



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

SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE PARES GALVÁNICOS CON ALEACIONES
DE MAGNESIO.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

IQ ALMA ELENA ORTIZ OZUNA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

APODACA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

ENERO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GÓMEZ

Secretario: DR. RODRIGO MAYÉN MONDRAGÓN

1^{er.} Vocal: DR. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ

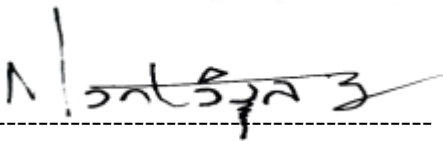
2^{do.} Vocal: DR. FRANCISCO A. GODÍNEZ ROJANO

3^{er.} Vocal: DRA. ARACELI ESPINOZA VÁZQUEZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: POLO UNIVERSITARIO DE
TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Montoya López', is written over a horizontal dashed line.

FIRMA

(Segunda hoja)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todo el personal académico que conforma el Polo Universitario de Tecnología Avanzada de la UNAM en Nuevo León por compartir su conocimiento y experiencia profesional a través de las clases en aulas y en las prácticas de laboratorio, muy en especial al Dr. Juan Genescá Llongueras por su gran apoyo y valiosa orientación para la realización del presente trabajo y a mi tutor el Dr. Rodrigo Montoya López por darme la oportunidad de desarrollar tan importante proyecto, por confiar en mí, guiarme y permitirme descubrir el maravilloso mundo de la simulación, ¡muchas gracias!

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la culminación de mis estudios de maestría.

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo en un principio a Dios, por acompañarme siempre en mi camino y darme la fuerza, paciencia y sabiduría necesaria para seguir adelante con mi formación profesional.

A mis adorados padres; Felipe Ortiz Rodríguez y María Elena Ozuna Alarcón, por enseñarme el valor de la perseverancia desde pequeña, por su amor y cariño en todo momento, por sus palabras, consejos y por siempre recibirme con una sonrisa y los brazos abiertos.

A mi querido esposo Julio Alejandro Rivera Haro por llenar de alegría cada día y brindarme todo su apoyo y amor incondicional, por creer en mí y por seguir luchando por este sueño que hemos construido juntos desde el día que nos conocimos J&A.

A mis hermanos mayores Felipe y Mayra por preocuparse siempre por mí, por todas sus enseñanzas y por compartir conmigo innumerables momentos.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	10
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Antecedentes.....	11
1.2 El magnesio y sus aleaciones.....	13
1.3 Mecanismos de corrosión del magnesio.....	16
1.4 Corrosión galvánica del magnesio.....	21
1.5 Técnicas electroquímicas.....	23
1.5.1 Técnicas electroquímicas convencionales.....	23
1.5.2 Técnicas electroquímicas localizadas.....	25
1.6 Modelos Matemáticos.....	27
1.6.1 Modelos de potencial.....	27
1.6.2 Modelos de transporte.....	30
2. JUSTIFICACIÓN	33
3. HIPÓTESIS	34
4.- OBJETIVO GENERAL	35
4.1 Objetivos específicos.....	35
5. EXPERIMENTACIÓN	36
6. SIMULACIÓN	48
7.-RESULTADOS	52
8.-DISCUSIÓN	62
9.-CONCLUSIONES	64
REFERENCIAS	65
ANEXO	71
A. INVESTIGACIÓN PUBLICADA	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Cambio de temperatura y concentración de CO ₂ reportados por la NOAA en la Antártida hasta el año 2008.....	12
Figura 2.- Registro del cambio de temperatura a nivel mundial hasta el año 2018.....	13
Figura 3.- Corrosión galvánica entre dos metales conductores.....	21
Figura 4.- Pantalla principal del software EC-Lab & BT-Lab para las técnicas de polarización a) Potenciodinámica b) Potenciostática.....	24
Figura 5.- Dimensiones de las aleaciones a) AZ31 b) AC c) AA 6063.....	36
Figura 6.- Sistema general de medición para curvas de polarización.....	37
Figura 7.- Curva de polarización para a) AZ31 b) AC.....	39
Figura 8.- Curva de polarización para AA 6063.....	39
Figura 9.- Curvas de polarización en el electrolito a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M de NaCl.....	39
Figura 10.- Electrolito gelificado de espesor milimétrico.....	41
Figura 11.- Acoplamiento galvánico.....	44
Figura 12.- Sistema de medición experimental del electrolito milimétrico.....	45
Figura 13.- Sistema de medición para el coeficiente de difusión del OH ⁻ en el electrolito gelificado.....	46
Figura 14.- Ajuste Lineal para el cálculo del coeficiente de difusión del OH ⁻ en el electrolito gelificado para a) 0.06 M de NaCl b) 0.60 M de NaCl.....	47
Figura 15.- Puntos de referencia para el registro de propagación del frente azul en los sistemas galvánicos.....	53
Figura 16.- Propagación del frente azul 0.06 M NaCl en el par galvánico AZ31/AC.....	54
Figura 17.- Propagación del frente azul 0.60 M NaCl en el par galvánico AZ31/AC.....	54
Figura 18.- Estado final del electrolito milimétrico en el par galvánico AZ31/AC 0.06 M NaCl.....	55

Figura 19.- Estado final del par galvánico AZ31/AC para a) 0.06 M de NaCl b) 0.60 M NaCl.....	55
Figura 20.- Propagación del frente azul en el par galvánico AZ31/AC en a) AC y b) AZ31.....	56
Figura 21.- Propagación del frente azul en AC justo en la unión del par Galvánico AZ31/AC.....	56
Figura 22.- Propagación del frente azul 0.06 M NaCl en el par galvánico AZ31/AA 6063.....	57
Figura 23.- Propagación del frente azul 0.60 M NaCl en el par galvánico AZ31/AA 6063.....	57
Figura 24.- Estado final del par galvánico AZ31/AA6063 para a)0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.....	58
Figura 25.- Propagación del frente azul en el par galvánico AZ31/AA 6063 en a) AA 6063 b) AZ31.....	58
Figura 26.- Propagación del frente azul en AA6063 junto en la unión del par galvánico AZ31/AA 6063.....	59
Figura 27.- Análisis de la propagación del frente azul en el par galvánico AZ31/AC 0.06 M NaCl a) Teórico b) Experimental.....	60
Figura 28.- Predicción numérica de la formación de Mg(OH) ₂ en el sistema AZ31/AC.....	60
Figura 29.- Gráfico comparativo de la propagación del frente azul en el sistema AZ31/AC para a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.....	61
Figura 30.- Gráfico comparativo de la propagación del frente azul en el sistema AZ31/AC para tiempos cortos en a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Parámetros asignados al equipo Bio-Logic SP-300.....	38
Tabla 2.- Mediciones del cambio de pH en el electrolito gelificado	43
Tabla 3.- Espesores del electrolito gelificado	43
Tabla 4.- Reacciones químicas y constantes cinéticas empleadas en el modelo.....	48
Tabla 5.- Parámetros de las especies empleadas en la simulación.....	51

ABREVIATURAS

AFM	=	Microscopía de Fuerza Atómica.
ALE	=	Método Arbitrario Lagrangian Eulerian.
EIS	=	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
MEF	=	Método de los elementos finitos.
OCV	=	Potencial de circuito abierto
RSPE	=	Lado derecho de la ecuación de Poisson.
SEM	=	Microscopia Electrónica de Barrido.
SKP	=	Sonda de Escaneo Kelvin.
SKPFM	=	Microscopía de fuerza con sonda Kelvin de barrido.
SVET	=	Técnica del electrodo vibratorio de barrido.
XFEM	=	Método de los elementos finitos extendidos.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudió el estudio del proceso de corrosión galvánica de la aleación de magnesio AZ31 en contacto con acero 1018 (AC) mediante el uso de electrolitos gelificados base agar con espesores milimétricos y concentraciones de 0.06 M y 0.60 M de NaCl, respectivamente. El electrolito fue modificado químicamente (añadiendo indicador de pH) con la finalidad de dar un seguimiento visual a la propagación de frentes de pH básico ≥ 10.60 . Este electrolito inteligente se diseñó con el fin de validar el modelo matemático aquí desarrollado. Este último se basa en las ecuaciones del potencial eléctrico y de Nernst-Planck y es capaz de predecir la distribución de potenciales, corrientes y especies químicas en cualquier coordenada espacial del electrolito y en cualquier momento. Los resultados obtenidos muestran que la propagación del frente básico (pH > 10.6) tanto en el electrolito 0.06 M como en el 0.60 M de NaCl ocurre de manera similar sobre la superficie del AC, mientras que sobre AZ31 la velocidad de propagación es mayor en el electrolito con mayor concentración. El modelo matemático propuesto e implementado en el software comercial COMSOL® presenta una buena concordancia con los resultados experimentales obtenidos (rapidez de avance del frente básico) lo que representa un fuerte indicio de que el modelo puede describir de manera adecuada el fenómeno de la corrosión galvánica del sistema estudiado. Adicionalmente se realizaron ensayos experimentales con el sistema galvánico AZ31/ aleación de aluminio 6063 para comparar las diferencias sustanciales entre estos sistemas y saber así si el modelo sugerido originalmente puede describir correctamente diferentes sistemas galvánicos que involucren aleaciones de magnesio con tan sólo modificar los datos de entrada del modelo.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Desde principios del siglo XIX el cambio climático comenzó a generar preocupación a nivel mundial debido a las repercusiones percibidas en el medio ambiente. Es por ello que dicho tema ha sido la fuente de inspiración para innumerables investigaciones realizadas por múltiples científicos alrededor de todo el mundo, cuyo objetivo principal es tratar de entender y frenar los efectos que provoca el aumento de la temperatura en la atmósfera terrestre.

Uno de los primeros científicos (quizá el primero) en adentrarse al tema fue el matemático francés Joseph Fourier, quien en 1824 sugirió que los gases presentes en la atmósfera podrían aumentar la temperatura de la superficie de la tierra. Una vez que propuso este concepto, sostuvo el hecho de que la tierra tiene un denominado "equilibrio energético", es decir que, a través de diversos procesos, la tierra es capaz de recibir, generar y transferir calor dentro de su propio sistema [1].

Posteriormente en 1859 el físico irlandés John Tyndall comenzó una serie de experimentos para establecer que la absorción de la radiación térmica por el vapor de agua y el dióxido de carbono (CO_2) era importante para explicar fenómenos meteorológicos tales como el enfriamiento nocturno, la formación de rocío y posiblemente la variación del clima atmosférico. Aunado a ello demostró que la cantidad de radiación térmica absorbida por el vapor de agua era 8 veces mayor que la del aire puro.

Sin embargo, fue hasta el año 1895 que el químico sueco Svante Arrhenius propuso la teoría de que un incremento de aproximadamente el 40% en la concentración de gases atmosféricos menores, como en el caso del CO_2 , podría desencadenar una serie de acontecimientos que podrían explicar el deshielo de los glaciares. Un año más tarde publicó el artículo "La influencia del ácido carbónico en el aire sobre la temperatura en el suelo" donde desarrolló un modelo que

consideraba los efectos radiativos del CO₂ y el vapor de agua a temperatura ambiente al aumentar o disminuir su concentración, para finalmente concluir que las variaciones en dichos componentes podrían tener una gran influencia en la atmósfera [2].

Así pues, a mediados del siglo XX se crearon diversos organismos alrededor del mundo cuyo propósito principal es el de registrar datos concernientes al calentamiento global. Tal es el caso de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA por sus siglas en inglés) en los Estados Unidos de América, la cual presentó, de acuerdo con los registros recaudados hasta el año 2008, la correlación que guarda el aumento de la temperatura con la concentración de CO₂ presente en la atmósfera a través del tiempo (Figura 1).

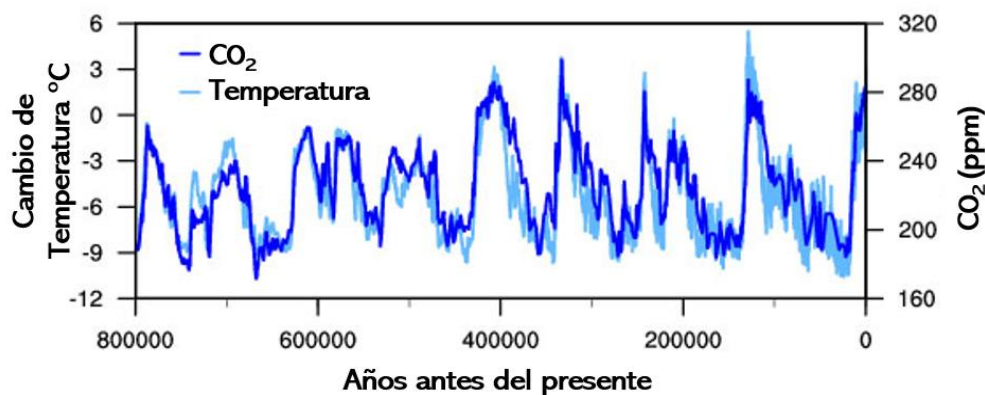


Figura 1.- Cambio de temperatura y concentración de CO₂ reportados por la NOAA en la Antártida hasta el año 2008 [3 y 4].

Mientras que, a nivel internacional, la Organización Meteorológica Mundial (OMM) cuenta con la autorización de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) para informar sobre el estado y el comportamiento de la atmósfera de la Tierra. Dentro de los indicadores primordiales que presenta la OMM se encuentra un gráfico comparativo que muestra las mediciones del cambio en la temperatura registradas por las 5 bases de datos globales (NOAA, JRA-55, GISTEMP, HadCRUT y ERA-Interim). En su reporte del año 2018 es posible apreciar que estas 5 bases

presentan la misma tendencia en cuanto al aumento de la temperatura del planeta a través de los años (Figura 2).

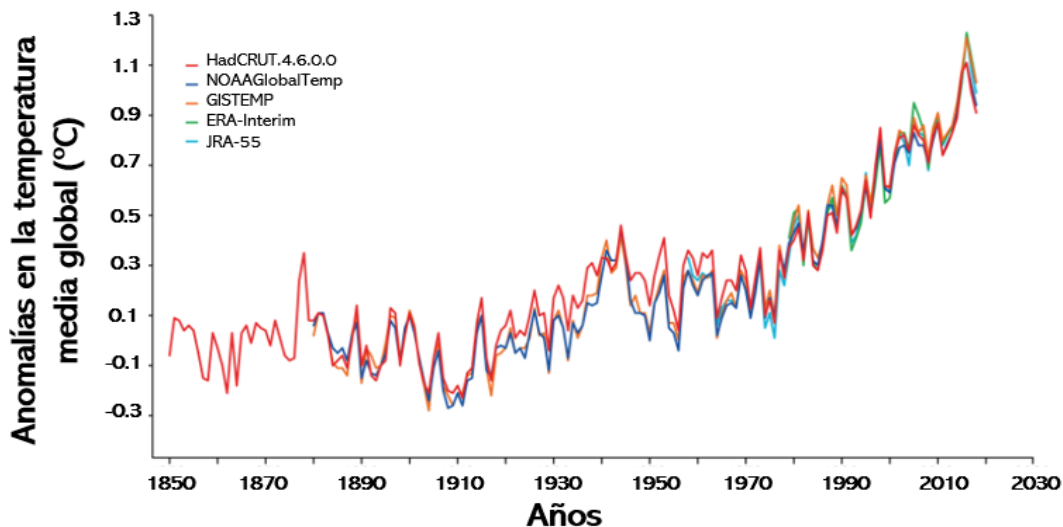


Figura 2.- Registro del cambio de temperatura a nivel mundial hasta el año 2018.

Fuente de datos: Met Office Hadley Center (MOHC) [5]

Dentro de las industrias que se han preocupado por aminorar las emisiones de CO₂ provenientes de sus productos (automóviles y aeronaves principalmente) se encuentra la industria del transporte. Por lo que una de las propuestas para cumplir con dicho objetivo es el de incorporar aleaciones metálicas que reduzcan el peso de sus unidades, es decir, que brinden una mayor ligereza al vehículo para aumentar su eficiencia energética y disminuir así las emisiones del motor. Dentro de los elementos químicos metálicos que se destacan por poseer tan importante propiedad se encuentra el magnesio.

1.2 El magnesio y sus aleaciones.

El magnesio es el metal estructural más ligero, cuenta con una densidad de 1.738 g/cm³, que representa aproximadamente $\frac{1}{4}$ de la densidad del acero y $\frac{2}{3}$ de la del aluminio. Aunado a ello, es un elemento abundante que comprende el 2.7% de la corteza terrestre y el 0.13% de los océanos. Aunque el magnesio no se encuentra en la naturaleza en forma metálica, los minerales de magnesio se encuentran en

todo el mundo y en cantidades comerciales considerables. Dentro de los minerales del magnesio se encuentran los carbonatos de los cuales destacan: la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) y la magnesita ($MgCO_3$).

Actualmente, se utilizan tres procesos para la producción del magnesio metálico a partir de los minerales previamente mencionados: el primero de ellos es por medio de la electrólisis del cloruro de magnesio anhidro ($MgCl_2$) derivado de la magnesita y del agua de mar el cual representa aproximadamente el 80% de la producción, el segundo corresponde a la reducción térmica del óxido de magnesio (MgO) mientras que el tercer proceso requiere nuevamente la electrólisis del $MgCl_2$ anhidro pero a partir de minerales serpentinos para su producción [6].

El magnesio pertenece al grupo de metales alcalinotérreos, es decir, metales capaces de formar óxidos muy básicos y que presentan poca solubilidad al agua, además cuenta con una conductividad térmica de 156 W/m-K, una fuerza de tensión aproximadamente de 135 MPa y posee una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) por lo que presenta baja ductilidad. Cabe mencionar que su principal desventaja es que cuenta con una fuerte tendencia a la corrosión al ser un metal activo. Es por ello que, en 1924 se comenzaron a estudiar por primera vez las aleaciones de magnesio (AMg) con el fin de aumentar sus propiedades mecánicas y aumentar la baja resistencia a la corrosión que presenta por naturaleza. Esta primera aleación consistía en aluminio en un 2-3% en peso y zinc en un 3-4% en peso, su uso fue principalmente para la creación de pistones en automóviles y fueron introducidos por la compañía alemana *Elektron Metall Bad Cannstatt* [7].

Los elementos metálicos que contienen las AMg, ya sean constituyentes aleantes o impurezas, aportan diversas propiedades o características importantes a la pieza final. Por lo que dentro de los metales más comúnmente presentes en dichas aleaciones destacan los siguientes:

- 1) **Aluminio.** - Suele mejorar la fuerza y la dureza de la AMg además de favorecer la correcta fundición de la pieza. Se utiliza hasta en un 10% en

peso, pero con hasta un 6% es capaz de aportar una resistencia y ductilidad óptima.

- 2) **Calcio.** - De manera general suele añadirse en pequeñas cantidades ya que incrementa el refinamiento del grano en la AMg, además reduce la oxidación y mejora las propiedades térmicas y mecánicas de la pieza final.
- 3) **Cobre.** - Este elemento tiende a mejorar la resistencia de la aleación a elevadas temperaturas, pero si se añade en cantidades superiores al 0.05% en peso repercute negativamente en la resistencia a la corrosión y a la ductilidad de la AMg.
- 4) **Hierro.** - Se considera como una de las impurezas más dañinas debido a que tiende a reducir considerablemente la resistencia a la corrosión de las AMg. Para que esto no suceda es importante considerar tener como máximo el 0.005% en peso del contenido de este elemento en la aleación.
- 5) **Níquel.** – Este metal aumenta el rendimiento y la resistencia máxima de la AMg, pero al igual que el hierro, en pequeñas cantidades afecta negativamente la resistencia a la corrosión y ductilidad de la pieza, por lo que se recomiendan concentraciones máximas del 0.005% en peso.
- 6) **Manganeso.** - Mejora la resistencia a la corrosión de las AMg comerciales, sin embargo, rara vez contienen más del 1.5% en peso debido a que en presencia de aluminio tiende a formar otro tipo de compuestos.
- 7) **Zinc.** - Este elemento al igual que el aluminio suelen ser los más empleados en las AMg. El zinc aumenta la fluidez en la fundición del metal y cuando se encuentra presente el hierro y níquel tiende a mejorar la resistencia a la corrosión de la pieza final. Normalmente se encuentra en cantidades $\leq 1\%$ en peso [8].

Sin embargo, es importante mencionar que aún con las buenas propiedades que le aportan los metales previamente descritos al magnesio, el riesgo de corrosión sigue siendo alto. Es por ello que es necesario estudiar más a fondo los mecanismos de corrosión que se generan de manera natural en las AMg.

1.3 Mecanismos de corrosión del magnesio.

Como bien se sabe, la corrosión es un proceso natural de degradación que sufre un metal debido a la presencia de reacciones electroquímicas superficiales con su entorno, en donde el proceso de oxidación (cede electrones) corresponderá a la parte anódica del fenómeno corrosivo y la parte de reducción (ganancia de electrones) corresponderá a la parte catódica.

En el caso del magnesio y sus aleaciones, el proceso de oxidación ocurre de manera espontánea en la mayoría de los entornos donde se encuentre (basta la presencia de un mínimo porcentaje de humedad), esto debido a que el estado oxidado es la forma más estable que posee el magnesio.

Para la descripción de la reacción anódica de disolución del magnesio destacan principalmente dos teorías que se abordarán a continuación y que cada una de ellas ha sido aplicada por diversos investigadores.

