, de la rama anódica y catódica respectivamente.

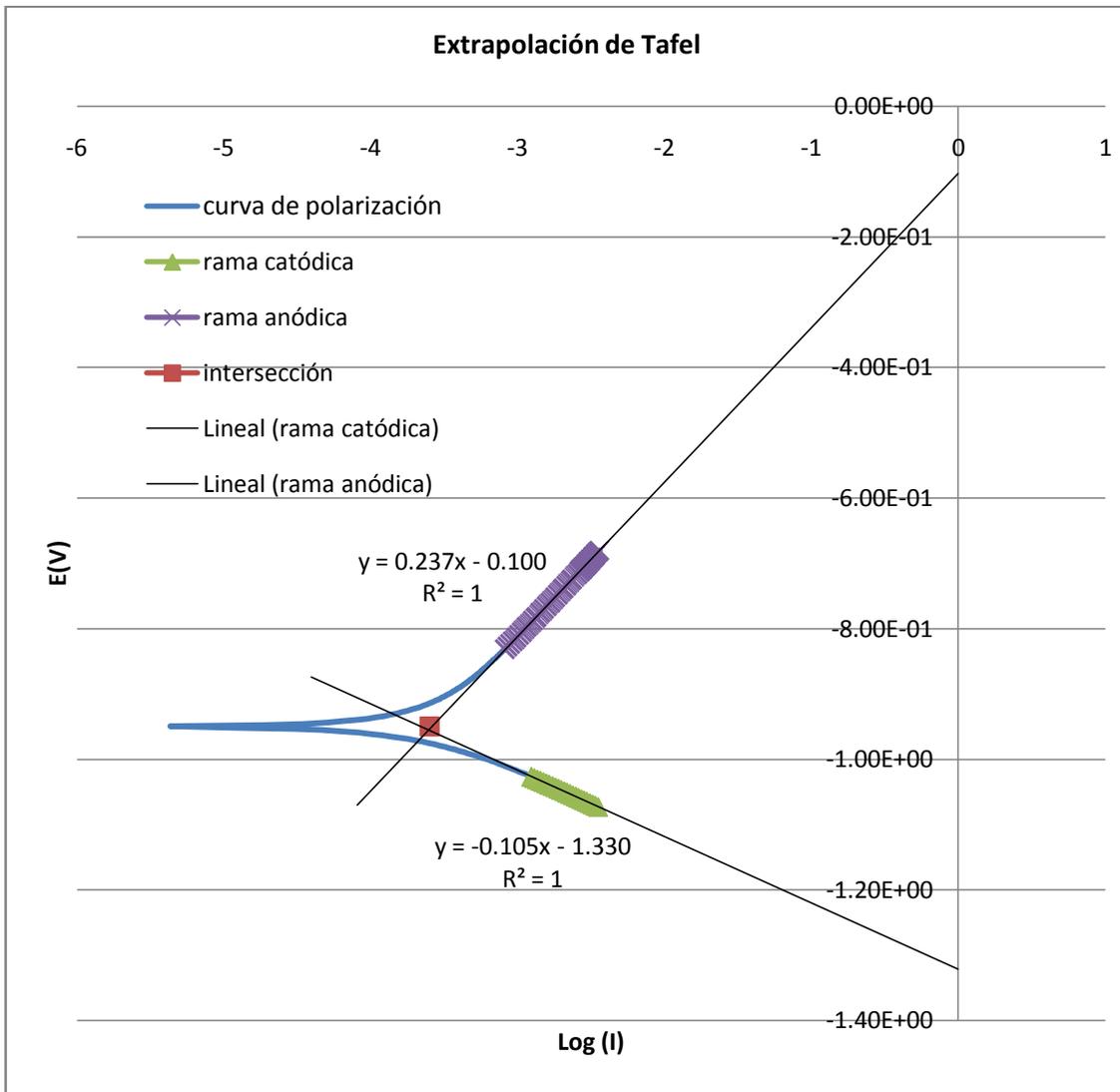


Figura 5.1 Cálculo de R_c mediante el método de extrapolación de Tafel.

La ecuación de la recta de Tafel catódica entonces es:

$$y = -0.105x - 1.330$$

y la ecuación de la recta de Tafel anódica es:

$$y = 0.237x - 0.100$$

El punto de intersección de las dos rectas es el logaritmo de la intensidad de corrosión. Con el antilogaritmo de (I) obtenemos la i_{corr} , con la cual podemos calcular R_c .

Igualando la ecuación catódica con la anódica:

$$-0.105x - 1.330 = 0.237x - 0.100$$

Acomodando términos

$$-0.105x - 0.237x = 1.330 - 0.100$$

Sumando términos:

$$-0.342x = 1.23$$

Despejando x (antilog de i_{corr}):

$$X = 1.23/0.342 = -3.59$$

$$\text{antilog de } -3.59 = 257.039 \mu\text{A} = i_{corr}$$

Teniendo (i_{corr}), con la siguiente ecuación podemos calcular la rapidez de corrosión (C_R):

$$C_R = K \frac{i_{corr}}{\delta} (EW)$$

$$K = 3.27 \times 10^{-3} \text{ mm g}/\mu\text{A cm año}$$

$$\delta = 2.633 \text{ g/cm}^3$$

$$i_{cor} = \frac{i_{corr}}{a} = \frac{257.039}{4.9118} = 52.33 \mu\text{A/cm}^2$$

EW = Peso equivalente en g/equivalentes

Como se trata de una aleación en este caso el peso equivalente se calcula como sigue, según la norma "ASTM G102":

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}}$$

donde:

EW = es el peso equivalente de la aleación

n_i = El número de electrones necesarios para oxidar el elemento

f_i = La fracción masa del elemento en la aleación

W_i = El peso atómico del elemento en la aleación.

