



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS

“ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE Zn-Al-Ag.”

Que para obtener el grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA:

M.C. Janet Beltrán González

ASESOR:

Dr. Marco Antonio Espinosa Medina

CO-ASESOR:

Dr. Alberto Ruíz Marines

Morelia, Michoacán. Marzo, 2025.

Dedicatoria

A Dios...

Si nos basamos en nuestra propia fuerza fracasaremos.

A mis hijas

Mis grandes motivos Paula Torres Beltrán y Mia Fernanda Torres Beltrán.

A mis padres...

Gracias por tu instrucción, papá y tu dirección, mamá.

Un árbol no puede escoger el lugar donde crece. Sin embargo, el lugar donde cayó su semilla es el lugar correcto para ese árbol, así el lugar dónde están nuestros padres es el único lugar posible para cada uno de nosotros y por tanto el lugar correcto.

Bert Hellinger.

Agradecimientos.

El trabajo de investigación realizado durante este periodo no hubiera sido posible sin el apoyo académico, moral y espiritual que a través de su experiencia y conocimiento me brindaron y compartieron, por ello agradezco:

A mi asesor el Dr. Marco Antonio Espinosa Medina, quien ha encabezado y guiado está investigación.

A mi Co-Asesor: el Dr. Alberto Ruiz Marines, y sinodales: la Dra. Georgina Carbajal de la Torre, el Dr. Luis Béjar Gómez (D.E.P), la Dra. Lada Domratcheva Lvova y al Dr. Said Robles Casolco; por compartir el acceso a su investigación en la elaboración de la aleación Zn-Al-Ag, denominada Zinag.

Al Doctor Arnoldo Bedolla Jacuinde, como parte del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por su apoyo y experiencia compartida para la realización de las fundiciones, así mismo al Ing. Simón Valdez Medina por su colaboración en los preparativos para cada fundición.

Al Dr. Eliceo Sosa Hernández, del Instituto Mexicano del Petróleo, por su valioso apoyo en mi evaluación predoctoral, además del conocimiento y observaciones en pro del desarrollo, evaluación y análisis de la investigación.

A la Ing. Yulissa Villamar Barajas, por su apoyo en la preparación y desarrollo de las evaluaciones de corrosión.

Al M.C. Arnulfo Zetina Villareal por permitir ser partícipes de su investigación y a su vez compartir sus experiencias en beneficio de la presente investigación.

“El que no vive para servir no sirve para vivir”. Madre Teresa de Calcuta.

Resumen

En la presente investigación se realizó el estudio de los Fenómenos de Corrosión de una aleación superplástica Zn-Al-Ag (4% en peso). La caracterización química y microestructural de llegada de la aleación se llevó mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (XRF), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD). Las evaluaciones electroquímicas se realizaron con dos condiciones de trabajo: la primera en una solución de NaCl 0.5 M; variando el pH en 3, 5, 7, y 10, a una temperatura de 25 °C; la segunda, simulando lluvia ácida y variando la temperatura en 25, 35 y 45 °C; aplicando las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR), y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Se realizaron ensayos de *Stress Corrosion Cracking* (SCC) bajo la condición de *Slow Strain Rate Test* (SSRT), realizadas en aire, en una solución 0.5M (H₂SO₄) para evaluar la susceptibilidad a SCC de la aleación Inconel 625 como referencia. La velocidad de deformación fue de $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, a temperatura ambiente y de acuerdo a los estándares NACE TM-0198 y ASTM G129 [1], de igual manera se evaluaron en una solución de NaCl 0.5 M; variando el pH en 3, 5, 7, y 10, a una temperatura de 25 °C; y simulando lluvia ácida y variando la temperatura en 25, 35 y 45 °C.

Los resultados obtenidos de las evaluaciones electroquímicas muestran el efecto del valor de pH sobre el fenómeno de corrosión. Mediante SEM, se observaron productos de corrosión con tamaños y formas variables, los cuales tuvieron preferencia en zonas con defectos superficiales. El análisis de la capa de productos de corrosión obtenidas por la técnica de resistencia a la polarización lineal se complementó con Difracción de Rayos X (XDR). Compuestos como hidróxido de aluminio AlO (OH), óxido de plata Ag₂O, clorato de sodio NaClO₃, óxido de zinc ZnO y óxido de aluminio Al₂O₃ fueron identificados.

Para las pruebas de lluvia ácida a 25, 35 y 45 °C, el efecto del aumento de la temperatura se evidenció en la mayor cantidad de productos de corrosión observados. El comportamiento electroquímico de la aleación se asoció con un mecanismo de corrosión controlada por difusión finita a través de la capa pasiva formada en la interfaz aleación/solución a temperaturas de 25 y 35 °C, y con un mecanismo de control por activación a 45 °C. Además, al incrementar el potencial a un valor más positivo, la tasa de disolución del metal también aumenta.