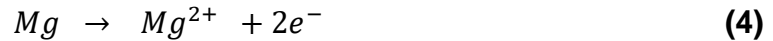
Uno de los científicos que en múltiples trabajos ha adaptado la teoría de la formación del ion monovalente Mg^+ ha sido G. Song [9]. En uno de sus trabajos más extensos afirma que a pesar de ser un ion inestable puede ser considerado como un intermediario previo a la generación del ion Mg^{2+} lo cual se describe con las siguientes semirreacciones:



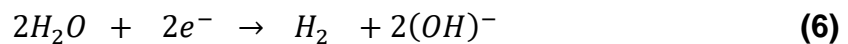
Por lo que la reacción global de disolución sería:



Simplificando la semirreacción 3:

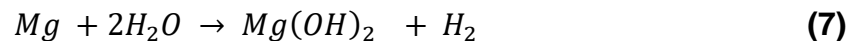


Y considera que la reacción catódica pudiera ser alguna de las siguientes de manera individual (dependiendo del pH de la solución) e incluso pudieran estar acopladas:



Para finalmente dar paso a la formación de una película superficial cuya composición puede variar en función de las condiciones del ambiente en que se encuentre, para esto se consideran 2 compuestos principales: el hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) para el caso de soluciones acuosas y el óxido de magnesio (MgO) en condiciones atmosféricas secas, mientras que es posible encontrarlos a ambos en condiciones ambientales estándar.

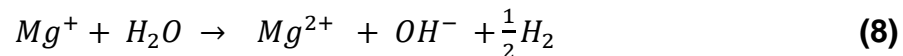
Sin embargo, debido a que el hidróxido de magnesio presenta un mayor grado de estabilidad, es el único producto del magnesio considerado en la reacción global de la corrosión del magnesio (Reacción 7).



En otra de sus investigaciones [10] muestra las diversas formas en las que se da lugar la corrosión del magnesio (galvánica, bajo tensión, localizada etc.) y vuelve a hacer hincapié en que a pesar de la controversia que se genera en la comunidad científica acerca de la existencia del ion Mg^+ es importante tomar en cuenta su

aparición ya que existe evidencia experimental obtenida mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) que lo respalda [11].

Asimismo, en el trabajo realizado por F.H. Cao et al. [12] se hace una comparativa entre el proceso corrosivo que se lleva a cabo en una aleación AZ91D en estado sólido, AZ91D en estado fundido y magnesio puro en una solución 0.1 M de NaCl neutra mediante la técnica EIS. También consideran la intervención del ion monovalente Mg^+ y su reacción con el agua en solución como una atribución del desprendimiento de hidrógeno observado a lo largo de todo el proceso debido al efecto de diferencia negativa (NDE) que presenta el magnesio y se representa de la siguiente manera:



Finalmente, concluyen que la aleación AZ91D fundida presenta una pobre resistencia a la corrosión mientras que el magnesio puro y la aleación AZ91D sólida tienen una resistencia similar debido a que su estado les otorga modificaciones en su microestructura que favorece la distribución de los materiales aleados.

Por otro lado, existen diversos investigadores que aceptan la existencia del ion Mg^+ en sus trabajos, pero no lo toman en cuenta al momento de establecer la reacción anódica en su disolución debido a su corta vida.

Un ejemplo de lo mencionado anteriormente es el caso de S. Fajardo et al. quienes en uno de sus trabajos recientes realizaron una investigación profunda acerca de la electroquímica del magnesio así como sus mecanismos de corrosión [13], en dicho artículo hicieron una revisión exhaustiva de los estudios que se han realizado alrededor del magnesio desde su descubrimiento hasta la actualidad (incluyendo a sus aleaciones), y argumentan que aún no hay evidencia directa de la existencia de ion Mg^+ en solución acuosa al no haber sido detectado como tal mediante alguna técnica experimental y que en caso contrario se cree que su vida útil estaría en una escala menor a los microsegundos.

G.S Frankel et al. [14], por su parte, realizaron una investigación experimental referente a la evolución y recolección del gas hidrógeno producido durante la corrosión del magnesio puro en una solución 0.1 M de NaCl de manera espontánea y al ser sometido a una polarización anódica (Semirreacciones 5-8). Los resultados de este trabajo muestran que la cantidad total de hidrógeno recolectado disminuye al incrementar la densidad de corriente, lo que permitió invalidar los mecanismos que involucran la presencia de magnesio monovalente al establecer que la cantidad de hidrógeno desprendido debería ser idéntica a la cantidad de Mg^+ formada.

Otro claro ejemplo respecto a este tema es el de G.L. Makar et al. [15] cuya investigación se basó en el análisis de los efectos que tienen los elementos químicos metálicos, que conforman a las AMg, de solidificación rápida sobre la resistencia a la corrosión que presenta la aleación. Demostrando que el aluminio es el único elemento que contribuye a la disminución de la velocidad de corrosión del magnesio. Para ello tomaron en cuenta como principal reacción anódica a la semirreacción 4. Cabe mencionar que dentro de sus principales consideraciones está el hecho de que a medida que avanza la corrosión del magnesio, así como la de sus aleaciones, la superficie presenta un incremento localizado de pH como consecuencia de la formación del $Mg(OH)_2$ (Reacción 7) ya que el pH de equilibrio de este compuesto es de ≈ 11 . Finalmente, consideran que la concentración de oxígeno no es importante para el mecanismo de corrosión.

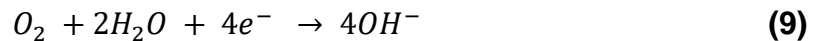
De igual manera A. Pardo et al. [16] investigaron el comportamiento de 3 tipos de AMg comerciales (AZ31, AZ91D y AZ80) sometidas al proceso de corrosión al estar expuestas a una solución iónica de NaCl al 3.5% en peso. Teniendo como principales características del sistema las siguientes:

- 1) La reacción de disolución del magnesio produce al ion Mg^{2+} , pudiendo involucrar pasos intermedios que contengan al ion Mg^+ .
- 2) El fenómeno de corrosión del magnesio viene acompañado de un desprendimiento de hidrógeno (Reacción 7).

- 3) El pH del medio tiende a aumentar debido a la formación del ion OH^- (Semirreacción 6) que conlleva a la formación del compuesto $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Para poder realizar la comparativa adecuadamente, realizaron pruebas gravimétricas y analizaron el producto final de corrosión por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Rayos X. Para así concluir que tanto la aleación AZ91D como la AZ80 poseen mayor resistencia a la corrosión debido al porcentaje alto de aluminio con el que cuentan.

Acerca del impacto que tiene el oxígeno disuelto (OD) en el electrolito sobre la velocidad de disolución del magnesio, E. Silva et al. [17] realizaron el análisis del consumo del OD en una solución 0.5 M de NaCl durante la corrosión de magnesio puro por medio de la técnica del electrodo vibratorio de barrido (SVET) al igual que con un sensor micro-optodo para realizar posteriormente un análisis comparativo entre ambas. Todo ello con el fin de establecer si la reacción de reducción del oxígeno (ORR) descrita en la semirreacción 9, puede llegar a tener un papel importante y mayor al de la reacción de reducción del agua (Semirreacción 6).



Los mapas realizados por ambas técnicas muestran el decremento del OD en ciertas áreas del magnesio, por lo que sugieren la teoría de que las impurezas presentes en el magnesio pueden llegar a sufrir una auto corrosión siempre y cuando su potencial de corrosión sea más positivo que el potencial estándar para la reducción de agua, por lo que en este caso la reacción descrita en la semirreacción 9 puede convertirse en la reacción catódica predominante en el sistema.

Durante el proceso de corrosión del Mg y sus aleaciones, uno de los parámetros más significativos a considerar para conocer del tipo de reacción catódica que se lleva a cabo es la evolución del pH del electrolito.

1.4 Corrosión galvánica del magnesio.

Este tipo de corrosión se genera al poner en contacto físico distintos materiales conductores bajo un mismo medio electrolítico, en donde el material menos noble o más activo, para este caso el magnesio, es el que experimenta directamente el ataque corrosivo (Figura 3).

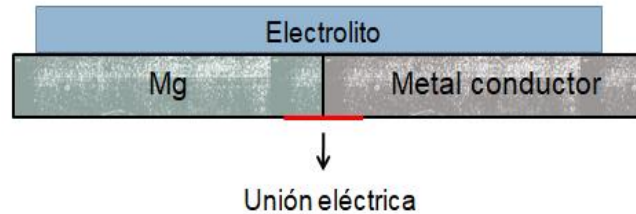


Figura 3.- Corrosión galvánica entre dos metales conductores.

Sin embargo, su intensidad dependerá de los siguientes factores considerados como fundamentales para este fenómeno:

1) Diferencia en el potencial

Cada metal o aleación metálica posee un potencial característico por lo que, al estar acoplado a un material con distinto potencial, la diferencia entre ambos proporcionará la fuerza motriz que promoverá el movimiento de los electrones (del ánodo al cátodo) por todo el circuito. Por lo que entre más grande sea esa diferencia el nivel del ataque corrosivo al ánodo tenderá a incrementar.

2) Características físicas y químicas del electrolito

Uno de los factores clave para que el proceso de corrosión galvánica se lleve a cabo es la presencia del electrolito líquido en la unión metal-metal, por lo que su composición, conductividad y grosor son variantes que afectan directamente al grado de ataque que sufrirá el ánodo durante el proceso.

Por una parte, la distribución de la corrosión galvánica está altamente relacionada con la conductividad eléctrica presente en el electrolito. Cuando la conductividad

es alta, como en el caso del agua de mar, la corrosión galvánica en el ánodo se lleva a cabo de manera homogénea en su superficie y tiende a ser agresiva, mientras que cuando la conductividad es baja la corrosión tiende a ser localizada y concentrarse en la zona cercana a la unión con el otro material. Además, cabe resaltar que la conductividad del electrolito está relacionada directamente con la concentración del compuesto iónico que se encuentre disuelto en él, por lo que una concentración elevada del mismo también aumentaría la magnitud de la corrosión.

En cuanto al espesor del electrolito, cuando se encuentra presente en delgadas capas (ocasionado generalmente por la condensación de la humedad atmosférica), la corrosión galvánica se centra principalmente en la intersección metal-metal mientras que tiende a ser más leve en las regiones más alejadas a la unión, todo esto como consecuencia de la poca interacción entre los extremos de ambos materiales.

3) Área de exposición

Cuando la corrosión galvánica se da a lugar en un par galvánico con regiones anódicas y catódicas de dimensiones semejantes, el efecto de la corrosión galvánica dependerá del tipo de control que se esté ejerciendo en el sistema. Si el control es anódico la variación en el área del cátodo no genera un cambio significativo, sin embargo, la variación del área anódica tendría un efecto importante sobre la corrosión. De manera contraria ocurriría si el sistema se encuentra bajo control catódico [18]. Por lo que es importante tomar en cuenta que un sistema está bajo control catódico cuando una pequeña variación en la corriente catódica ocasiona una gran variación en la corriente anódica, de manera recíproca, si una diminuta variación en la corriente anódica produce una variación significativa en la corriente catódica el sistema se encuentra bajo control anódico [19].

Para el análisis del fenómeno de la corrosión, existen diversas técnicas electroquímicas que nos permiten conocer las velocidades de corrosión por medio del estudio de gráficos de densidad de corriente vs potencial generado en el metal

al someterlo a una perturbación. Es por ello que en la siguiente sección se mencionan algunas de las características distintivas de estas técnicas.

1.5 Técnicas electroquímicas.

De manera general es posible clasificar las técnicas electroquímicas para el análisis de corrosión en 2 tipos: técnicas electroquímicas convencionales y técnicas electroquímicas localizadas. A continuación, se mencionan los 2 ejemplos de cada una de ellas que más suelen utilizarse en la actualidad.

1.5.1 Técnicas electroquímicas convencionales

Es importante mencionar que en este tipo de técnicas las muestras, normalmente, se sumergen por completo en el electrolito para posteriormente llevar a cabo la evaluación de la corrosión mediante el registro de la respuesta de la superficie metálica ante una manipulación eléctrica. Los resultados obtenidos representan el comportamiento promedio de la superficie (de la muestra) expuesta a dicho electrolito. Dentro de las técnicas electroquímicas más empleadas destacan las siguientes:

1.5.1.1 Polarización Potenciodinámica y Potenciostática

Estas técnicas emplean un potenciostato que les permite caracterizar el comportamiento anódico y catódico de un metal sumergido en un electrolito con un electrodo de referencia y un contraelectrodo. En la polarización potenciodinámica el potenciostato es programado y administra un potencial continuo (E) que va en incremento a una velocidad dada (dE/dt) junto con un convertidor logarítmico de corriente (I), esto le permite proporcionar diagramas de donde se extraen los parámetros cinéticos del electrodo de trabajo para posteriormente realizar un análisis sobre las velocidades relativas de la cinética anódica y catódica del electrodo de trabajo (Figura 4a). Mientras que la polarización potenciostática se considera una técnica gradual en la que E aumenta desde un potencial establecido en pasos de corriente registrada hasta un tiempo final preseleccionado en el

equipo. Generalmente se utiliza para evaluar las reacciones de corrosión, así como identificar a los productos que de ella se deriven y realizar una buena selección de la aleación a emplear (Figura 4b) [20].

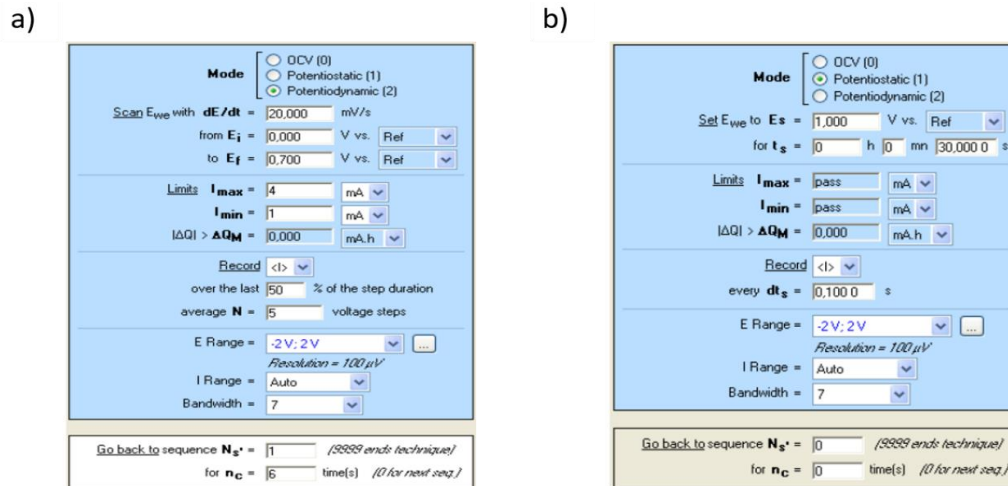


Figura 4.- Pantalla principal del software EC-Lab & BT-Lab para las técnicas de polarización a) Potenciodinámica b) Potenciostática.

1.5.1.2 EIS

Como es sabido, la resistencia eléctrica (R) es definida como la oposición que presenta un material al paso de la corriente eléctrica en él y se encuentra regida por la ley de Ohm (Ecuación 1):

$$R = \frac{V}{I} \quad (1)$$

Donde R se encuentra en Ohm (Ω), V es la diferencia de potencial en volts (V) e I la intensidad de corriente eléctrica en Ampere (A). Sin embargo, en electroquímica se adopta el modelo eléctrico como base para describir circuitos que presentan comportamientos más complejos y que generalmente no se encuentran regidos por la ley de Ohm, por lo cual en estos sistemas en lugar del término R se utiliza el término de Impedancia (Z) para definir la capacidad de resistencia del metal al paso del flujo de la corriente [21].

En consecuencia, la impedancia de polarización de un electrodo de trabajo (metal bajo estudio) implica la determinación de parámetros como la resistencia de polarización y la capacitancia del sistema. Para ello la técnica EIS se aplica por medio de un potenciostato que permitirá el análisis de impedancia en corriente alterna (CA) en la interfaz metal/electrolito, en donde se suministra un potencial de perturbación en forma de onda sinusoidal de baja amplitud para posteriormente analizar la respuesta del material al variar la frecuencia de la señal aplicada y así construir un espectro de impedancias (valor de la impedancia a cada frecuencia) que permitirá reproducir dicho comportamiento mediante circuitos eléctricos. Por lo que este método resulta ser muy útil en la caracterización del comportamiento de corrosión en metales [22].

1.5.2 Técnicas electroquímicas localizadas

A diferencia de las técnicas electroquímicas convencionales, este tipo de técnicas recogen la respuesta de una pequeña área de la superficie de la muestra expuesta y la resolución lateral suele ser de tan sólo unas décimas de micras. Esto hace que dichas técnicas lleven el nombre de localizadas. Además, dentro de éstas se encuentran técnicas con la capacidad de registrar la respuesta electroquímica de muestras que no están completamente inmersas en el electrolito, sino que se encuentran por debajo de sólo unas cuantas micras de éste. Dentro de las técnicas electroquímicas localizadas se mencionan dos con destacada importancia en el campo del magnesio:

1.5.2.1 Técnica del Electrodo Vibrante de Barrido (SVET)

La técnica SVET permite detectar los gradientes de potencial generados debido a la corriente de iones provocada por el proceso de corrosión superficial que experimenta un metal, esto lo realiza mediante una sonda vibratoria que cuenta generalmente con una amplitud de 1-100 μm y que es capaz de mantener constante la distancia de escaneo a la superficie, lo cual es de suma importancia ya que permite mapear la superficie de manera localizada para así poder descubrir los defectos provenientes del ataque corrosivo [23].

En uno de sus trabajos el científico K.B. Deshpande [24] utilizó esta técnica para conocer la velocidad de corrosión en los pares galvánicos: aleación de magnesio AE44-Acero de bajo carbono y AE44- aleación de aluminio AA6063 para hacer una comparativa entre ellos, así como entre los resultados obtenidos vs. los datos arrojados por técnicas en completa inmersión. Encontrando que, en ambas técnicas, en el par galvánico AE44-Acero se tiene una velocidad de corrosión 5 veces mayor que el par AE44-AA6066. Sin embargo, al hacer un análisis entre dichas técnicas, hace énfasis en que los valores obtenidos por inmersión están en un acuerdo razonable del 20% respecto a los obtenidos por SVET. Por lo que esta última resulta ser altamente atractiva para disminuir el error de medición que se genera en completa inmersión.

1.5.2.2 Sonda de Escaneo Kelvin (SKP)

La técnica SKP fue estudiada por primera vez por M. Stratmann et al. [25 y 26] quienes afirman que dicha técnica permite conocer la cinética de corrosión de manera superficial en metales expuestos a capas delgadas de electrolito sin llegar a tocar la superficie y generarle daño alguno. En sus trabajos previamente citados realizan una serie de experimentos con un micro capilar para efectuar un análisis comparativo con los obtenidos por la sonda Kelvin, en los cuales confirman que el potencial arrojado por la sonda Kelvin corresponde al potencial de corrosión del metal bajo estudio por lo que es capaz de detectarlo de manera eficiente.

Debido a la buena respuesta de este método, en algunos trabajos se ha acoplado un tipo de sonda Kelvin al microscopio de fuerza atómica (AFM) a lo que se ha nombrado microscopía de fuerza con sonda Kelvin de barrido (SKPFM) con el fin de cubrir requerimientos de alta resolución y conocimiento de la distribución del potencial de corrosión. Sin embargo, aún se siguen realizando trabajos para evaluar las ventajas y desventajas que aporta este método.

Antes de terminar con esta sección es importante mencionar que la mayoría de los tipos de corrosión en la industria del transporte aéreo y terrestre no suceden bajo condiciones de completa inmersión, por lo que en este campo las técnicas

electroquímicas localizadas adquieren una importancia preponderante. Además, se encuentra el hecho de que al utilizar las técnicas electroquímicas convencionales sólo es posible evaluar el comportamiento promedio de una superficie metálica. Por lo que los sitios en donde la corrosión tiene lugar de manera localizada muchas veces no son registrados. No obstante, las técnicas localizadas requieren de equipos costosos que no siempre se encuentran al alcance. Por esta razón, tanto los modelos matemáticos como las técnicas numéricas han sido incorporados cada vez con mayor frecuencia en el campo de la ingeniería de la corrosión.

Hoy en día los modelos matemáticos son capaces de predecir el impacto que tendrá el ataque corrosivo sobre el ánodo, la distribución de especies químicas en solución, la distribución de potenciales y corrientes, así como los perfiles dinámicos de pH a lo largo del tiempo. Todo ello mediante el uso de simuladores que permiten realizar el análisis teórico en cuestión de minutos.

Por tanto, es importante conocer los tipos de modelos matemáticos que se necesitan para el análisis de la corrosión galvánica, así como las ecuaciones que rigen en cada uno de ellos.

1.6 Modelos Matemáticos

Existen dos tipos de modelos matemáticos que aportan una valiosa información para esta problemática: los que sólo predicen corrientes y potenciales, y los que también calculan gradientes y distribuciones de especies químicas [27] y se mencionan en las siguientes secciones.

1.6.1 Modelos de Potencial.

En la actualidad existen diversos softwares comerciales para modelado computacional cuya función principal es la resolución de ecuaciones gobernantes en determinado sistema electroquímico con sus respectivas condiciones frontera. Una de las ecuaciones primordiales para este tipo de sistemas es la ecuación de

Laplace, la cual consiste en una ecuación diferencial parcial de segundo orden que nos permite conocer la distribución de corrientes y potenciales en el dominio de interés. Y cuya fórmula simplificada se define como:

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

Donde ∇^2 es el operador de Laplace y ϕ el potencial del electrolito en V.

Este modelo ha sido la base para múltiples investigaciones, como la de Thamida [28] quien utilizó la Ecuación 2 para poder predecir -por medio de la simulación matemática- las distribuciones de corriente en el par galvánico Mg-Al.