METAL	n_i	f_i	W_i	EW
Al	3	0.9728	26.9815	9.007 g/equivalente
Li	1	0.0185	6.939	
Hf	4	0.0087	178.49	

TABLA5.2 Cálculo del peso equivalente para la aleación Al-1.85%Li-0.87%Hf

$$C_R = 0.00327 \left(\frac{52.33}{2.633} \right) 9.007 = 0.59 \text{ mm/año}$$

En la figura 5.2 se muestran los resultados del análisis realizado a la probeta 1 (prueba1), mediante el método de extrapolación de Tafel; al aplicar un sobrepotencial de ± 250 mV a partir del potencial de circuito abierto de la probeta. Podemos observar las curvas de Tafel, así como un reporte que contiene: b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A), C_R (mpy).

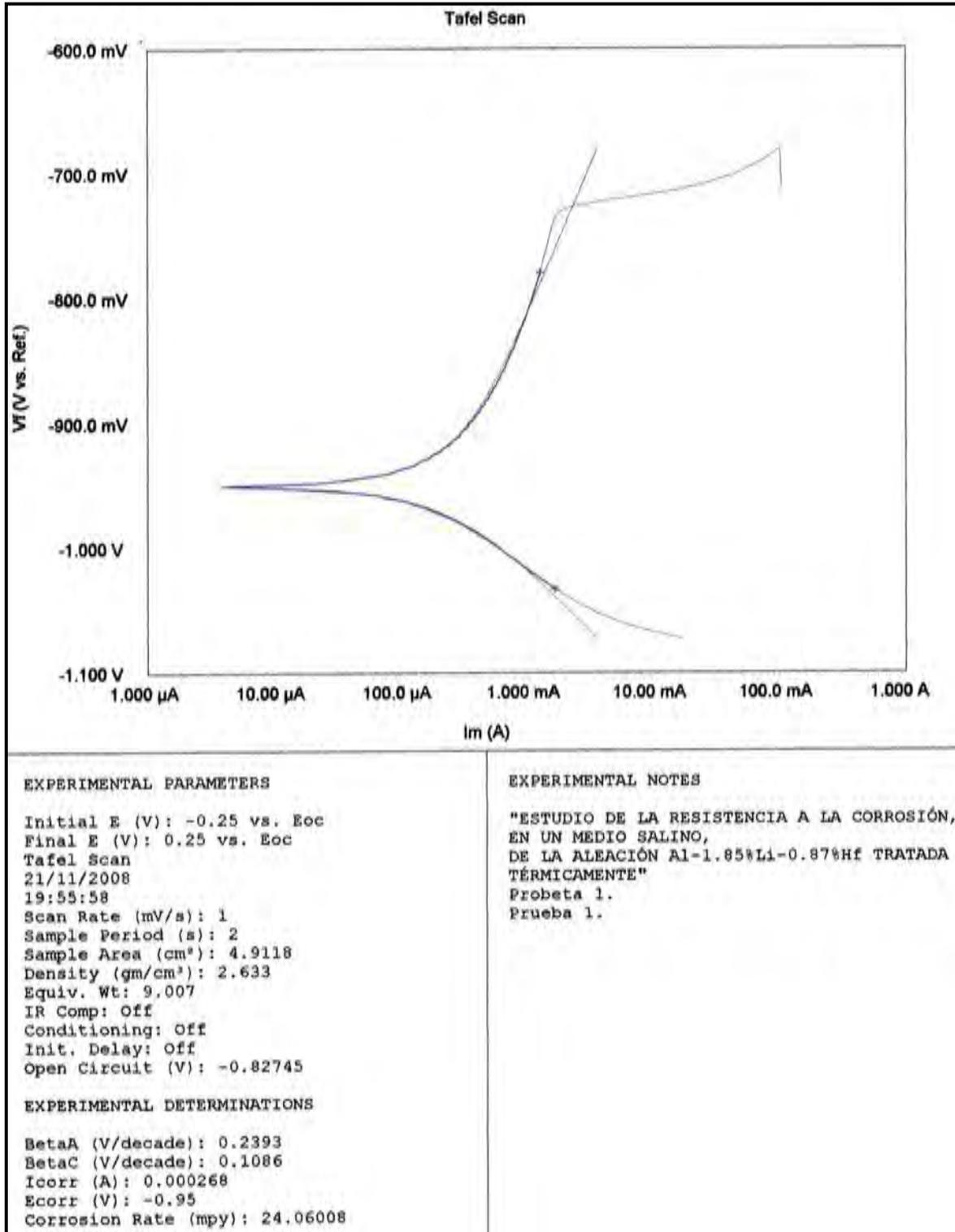


Fig. 5.2 Método de extrapolación de Tafel.

En la tabla 5.3 se muestran los valores de b_a , b_c , E_{corr} , i_{corr} y C_R de las tres pruebas experimentales que se le realizaron a la probeta 1. (Método de extrapolación de Tafel).