En las pruebas de SCC, para la condición de NaCl 0.5M variando el pH en 3, 5, 7, y 10 se determinó la influencia del pH en el comportamiento mecánico de la aleación. El material exhibe la mayor resistencia en ambientes ácidos como lo es pH 3 y 5. El mejor equilibrio entre resistencia y ductilidad se encuentra con pH 7; mientras que la resistencia disminuye significativamente en condiciones alcalinas pH 10.

De los resultados obtenidos para una solución simulando lluvia ácida a Temperaturas de 25°, 35° y 45°C se observa que el aumento de temperatura favorece la deformación y las bajas temperaturas favorecen la fractura. A 35°C se alcanzó el mayor esfuerzo con menor reducción de elongación proporcionando mejor resistencia mecánica en dichas condiciones; mientras que al aumentar la temperatura a 45°C se reduce considerablemente el esfuerzo máximo.

***Aleación ZnAlAg, super plástica, resistencia a la corrosión, electroquímica, agrietamiento por corrosión y esfuerzo. ***

Abstract

In the present investigation was studied the Corrosion phenomena of a superplastic alloy Zn-Al-Ag (4% w). The chemical and microstructural characterization of the alloy was done alloying

X-Ray Fluorescence (XRF), Spectroscopy Electronic Microscope (SEM) y X-Ray Diffraction (XRD) techniques. The electrochemistry evaluations were performed under two work conditions: The first one in a NaCl 0.5 M solution; varying the pH in 3, 5, 7, y 10, at 25 °C; the second one, simulating acid rain and varying the temperature in 25, 35 y 45 °C; allaying potentiodynamic polarization techniques, lineal polarization resistance (LPR), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Stress Corrosion Cracking (SCC) tests were conducted under the Slow Strain Rate Test (SSRT) condition, performed in air and in a 0.5M H₂SO₄ solution to evaluate the SCC susceptibility of Inconel 625 alloy as a reference. The strain rate was $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, at room temperature, and in accordance with the NACE TM-0198 and ASTM G129 standards [1].

Similarly, tests were carried out in a 0.5M NaCl solution, varying the pH to 3, 5, 7, and 10, at a temperature of 25 °C. Additionally, SCC susceptibility was evaluated under simulated acid rain conditions, varying the temperature at 25, 35, and 45 °C.

The obtained results of electrochemical evaluations show the pH value effect over corrosion phenomena. By way of SEM, were observed corrosion products with shifting sizes and shapes, which had preferential zones on superficial defects. The products corrosion layer obtained them by the LPR was complemented with X-Ray Diffraction (XDR). Compounds as Aluminum hydroxide AlO (OH), silver oxide Ag₂O, Zinc oxide ZnO and aluminum oxides (corundum) Al₂O₃ were identified.

For the acid rain tests conducted at 25 °C, 35 °C, and 45 °C, the effect of increasing temperature was evidenced by the greater amount of corrosion products observed. The electrochemical behavior of the alloy was associated with a finite diffusion-controlled corrosion mechanism through the passive layer formed at the alloy/solution interface at 25 °C and 35 °C, while at

45°C, the corrosion mechanism was activation-controlled. Additionally, as the potential **increased to** a more positive value, the metal dissolution rate also increased.

In the SCC tests, for the 0.5M NaCl condition, varying the pH to 3, 5, 7, and 10, the influence of pH on the mechanical behavior of the alloy was determined. The material exhibited the highest resistance in acidic environments, particularly at pH 3 and 5. The best balance between strength and ductility was observed at pH 7, whereas resistance decreased significantly in alkaline conditions (pH 10).

From the results obtained for a simulated acid rain solution at 25 °C, 35 °C, and 45 °C, it was observed that higher temperatures favor deformation, while lower temperatures promote fracture. At 35 °C, the highest stress was achieved with less reduction in elongation, providing better mechanical resistance under these conditions. However, as the temperature increased to 45 °C, the maximum stress was significantly reduced.