Sin embargo, decidió tomar en cuenta la formación de picaduras en la región anódica cercana a la unión, por lo que la ecuación de Laplace también se resolvió en la región en la picadura una vez llena de electrolito. Esto le permitió conocer la dinámica de crecimiento de la picadura por lo que sugirió categorizar a este tipo de corrosión galvánica como un problema de frontera móvil.

Por su parte, Stenta et al. [29] decidieron simplificar la ecuación del potencial bidimensional a una sola dimensión para simplificar los cálculos numéricos. Por lo que el sistema que describieron cuenta con un flujo de corriente unidireccional en el electrolito bajo cuatro supuestos: el electrolito es altamente conductor, es homogéneo, de espesor pequeño (película delgada) y con una restricción en la curva de polarización. El potencial calculado se ingresa en la ecuación de “evolución del daño” que desarrollan en su trabajo (basada en la ley de Faraday) para resolver la ubicación de la interfaz metal/electrolito que se encuentra dañada. Este proceso se repite a lo largo del tiempo para simular la disolución anódica de la corrosión galvánica tomando en cuenta el nuevo dominio debido al daño anódico.

Por su parte, Montoya y diversos colaboradores han realizado investigaciones tomando como base la Ecuación 2 para dar solución a problemáticas alrededor del fenómeno de la corrosión galvánica. Primeramente, realizaron una modificación al justificar el uso del lado derecho de la ecuación de Poisson (RSPE), para simular

electrodos de potencial constante en sistemas electroquímicos [30], los autores encontraron que la solución es idéntica a la obtenida utilizando una condición de frontera Dirichlet. Siendo su propuesta más eficiente, versátil, y adecuada.

Mientras que en otro de sus trabajos [31] simularon la degradación del magnesio debido a la presencia de impurezas, tomando en cuenta diferentes espesores de medio fisiológico sobre la superficie del magnesio. Para su análisis recurrieron al uso del método de los elementos finitos (MEF) para la resolución de la ecuación de Laplace con sus respectivas condiciones de contorno. De acuerdo con sus resultados, concluyen que existe un umbral de espesor de electrolitos por encima del cual el efecto de las impurezas se extiende sobre toda la superficie del magnesio (corrosión galvánica severa). Además, realizaron una investigación acerca de las variables que afectan a la biodegradación in vivo de un implante cilíndrico hecho con AZ31 e insertado en el fémur de una rata [32]. Observaron el desprendimiento del gas hidrógeno proveniente de las reacciones electroquímicas y cómo disminuyó después de los primeros 3 meses. Es importante mencionar que, debido a la reducción de la cavidad medular, la anchura del electrolito en contacto con el implante era variable por lo que para el completo análisis del fenómeno, tomaron en cuenta tanto los resultados experimentales como los arrojados por el modelo matemático que procedían de la resolución de la Ecuación 2. Finalmente, concluyen que la variable clave en el proceso de la corrosión galvánica en las AMg es el grosor del electrolito.

Es importante mencionar que dentro de los modelos del potencial siempre utilizan la misma ecuación gobernante y siempre el objetivo es encontrar distribuciones de corriente y potencial. No obstante, las diferencias suelen radicar en el tipo de condiciones de frontera utilizadas.

1.6.2 Modelos de Transporte.

Para el caso de los modelos de transporte, se utilizan métodos numéricos avanzados para resolver la ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 3), la cual engloba los procesos de difusión, convección, migración, así como los términos de generación de especies por reacciones químicas homogéneas, considerando en la mayoría de los casos que existe una electroneutralidad en el electrolito.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi + c_i u \right) + R_i \quad (3)$$

Donde c_i es la concentración de la especie i en mol/l, t el tiempo en s, D_i el coeficiente de difusión en cm^2/s , z_i la carga de la especie iónica, R la constante universal de los gases ideales equivalente a 8.314472 J/mol K , T la temperatura del sistema en K, F la constante de Faraday indicada como 96485.3365 C/mol , u la velocidad del fluido en m/s y R_i la reacción química de la especie i .

Dentro de los trabajos que han abordado este tipo de modelo se encuentran los realizados por Sun et al. [33] quienes desarrollaron un modelo numérico que permite conocer la influencia de los productos de depósito provenientes de la corrosión galvánica del sistema acero al carbono / AMg AE44. Para ello emplearon la Ecuación 3 para simular el proceso de transferencia de masa en los depósitos de corrosión y en el electrolito, así como el método arbitrario Lagrangian-Eulerian (ALE) para introducir las ecuaciones que apoyen en la simulación del crecimiento de dichos depósitos. Los resultados obtenidos fueron comparados con experimentos de inmersión realizados mediante SVET y arrojaron una buena concordancia entre ellos, lo cual es indicativo del buen funcionamiento del modelo.

Por otra parte, Höche [34] presentó un enfoque matemático completo que permite simular el proceso de la corrosión galvánica del magnesio acoplado con aluminio (ambos con un 99% de pureza), en el que se incluye la formación de capas o depósitos generados de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para esto, basaron el modelo en la ecuación de equilibrio de masas (Ecuación 3) tomando en cuenta solamente los términos difusivos y migratorios, en donde posteriormente agregó al término difusivo el

parámetro θ que indica la fracción de superficie cubierta por la capa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ así como parámetro N_m para describir los mecanismos de transporte a través de este depósito poroso. Concluyendo así que la disolución del magnesio puro es dependiente de la cobertura de superficie que sufre el magnesio debido a la capa de depósito de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ generado como producto de las reacciones químicas y electroquímicas en el sistema.

Desde otra perspectiva, Duddu et al. [35] propusieron un modelo basado en el método de los elementos finitos extendidos (XFEM) para simular el proceso de corrosión galvánica ocurrida en la corrosión intergranular entre la fase de aluminio (cátodo) y la fase de magnesio (ánodo) presente en la aleación AA5083. Sin embargo para su desarrollo, se basaron en la ecuación de Nernst-Planck en su forma adimensionalizada y solo tomaron en cuenta las concentraciones de las especies iónicas: Mg^{2+} , OH^- , Cl^- y Na^+ y desprecian la formación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ debido a la falta de información en cuanto a las constantes de velocidad involucradas en la reacción. Finalmente obtuvieron un modelo capaz de predecir el comportamiento cualitativo de la migración de los iones mencionados tanto en el electrolito como en las grietas producidas, sin embargo, se reconoce que el modelo no representa en su totalidad el entorno químico del sistema al no tomar en cuenta el producto de reacción generado.

Analizando los trabajos previamente mencionados es posible observar que la mayor parte de la literatura se enfoca en modelos de transporte en completa inmersión debido a la limitante que implica el utilizar capas de electrolitos con espesores micrométricos. Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, la corrosión atmosférica es un proceso que se lleva a cabo normalmente bajo capas de dichos espesores con periodos de exposición dependientes de las condiciones climatológicas presentes.

Además, es importante destacar la ausencia de una adecuada validación experimental en régimen transitorio de los modelos que hasta ahora se han reportado en la literatura referentes a la corrosión de las aleaciones de magnesio. De aquí la gran importancia de seguir con el continuo desarrollo y mejora de nuevos modelos matemáticos que permitan una descripción mecanística realista de las aleaciones de magnesio. Al mismo tiempo, resulta de vital importancia el desarrollo e implementación de nuevos sistemas experimentales que permitan la validación en régimen transitorio de los nuevos modelos generados.

2. JUSTIFICACIÓN

Debido a la creciente necesidad de ahorro de energía y a las cada vez más estrictas normas ambientales, la industria del transporte se ha visto en la necesidad de incorporar nuevas aleaciones metálicas que brinden a los vehículos una mayor ligereza para así aumentar su eficiencia y reducir las emisiones de CO₂ que liberan a la atmósfera. En particular, las AMg poseen una amplia posibilidad de aplicación debido a su ligereza, a su alta resistencia y rigidez específica, así como a su excelente absorción del impacto, sin embargo, presentan una desventaja importante: tienden a corroerse preferencialmente sobre otras aleaciones al entrar en contacto con ellas.

Por lo tanto, la evaluación y determinación de los mecanismos que toman lugar en el proceso de corrosión galvánica de las AMg muy en especial en la aleación AZ31 que será el tema central del presente trabajo de investigación, es de suma importancia, ya que esto brindará información fundamental para evaluar las posibilidades reales de dicha aleación en aplicaciones de diseño con geometrías y características específicas.

Por lo cual, la evaluación electroquímica y los resultados de un modelo mecanístico que involucre tanto las constantes cinéticas de cada aleación como las especies involucradas en los procesos químicos y electroquímicos, derivarán en información precisa y confiable del fenómeno galvánico que facilitará la toma de decisiones en futuros diseños y/o aplicaciones que dicha industria requiera. Sin embargo, para validar dicho modelo, fue necesario un desarrollo experimental que permitiera comparar los resultados arrojados por ambos métodos (teórico-experimental). No obstante, es importante mencionar que la validación se centró exclusivamente en el progreso de un frente básico. Y esto (la validación del progreso de dicho frente) fue el logro principal de este trabajo, sin restar importancia a la múltiple información que el modelo es capaz de brindar (i.e. distribución dinámica de potencial, corrientes y concentraciones de otras especies químicas).

3. HIPÓTESIS

Los modelos matemáticos reportados hasta el momento, para el proceso de disolución del magnesio, han llevado a cabo una drástica simplificación: la eliminación del término convectivo de la correspondiente ecuación gobernante del proceso. Esta simplificación es errónea debido a la copiosa evolución de H_2 que siempre tiene como consecuencia un electrolito en movimiento.

Así pues, al trabajar con un electrolito gelificado (que elimine realmente la convección) permitirá validar adecuadamente un modelo matemático desarrollado para la disolución de las aleaciones de magnesio que ignore el movimiento en el electrolito.

Por otra parte, al dopar el electrolito con indicadores de pH se podrá dar un seguimiento preciso de la evolución tridimensional de frentes de pH.

4. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un modelo mecanístico, y resolverlo mediante la técnica de los elementos finitos, para predecir el comportamiento galvánico del par AZ31/AC bajo electrolitos gelificados. Con esto se justificará apropiadamente, y por primera vez, la eliminación del término convectivo (producido por la evolución del H₂) de la ecuación gobernante del fenómeno.

Asimismo, llevar a cabo la experimentación correspondiente para obtener el frente dinámico de pH>10.60 para validar, o refutar, las consideraciones teóricas del modelo.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Plantear y desarrollar un modelo matemático que revele la distribución dinámica de especies químicas, del potencial y la corriente originados durante el fenómeno de la corrosión galvánica del sistema bajo estudio. Para esto, se utilizará el software COMSOL® para resolver los sistemas de ecuaciones descritos en la parte introductoria (Ecuación 2 y 3) con las condiciones de frontera específicas para cada sistema.
- Con la intención de contar con resultados experimentales útiles para comparar los resultados arrojados por el modelo, se diseñará un sistema experimental que permita visualizar y registrar el progreso dinámico de frentes alcalinos generados durante el proceso de corrosión galvánica estudiado.
- Validar o refutar el modelo construido con los resultados experimentales de propagación dinámica de frentes alcalinos.

5. EXPERIMENTACIÓN

El desarrollo experimental consistió principalmente de 4 etapas: Obtención de las curvas de polarización representativas para cada aleación, preparación de un electrolito gelificado a partir de agar en polvo, la realización de las mediciones del avance de propagación del frente azul en el medio electrolítico por medio de una cámara fotográfica de alta resolución y finalmente el cálculo del coeficiente de difusión del ion OH^- en el electrolito.

Antes de comenzar, es importante mencionar que se deben de tomar en cuenta las dimensiones características de las placas metálicas (Figura 5) tanto para la delimitación del área de exposición en la obtención de las curvas de polarización como para el correcto acoplamiento galvánico al momento de la sesión fotográfica. Para ello es estrictamente necesario pulir las aleaciones bajo estudio mediante lijas de diversos tamaños de grano para así lograr la obtención de un acabado fino y homogéneo de las muestras por lo que se utilizaron las siguientes: 180, 220, 320, 1500 y 2000, posteriormente fueron limpiadas con acetona para así eliminar manchas de grasa de la superficie provenientes de su previa manipulación.

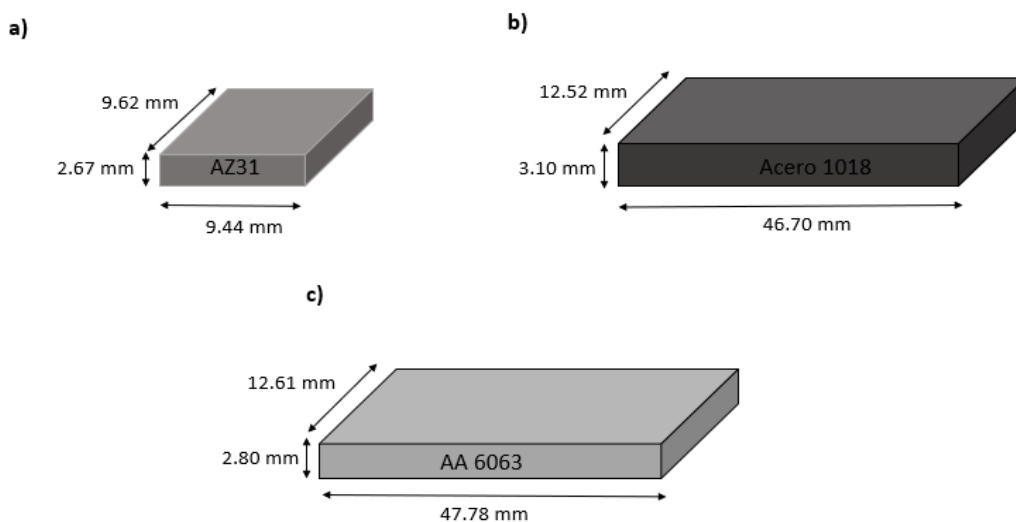


Figura 5.- Dimensiones de las aleaciones a) AZ31 b) AC c) AA 6063

Una vez finalizado este procedimiento, se comienza con la primera etapa de la experimentación. A continuación, se detallarán los equipos, material de laboratorio, reactivos y soluciones empleados en dicha sección.

1. Obtención de curvas de polarización

Las curvas de polarización para cada aleación se realizaron en el potenciostato/galvanostato Bio-Logic SP-300.

Las mediciones se realizaron en 2 soluciones con concentraciones diferentes, la primera de ellas fue una disolución diluida de 0.06 M de NaCl mientras que la segunda con una concentración de 0.60 M de NaCl (3.5% en peso). En ambas disoluciones se trabajó con un sistema de 3 electrodos ilustrado en la Figura 6 y consistente en las siguientes partes:

- 1.- Electrodo de trabajo o WE (AC y AA 6063) con recubrimiento aislante en la zona marcada con franjas diagonales.
- 2.- Electrodo de referencia Ag/AgCl o SSC (REF).
- 3.- Contraelectrodo (CE) de barra de grafito.
- 4.- Potenciostato/galvanostato Bio-Logic SP-300.
- 5.- Electrolito 0.06/0.60 M de NaCl según sea el caso.
- 6.- Área expuesta del WE de 1 cm².

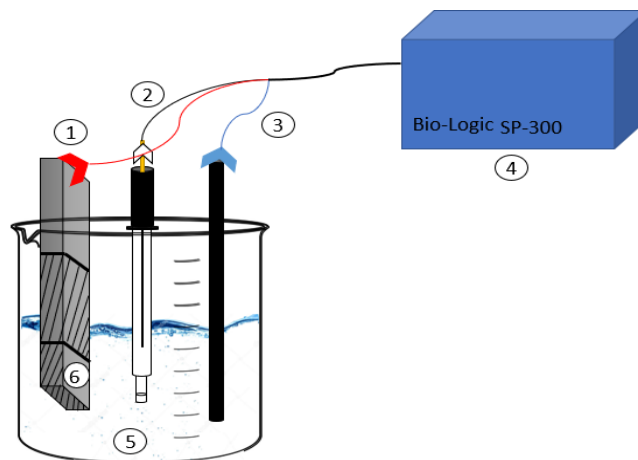


Figura 6.-Sistema general de medición para curvas de polarización

Es importante mencionar que para el caso de la aleación AZ31 las curvas de polarización fueron tomadas de la literatura [36 y 37].

Para un primer acercamiento a los sistemas de estudio, se midió el potencial generado por la muestra metálica en el medio electrolítico sin un flujo de corriente a través de ella mediante la técnica de *voltaje de circuito abierto (OCV)*, posteriormente se procedió a la obtención de la curva de polarización por medio de la técnica de *polarización potenciodinámica (Pdy)* descrita con anterioridad. Para ambos casos los parámetros asignados aparecen reportados en la Tabla 1.

Tabla 1.- Parámetros asignados al equipo Bio-Logic SP-300

Técnica / Parámetro	OCV	Pdy
Descanso	40 min	20 s
Grabar cada	1 s	1 s
Escanear E_{we} dE/dt	1 mV/s	1 mV/s
Desde	-	-1.4 V vs Ref.
Hasta	-	-0.3 V vs Ref.
Limite $ I > I_p$	-	500 mA
Rango E	-2.5 V a 2.5 V	-2.5 V a 2.5 V

En ambas técnicas se realizaron 2 mediciones para cada aleación y para cada concentración con una velocidad de escaneo de 1 mV/s y 10 mV/s, los resultados obtenidos fueron muy similares, pero se trabajó con 1 mV/s debido a su bajo índice de ruido en las gráficas. Las curvas obtenidas para cada aleación en ambas concentraciones (diluida y concentrada) son reportadas en las Figuras 7 y 8 mientras que en la Figura 9 se muestran las curvas de las tres aleaciones en un mismo medio electrolítico.

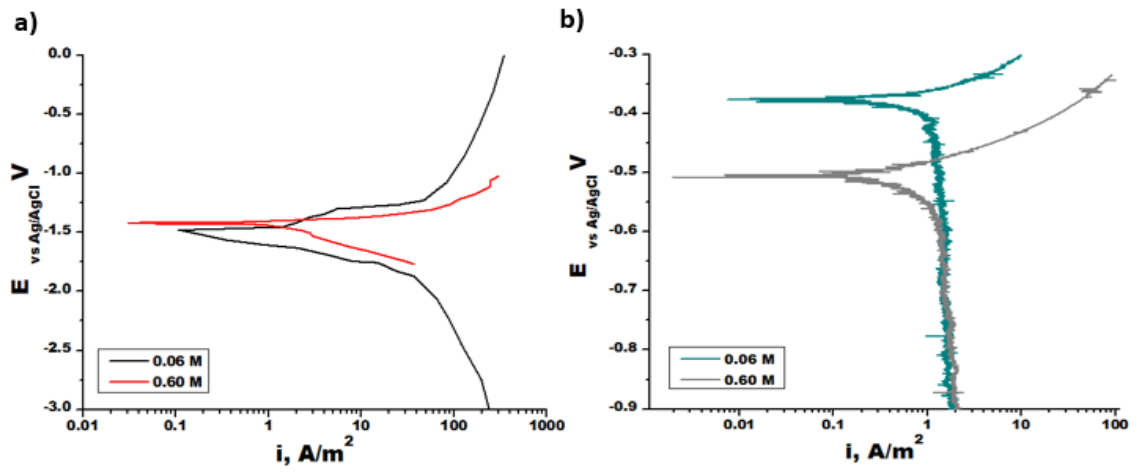


Figura 7.- Curva de polarización para a) AZ31 b) AC.

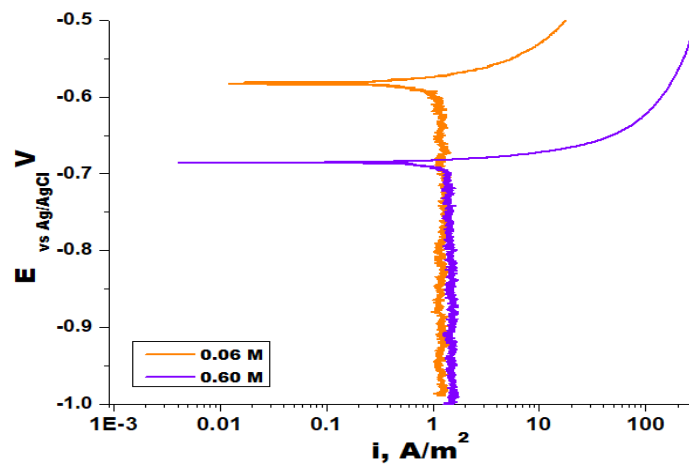


Figura 8.- Curva de polarización para AA 6063.

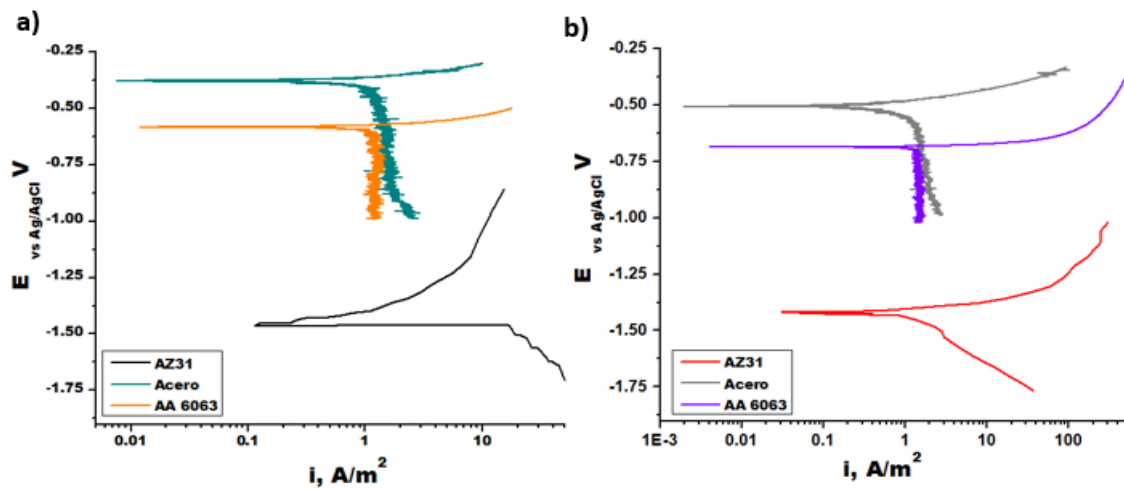


Figura 9.- Curvas de polarización en el electrolito a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.