Prueba	b_a V/década	b_c V/década	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A)	C_R (mpy)	C_R (mm/año)
1	0.2393	0.1086	-950.0	268.0	24.06	0.6109
2	0.2437	0.1005	-959.0	272.0	24.42	0.6201
3	0.241	0.1083	-950.0	269.0	24.12	0.6124
PROMEDIO						0.6144

Tabla 5.3 Valores de b_a , b_c , E_{corr} , i_{corr} y C_R

5.1.3 Resistencia a la polarización.

La determinación de la resistencia a la polarización (R_p) se calcula aplicando un sobrepotencial de ± 20 mV a partir del potencial de circuito abierto, graficando potencial como una función de la intensidad de corriente obteniendo una ecuación del tipo $y = mx + b$, donde: $m =$ pendiente = (R_p).

Para ejemplificar el cálculo de la rapidez de corrosión por medio de este método, se tomaron los datos de E (V) y de I (A), obtenidos de la experimentación No. 1 que se le realizó a la probeta 1 (Tabla 5.4); los cuales son graficados para obtener la ecuación correspondiente (Figura 5.3).

I (A)	E (V)	I (A)	E (V)	I (A)	E (V)	I (A)	E (V)	I (A)	E (V)
-2.50E-04	-9.03E-01	-3.56E-05	-8.95E-01	3.75E-05	-8.88E-01	9.60E-05	-8.80E-01	1.37E-04	-8.72E-01
-2.38E-04	-9.03E-01	-3.12E-05	-8.95E-01	4.88E-05	-8.87E-01	9.50E-05	-8.80E-01	1.38E-04	-8.72E-01
-2.20E-04	-9.02E-01	-3.50E-05	-8.95E-01	4.40E-05	-8.87E-01	9.21E-05	-8.79E-01	1.30E-04	-8.72E-01
-2.15E-04	-9.02E-01	-2.25E-05	-8.95E-01	4.51E-05	-8.87E-01	9.27E-05	-8.79E-01	1.39E-04	-8.72E-01
-2.04E-04	-9.02E-01	-2.57E-05	-8.94E-01	5.39E-05	-8.87E-01	9.39E-05	-8.79E-01	1.42E-04	-8.71E-01
-1.88E-04	-9.02E-01	-1.76E-05	-8.94E-01	5.04E-05	-8.86E-01	9.72E-05	-8.79E-01	1.35E-04	-8.71E-01
-1.80E-04	-9.01E-01	-1.76E-05	-8.94E-01	4.93E-05	-8.86E-01	1.05E-04	-8.78E-01	1.36E-04	-8.71E-01
-1.76E-04	-9.01E-01	-1.71E-05	-8.94E-01	5.94E-05	-8.86E-01	1.07E-04	-8.78E-01	1.44E-04	-8.70E-01
-1.70E-04	-9.01E-01	-7.88E-06	-8.93E-01	5.23E-05	-8.86E-01	1.02E-04	-8.78E-01	1.47E-04	-8.70E-01
-1.56E-04	-9.01E-01	-1.33E-05	-8.93E-01	6.06E-05	-8.85E-01	1.01E-04	-8.78E-01	1.48E-04	-8.70E-01
-1.45E-04	-9.00E-01	-7.72E-06	-8.93E-01	6.43E-05	-8.85E-01	1.08E-04	-8.77E-01	1.47E-04	-8.70E-01
-1.44E-04	-9.00E-01	3.10E-07	-8.93E-01	6.34E-05	-8.85E-01	1.12E-04	-8.77E-01	1.46E-04	-8.70E-01
-1.37E-04	-9.00E-01	-4.90E-06	-8.92E-01	6.48E-05	-8.85E-01	1.10E-04	-8.77E-01	1.43E-04	-8.69E-01
-1.23E-04	-9.00E-01	3.43E-06	-8.92E-01	6.39E-05	-8.84E-01	1.06E-04	-8.77E-01	1.43E-04	-8.69E-01
-1.17E-04	-9.00E-01	5.99E-06	-8.92E-01	6.60E-05	-8.84E-01	1.14E-04	-8.77E-01	1.47E-04	-8.69E-01
-1.18E-04	-8.99E-01	2.79E-06	-8.92E-01	6.65E-05	-8.84E-01	1.14E-04	-8.76E-01	1.50E-04	-8.69E-01
-1.07E-04	-8.99E-01	1.28E-05	-8.91E-01	6.53E-05	-8.84E-01	1.12E-04	-8.76E-01	1.56E-04	-8.68E-01
-9.65E-05	-8.99E-01	1.19E-05	-8.91E-01	7.05E-05	-8.83E-01	1.19E-04	-8.76E-01	1.57E-04	-8.68E-01
-9.74E-05	-8.98E-01	1.19E-05	-8.91E-01	7.62E-05	-8.83E-01	1.12E-04	-8.75E-01	1.55E-04	-8.68E-01
-9.40E-05	-8.98E-01	2.07E-05	-8.91E-01	7.96E-05	-8.83E-01	1.15E-04	-8.75E-01	1.51E-04	-8.68E-01
-8.51E-05	-8.98E-01	1.49E-05	-8.90E-01	8.05E-05	-8.83E-01	1.24E-04	-8.75E-01	1.51E-04	-8.67E-01
-7.54E-05	-8.98E-01	2.44E-05	-8.90E-01	7.74E-05	-8.82E-01	1.20E-04	-8.75E-01	1.53E-04	-8.67E-01
-7.91E-05	-8.97E-01	2.51E-05	-8.90E-01	7.45E-05	-8.82E-01	1.19E-04	-8.75E-01	1.56E-04	-8.67E-01
-6.70E-05	-8.97E-01	2.20E-05	-8.90E-01	8.22E-05	-8.82E-01	1.27E-04	-8.74E-01	1.61E-04	-8.67E-01
-6.37E-05	-8.97E-01	2.36E-05	-8.89E-01	8.75E-05	-8.82E-01	1.27E-04	-8.74E-01	1.63E-04	-8.66E-01
-6.54E-05	-8.97E-01	3.23E-05	-8.89E-01	8.44E-05	-8.81E-01	1.22E-04	-8.74E-01	1.66E-04	-8.66E-01
-5.27E-05	-8.96E-01	3.32E-05	-8.89E-01	8.07E-05	-8.81E-01	1.24E-04	-8.73E-01	1.67E-04	-8.66E-01
-5.55E-05	-8.96E-01	2.96E-05	-8.89E-01	8.34E-05	-8.81E-01	1.32E-04	-8.73E-01	1.66E-04	-8.66E-01
-4.91E-05	-8.96E-01	3.97E-05	-8.88E-01	8.95E-05	-8.81E-01	1.33E-04	-8.73E-01	1.64E-04	-8.65E-01
-4.01E-05	-8.96E-01	3.43E-05	-8.88E-01	9.48E-05	-8.80E-01	1.26E-04	-8.73E-01	1.64E-04	-8.65E-01
-4.47E-05	-8.95E-01	4.46E-05	-8.88E-01	9.61E-05	-8.80E-01	1.30E-04	-8.73E-01	-8.65E-01	-8.65E-01