2. Preparación del electrolito

El electrolito gelificado empleado está hecho a base de agar en polvo grado laboratorio de color amarillo pálido y cuya propiedad física principal es el Bloom o fuerza de gel que posee de 900 g/cm^2 . Esta característica indica la resistencia a la deformación que presenta el electrolito en su estado físico final semejante al de un gel rígido, es decir, posee una fase continua sólida y una fase dispersa líquida, lo cual permite estandarizar de un modo más efectivo las dimensiones de espesor, altura y longitud al momento de realizarle un corte, así como permitir una manipulación más práctica que si se tratara de un electrolito líquido convencional.

Debido a que uno de los objetivos específicos planteados fue la obtención dinámica del progreso de frentes alcalinos generados durante el proceso de corrosión galvánica de los sistemas bajo estudio, el uso de este tipo de electrolito permite dar el seguimiento visual requerido para su construcción mediante la adición del indicador de pH, azul de timol, el cual presenta una coloración diferente dependiendo si el medio es ácido, neutro o básico.

A continuación, se presentará de manera detallada los pasos a seguir para la elaboración del electrolito gelificado:

- 1.- Se realizó la preparación de una solución de NaCl con una concentración 0.06 M en 40 ml de agua destilada, posteriormente se introdujo en la solución un agitador magnético y se colocó en la parrilla de calentamiento CORNING PC-420D con una agitación constante de 300 rpm a una temperatura de 70°C .
- 2.- Se adicionó a la mezcla 1 g de agar y se agitó hasta homogeneizar la mezcla por completo. Se comenzó a monitorear el pH de la solución mediante el medidor multiparamétrico Orion STAR A329.
- 3.- Se añadieron 10 gotas del indicador azul de timol ($\sim 0.38 \text{ ml}$) a la solución hasta su perfecta incorporación.

4.- Al observar que el pH de la solución oscilaba entre 4.5 y 5, se añadieron gotas de una solución 0.038 M de NaOH hasta obtener un pH neutro de 7.

5.- Una vez estabilizado el pH, se retiró el medidor multiparamétrico y se aumentó la temperatura hasta 200°C.

6.- Se observó la formación de burbujas en el fondo del vaso y se logró percibir como la consistencia del electrolito se volvía espesa lo cual era indicio de que la preparación estaba lista.

7.- Se vertió la solución en una caja Petri sin divisiones identificada con la fecha y concentración. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente hasta que se solidificó para enseguida poder sellarlo con cinta y colocarlo dentro en una bolsa hermética identificada para así evitar que se evapore el líquido.

8.- Se repitieron los pasos 1 al 7 pero para una solución de NaCl 0.60 M.

En la Figura 10 se ejemplifica el estado final del electrolito gelificado en la caja Petri.

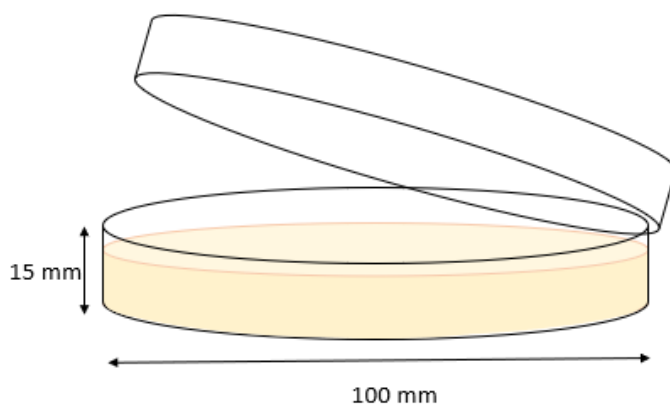


Figura 10.- Electrolito gelificado de espesor milimétrico

Una vez solidificado el electrolito se procedió a corroborar el intervalo de viraje de pH en el cual se presenta el cambio de coloración para cada una de las concentraciones, para ello se siguieron los siguientes pasos:

1.- Se preparó una solución 0.06 M de NaCl en 40 ml de agua destilada, se introdujo en la solución un agitador magnético y se colocó en la parrilla de calentamiento CORNING PC-420D con una agitación constante de 300 rpm.

2.- Una vez homogeneizada la solución anterior, se comenzó a monitorear su pH mediante el medidor multiparamétrico Orion STAR A329 hasta obtener un valor constante del mismo.

3.- Por otra parte, se cortó una muestra del electrolito gelificado 0.06 M de NaCl con volumen de $30 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ y posteriormente se dividió longitudinalmente en 15 partes iguales obteniendo un volumen final para cada trozo de $2 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$. A dichos trozos se les añadió de manera individual una microgota del indicador azul de timol para luego ser separados y colocados en un portaobjetos A estos trozos se les denominará fragmentos.

4.- Se tomó una microgota de la solución 0.06 M de NaCl (con pH registrado) y se le aplicó a uno de los fragmentos previamente tratados.

5.- Al no presentar un cambio de coloración en el fragmento, se le adicionó a la solución 0.06 M 1 ml de una solución 0.038 M de NaOH y se registró el nuevo valor del pH de la solución. Posteriormente se tomó otro fragmento del electrolito gelificado y se repitió el paso 4.

6.- En caso de que el fragmento haya presentado un cambio de color al azul (pH básico), se procede a indicar que el pH al que se trabaja es el indicativo del viraje deseado. Mientras que, si no se presenta dicho cambio se repiten los pasos 4 y 5.

7.- Una vez obtenido el viraje básico, se procede a obtener el viraje ácido (color rojo), en donde se repiten los pasos 1-6 pero ahora añadiendo a la solución 0.06 M de NaCl 0.1 ml de una solución de HNO₃ concentrado (pureza del 69%) hasta llegar al valor del pH donde ocurre el cambio de coloración.

8.- Se repiten los pasos 1-7 pero con una solución 0.60 M de NaCl. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2.- Mediciones del cambio de pH en el electrolito gelificado.

Concentración del electrolito	Rango de pH	Coloración
0.06 M	≤ 2.86	Rojo
	$2.86 < \text{pH} < 10.65$	Amarillo
	≥ 10.65	Azul
0.60 M	≤ 2.81	Rojo
	$2.81 < \text{pH} < 10.62$	Amarillo
	≥ 10.62	Azul

Los espesores de los electrolitos gelificados empleados en las mediciones de generación de productos de corrosión (siguiente sección) se presentan en la Tabla 3. Las medidas fueron registradas con el software Tracker 5.1.1 tomando como base las dimensiones del par galvánico asociado al AZ31.

Tabla 3.- Espesores del electrolito gelificado.

Electrolito sólido	Concentración	Par galvánico	Espesor (mm)			
			A	B	C	D
Milimétrico o Grueso	0.06 M	AZ31/ AC	4.07	4.11	4.10	-
		AZ31/ AA 6063	4.09	4.10	4.12	-
	0.60 M	AZ31/ AC	4.02	4.10	4.13	-
		AZ31/ AA 6063	4.07	4.05	4.10	-

3.- Técnica de seguimiento y registro, del progreso de frentes alcalinos

Una vez que se obtiene el electrolito de espesor milimétrico para ambas concentraciones (0.06 M y 0.60 M de NaCl), que se conoce su espesor y que se cuenta con las aleaciones lijadas, se realiza el acoplamiento de los pares galvánicos bajo estudio comenzando con el par AZ31/AC. Dicho procedimiento se realiza en una zona libre de vibración y corrientes de aire que pudieran afectar las mediciones y comienza con la unión eléctrica del par galvánico mediante un trozo de cinta de cobre colocado en la parte inferior de la unión justo en su intersección (Figura 11).

Posteriormente, se verifica su correcta conexión con ayuda del multímetro Fluke 289. Finalmente, se limpian nuevamente con acetona para eliminar los restos de grasa.

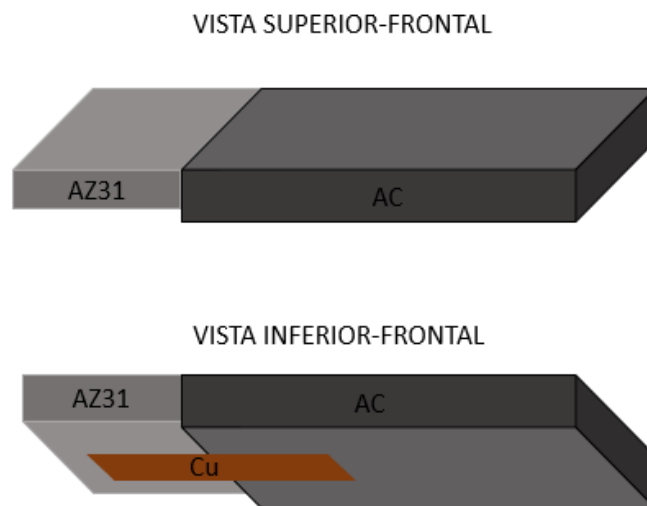


Figura 11.- Acoplamiento galvánico.

Asimismo, se procede a colocar el tripié y la cámara fotográfica con el lente Nikon de alta resolución (Nikon F-S DX Micro-NIKKOR 40mm f/2.8G) justo de frente enfocando a la intersección del par galvánico. Al finalizar se realiza un corte rectangular de 30 mm de largo x 4 mm de ancho al electrolito milimétrico 0.06 M con un patrón previamente estandarizado, se coloca el electrolito en un vidrio de reloj y se añaden 3 gotas del indicador azul de timol, se esparce en el medio

electrolítico, se retiran los excesos y se coloca en la unión de ambos metales al mismo tiempo que se comienzan a tomar las fotografías. Este mismo procedimiento se repite para la concentración 0.60 M de NaCl (Figura 12).

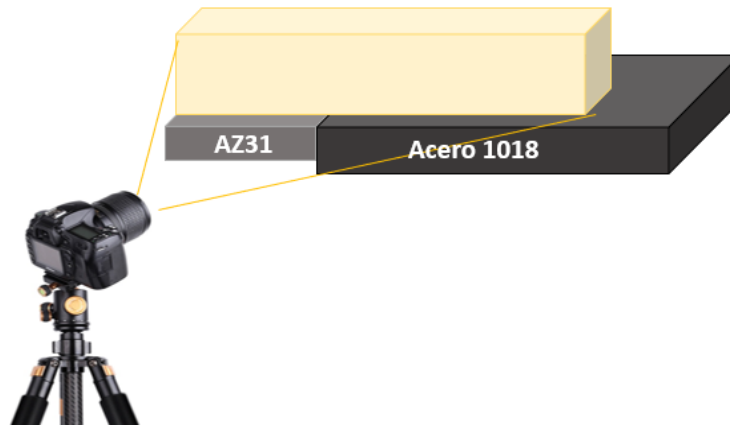


Figura 12.-Sistema de medición experimental del electrolito.

Es importante mencionar que el avance del frente alcalino se observa por medio del cambio de color del electrolito amarillo pálido hasta el cambio a azul (indicativo del aumento de pH). Este cambio comienza inmediatamente al colocar el electrolito sobre la unión galvánica y toma de 20 hasta 60 min, como máximo en finalizar, por lo que fue necesaria la toma de fotografías de manera constante mientras se siguiera registrando el avance del color azul.

Una vez alcanzado el avance máximo, se procedió a realizar 2 cortes horizontales en el electrolito sobre el AZ31, se colocaron en bolsas herméticamente selladas con su respectiva identificación con la finalidad de enviar dichas muestras a un laboratorio de análisis químicos para la determinación cuantitativa de magnesio presente.

Una vez finalizado el procedimiento se prosigue a realizar la misma actividad para el par galvánico AZ31/AA 6063.

4. Cálculo del coeficiente de difusión del ion OH⁻ en el medio electrolítico

Uno de los parámetros clave que se emplean para la simulación del fenómeno de corrosión galvánica de los sistemas bajo estudio es el coeficiente de difusión del ion OH⁻ en ambos medios, ya que es la especie iónica a la que se le dará el seguimiento visual descrito con anterioridad. Para ello se diseñó el sistema experimental que se describe a continuación: primero se adhirió una muestra del electrolito (con volumen de 30 x 4 x 4 mm³) a un portaobjetos fijado de manera vertical, después de estabilizar el sistema se puso en contacto la parte inferior del electrolito con una solución de NaOH con pH de 10.60 al mismo tiempo que se inició con el registro del ascenso del viraje azul en el medio electrolítico por medio de fotografías tal y como lo muestra la Figura 13.

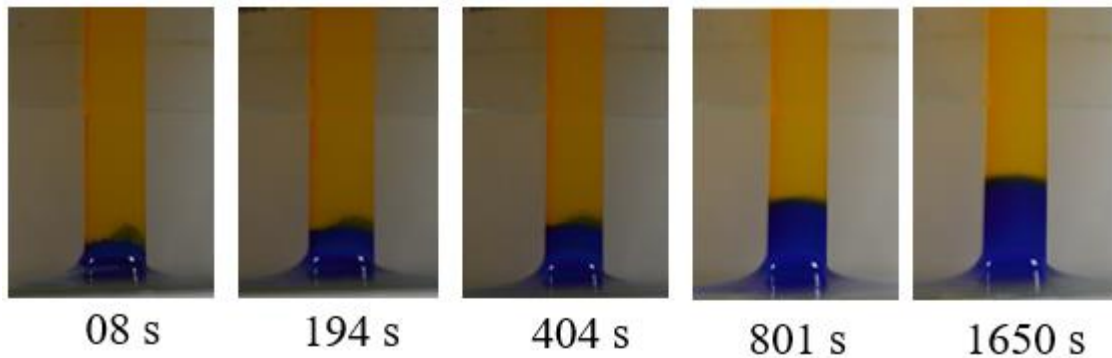


Figura 13.- Sistema de medición para el coeficiente de difusión del OH⁻ en el electrolito gelificado.

Una vez terminada la medición experimental se exportaron las fotografías al software de video análisis Tracker en donde se registra la distancia recorrida en cada intervalo de tiempo. Para conocer el valor del coeficiente de difusión D se emplea la ecuación de Einstein-Smoluchowski [38] descrita a continuación:

$$D = \lambda^2 / 2t \quad (4)$$

Donde λ es la distancia que difunde la partícula en m y t el tiempo de la difusión en s.

Para conocer el valor de D es necesario despejar λ de la Ecuación 4 de la siguiente manera:

$$\lambda = \sqrt[3]{2Dt} \quad (5)$$

Si se toma la variable $T = \sqrt[3]{2t}$, y se sustituye en la Ecuación 5 se tiene que;

$$\lambda = \sqrt[3]{DT} \quad (6)$$

Posteriormente se grafica λ vs T y mediante un ajuste lineal se obtiene el valor de D . Este procedimiento se realizó tanto para el electrolito 0.06 M como para el 0.60 M de NaCl, en el primer caso el coeficiente de difusión del ion OH^- fue de $4.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que para el segundo caso fue de $4.88 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figura 14).

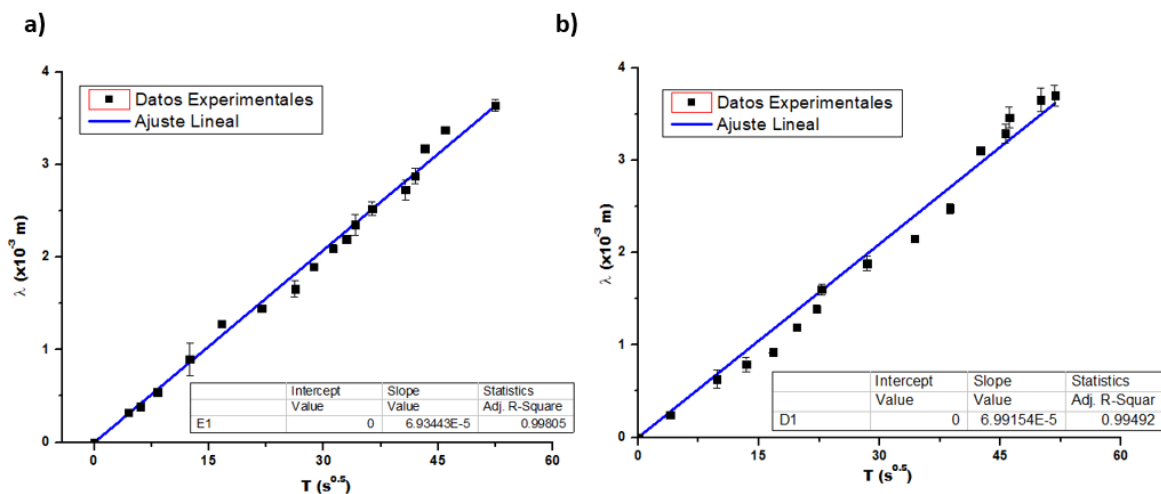


Figura 14.- Ajuste Lineal para el cálculo del coeficiente de difusión del OH^- en el electrolito gelificado para a) 0.06 M de NaCl y b) 0.60 M de NaCl.

6. SIMULACIÓN

La simulación del proceso de corrosión galvánica de los sistemas bajo estudio se realizó en el software COMSOL Multiphysics®, en donde por medio del MEF se resolvió la ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 7) con la finalidad de conocer las distribuciones de potencial, corriente y especies químicas en el electrolito. Sin embargo, debido a que el electrolito empleado no se ve perturbado por corrientes convectivas, se tomaron en cuenta sólo los términos difusivos, migratorios y el de reacciones químicas:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi \right) + R_i \quad (7)$$

Aunado a ello, se consideró que la suma de las cargas iónicas positivas es igual a la suma de las cargas iónicas negativas en todo el electrolito (ecuación de electroneutralidad) por lo que la Ecuación 8 es empleada como apoyo para la resolución del problema, ya que de no incluirla se tendría un sistema con más incógnitas que ecuaciones.

$$\sum z_i C_i = 0 \quad (8)$$

En el caso de las reacciones químicas sólo se consideraron tres de ellas con el fin de simplificar el sistema y éstas (junto con sus respectivas constantes de velocidad de reacción) se encuentran reportadas en la Tabla 4.

Tabla 4.- Reacciones químicas y constantes cinéticas empleadas en el modelo.

Reacción	k_f	k_b	Referencia
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$1.00 \times 10^{-8} \text{ }^a$	1.00 ^b	[39]
$Mg^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mg(OH)_2$	$3.70 \times 10^{-7} \text{ }^b$	$1.665 \times 10^{-7} \text{ }^a$	[40]
$Mg^{2+} + Cl^- \leftrightarrow MgCl^+$	$2.26 \times 10^{-1} \text{ }^b$	75.27 ^a	*Datos propuestos

^a mol/m³-s

^b s⁻¹

*Los valores de k_f y k_b no se encuentran reportados en la literatura, por lo que se ajustaron de curvas de polarización experimentales.

En la Tabla 4 se aprecia que una de las especies iónicas considerada para la reacción con el Mg^{2+} es el ion Cl^- presente en el electrolito. Para ello se consideró al compuesto iónico $MgCl^+$ debido a que existe una fuerte evidencia, al menos en lo que respecta a las aleaciones de aluminio [41, 42 y 43], de que existe una competencia muy importante entre los iones Cl^- y OH^- para generar compuestos complejos de aluminio, lo que sugiere que la concentración de Cl^- pudiera afectar directamente a la formación del compuesto de $Mg(OH)_2$. Sin embargo, al no existir datos experimentales reportados en la literatura que verifiquen o refuten esta teoría, se considerará dicho compuesto iónico como una primera hipótesis de aproximación para describir este fenómeno. Por otra parte, no se encontró ninguna evidencia experimental de la presencia del compuesto $MgCl_2$.

En cuanto a las condiciones de frontera del sistema, se consideró un flujo nulo de especies y corrientes en los contornos que no estaban en contacto directo con el par galvánico, mientras que sobre la frontera activa de interacción electrolito-superficie metálica se emplearon 2 tipos de condiciones; la primera en relación con la reducción de O_2 (Ecuación 9) y la segunda con la oxidación del magnesio (Ecuación 10).

$$J_{O_2} = -k^\circ nFC_{O_2} e^{\frac{-nF\alpha(E-\phi)}{RT}} \quad (9)$$

$$J_{Mg^{2+}} = -k^\circ nFC_{Mg^{2+}} e^{\frac{-nF\alpha(E-\phi)}{RT}} \quad (10)$$

Donde J_i representa la densidad de corriente de la especie i en A/m^2 , k° la constante de velocidad estándar en m/s , n el número de electrones involucrados, α el coeficiente de transferencia de carga adimensional, E el potencial del electrodo en V y ϕ el potencial en el electrolito en V .

Mientras que para la condición de frontera correspondiente al desprendimiento del H_2 , la densidad de corriente (J_i) se calculó a partir de las curvas de polarización del AC y AZ31 y se encuentra representado matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$J_{OH^-}(x) = \begin{cases} f_{H_2AC}(\phi(x)) & \text{si } x \in \Omega_1 \\ f_{H_2AZ31}(\phi(x)) & \text{si } x \in \Omega_2 \end{cases} \quad (11)$$

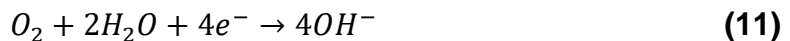
Donde Ω_1 y Ω_2 representan, respectivamente, las superficies de AC y AZ31 en contacto directo con el electrolito. Mientras que f_{H_2AC} y f_{H_2AZ31} representan funciones que interpolan los datos de potencial-corriente obtenidos de forma experimental en ambos electrodos.