TABLA 5.4 Valores de potencial vs intensidad de corriente (experimentación No. 1- probeta1)

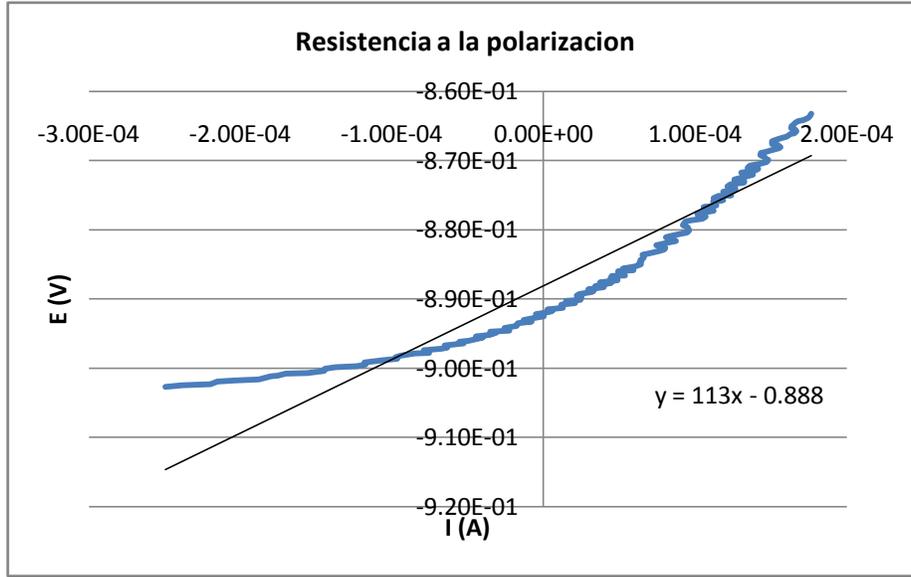


Figura 5.3 Curva de I versus E, para determinar R_p .

En donde R_p es entonces 113 Ohms. Conociendo el valor de R_p , con la siguiente ecuación podemos calcular la i_{corr} .

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{(b_a \times b_c)}{2.303(b_a + b_c)}$$

$b_a = 0.2252$ V/década, $b_c = 0.1018$ V/década.

$$B = \frac{(0.2252 \times 0.1018)}{2.303(0.2252 + 0.1018)} = 30.44 \times 10^{-03}$$

$$i_{corr} = \frac{30.44 \times 10^{-03}}{113} = 269.399 \mu A$$

Si $C_R = K \frac{i_{cor}}{\delta} (EW)$; $i_{cor} = \frac{i_{corr}}{a}$

$$i_{cor} = \frac{269.399}{4.9118} = 54.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$$\delta = 2.633 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$\text{EW} = 9.007$$

$$K = 3.27 \times 10^{-3}$$

$$C_R = 0.00327 \frac{54.85}{2.633} 9.007 = 0.613 \text{ mm}/\text{año}$$

La figura 5.4 muestra los resultados del análisis realizado a la probeta 1 (prueba1), mediante determinación de la Resistencia a la Polarización. Podemos observar la curva de Potencial vs Intensidad de corriente; así como un reporte que contiene: b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A), R_p (Ohms), C_R (mpy).

La tabla 5.5 muestra valores de: b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A), R_p (Ohms), C_R (mpy); de las tres corridas experimentales realizadas a la probeta 1. (Resistencia a la Polarización).

Prueba	b_a V/década	b_c V/década	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA)	R_p (Ohms)	C_R (mpy)	C_R (mm/año)
1	0.2252	0.1018	-886.3	269.4	113.0	24.17	0.6137
2	0.2252	0.1018	-896.0	275.0	110.7	24.67	0.6264
3	0.2252	0.1018	-886.3	274.0	111.1	24.58	0.6241
PROMEDIO							0.6214

Tabla 5.5 Determinaciones experimentales: b_a , b_c , E_{corr} , i_{corr} , R_p , C_R

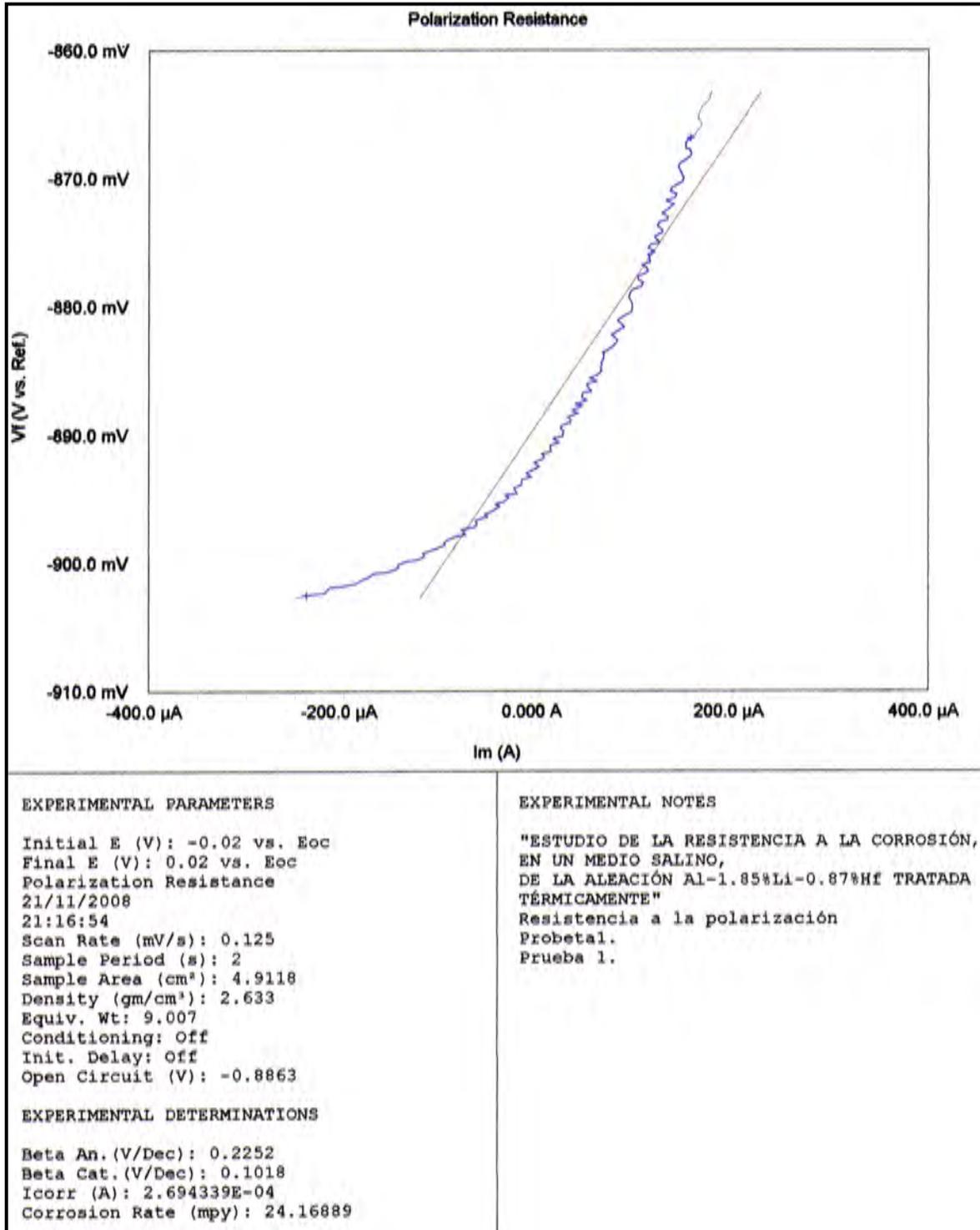


Figura 5.4 Resistencia a la polarización.

5.2 Probeta 2 (10h de envejecimiento)

5.2.1 Ensayo de inmersión Total.

El peso de la probeta al terminar el ataque corrosivo en el medio salino (NaCl 3.5%); es de 1.6090g; si comparamos este peso con el peso de la probeta antes del ataque (1.6093), nos percatamos que hay una pérdida de peso; la cual calculamos como sigue:

$$\text{Pérdida de peso} = P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}}$$

$$\text{Pérdida de peso} = 1.6093\text{g} - 1.6090\text{g} = 0.0003\text{g} \text{ (0.3mg)}$$

Teniendo la pérdida de peso (W) podemos calcular la rapidez de corrosión (C_R) aplicando la ecuación.

$$C_R (\text{mm/año}) = \frac{(W)13.56}{(A)(\delta)(t)}$$

$$A = 0.8043 \text{ in}^2$$

$$\delta = 2.633 \text{ g/cm}^3$$

$$t = 27.777778 \text{ hr}$$

$$C_R = \frac{(0.3)(13.56)}{(0.8043)(27.777778)(2.633)} = 0.0691 \text{ mm / año}$$

5.2.2 Método de extrapolación de Tafel.

En la figura 5.5 se muestran los resultados del análisis realizado a la probeta 2 (prueba1), mediante el método de extrapolación de Tafel. Podemos observar las curvas de Tafel, así como un reporte que contiene: b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A), C_R (mpy).