Por otra parte, las reacciones electroquímicas empleadas en el modelo para proporcionar la densidad de corriente superficial del par galvánico fueron igualmente tres y se encuentran presentadas por las semirreacciones 10-12.

a) Reacción de oxidación del Mg en la superficie del ánodo (AZ31)



b) Reducción del oxígeno en la superficie del cátodo (AC)



c) Reducción del agua en la superficie del ánodo (AZ31) y del cátodo (AC)



Estas reacciones además permiten definir el flujo de las especies Mg^{2+} y OH^- que ingresan al sistema mediante el siguiente par de ecuaciones:

$$N_{OH^-}(x) = \frac{v_{OH^-} J_{OH^-}}{nF} + \frac{v_{O_2} J_{O_2}}{4nF} \quad (12)$$

$$N_{Mg^{2+}}(x) = \frac{v_{Mg^{2+}} J_{anódico}}{nF} \quad (13)$$

Donde N_i es el flujo molar de la especie i en mol/m²s y v_i el coeficiente estequiométrico de la especie i . Por lo que, de manera general para conocer la distribución de potencial y especies la Ecuación 7 debe combinarse con la Ecuación 8, mientras que para obtener la distribuciones de corrientes generadas se emplea la ley de Faraday que permite relacionar al flujo molar N_i con la densidad de corriente J_i (Ecuación 12 y 13).

En cuanto a los parámetros de las especies utilizadas en este trabajo, se encuentran reportados a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5.- Parámetros de las especies empleadas en la simulación.

Especie	z_i	D_i (x10⁻⁹m²/s)	C_{i0} (M)	Referencia
Na⁺	+1	1.334	0.06 / 0.60	[44]
Cl⁻	-1	2.032	0.06 / 0.60	[44]
OH⁻	-1	4.89	1x10 ⁻⁷	Obtenido experimentalmente
Mg²⁺	+2	0.7063	4.47x10 ⁻¹⁶	[44]
Mg(OH)₂	0	0.7063	4.98x10 ⁻¹²	*Datos sugeridos
MgCl⁺	+1	0.7063	6.72x10 ⁻¹⁶	*Datos sugeridos

*Los valores de D_i para estas especies no se encuentran reportados en la literatura, por lo que se aproximaron utilizando a los perfiles experimentales como referencia.

Donde C_{i0} es la concentración inicial de la especie i en mol/L. Es importante mencionar que los resultados obtenidos con COMSOL fueron corroborados con resultados obtenidos con el código computacional generado en el grupo GRECCO, escrito en lenguaje Python.

7. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se detallarán en dos secciones principales; la primera de ellas hace referencia a los resultados obtenidos en el laboratorio de corrosión, en donde se comienza con la toma de fotografías y se registran todas las evidencias y observaciones distintivas del proceso corrosivo en el sistema, mientras que la segunda corresponde a la simulación realizada de acuerdo al modelo matemático descrito con anterioridad para finalmente presentar un análisis comparativo entre los resultados experimentales vs numéricos .

Es importante mencionar que, la primera sección presenta resultados para los dos pares galvánicos aquí propuestos considerando electrolitos con espesores milimétricos. No obstante, en el caso de la sección de resultados relacionada con la simulación matemática, únicamente se presenta el sistema AC/AZ31.

1.- Experimentación

En el desarrollo de la parte experimental con electrolitos de espesor milimétrico, las fotografías se tomaron lateralmente como se muestra en la Figura 15. Se observó que al colocar el electrolito encima del par galvánico, la coloración del gel cambió del tono amarillo característico del agar grado reactivo (pH ~7) al azul cobalto propio del azul de timol en medios básicos (pH ≥ 10.60). El progreso del color azul, en dirección perpendicular a la superficie metálica (eje Y) fue más rápido sobre la superficie del cátodo (AC o AA6063 según sea el caso) que sobre el área anódica expuesta (AZ31). Además, dicho progreso se intensificó justo en la zona catódica inmediata a la unión del par galvánico creando una especie de “joroba” que invadió la zona anódica parcialmente. Se registró el avance del frente azul en dirección ascendente (eje Y) con respecto al tiempo. Para ello se tomaron 3 puntos de referencia en la zona catódica y 2 en la zona anódica.

Estos experimentos se realizaron por triplicado para obtener así barras de error que confirmaran la tendencia de los modelos. Una clara representación de dicho fenómeno se muestra en la Figura 15.

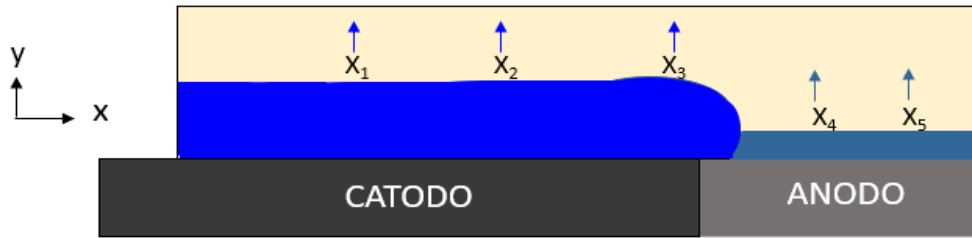


Figura 15.- Puntos de referencia para el registro de propagación del frente azul en los sistemas galvánicos.

El registro del avance del frente azul en los puntos X_1 hasta X_5 se realizó por medio del software de video análisis Tracker. Dos puntos característicos del avance en cada electrodo (X_1 y X_2 para el cátodo mientras que X_4 y X_5 para el ánodo) fueron elegidos al dividir en tercios cada zona electrolítica al considerar que son las más representativas de lo que ocurre en el seno electrolítico, por lo que sus valores fueron promediados durante el análisis gráfico, mientras que el punto X_3 se tomó en la zona catódica inmediata a la intersección metálica en donde se presenta la máxima propagación del frente alcalino por lo que su análisis se realizó por separado. Las fotografías y gráficos para cada sistema se presentan a continuación

a) Par galvánico AZ31/Acero 1018

En las Figuras 16 y 17 se observa como a los pocos segundos de colocar el electrolito gelificado sobre la superficie del par galvánico AZ31/AC, el color amarillo del medio comienza a cambiar al color azul cobalto sobre toda la superficie metálica lo que demuestra la completa e inmediata polarización de ésta. Este color asciende de manera vertical sobre el eje Y, lo cual es indicativo del aumento de pH en el medio electrolítico (>10.60) proveniente de la generación del ion OH^- sobre ambas superficies metálicas.

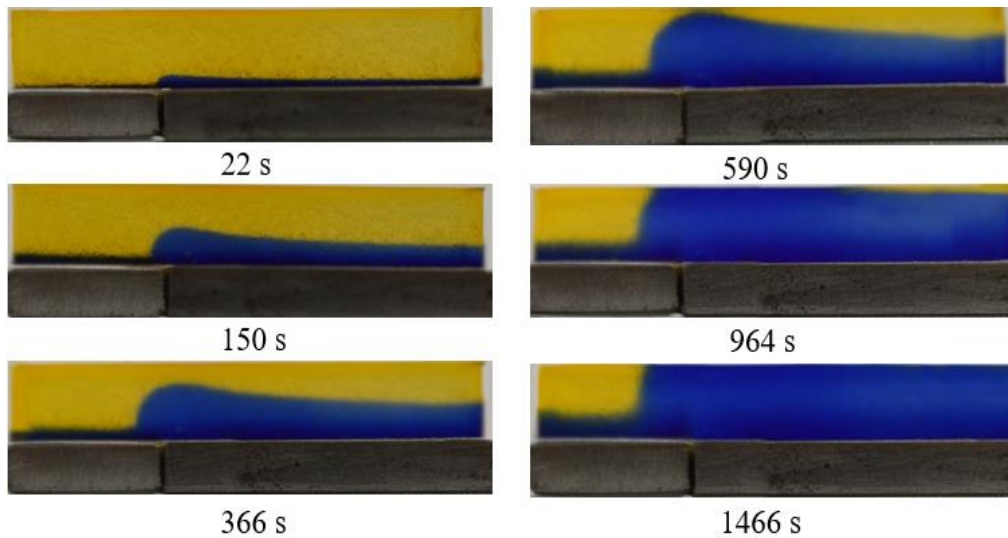


Figura 16.- Propagación del frente azul 0.06 M NaCl en el par galvánico AZ31/AC.

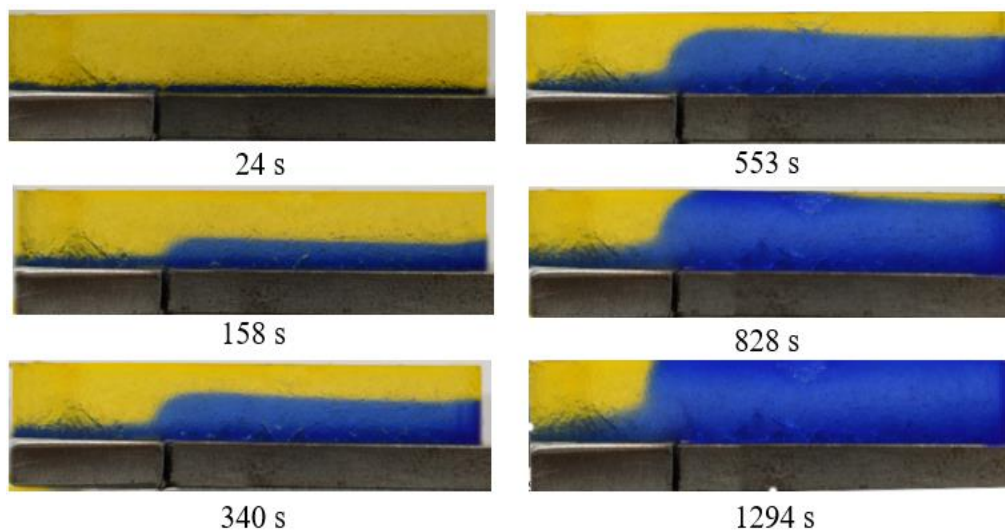


Figura 17.- Propagación del frente azul 0.60 M NaCl en el par galvánico AZ31/AC.

Una vez finalizada la toma de fotografías para ambas concentraciones, se desprendió el electrolito del sistema para proceder a la identificación de las muestras en donde se pudo observar la presencia de una línea en color blanco justo en la unión del par galvánico indicativo de la formación de un precipitado procedente de interacciones químicas (Figura 18). Además, se realizó un corte horizontal justo por la mitad del electrolito gelificado que se encontraba sobre el área anódica (excluyendo la línea blanca de la unión), para proceder con la

determinación química del porcentaje de magnesio presente, finalmente se encontró que el corte inmediato a la superficie metálica contenía un 0.1038 % de Mg, mientras que el corte superior un 0.0018% de Mg, por lo que se confirma que el Mg desprendido no es capaz de llegar hasta la parte superior del electrolito (como el OH^-) ya que parte de su producción se encuentra reaccionando y precipitando en el medio electrolítico.

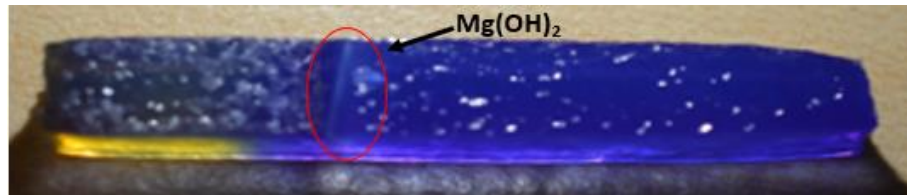


Figura 18.- Estado final del electrolito milimétrico en el par galvánico AZ31/AC 0.06 M NaCl.

Mientras que, el estado final de las placas metálicas confirmó la base teórica de que el ataque corrosivo se suscitó sobre la aleación AZ31 identificada previamente como la zona anódica al revelar el daño realizado a su superficie (Figura 19).

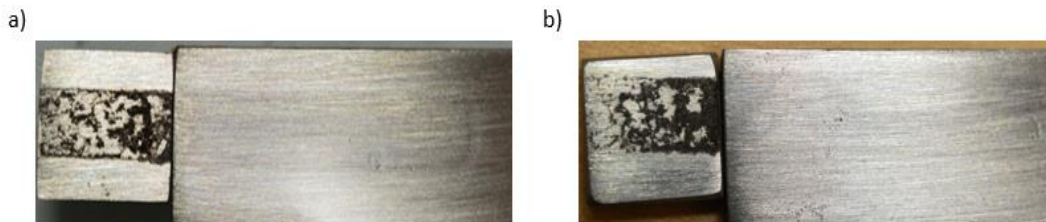


Figura 19.- Estado final del par galvánico AZ31/AC para a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.

Finalmente, se procedió a la elaboración de gráficos que permitieran realizar la comparativa entre las velocidades de propagación del frente azul ($\text{pH} \geq 10.60$) para cada concentración de electrolito. En la Figura 20 se observa cómo el frente básico se propaga (en dirección Y) ligeramente más rápido en el electrolito concentrado en el área que corresponde al AC, mientras que sobre el AZ31 se presenta una diferencia mínima. No obstante, en ambos electrodos se cuenta con una tendencia similar a la de una función logarítmica.

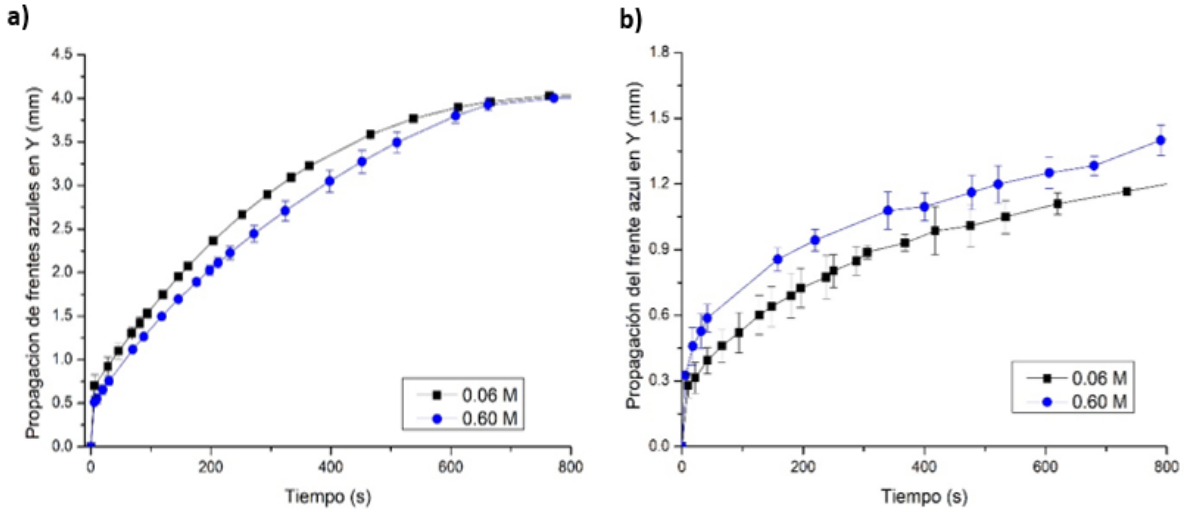


Figura 20.- Propagación del frente azul en el par galvánico AZ31/AC en a) AC y b) AZ31.

De igual manera el avance en el punto X_3 correspondiente a la propagación de frentes básicos con forma de “joroba” en el cátodo, llega al punto máximo (correspondiente a los 4 mm de espesor del electrolito) más rápido en el electrolito concentrado que en el diluido, aunque con una diferencia de tiempo de 8 segundos (Figura 21).

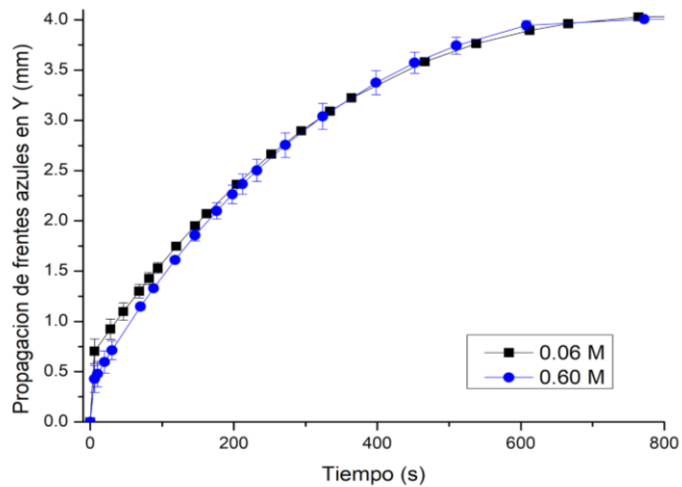


Figura 21.- Propagación del frente azul en AC justo en la unión del par galvánico AZ31/AC.

b) Par galvánico AZ31/AA 6063

En las Figuras 22 y 23 es posible observar nuevamente con mayor claridad y homogeneidad cómo a los pocos segundos de colocar el electrolito gelificado sobre la superficie del sistema AZ31/AA6063 comienza el avance ascendente del frente azul el cual es propiciado por la generación del ion OH^- , el compuesto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y la polarización de la superficie metálica. También se aprecia la formación de burbujas de H_2 en la parte inferior del electrolito en contacto con el par galvánico, aunque en menor cantidad y claridad que en el sistema AZ31/AC (claramente visible en la Figura 18). Este sistema, también desarrolla un avance más rápido del frente básico ($\text{pH} \geq 10.6$) en el electrolito concentrado que en el electrolito diluido.

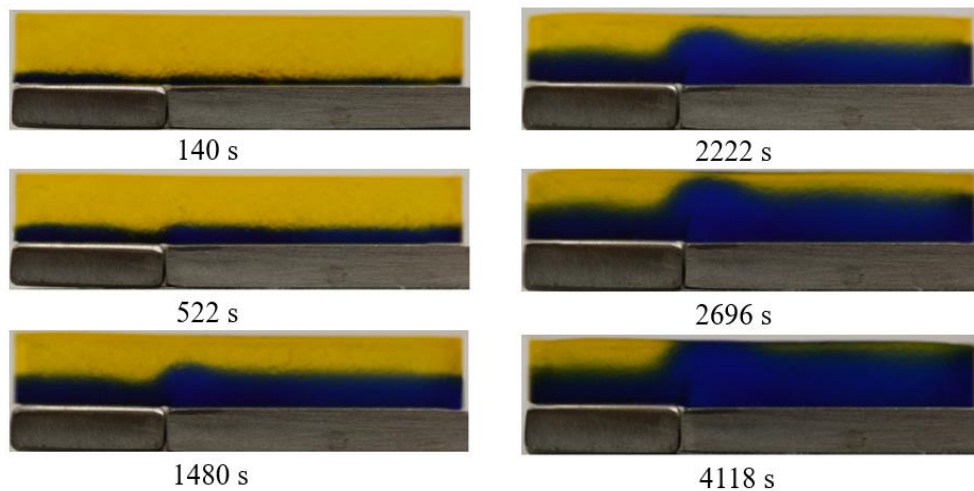


Figura 22.- Propagación del frente azul 0.06 M NaCl en el par galvánico AZ31/AA 6063.

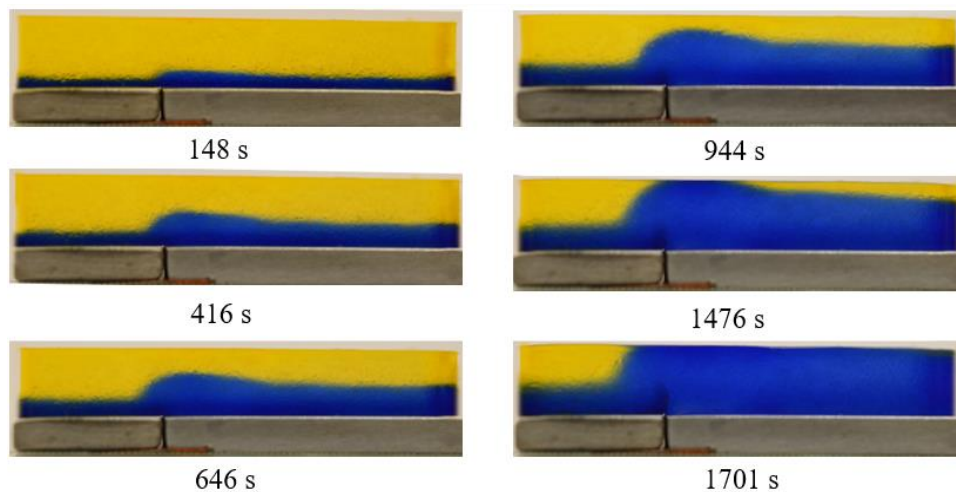


Figura 23.- Propagación del frente azul 0.60 M NaCl en el par galvánico AZ31/AA 6063.

Por otra parte, el estado final de las placas metálicas para ambas concentraciones sigue presentando el ataque corrosivo sobre la superficie de la aleación AZ31 mientras que sobre la aleación AA 6063 solo se observa ligeramente la huella del electrolito gelificado (Figura 24).