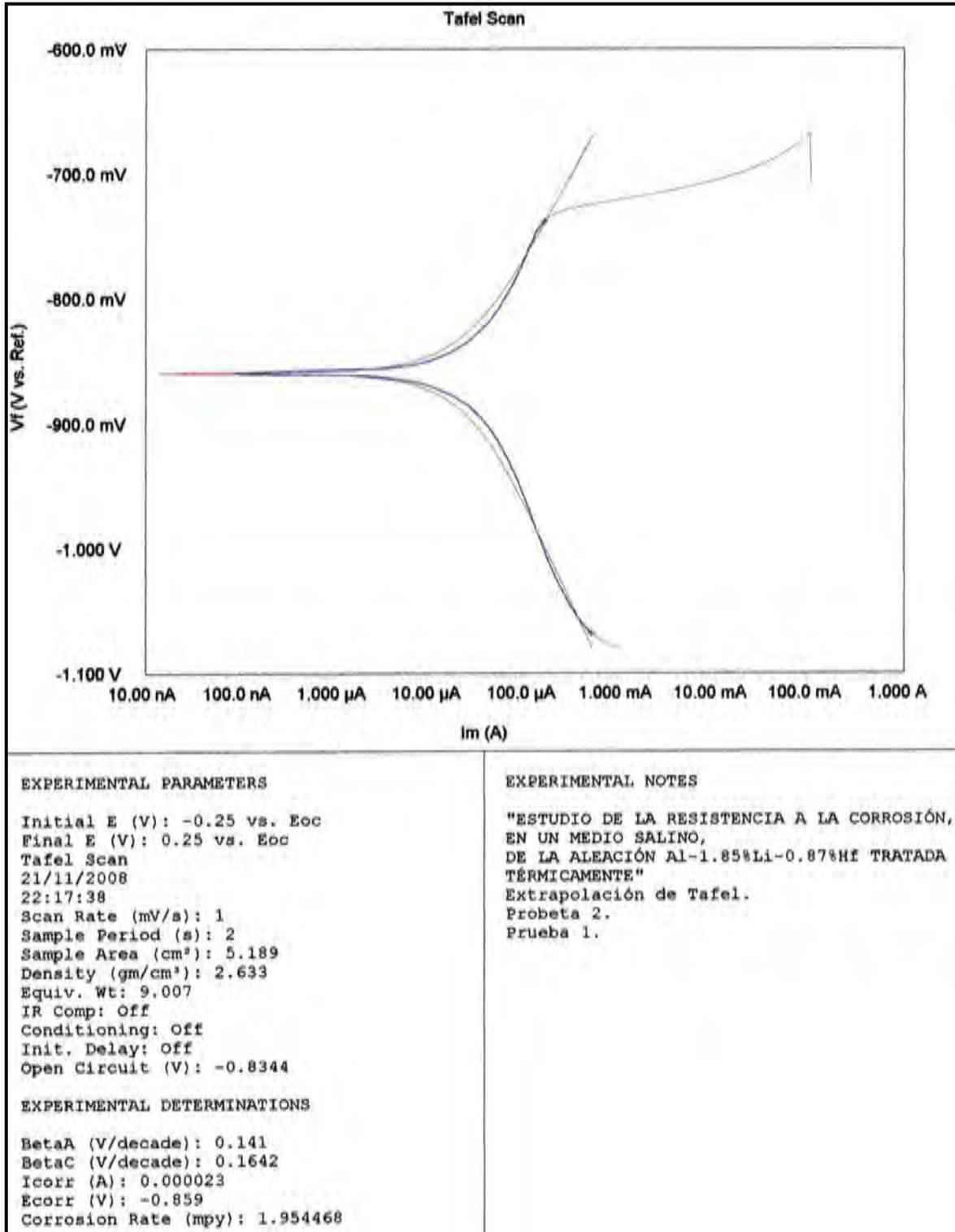


Figura 5.5 Resultados del método de extrapolación de Tafel (Probeta 2 - Prueba 1).

A continuación (tabla 5.6) se muestran los resultados de las tres pruebas experimentales que se le realizaron a la probeta 2. (Método de extrapolación de Tafel).

Prueba	Ba V/decade	Bc V/decade	Ecorr (mV)	i_{corr} (μ A)	C_R (mpy)	C_R (mm/año)
1	0.1410	0.1642	-859.0	23.00	1.954	0.0496
2	0.1491	0.1596	-912.0	23.70	2.014	0.0511
3	0.1565	0.1657	-912.0	25.00	2.121	0.0538
PROMEDIO						0.0515

Tabla 5.6 Valores de b_a , b_c , E_{corr} , i_{corr} y C_R

5.2.3 Resistencia a la polarización.

La figura 5.6 muestra los resultados del análisis realizado a la probeta 2 (prueba1), mediante la determinación de la Resistencia a la Polarización. Podemos observar la curva de Potencial vs Intensidad de corriente; así como un reporte que contiene: b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A), R_p (Ohms), C_R (mpy).

La tabla 5.7 muestra los valores: b_a (V/década), b_c (V/década), E_{corr} (V), i_{corr} (A), R_p (Ohms), C_R (mpy); de las tres corridas experimentales realizadas ala probeta 2. (Resistencia a la Polarización).

Prueba	Ba V/decade	Bc V/decade	Ecorr (mV)	i_{corr} (μ A)	R_p (Ohms)	C_R (mpy)	C_R (mm/año)
1	0.1491	0.1596	-911.7	35.20	950.9	2.989	0.0753
2	0.1491	0.1596	-909.9	33.41	1002	2.837	0.0720
3	0.1491	0.1596	-906.1	33.63	995.3	2.856	0.0725
PROMEDIO							0.0732

Tabla 5.7 Determinaciones experimentales: b_a , b_c , E_{corr} , i_{corr} , R_p , C_R