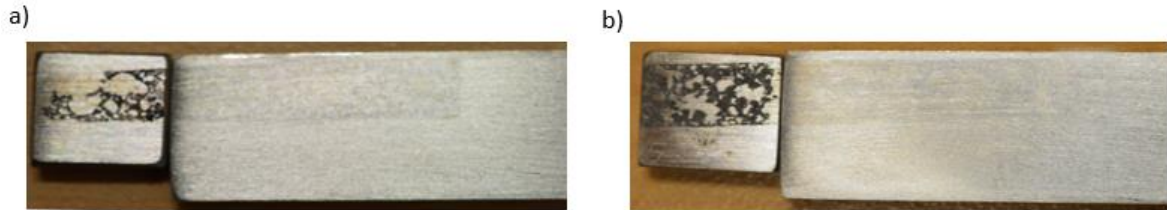


Figura 24.- Estado final del par galvánico AZ31/AA6063 para a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.

En la Figura 25 se muestra cuantitativamente cómo el frente de pH básico tiende a avanzar más rápido en el área sobre la AA 6063 que sobre el AZ31. En la misma figura también es posible observar que cuando se compara con lo sucedido en el electrolito concentrado, en el electrolito diluido se necesita aproximadamente del doble del tiempo para que el frente básico llegue al límite geométrico del electrolito (4 mm).

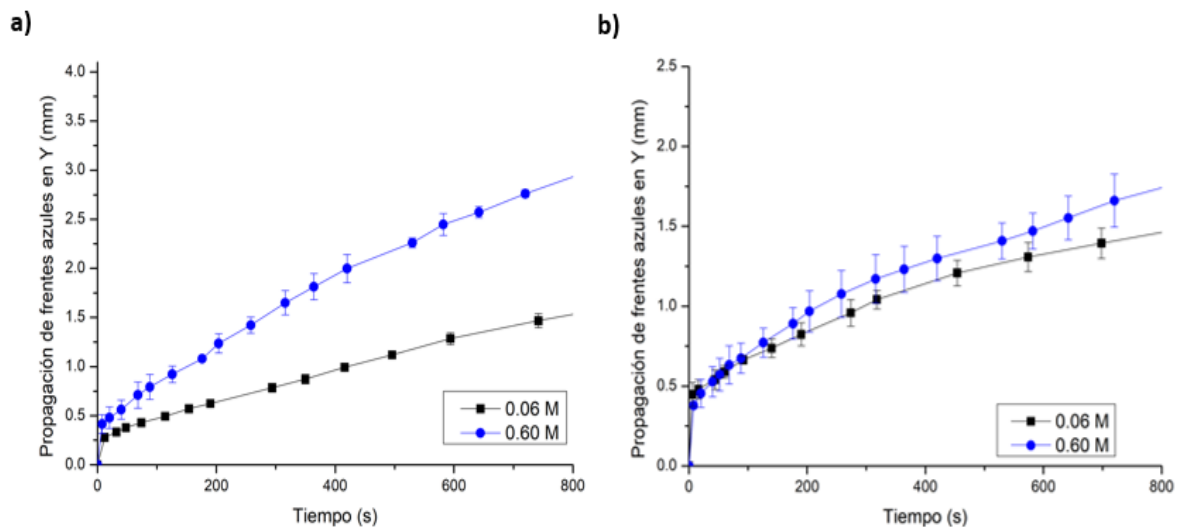


Figura 25.- Propagación del frente azul en el par galvánico AZ31/AA 6063 en a) AA 6063 b) AZ31.

Además, al analizar el registro del avance en el punto X_3 correspondiente a la “joroba” sobre la aleación AA 6063, el frente azul en el electrolito concentrado alcanza el punto máximo en aproximadamente poco menos de la mitad del tiempo que el electrolito con concentración diluida (Figura 26), lo que corrobora que en la zona por debajo de la llamada “joroba” es en donde las reacciones catódicas se llevan a cabo de manera más intensa.

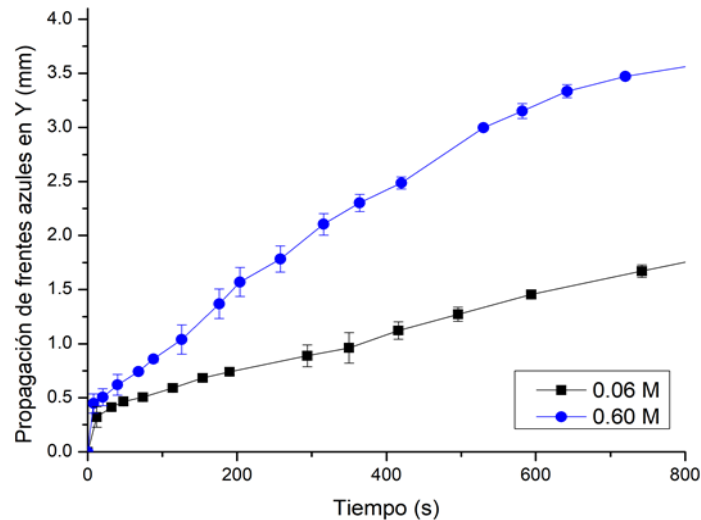


Figura 26.- Propagación del frente azul en AA6063 junto en la unión del par galvánico AZ31/AA 6063.

2.- Simulación

Es importante mencionar que los resultados presentados en esta sección se refieren únicamente al sistema AZ31/AC bajo un electrolito con 4 mm de espesor. Se considera que el modelo trabajará similarmente en el resto de los sistemas. Sin embargo, es claro que lo anterior se deberá verificar en trabajos posteriores.

En la Figura 27a se aprecia la evolución de los avances de frentes básicos a diversos tiempos, observando un máximo justo en la unión galvánica en coincidencia con los resultados experimentales mostrados en la Figura 27b.

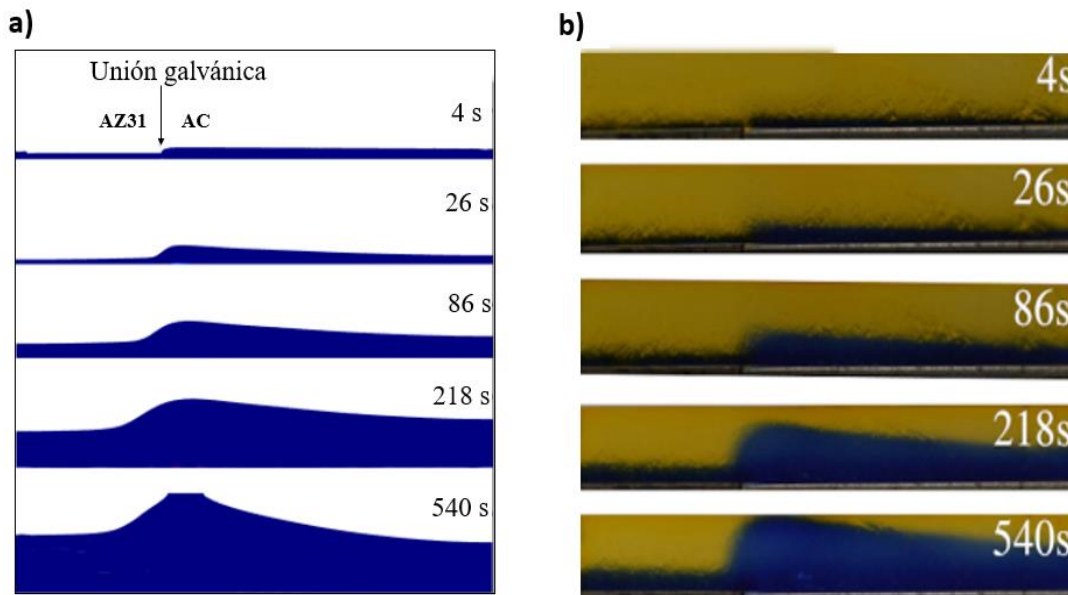


Figura 27.- Análisis de la propagación del frente azul en el par galvánico AZ31/AC 0.06 M NaCl a) Teórico b) Experimental.

Por otra parte, en la Figura 28 se presenta la predicción numérica de la formación del compuesto $Mg(OH)_2$, la cual coincide plenamente con los resultados experimentales presentados en la Figura 18, en donde se muestra la aparición de una línea de color blanco en la parte del electrolito justo sobre la unión entre el AC y AZ31.

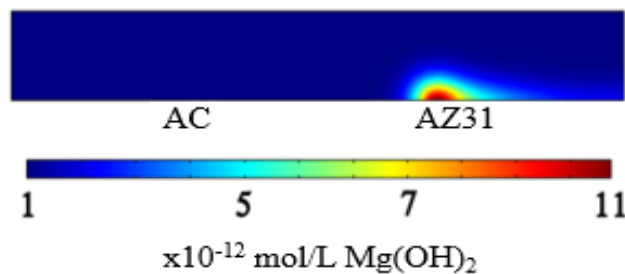


Figura 28.- Predicción numérica de la formación de $Mg(OH)_2$ en el sistema AZ31/AC.

De manera cuantitativa, en la Figura 29 se grafican los resultados obtenidos experimentalmente vs los predichos matemáticamente para ambos electrolitos. En ella se observa, en primera instancia, que las tendencias numéricas (tanto para el avance sobre AZ31 como sobre el AC) son muy similares a las correspondientes tendencias experimentales. No obstante, la adecuada predicción de la tendencia

general del avance del frente básico ($\text{pH} \geq 10.60$), es importante señalar que durante los primeros segundos de la evolución de dicho frente el modelo se desvía del comportamiento experimental (Figura 30). Esta desviación brinda elementos para sospechar que la teoría detrás del proceso de corrosión de la aleación AZ31 debe seguir desarrollándose y justifica la realización de una investigación más profunda en este tema. Sin embargo, el presente modelo provee un marco teórico firme para, a partir de él, desarrollar modelos más complejos que describan de mejor manera los primeros segundos del proceso de la corrosión galvánica de la aleación AZ31.

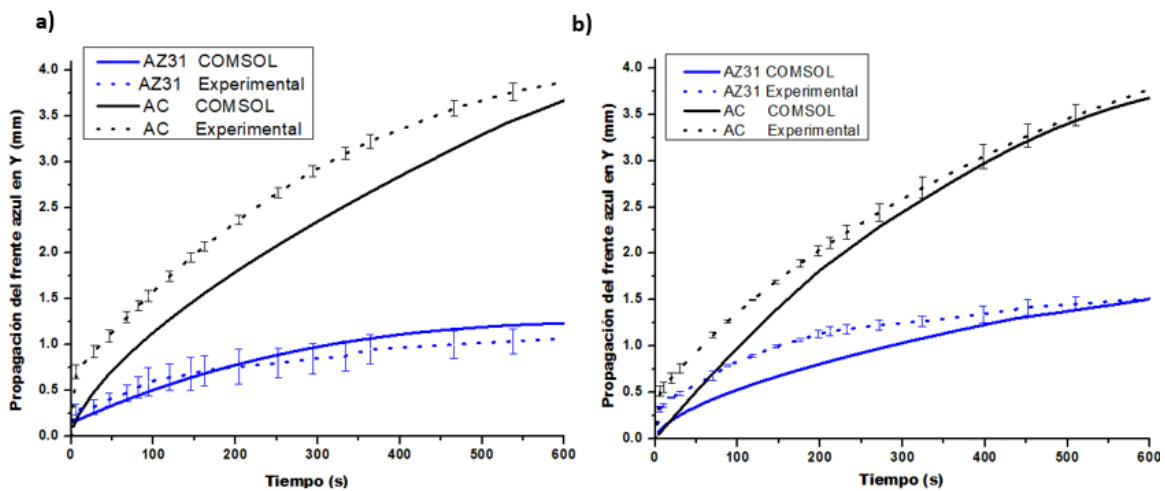


Figura 29.- Gráfico comparativo de la propagación del frente azul en el sistema AZ31/AC para a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.

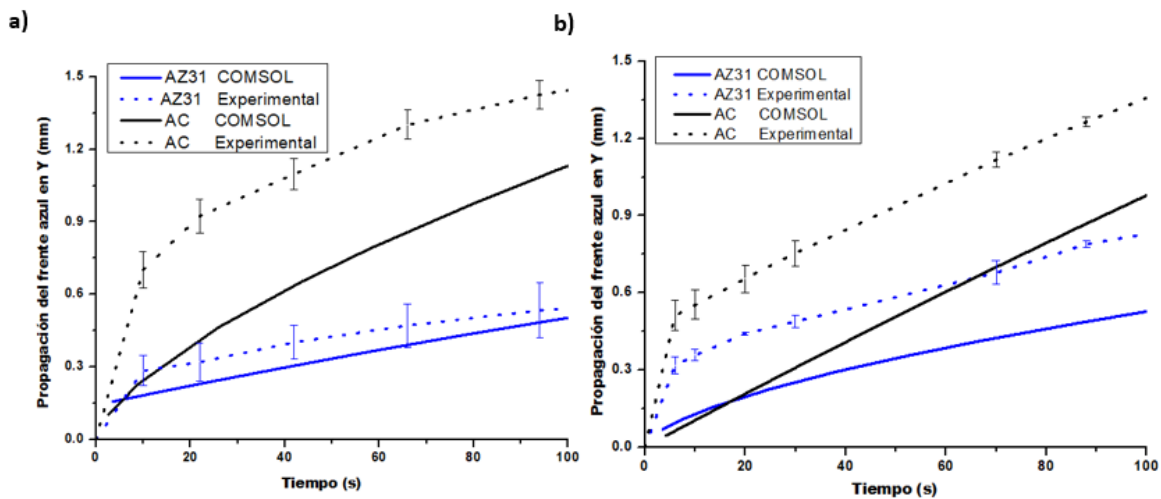


Figura 30.- Gráfico comparativo de la propagación del frente azul en el sistema AZ31/AC para tiempos cortos en a) 0.06 M NaCl b) 0.60 M NaCl.

8. DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó cómo los frentes alcalinos avanzan en la dirección “Y” - perpendicular a la superficie metálica del AC- de manera muy similar en ambas concentraciones de electrolito, aunque, se destaca que en la zona del AZ31 la rapidez de propagación es ligeramente más rápida en el electrolito concentrado que en el diluido y no es hasta los 600 s que su valor se vuelve constante sin llegar a alcanzar los 2 mm de propagación; esto se debe a que parte de los OH^- generados produce los compuestos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgCl^+ por medio de la doble secuencia de reacciones que corresponden a la liberación del ion Mg^{2+} y posteriormente a su interacción con los iones OH^- y Cl^- respectivamente. Además, el primero de los anteriores compuestos se deposita en la superficie metálica e inhibe parcialmente la producción de iones OH^- en el ánodo.

Por otra parte, es importante mencionar que, en comparación con el mecanismo de corrosión presente en la mayoría de los metales, el magnesio tiene un comportamiento anómalo, es decir, ocurre que cuando el magnesio y sus aleaciones son polarizadas anódicamente la densidad de corriente de desprendimiento de H_2 aumenta a medida que aumenta el potencial anódico al igual que su velocidad de disolución [45 y 46]. Es por ello que es posible visualizar dicho desprendimiento tanto en el ánodo como en el cátodo, tal y como se ilustró en la Figura 18. Sin embargo, no se registró algún indicio de este gas en la parte intermedia ni superior del gel, hecho por el cual se sustenta la eliminación del término convectivo en la ecuación de Nernst-Planck (al considerarlo como un fluido estático). Así pues, todas las especies (salvo el Na^+ y Cl^- , por su alta concentración) que se consideran en este trabajo (Tabla 5) estuvieron sometidas a efectos difusivos por experimentar gradientes de concentración. Mientras que sólo algunas (las especies iónicas) experimentaron adicionalmente el fenómeno migratorio debido a la generación de campos eléctricos en el sistema por la diferencia de potencial existente entre ambos materiales.

En cuanto a los resultados arrojados por la simulación, cabe aclarar que la concentración del ion H^+ fue calculado tomando en cuenta siempre la reacción del

equilibrio del agua por lo que siempre dependió de la concentración de iones OH^- ; esta última, cuya rapidez de propagación fue calculada y verificada correctamente tanto por el método experimental como por el modelo desarrollado (Figuras 27 y 29).

Además, se corroboró numéricamente la formación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 28) y se demostró (tanto experimental como numéricamente) que dicho compuesto sólo es perceptible al ojo humano a pH muy elevados (>11).

Por otra parte, y como se mencionó con anterioridad, se realizaron mediciones experimentales para el sistema galvánico AZ31/AA6063 cuyos resultados se presentaron en las Figuras 22-26. Estas mediciones se realizaron con el propósito de verificar de manera visual tendencias de acuerdo con el sistema de medición propuesto, para así finalmente realizar una comparativa entre los fenómenos que se dieron lugar en cada sistema, encontrando las mismas tendencias que en el sistema AZ31/AC en lo que se refiere al avance de la propagación de frentes azules en "Y", la formación de "jorobas" y a la mayor rapidez del ascenso en el electrolito más concentrado.

Se comprobó que la propuesta experimental desarrollada en la investigación, resulta ser un método atractivo y conveniente si se requiere conocer la distribución de pH de manera dinámica en diversos pares galvánicos al poder dar un seguimiento visual al fenómeno, lo que permite la validación de modelos matemáticos complejos capaces de reproducir el comportamiento electroquímico de diversos sistemas bajo diferentes condiciones (tanto físicas como químicas) del medio electrolítico. Sin embargo, al no ser un electrolito líquido convencional capaz de llenar los huecos generados en la zona anódica por el proceso corrosivo, los resultados presentados muestran sólo la primera interacción con la capa inmediata de electrolito gelificado.

9.- CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados del estudio experimental y numérico realizado en sistema AZ31/AC y a los objetivos planteados al inicio se establecen las siguientes conclusiones:

La eliminación de la convección en el electrolito de manera experimental justificó plenamente, por primera vez en la literatura, la eliminación del término convectivo de la ecuación de Nernst-Planck para simular la corrosión galvánica de las aleaciones de magnesio.

De la misma manera, gracias a la configuración experimental propuesta, fue posible la obtención de la distribución dinámica del ion OH^- en un medio electrolítico gelificado al registrar el cambio de coloración de éste del amarillo al azul cobalto característico de un pH alcalino (>10.60) tanto para electrolitos diluidos como concentrados (NaCl 0.06 M y 0.6M). La rapidez de propagación de dichos frentes tuvieron una buena correlación con lo predicho por el modelo.

También resulta relevante enfatizar el hecho de que tanto experimental como numéricamente fue posible detectar la formación del compuesto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la unión metálica de ambos electrodos. Estos resultados confirman la pertinencia de considerar una doble reacción de reducción en el cátodo (reducción del agua y del oxígeno).

Por otra parte, para el caso del sistema galvánico AZ31/AA6063 se obtuvieron tendencias muy similares a las presentadas en el sistema AZ31/AC. Sin embargo, la propagación de frentes alcalinos ocurre con una mayor velocidad en el sistema AZ31/AC. Lo anterior indica la posible existencia de fenómenos de pasivación de la AA6063 que deberán ser estudiados minuciosamente en futuros trabajos.

Finalmente, este trabajo sienta las bases para proveer un nuevo método, alternativo y análogo a la medición del volumen de H_2 desprendido, para estudiar la cinética de la corrosión de las aleaciones del magnesio: la rapidez de la evolución de los frentes alcalinos en el electrolito.

REFERENCIAS

[1] J. K. Casper, Greenhouse Gases, Worldwide Impacts, Facts On File Inc., pp. 3-6, USA (2009).

[2] J. R. Fleming, Historical Perspectives On Climate Change, Oxford University Press, pp. 65-80, New York (1998).

[3] J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J.M. Barnola, J. Chappellaz, H. Fischer, J.C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Loulergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, D. Raynaud, A. Schilt, J. Schwander, E. Selmo, R. Souchez, R. Spahni, B. Stauffer, J.P. Steffensen, B. Stenni, T.F. Stocker, J.L. Tison, M. Werner, and E.W. Wolff. 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. Science, Vol. 317, No. 5839, pp.793-797, 10 August 2007.

[4] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, and T.F. Stocker. 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. Nature, Vol. 453, pp. 379-382, 15 May 2008.

[5] Global mean temperature anomalies with respect to the 1850-1900 baseline, for the five global datasets, UK Met Office Hadley Centre, Central England Temperature.

[6] M. M. Avedesian, H. Baker, ASM Specialty Handbook Magnesium and Magnesium Alloys, Editorial ASM International, pp. 1-5 , USA (1999).

[7] H. E. Friedrich, B. L. Mordike, Magnesium Technology Metallurgy, Design Data, Applications, Editorial Springer, pp. 3-10 , Germany (2006).

- [8] K.U. Kainer, *Magnesium-Alloys and Technologies*, Editorial Wiley-VCH, pp. 2-5, Alemania (2003).
- [9] G. Song, *Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys*, Woodhead Publishing, pp. 3-65, UK (2011).
- [10] G. Song, A. Atrens, Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions. *Advanced Engineering Materials*, 9(3), 177-183, (2007).
- [11] G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, J. Nairn, The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions. *Corrosion science*, 39(10-11), 1981-2004, (1997).
- [12] F. H. Cao, V.H. Len, Z. Zhang, J.Q. Zhang, Corrosion behavior of magnesium and its alloy in NaCl solution. *Russian journal of electrochemistry*, 43(7), 837-843, (2007).
- [13] M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 89, 92-193, (2017).
- [14] G. S. Frankel, A. Samaniego, N. Birbilis, Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces. *Corrosion Science*, 70, 104-111, (2013).
- [15] G. L. Makar, J. Kruger, Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(2), 414, (1990).
- [16] A. Pardo, M.C. Merino, A. E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt. % NaCl. *Corrosion Science*, 50(3), 823-834, (2008).