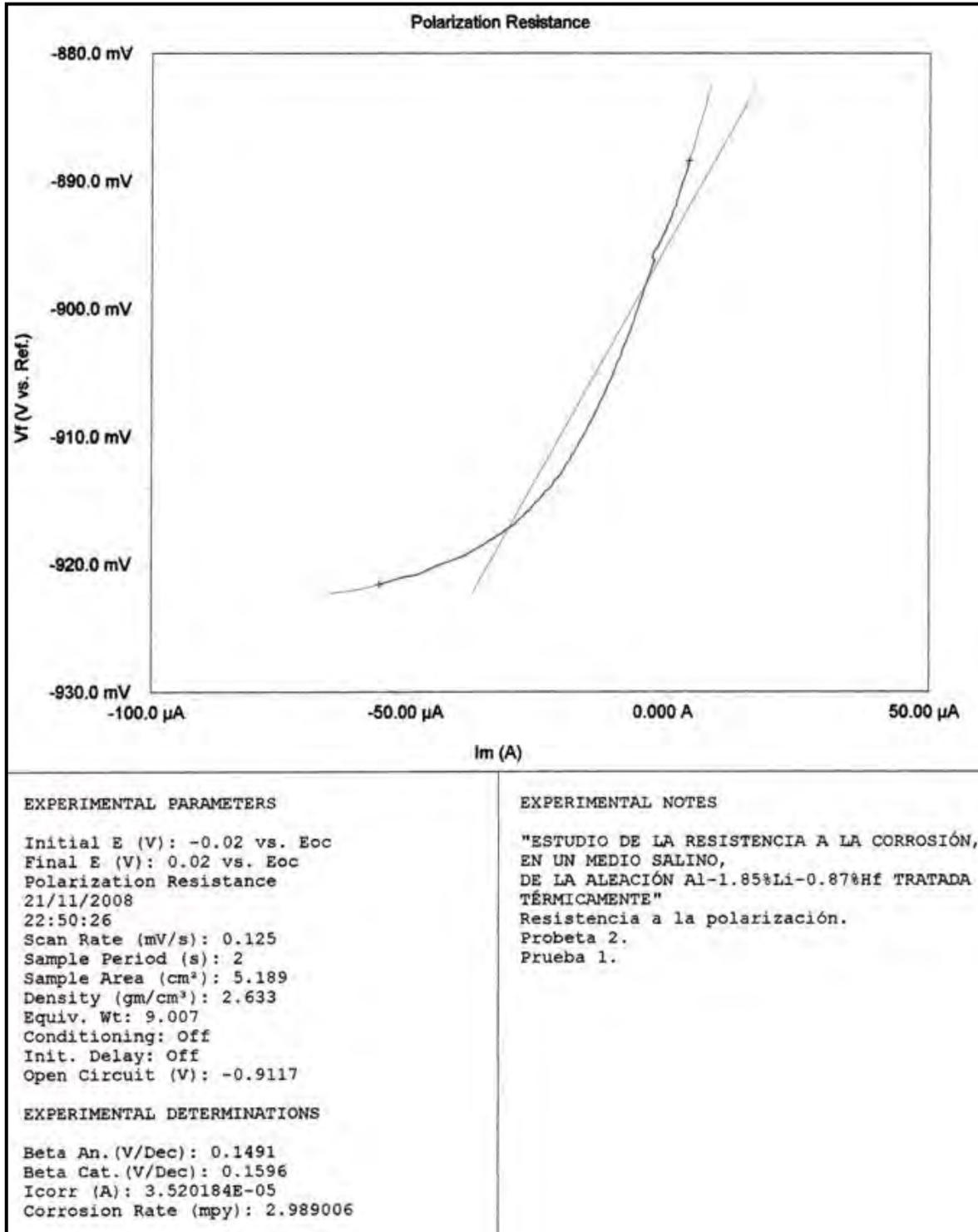


Fig 5.6 Resistencia a la polarización (Probeta 2 - Prueba 1).

5.3 Comparación de resultados.

La rapidez de corrosión (C_R) para Aluminio en un medio salino (NaCl 3.5%) es 4.3 mm/año; para la aleación Al-1.85%Li-0.87%Hf (en estado de fundición) bajo las mismas condiciones la C_R es 1.7 mm/año.⁽²⁷⁾

En la tabla 5.8 muestra los resultados de rapidez de corrosión obtenidos en el presente trabajo por los tres métodos experimentales utilizados para cada una de las probetas en estudio.

Método	C_R (mm/año)	
	PROBETA 1	PROBETA 2
Ensayo de Inmersión total	0.7062	0.0691
Extrapolación de Tafel	0.6144	0.0515
Resistencia a la polarización	0.6214	0.0732

Tabla 5.8 Resultados de C_R obtenidos en el presente trabajo.

Teniendo en cuenta que el tiempo de tratamiento térmico de precipitación de la probeta 1, es de una hora de envejecimiento y el de la probeta 2 es de 10 horas; los resultados obtenidos en el presente trabajo nos indican que la rapidez de corrosión disminuye considerablemente (aproximadamente 10 veces), cuando el tiempo del tratamiento térmico por envejecimiento aumenta.

Conociendo el valor de C_R para el aluminio, nos podemos dar cuenta que la C_R disminuye para la aleación Al-1.85%Li-0.87%Hf en estado de fundición y ésta a su vez disminuye cuando la aleación es tratada térmicamente por envejecimiento (tabla5.9).

Metal/aleación	C_R (mm/año)
Aluminio	4.3
Al-1.85%Li-0.87%Hf (en estado de fundición)	1.7
Al-1.85%Li-0.87%Hf (1h de envejecimiento)	0.7
Al-1.85%Li-0.87%Hf (10h de envejecimiento)	0.07

Tabla 5.9 Valores de C_R de Aluminio, Al-1.85%Li-0.87%Hf (en estado de fundición; con 1h y 10h de envejecimiento respectivamente).