- [17] E. L. Silva, S. V. Lamaka, D. Mei, M. L. Zheludkevich, The reduction of dissolved oxygen during magnesium corrosion. *Chemistry Open*, 7(8), 664-668, (2018).
- [18] R. W. Revie, Uhlig's corrosion handbook, John Wiley & Sons, pp. 125-143, (2011).
- [19] J. Ávila, J. Genescá, Más allá de la herrumbre II, la lucha contra la corrosión, Fondo de cultura económica, México (2003).
- [20] BioLogic Science Instruments, BT-Lab[□] & EC-Lab[□] Data Analysis and Processes, Version 11.00, December 2015.
- [21] R. Singh, B. Raj, U. Kamachi Mudali, P. Singh, Non-Destructive Evaluation of Corrosion and Corrosion-assisted Cracking, Wiley & Sons , pp. 90-100, (2019).
- [22] N. Pérez, Electrochemistry and corrosion science, Springer, pp. 120-211(2016).
- [23] R. Ramos, R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, S. F. Flores, A. M. Herrera, Pitting corrosion characterization by SVET applying a synchronized noise suppression technique. *ECS Transactions*, 29(1), 33-42, (2010).
- [24] K. B. Deshpande, Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques. *Corrosion Science*, 52(9), 2819-2826, (2010).
- [25] M. Stratmann, H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique. *Corrosion Science*, 30(6-7), 681-696, (1990).
- [26] M. Stratmann, H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—II. Experimental results. *Corrosion Science*, 30(6-7), 697-714, (1990).

- [27] F. Thébault, C. Allely, B. Vuillemin, R. Oltra, and K. Ogle. *Electrochimica Acta*. *Electrochimica Acta*,82:349-355, (2012).
- [28] S. K. Thamida, Modeling and simulation of galvanic corrosion pit as a moving boundary problem. *Computational materials science*, 65, 269-275, (2012).
- [29] A. Stenta, S. Basco, A. Smith, C.B. Clemons, D. Golovaty, K.L. Kreider, R.S. Lillard, One-dimensional approach to modeling damage evolution in galvanic corrosion. *Corrosion science*, 88, 36-48, (2014).
- [30] R. Montoya, J. C. Galván, J. Genesca, Using the right side of Poisson's equation to save on numerical calculations in FEM simulation of electrochemical systems. *Corrosion Science*, 53(5),1806-1812, (2011).
- [31] R. Montoya, M. L. Escudero, M.C. Garcia-Alonso, Effect of impurities and electrolyte thickness on degradation of pure magnesium: A finite element study. *Materials Science and Engineering: B*, 176(20), 1807-1811, (2011).
- [32] R. Montoya, C. Iglesias, M. L. Escudero., M.C. García-Alonso, Modeling in vivo corrosion of AZ31 as temporary biodegradable implants. Experimental validation in rats. *Materials Science and Engineering: C*, 41, 127-133, (2014).
- [33] W. Sun, G. Liu, L. Wang, T. Wu, Y. Liu, An arbitrary Lagrangian–Eulerian model for studying the influences of corrosion product deposition on bimetallic corrosion. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(3), 829-840, (2013).
- [34] D. Höche, Simulation of corrosion product deposit layer growth on bare magnesium galvanically coupled to aluminum, *Journal of the electrochemical society*, 162(1), C1-C11, (2015).

[35] R. Duddu, N. Kota, S. Qidwai, An Extended Finite Element Model of Crevice and Pitting Corrosion. ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, (2015).

[36] S. Fajardo, J. Bosch, G.S. Frankel, Anomalous hydrogen evolution on AZ31, AZ61 and AZ91 magnesium alloys in unbuffered sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 146, 163-171, (2019).

[37] S. Hiromoto, M. Tomozawa, Hydroxyapatite coating of AZ31 magnesium alloy by a solution treatment and its corrosion behavior in NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 205(19), 4711-4719, (2011).

[38] Daintith, J. *A dictionary of chemistry*. OUP Oxford, pp. 192-194, (2008).

[39] N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, O. Néel, Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: A discussion on the application of local probe techniques. *Corrosion Science*, 52(1), 130-139, (2010).

[40] J.F. Yan, T. V. Nguyen, R. E. White, R. B. Griffin, Mathematical modeling of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(3), 733, (1993).

[41] H. Simillion, N. Van den Steen, H. Terryn, J. Deconinck, Geometry influence on corrosion in dynamic thin film electrolytes. *Electrochimica Acta*, 209, 149-158, (2016).

[42] O. Guseva, J. A. DeRose, P. Schmutz, Modelling the early stage time dependence of localised corrosion in aluminium alloys. *Electrochimica acta*, 88, 821-831, (2013).

[43] A. Ruiz-Garcia, E. Jimenez-Gonzalez, E. Cano, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca, R Montoya, The corrosion products in a carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under thin electrolyte films: An efficient model. *Electrochemistry Communications*, 104, 106485, (2019).

[44] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, Electrochemical systems. John Wiley & Sons, (2012).

[45] S. Fajardo, C. F. Glover, G. Williams, G. S. Frankel, The source of anodic hydrogen evolution on ultra high purity magnesium. *Electrochimica Acta*, 212, 510-521, (2016).

[46] A. D. Gabbardo, G. S. Frankel, Anomalous Hydrogen Evolution on Magnesium. In: Jordon J., Miller V., Joshi V., Neelameggham N. (eds) Magnesium Technology 2020. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham, (2020).

ANEXO

ANEXO A

INVESTIGACIÓN PUBLICADA

El presente trabajo de maestría dio lugar a una publicación en una de las revistas más importantes en el área de la corrosión: ***Corrosion Science***, por lo que dicho artículo se presenta a continuación.



Short Communication

pH evolution around the AZ31/Steel galvanic couple under gelled-electrolytes: A numerical and experimental study

A. Ortiz-Ozuna^a, F.A. Godínez^b, B. Ramírez-Barat^c, M.C. Garcia-Alonso^c, M.L. Escudero^c, S. Fajardo^d, J. Genesca^a, R. Montoya^{a,*}

^a Polo Universitario de Tecnología Avanzada (PUNTA), Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apodaca, N.L. 66629, Mexico

^b Polo Universitario de Tecnología Avanzada (PUNTA), Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apodaca, N.L. 66629, Mexico

^c Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, 28040 Madrid, Spain

^d Departamento de Química, Área de Química Física, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife E-38200, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Modelling studies

Magnesium

Alkaline corrosion

ABSTRACT

This work presents an experimentally validated theoretical model for Mg alloy dissolution that accounts for transport phenomena. The galvanic interaction between AZ31 Mg alloy and low carbon steels in a solid electrolyte was simulated. The use of a solid agar-based electrolyte allowed to neglect the strong convective effects that are normally present during Mg alloy dissolution caused by copious hydrogen evolution. Furthermore, it allowed for a constant electrolyte thickness to be fixed. The gelled-electrolyte contained a pH indicator to permit a reliable visual tracking of the transient propagation of H⁺ and OH⁻ ions during the electrochemical reaction.

1. Introduction

The corrosion of Mg and its alloys is a subject that has occupied numerous pages in recent years in important journals of materials, electrochemistry and corrosion [1–9]. The huge effort that has been carried out to find and decipher their dissolution mechanisms is based mainly on the magnificent mechanical properties, lightness and, at the same time, the poor anticorrosive properties of magnesium alloys. This interesting combination has tempted plenty of researchers to propose these alloys as biomaterials [8,9]; as substitutes for heavy ferrous alloys in the automotive and aeronautical industries [10–12] and recently even for manufacturing batteries [13,14]. On the other hand, however, another important part of the scientific community has relegated Mg alloys to those kinds of materials with great future potential but with poor applications for the present time. Although these are the two prevailing visions, the truth is that while the road is still long, the advances made in this regard are so important that they provide well-founded hopes to apply these materials in the coming future with the full certainty that the corrosion phenomenon is understood and controlled at reasonable levels. In this regard, numerical simulations are significantly contributing with important works predicting potential and current distributions [15–17] and even the production and distribution of some chemical species [18,19]. However, there is a physical phenomenon of

great relevance that all those models have ignored with poor justifications: the effect of H₂ evolution in the electrolyte. As a consequence, a repeated hypothesis in the mathematical simulation of the Mg alloys corrosion process is used: the consideration of a static electrolyte. That is, the important convective effect into the electrolyte, produced by the H₂ evolution, has been neglected in the mechanistic corrosion models. Nonetheless, findings in all the experimental works about Magnesium corrosion prove that this hypothesis has no physical meaning. It means, under some experimental considerations (e.g. using small volumes of concentrated electrolytes) the evolution of H₂ becomes so violent that no single spatial point could remain static into the electrolyte. This dynamic, and sometimes turbulent, situation is the main difficulty found to properly track the transient pH evolution in the neighbourhoods of a galvanic system where a Mg alloy is involved.

In this regard, this work proposes to deal with gelled-electrolytes (chemically modified in order to drastically change its color as a function of the pH) to fully justify neglecting any convective contribution since the small H₂ bubbles remained trapped into the gelled net [20]. This allows tracking the evolution of real 2D and 3D pH maps to properly validate (with very small errors) mechanistic transport models just considering diffusion, migration, chemical and electrochemical reactions in the galvanic corrosion process of Mg alloys. From the point of view of the atmospheric corrosion, the advantages of working with solid

* Corresponding author.

E-mail address: rmontoyal@unam.mx (R. Montoya).

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109061>

Received 27 May 2020; Received in revised form 30 September 2020; Accepted 6 October 2020

Available online 13 October 2020

0010-938X/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

electrolytes are plenty: they can reproduce, and maintain for long periods, ultra-thin electrolytes (with constant thickness, since condensation and evaporation phenomena will not affect their geometry) [21, 22].

The use of gelled-electrolytes for corrosion studies has been explored in recent years. Agar gel electrolytes have been applied for in situ corrosion studies in cultural heritage [23–25] and also for the investigation of pitting corrosion on stainless steel, with particular interest on metal surfaces with complex geometry showing that agar and liquid electrolytes provide comparable results [26,27].

Regarding the transport of species in gels, it is important to make two remarks. One is about the possible steric hindrance, produced by the three dimensional network, that can have as a consequence a reduction of diffusion coefficients in gels. Except dealing with large molecules, which is not the case in this study, many works show that such a reduction is not very important, despite possible interactions. Kang and Hwang, for example, found almost the same diffusion coefficients in both agarose gel and aqueous electrolytes in spite of the presence of steric, electrostatic, and chemical interactions and concluded that “the electrochemistry within agarose gel keeps the typical properties of diffusion coefficient, the reversible charge transfer on electrode reaction, and the reduced natural convection providing the ideal model system for diffusion controlled experiments” [28].

Other works have also discarded interferences in the corrosion process on the electrode surface. In fact, as agar shows syneresis, there is always a layer of liquid electrolyte in the interface electrode/electrolyte. EIS experiments in different agarose gel electrolytes (KCl, KNO₃, KI, CsCl, CaCl₂) have shown that double-layer capacitances on the electrode surface (platinum) are similar to that in the aqueous solution for all the tested electrolytes [29].

The second remark is about the possibility of interactions between ionic species and agar functional groups (carboxylic or hydroxyl groups). This has been studied by using agar and different algae in the field of metals extraction from water. Results prove that very low complexation shall be expected for small cations as Mg²⁺, as complexation takes place in a multidentate ligand. In a review on metal biosorption by brown algae several references support this fact [30].

The experimental proposal hereby developed represents a powerful tool to validate transient predictions of pH distributions for different electrochemical systems. Just a few important works modeling corrosive and electrochemical systems have successfully validated the distribution of chemical species. Dolgikh et al. [31] validated the spatial distribution of several chemical species for a complex coating system on steel (Al-Zn-Mg coating). Thebault et al. [32], meanwhile, found a good correlation between numerical predictions for the current distribution and experimental findings regarding the precipitation of Zn compounds in a galvanic system made of the cut-edge of a galvanized steel sheet. Höche [19] was able to validate his model regarding the precipitation of the Mg(OH)₂ compound scattered on the metallic surface during the galvanic corrosion of a Mg/Al system. However, all the above interesting works were validated under steady state, or semi-qualitative, considerations selecting just one fixed time to compare the chemical distribution (of some species) versus the numerical predictions. There is a lack of a transient validation of their systems at different times. As far as the authors are concerned, the present research provides one of the first transient validation of a chemical species distribution during the galvanic corrosion phenomenon involving a magnesium alloy.

2. Experimental procedure

A solid agar-based electrolyte was made, from both concentrated and diluted NaCl solutions (0.6 M and 0.06 M), in order to replace the liquid electrolyte commonly used in a standard electrochemical cell. Briefly, 4% w/v of agar powder (reagent grade) was added into the solution stirring and heating up until the complete dissolution of the powder. Then, pH indicator (thymol blue) was added into the resulting

dissolution and this was casted on a container with proper geometry and dimensions to obtain a solid electrolyte with the desired shape and size. Finally, the electrolyte was cooled down to room temperature. Thereby, the electrolyte obtained did not show variations in thickness due to evaporation/condensation processes that could take place due to changes in humidity and/or temperature in the laboratory. When the electrolyte was ready, it was placed on top of the galvanic couple as shown in Fig. 2. The electrical connection between both electrodes was guaranteed by a copper conductive tape adhered to both electrode surfaces.

The sensor was calibrated to determine the exact pH value (≥ 10.45) at which it turned blue using a pH-meter Thermofisher Orion Star A329. Due to its chemical design, the electrolyte allowed visually tracking 3D well defined fronts (with pH values ≥ 10.45). Automatic pictures with a special lens (Nikon, macro nikkor 40 mm 1:2.8G) were taken each 3 s. The images obtained were analyzed using the Tracker 5.0 video analysis software to clearly distinguish the evolution of the blue fronts. Regarding the AZ31 alloy, it was supplied by Magnesium Elektron. The chemical composition of the AZ31 alloy was determined by WDXRF to be: 3.37 wt.% Al, 0.78 wt.% Zn, 0.22 wt.% Mn, and balance Mg.

On the other hand, in order to properly determine the diffusion coefficient of the OH⁻ ion, a light variation of the setup above described was used (Fig. 1): instead of the metallic couple at the bottom, it was placed a liquid NaCl solution (pH = 10.6). Then, the gelled-electrolyte was vertically settled on top of such an alkaline solution and a blue front was generated soon to gradually move up towards the top part of the gel.

This allowed recording the evolution of the blue front and finally finding the value of D_{OH^-} by fitting the well known, and sometimes controversial [33], Einstein-Smoluchowski equation.

3. Modeling

A transport model using the Nernst-Planck equations [34,35] was applied to find transient information about potential, current and chemical species distributions. These equations were solved by using the Finite Element Method.

A computational code was written in Python language by generalizing the variational formulation of Eq. (3) for n chemical species (7 for this work) and by interpolating experimental potential-current curves with piecewise linear polynomials for some boundary conditions (see further). For solving the final variational formulation the Fenics Project® was ultimately used. Findings perfectly matched with simulations obtained with COMSOL Multiphysics® 5.3a by using the electrochemistry module and the Nernst-Planck interface. The governing equation was Eq. (1):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i \quad (1)$$

where C_i , R_i and N_i are the concentration (mol/m³), the net generation/consumption rate due to chemical reactions (mol/m³ · s) and the molar flux (mol/m² · s), respectively, of species i . Neglecting the convective term (as justified before), and for a dilute solution, the flux is expressed according to Eq. (2):

$$N_i = -D_i \nabla C_i - z_i u_i F C_i \nabla \phi \quad (2)$$

Where D_i , z_i and u_i represent respectively the diffusion coefficient (m²/s), the charge number, and the ionic mobility (s · mol/kg) of species i ; ϕ is the electric potential within the electrolyte (V) and F the Faraday constant (96,485 C/mol). u_i can be estimated by means of the Nernst-Einstein equation: $u_i = D_i/RT$, where T is the absolute temperature (K) and R is the universal gas constant (8.314 J/mol · K). Combination of Eqs. (1) and (2) results in the well-known Nernst-Planck equation (Eq. (3)):

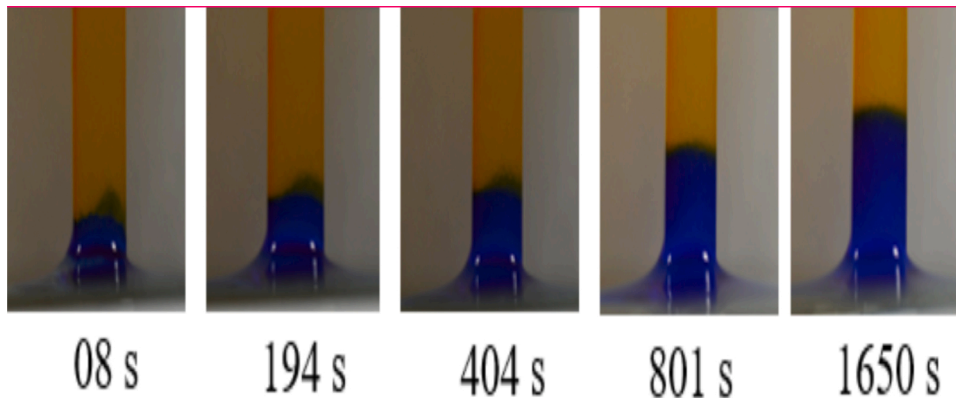


Fig. 1. General setup to properly determine D_{OH^-} into the gelled-electrolyte. An alkaline solution (pH = 10.6) is under an, originally yellow gelled-electrolyte that clearly reveals a blue front. The evolution of this blue front was recorded and then D_{OH^-} was calculated by fitting the Einstein-Smoluchowski equation. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

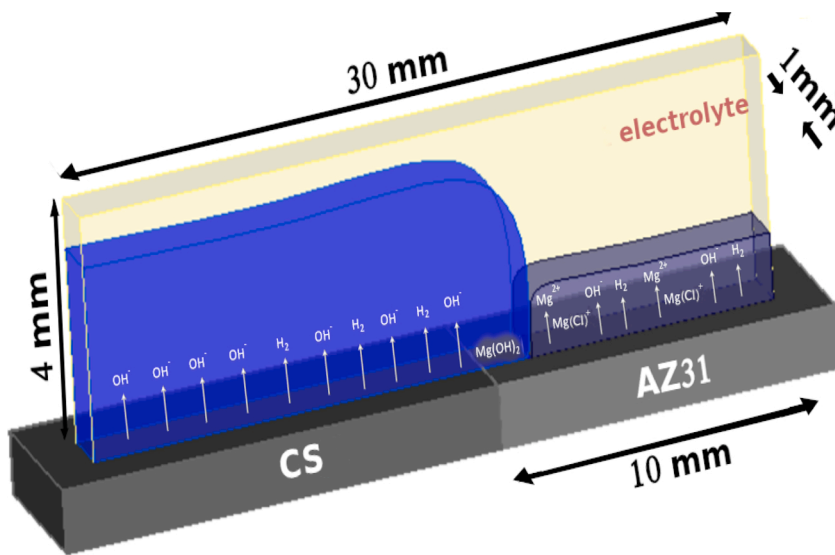


Fig. 2. General setup with the couple AZ31/CS under an, originally yellow, electrolyte that clearly reveals zones with $\text{pH} \geq 10.45$. The species coming from electrochemical reactions are distinguished by arrows. Meanwhile the compounds generated by homogeneous reactions are not associated with arrows. The $\text{Mg}(\text{OH})_2$ species is formed just in zones with both a very intense cobalt blue color ($\text{pH} \geq 11$) and a strong presence of the ion Mg^{2+} . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i F \nabla (C_i \nabla \phi) + R_i \quad (3)$$

If the number of chemical species taken into account is n , then the number of unknowns in the system is $n + 1$ due to ϕ . The extra-equation for solving the global system is the electroneutrality condition (Eq. (4)).

$$0 = \sum z_i C_i \quad (4)$$

As boundary condition on the electrolyte borders, that were not in contact with the metallic surface, a nil flux of species and current was considered. Regarding the active electrochemical boundaries (bottom part of the electrolyte), two kinds of boundary conditions were used: One for the evolution of H_2 and other for both O_2 reduction and Mg oxidation. The last two were written as Eqs. (5) and (6), respectively:

$$J_{\text{O}_2} = -k n F C_{\text{O}_2} \exp \left\{ \frac{-n F}{R T} \alpha (V - \phi) \right\} \quad (5)$$

$$J_{\text{Mg}^{++}} = -k n F \exp \left\{ \frac{-n F}{R T} \alpha (V - \phi) \right\} \quad (6)$$

For the H_2 evolution, and since it is not a straightforward task to calculate the dissolved H_2 concentration, the current was obtained from the correspondent H_2 evolution on both the carbon steel (CS) and the

AZ31 polarization curves. [22,36,37] as follows,

$$J_{\text{OH}^-}(x) = \begin{cases} f_{H_{2CS}}(\phi(x)), & \text{if } x \in \Omega_1 \\ f_{H_{2AZ31}}(\phi(x)), & \text{if } x \in \Omega_2. \end{cases} \quad (7)$$

Where Ω_1 and Ω_2 represent the carbon steel and AZ31 surfaces in contact with the electrolyte, respectively. On the other hand, $f_{H_{2CS}}$ and $f_{H_{2AZ31}}$ represent the interpolated experimental potential-current relation on both electrodes, respectively.

Additionally, the dissolved oxygen concentration on the electrolyte/air boundary was considered as $0.26 \text{ (mol/m}^3\text{)}$ [38].