CONCLUSIONES.

- ✓ Se realizó el estudio de corrosión en la aleación Al-1.85%Li-0.87%Hf, tratada térmicamente por 1hr y 10hr de envejecimiento; utilizando los métodos: Ensayo de inmersión total, método de extrapolación de Tafel y determinación de la resistencia a la polarización.
- ✓ Los métodos de ensayo de corrosión utilizados para determinar la rapidez de corrosión (C_R) prácticamente arrojaron el mismo resultado, lo que nos indica que, cualquiera de ellos puede ser utilizado en determinado momento para evaluar C_R de los materiales.
- ✓ La aleación Al-1.85%Li-0.87%Hf que tiene tratamiento térmico por 1 h de envejecimiento presenta una C_R de 0.7mm/año y la que tiene 10 h de envejecimiento presenta una C_R de 0.07mm/año; estos valores indican que la C_R de la aleación disminuye en un orden de 1000%, para este caso.
- ✓ Los resultados obtenidos dejan en claro que a mayor tiempo de tratamiento térmico de envejecimiento en la aleación, la C_R disminuye; es decir, la resistencia a la corrosión de material aumenta considerablemente.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Frías Flores José, **Diseño y construcción de un máquina experimental para solidificación continua de aleaciones de aluminio y obtención de una aleación ternaria Al-Li-Hf**. Tesis de Maestría en ingeniería (Metal – mecánica), Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, México, 2004.
2. Perry H. Robert, CEAL H. Milton, **Manual del Ingeniero Químico**, 7ª edición, Ed. McGraw-Hill, España 2003.
3. F. A. Champion, **Ensayos de Corrosión**, 2ª edición, Ed. URMO, España 1963.
4. Uhlig Herbert H, **Corrosión y control de la corrosión**. Ed. Urmo, España, 1979.
5. John West M., **Corrosión y oxidación**. Ed. Limusa, México 1986.
6. Donald R. Askeland, **Ciencia e Ingeniería de los materiales**, 3ª edición, Thomson Editores, México, 1998.
7. A. Jones Denny, **Principles and Prevention of Corrosion**, Second Edition, Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1996.
8. Fontana Mars G., Greene Norbert D. **Corrosion Engineering**, segunda edición, Ed. McGraw Hill, Estados Unidos de América, 1978.
9. ASTM Committee F04 on Medical and Surgical Materials and Devices and is the direct responsibility of Subcommittee F04.15 on Material Test Methods. **Standard test method for pitting or crevice corrosion of metallic surgical implant**. Ed. ASTM standards, United States, 1999.
10. Malo Tamayo José M, et all, **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**. Ed. Facultad de Química, UNAM, 2002.
11. Tutorial and Primers of Gamry Instruments inc., **Gamry Instruments Software**, Revision 4.2, Mayo 2003.
12. William G. Moffat, Pearsell George W. **Estructura**, Volumen I, Ed. Limusa, Mexico, 1968.
13. Lawrence H. Van Vlack. **Materiales para ingeniería**. Décima reimpresión. Compañía editorial Continental, México 1999.
14. Jones F. Shackenford, **Ciencia de materiales para ingenieros**, Tercera edición, Prentice Hill Hispanoamericana, México 1995.
- 15 James F. Shackenford, **Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros**, 6ª edición, Pearson Educación, Madrid 2005.
16. Sideney W. Benson, **Cálculos Químicos**, Décima reimpresión, Editorial Limusa, México 1983.

- 17 Pérez Saavedra José de Jesús, **“Estudio de la corrosión por métodos electroquímicos de acero estructural 1010 causada por una mezcla de microorganismos anaerobios”**, Tesis de Maestría en Ciencias, FES-C UNAM, México 1998.
18. Sastri, VS. **Corrosion Inhibitor Principles and Applications**, John W. Wiley & Sons.
19. Singer Ferdinand L. **Resistencia de Materiales**, Harper and Row Latinoamericana, México 1971.
20. Conde del Campo Ana, **Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio de interés aeroespacial**. Tesis Doctoral, UCM, Madrid 1996.
21. Genescá J. **Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión “Método de extrapolación de Tafel”**. Facultad de Química, UNAM.
22. Rodríguez Gómez Francisco J. **Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión “La resistencia a la polarización”**. Facultad de Química, UNAM.
23. Del Valle M. Angélica, **El fenómeno de corrosión en estructuras de concreto reforzado**. Publicación técnica No. 182, SCT, México 2001.
24. Genesca J., Ávila M. Javier, **Mas allá de la herrumbre**. Fondo de cultura económica, México 1996.
25. Godoy Luis A. **Mecánica Avanzada de materiales “corrosión”**, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Puerto Rico campus Mayaguez, 2006
26. Cervantes A. Laura, Cuellar Q. Claudia, **Los materiales en la Ingeniería Química**. Trabajo de tesis, FES-C, UNAM, México 1999.
27. Herrera Terán D. Carolina. **Estudio de la resistencia ala corrosión en la aleación Al-2%Li-1%Hf, en un medio salino**. Tesis de Licenciatura, FES-C UNAM, México 2008.
28. ASM International, **Binary Alloys Phase Diagrams**. Second edition, Vol.1, The materials information society.
29. ASTM Commitee G01 on Corrosion of Metals and responsibility of Subcommittee G01.11 on Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, **Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements**. Ed. ASTM standards, United States, 1989.
30. www.corrosion-doctors.org
31. www.imedal.com.mx
32. www.gamry.com