Regarding R_i in Eq. (3) just three of them were considered, for the sake of simplicity, and are presented in Table 2. On the other hand, also three electrochemical reactions were considered (Eqs. (8), (9), and (10)):

Mg oxidation (on AZ31):



And both oxygen (on the CS surface) and water reduction (on both CS and AZ31 surfaces):



The above electrochemical reactions provide the electric current densities at the surface of the galvanic couple and allow defining the flux of the Mg^{2+} and OH^- species (entering into the system) by Eqs. (11) and (12), respectively.

$$N_{\text{OH}^-}(x) = \left\{ \frac{v_{\text{OH}^-} J_{\text{OH}^-}}{nF} + \frac{v_{\text{O}_2} J_{\text{O}_2}}{4nF} \right\} \quad (11)$$

$$N_{\text{Mg}^{2+}}(x) = \frac{v_{\text{Mg}^{2+}} J_{\text{anodic}}}{nF} \quad (12)$$

Where n is the number of transferred electrons in each heterogeneous reaction and v the stoichiometric coefficient of species OH^- , Mg^{2+} and O_2 , respectively.

4. Results and discussion

Fig. 3 shows the good correlation found between theoretical and experimental transient cross sections, where nice cobalt blue profiles advance from the bottom towards the top part of the system. Such unmistakable fronts indicate the zones of the electrolyte where the pH was larger than 10.45. It is important to highlight two major findings in these images:

1. First of all, high pH values are present on both surfaces since the very beginning of the experiment (≈ 4 s). On the one hand, both Reaction (9) and Reaction (10) took place on the CS electrode surface, since it was cathodically overprotected, promoting a copious generation of the ion OH^- . On the other hand, the pH increases on the AZ31 surface, due to the occurrence of anomalous HE.
2. The blue front on top of the AZ31 electrode was never fully stopped but it just slowed down its rate. On the other hand, it is clear that on top of the CS electrode there is the maximum production of the ion OH^- next to the metallic joint, meanwhile on top of the AZ31 electrode such a maximum (barely visible) was located far away from the metallic joint, just on the other side of the electrode. This can be explained by the pseudo-protective effect of the corrosion product film (likely $\text{Mg}(\text{OH})_2$) deposited on the metallic joint during AZ31 dissolution.

The quantitative findings are presented in Fig. 4. These plots were obtained using the maximum production point of OH^- on the CS electrode (and the middle point in the case of the AZ31 electrode) as a reference and measuring the progress thereof of the blue front along the Y axis. These plots clearly show the huge difference between the rate of propagation, of high pH values along the Y axis, above both CS and AZ31 surfaces. This figure proves that the production of the ion OH^- on top of the CS surface continuously increases during more than 600 s. Meanwhile on top of the AZ31 electrode such a production becomes almost constant just after only 400 s.

It is important to point out that the electrolyte concentration only slightly affected the generation and propagation of ion OH^- .

Findings suggest that the general corrosion mechanism of AZ31 samples under the configuration shown in Fig. 2 is as follows:

The CS coupon surface is cathodically polarized and the electrochemical Reaction (9) takes place on it. However, the potential on the surface soon becomes so negative that also H_2 evolution takes place by means of Reaction (10). On the AZ31 surface, the anomalous HE that occurs during Mg dissolution was also clearly detected. Regarding the homogeneous reactions, Reaction C (Table 2) is carried out almost everywhere along the AZ31 surface since Mg^{2+} ions are close to the AZ31 surface and anions Cl^- are everywhere in the bulk solution. Reaction B (Table 2), on the other hand, takes place mainly around the CS/AZ31 metallic joint since it is formed only where both conditions high pH values (≈ 11) and Mg^{2+} ions are present together as the numerical calculations and experimental evidence proved it in Fig. 5. Even though

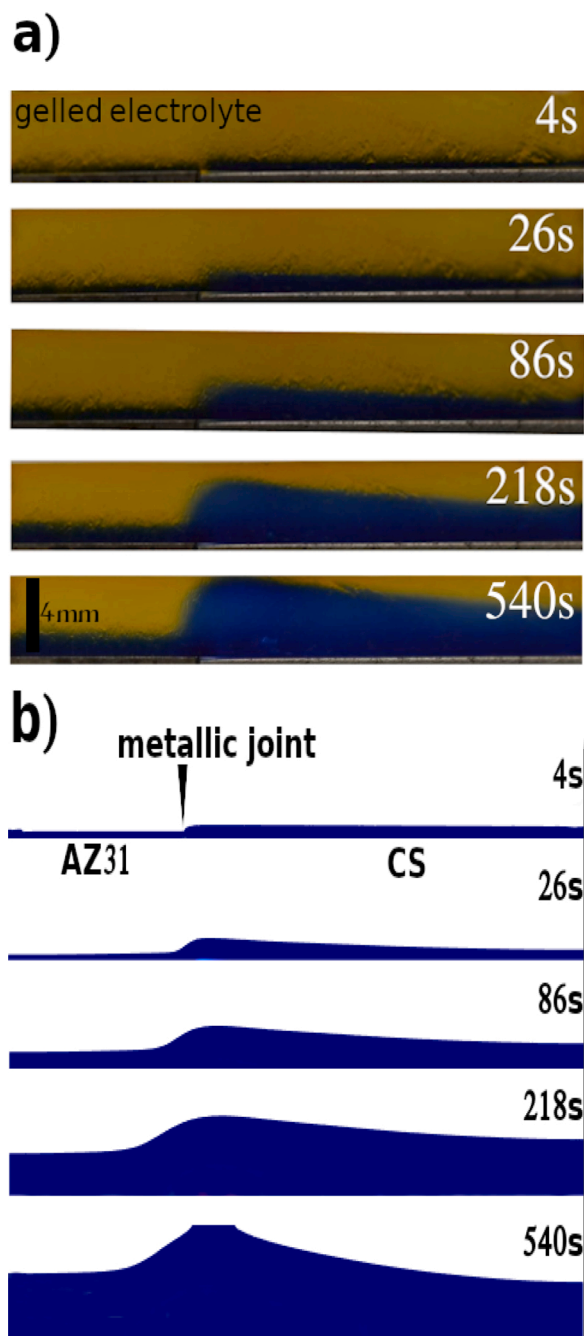


Fig. 3. Transient cross section views of the AZ31/CS system using a dilute electrolyte 0.06 M NaCl. (a) Experimental findings, (b) Numerical predictions.

chemical analysis is needed to confirm the composition of the white precipitate, it is very likely that this was $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

It should bear in mind that using the correct OH^- diffusion coefficient was critical for the experimental validation of such an ion evolution. Nevertheless, bigger errors are expected in the experimental/simulation comparison for all the other species used in the present work, since their diffusion coefficients were approximated and taken from liquid electrolytes.

Regarding the species included in Table 1, it is straightforward to realize that all of them were under the influence of concentration gradients (diffusion) and some of them (Mg^{2+} , MgCl^+ , Na^+ , Cl^- , OH^- , H^+) also under the influence of electric fields (migration). On the other hand, few of them (Mg^{2+} , OH^- , O_2 , H_2O , H_2) strongly depended on electrochemical reactions (8)–(10) and others just on their corresponding

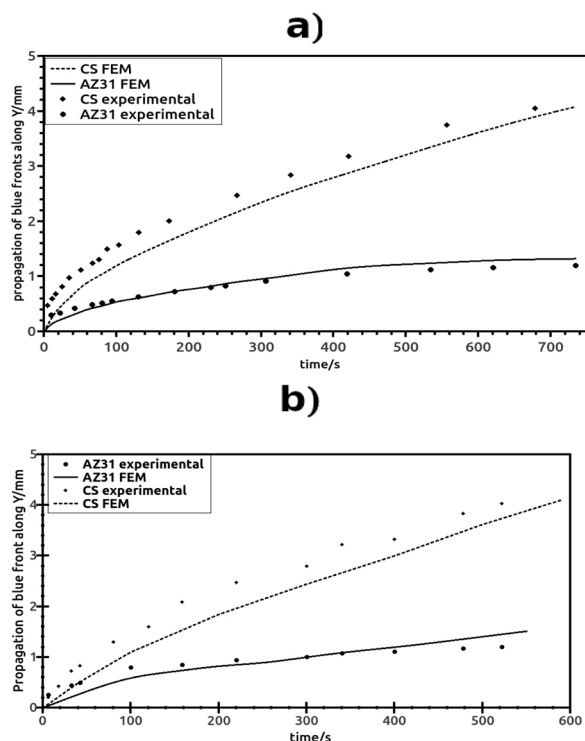


Fig. 4. (a) Propagation rates of the blue front above both the CS (larger rates) and the AZ31 (slower rates) electrodes using a dilute electrolyte 0.06 M NaCl. Experimental results are shown as discrete points and numerical simulation results as dashed and continuous lines. (b) Propagation rates of the blue front above both the CS (larger rates) and the AZ31 (slower rates) electrodes using a concentrated electrolyte 0.6 M NaCl. Experimental results are shown as discrete points and numerical simulation results as dashed and continuous lines.

homogeneous chemical reactions (Table 2). In short, all the species are interconnected with all the different phenomena taking place in the system. However, the influence of each phenomenon on the global transport process depends on each species. O_2 concentration's distribution, for example, only depends on the diffusion process and the consumption rate given by the electrochemical Reaction (9). OH^- distribution, on the other hand, depends on both electrochemical Reactions (9) and (10), and on the homogeneous reaction B (Table 2). OH^- propagation is much faster on top of CS electrode than on AZ31 since Reaction (9) is faster than Reaction (10) and also because on top of CS electrode the concentration of Mg^{2+} ions is not large enough to accomplish Reaction B. It is also important to bear in mind that even when the H^+ ion was considered in the modeling process, it was always calculated from the water reaction equilibrium: always depending on the OH^- ion concentration. Regarding the Mg^{2+} cation, it practically remains on the bottom part of the electrolyte and, at the same time, on top of the AZ31 electrode. It does not go further because it quickly combines with both OH^- and Cl^- ions according to Reactions B and C in Table 2. Na^+ and Cl^- , meanwhile, are barely affected by diffusion and chemical/electrochemical reactions due to the fact that their corresponding initial concentrations are huge compared with the concentration of any other ion in the electrolyte. Indeed the only important affection on this couple of species is the electric field (migration). Such a field directly affects the Cl^- ion and, by Eq. (4), the Na^+ cation neutralizes the charge of the electrolyte at any point. The effect of Reaction C (Table 2) on Cl^- concentration is neglectable since the initial concentration of Mg^{2+} is almost 10^{-15} times smaller than the Cl^- concentration.

Nonetheless, the effect of Cl^- concentration on Reaction B is important because such ion competes with OH^- to form magnesium compounds. Regarding the H_2 generated by Reaction (10), it is

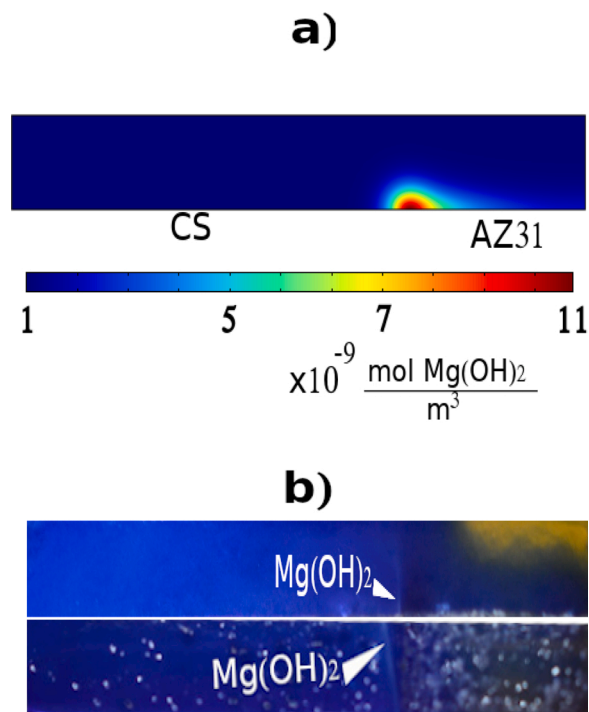


Fig. 5. (a) Numerical predictions about the precipitation of the compound $Mg(OH)_2$. (b) Contrasted cross section view, and bottom surface, of the electrolyte once the experiment finished after 1500 s. The white compound, where the metallic joint was located during the galvanic process, validates the numerical predictions about the $Mg(OH)_2$ generation. The blistered surface indicates the H_2 bubbles evolution in both the AZ31 and CS surfaces.

Table 1
Simulation parameters considered during computations.

Species	z_i	D_i^0 [10^{-9} m ² /s]	C_{bulk} [mol/m ³]	References
Na^+	+1	1.334	600	[34]
Cl^-	-1	2.032	600	[34]
OH^-	-1	4.89	1×10^{-4}	[Experimentally obtained]
Mg^{2+}	+2	0.7063	4.47×10^{-13}	[34]
Mg	0	0.7063	4.98×10^{-9}	Proposed
$Mg(OH)_2$				
$MgCl^+$	+1	0.7063	6.72×10^{-13}	Proposed

H^+ was also considered but its concentration was always calculated from the water equilibrium.

Table 2
Homogeneous reactions and kinetic constants used in the model.

	Reaction equation	k_f	k_b	References
(A)	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	1.00×10^{-8a}	1.00^b	[39]
(B)	$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$	3.7×10^{-7b}	1.665×10^{-7a}	[40]
(C)	$Mg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons MgCl^+$	2.26×10^{-1b}	75.27^a	Proposed

^a mol/m³s.

^b s⁻¹.

important to remark that such a gas is generated just as tiny bubbles that finish inserted into the bottom part of the gelled-electrolyte net. It was not found evidence of bubbles, or blisters, in the middle or top part of the electrolyte.

Finally, it is important to bear in mind that a key property of agar hydro-gels is the spontaneous release of solvent known as syneresis. This property is very important for corrosion measurements on irregular and porous surfaces, ensuring wettability and good electrical contact at the electrode/electrolyte interface. In the present application such a

property guarantees no important differences with the standard dissolution mechanism of metals under liquid electrolytes: the cavities generated on the metallic surface (due to corrosion) must be filled with electrolyte by syneresis. This has been corroborated by our findings, at least during the first 700 s, as no anomalous effects were observed.

5. Concluding remarks

This paper presents an experimentally validated transport model for Mg alloy galvanic corrosion. The use of a polymerized electrolyte allowed to neglect the strong convective effects that normally take place during Mg alloy dissolution and accurately track the evolution of transient iso-pH maps into the electrolyte. The experimental results confirmed the electrochemical kinetics and homogeneous chemical reactions proposed in the theoretical model. The experimental arrangement, however, provided the evolution front of just one pH value.

Authors' contributions

A. Ortiz-Ozuna: Data curation, Writing – Original draft preparation, Validation, Investigation, Formal analysis, Methodology.

F.A. Godínez: Formal analysis, Software, Investigation, Validation.

B. Ramírez-Barat: Writing – Reviewing and Editing.

M.C. García-Alonso: Funding acquisition, Resources.

M.L. Escudero: Funding acquisition, Resources.

S. Fajardo: Visualization, Formal analysis, Writing Reviewing and Editing.

J. Genesca: Supervision, Funding acquisition, Project administration, Resources.

R. Montoya: Conceptualization, Methodology, Visualization, Software, Formal analysis, Writing – Original draft preparation, Supervision, Writing – Reviewing and Editing, Project administration, Funding acquisition, Resources.

Data availability

Data will be made available on reasonable request.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

Acknowledgments

This work has been financed by the UNAM-DGAPA-PAPIIT program (TA100318). A.O acknowledges the Conacyt scholarship. Authors acknowledge the support of GRECCO laboratory from PUNTA-UNAM and valuable scientific discussions with E.Cano.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109061>.

References

- [1] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study, *Electrochim. Acta* 121 (2014) 394–406.
- [2] G.S. Frankel, A. Samaniego, N. Birbilis, Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces, *Corros. Sci.* 70 (2013) 104–111.
- [3] S. Fajardo, G. Frankel, Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium, *Electrochim. Acta* 165 (2015) 255–267.
- [4] S. Fajardo, C. Glover, G. Williams, G. Frankel, The source of anodic hydrogen evolution on ultra high purity magnesium, *Electrochim. Acta* 212 (2016) 510–521.
- [5] A. Pardo, M. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl, *Corros. Sci.* 50 (2008) 823–834.
- [6] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Adv. Eng. Mater.* (1) (1999) 11–33.
- [7] G. Song, A. Atrens, Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 837–858.
- [8] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. Wirth, H. Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials* 26 (2005) 3557–3563.
- [9] X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi, In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys, *Biomaterials* 30 (2009) 484–498.
- [10] S.G. Pantelakis, N. Alexopoulos, A. Chamos, Mechanical performance evaluation of cast magnesium alloys for automotive and aeronautical applications, *J. Eng. Mater. Technol.* 129 (2007) 422–430.
- [11] A. Wendt, K. Weiss, A. Ben-Dov, M. Bamberger, B. Bronfin, *Essential Readings in Magnesium Technology*, Springer, 2016, pp. 65–69.
- [12] J. Hirsch, T. Al-Samman, Superior light metals by texture engineering: optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications, *Acta Mater.* 61 (2013) 818–843.
- [13] R. Mohtadi, F. Mizuno, Magnesium batteries: current state of the art, issues and future perspectives, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 1291–1311.
- [14] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, Prototype systems for rechargeable magnesium batteries, *Nature* 407 (2000) 724–727.
- [15] J.X. Jia, G. Song, A. Atrens, Experimental measurement and computer simulation of galvanic corrosion of magnesium coupled to steel, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 65–74.
- [16] R. Montoya, C. Iglesias, M. Escudero, M. García-Alonso, Modeling in vivo corrosion of az31 as temporary biodegradable implants. experimental validation in rats, *Mater. Sci. Eng. C* 41 (2014) 127–133.
- [17] R. Montoya, M. Escudero, M. García-Alonso, Effect of impurities and electrolyte thickness on degradation of pure magnesium: a finite element study, *Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 1807–1811.
- [18] W. Sun, G. Liu, L. Wang, T. Wu, Y. Liu, An arbitrary lagrangian-eulerian model for studying the influences of corrosion product deposition on bimetallic corrosion, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 829–840.
- [19] D. Höche, Simulation of corrosion product deposit layer growth on bare magnesium galvanically coupled to aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C1–C11.
- [20] H. Isaacs, G. Adzic, C. Jeffcoate, 2000 wr whitney award lecture: visualizing corrosion, *Corrosion* 56 (2000) 971–978.
- [21] A. Ruiz-García, R. Mayen-Mondragon, J. Galván, J.G. Llongueras, R. Montoya-Lopez, The steel-aluminum galvanic system under thin electrolyte films: simulation and validation, *ECS Trans.* 94 (2019) 269–279.
- [22] A. Ruiz-García, E. Jimenez-Gonzalez, E. Cano, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca, R. Montoya, The corrosion products in a carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under thin electrolyte films: an efficient model, *Electrochem. Commun.* 104 (2019) 106485.
- [23] F. Di Turo, C. De Vito, F. Coletti, F. Mazzei, R. Antiochia, G. Favero, A multi-analytical approach for the validation of a jellified electrolyte: application to the study of ancient bronze patina, *Microchem. J.* 134 (2017) 154–163.
- [24] B.R. Barat, E. Cano, The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 751–762.
- [25] B.R. Barat, E. Cano, P. Letardi, Advances in the design of a gel-cell electrochemical sensor for corrosion measurements on metallic cultural heritage, *Sens. Actuators B: Chem.* 261 (2018) 572–580.
- [26] G. Monrrabal, S. Guzmán, I. Hamilton, A. Bautista, F. Velasco, Design of gel electrolytes for electrochemical studies on metal surfaces with complex geometry, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 20–28.
- [27] A. Heyn, Comparison of liquid and gel electrolytes for the investigation of pitting corrosion on stainless steels, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 882 (2020) 012010.
- [28] H. Kang, S. Hwang, Electrochemical characterization of the hydrophobic interaction and the natural convection within agarose gel, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 9706–9713.
- [29] H. Ueno, Y. Endo, Y. Kaburagi, M. Kaneko, New ionically conductive solids of polysaccharides containing excess water, *J. Electroanal. Chem.* 570 (1) (2004) 95–100.
- [30] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.* 37 (18) (2003) 4311–4330.
- [31] O. Dolgikh, H. Simillion, S.V. Lamaka, A.C. Bastos, H.B. Xue, M.G. Taryba, A. R. Oliveira, C. Allély, B. Van Den Bossche, K. Van Den Bergh, et al., Corrosion protection of steel cut-edges by hot-dip galvanized Al (Zn, Mg) coatings in 1 wt% NaCl: Part II. Numerical simulations, *Mater. Corros.* 70 (5) (2019) 780–792.
- [32] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Reliability of numerical models for simulating galvanic corrosion processes, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 349–355.
- [33] M. Islam, Einstein-smolouchowski diffusion equation: a discussion, *Phys. Scr.* 70 (2–3) (2004) 120.

- [34] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 2004.
- [35] J. Deconinck, *Current Distributions and Electrode Shape Changes in Electrochemical Systems*, vol. 75, Springer Science & Business Media, 2012.
- [36] A. Ruiz-García, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca, E. Morales-Murillo, R. Taha-Tijerina, Montoya, Numerical simulation of the aluminum-zinc-steel galvanic system for new designs of automotive chassis, *Mater. Corros.* 71 (2020) 401–408.
- [37] R. Munn, O. Devereux, Numerical modeling and solution of galvanic corrosion systems: Part I. Governing differential equation and electrodic boundary conditions, *Corrosion* 47 (1991) 612–618.
- [38] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films, *Corros. Sci.* 53 (2011) 201–207.
- [39] N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, O. Néel, Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: a discussion on the application of local probe techniques, *Corros. Sci.* 52 (2010) 130–139.
- [40] J.-F. Yan, T. Nguyen, R.E. White, R. Griffin, Mathematical modeling of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 733–742.