Índice

Dedicatoria.....	1
Agradecimientos.....	2
Resumen.....	3
Abstract.....	4
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tablas.....	14
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.....	15
Justificación.....	17
Objetivo General.....	19
Objetivos Particulares.....	19
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO.....	20
2.1 Estado del arte.....	20
2.2 Fundamento teórico.....	23
2.2.1. Sistema Zn-Al-Ag.....	23
2.2.2 Superplasticidad de la aleación Zn-Al-Ag.....	27
2.2.3 Corrosión.....	28
2.2.3.1 Generalidades.....	28
2.2.3.2 Fundamentos de corrosión.....	31
2.2.3.3. Reacciones electroquímicas.....	33
2.2.3.4 pH de las soluciones.....	37
2.2.3.5 Leyes de Faraday.....	37
2.2.3.6 Velocidad de corrosión.....	38
2.2.3.7. Tipos de corrosión.....	40
2.2.4 Termodinámica electroquímica y cinética de relevancia para la corrosión.....	59
2.2.4.1 Termodinámica.....	59
2.2.4.2 Relación de ΔG a E_r	60
2.2.4.3 Ecuación de Nernst.....	62
2.2.4.4 Diagramas de <i>Pourbaix</i>	62
2.2.5 Técnicas electroquímicas.....	66
2.2.5.1 Extrapolación Tafel.....	69
2.2.5.2 Pasividad y corrosión localizada.....	71

2.2.5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	76
Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	81
3.1 Preparación de materiales intermetálicos y sus dispositivos de preparación.	81
3.1.1 Fabricación de aleación Zn-Al-Ag (4% en peso).....	81
A. Primera fundición.....	81
B. Segunda fundición.....	82
3.1.2 Laminación.....	84
A. Primera fundición.....	85
B. Segunda fundición.....	86
3.1.3 Caracterización química y microestructural.....	86
3.1.3.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	87
3.1.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	88
3.1.3.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	89
3.2 Evaluaciones electroquímicas.....	90
3.2.1 Preparación de probetas.....	90
3.2.2 Preparación de soluciones electrolíticas.....	91
3.2.2.1 Solución NaCl 0.5M.....	92
3.2.2.2 Lluvia ácida.....	92
3.2.3 Dispositivo experimental de pruebas electroquímicas.....	92
3.2.3.1 Solución NaCl 0.5 M.....	93
3.2.3.2 Lluvia ácida.....	93
3.3 Métodos electroquímicos experimentales usados.....	94
3.3.1 Resistencia a la polarización lineal (LPR).....	94
3.3.1.1 Solución NaCl 0.5M, pH 3,5,7,10.....	94
3.3.1.2 Lluvia ácida, Temperatura: 25, 35 y 45 °C.....	95
3.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	95
3.4 Caracterización microestructural de los productos de corrosión.....	95
3.5 Agrietamiento por corrosión bajo tensión. Stress corrosión cracking, SCC.	96
3.5.1 Elaboración de probetas.....	96
3.5.2 Dispositivo experimental.....	98
Capítulo 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	100
4.1 Preparación de materiales intermetálicos.....	100
4.1.1 Fundiciones.....	100

4.1.3 Laminación.....	101
4.2 Caracterización microestructural.....	102
4.2.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	102
4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD).	103
4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	105
4.3 Métodos experimentales. Técnicas electroquímicas y caracterización de productos de corrosión.....	108
4.3.1 Solución NaCl 0.5 M; pH: 3, 5, 7 y 10.....	108
4.3.1.1 Mediciones potenciodinámicas electroquímicas en solución NaCl 0.5M.	108
4.3.1.2 Resistencia a la polarización lineal (LPR). Solución NaCl 0.5M.	110
4.3.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica en solución NaCl.	115
4.3.1.4 Caracterización de los productos de corrosión.	120
4.3.2 Solución lluvia ácida; pH: 3.3; T: 25, 35 y 45 °C.	123
4.3.2.1 Mediciones potenciodinámicas electroquímicas. Lluvia ácida.	123
4.3.2.2 Resistencia a la polarización lineal (LPR). Lluvia ácida.....	124
4.3.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica, Lluvia ácida.	128
4.3.2.4 Caracterización de los productos de corrosión. Lluvia ácida.	133
4.4 Agrietamiento por corrosión bajo tensión. Stress corrosión cracking, SCC.	137
4.4.1 Solución NaCl 0.5M; pH: 3, 5, 7 y 10.....	137
Capítulo 5 CONCLUSIONES	143
TRABAJOS A FUTURO.	146
AGRADECIMIENTOS	146
REFERENCIAS	147

Lista de Figuras

Figura 2-1 Diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al con porcentaje en peso [25].	25
Figura 2-2 Sección isotérmica del diagrama ternario de equilibrio Zn-Al-Ag [20].	26
Figura 2-3 Varias disciplinas envueltas en la Ciencia de la Corrosión.	30
Figura 2-4 Relación esquemática entre la ciencia en corrosión y la ingeniería de corrosión y el largo número de variables con las cuales pueden ser operativas cuando la corrosión ocurra.	31
Figura 2-5 Celda de corrosión [36].	35
Figura 2-6. Diagrama esquemático de los cuatro requerimientos para la corrosión. Note que el ánodo y cátodo pueden estar en la misma pieza del material [65].	36
Figura 2-7. Naturaleza heterogénea de la superficie de un metal mostrando varios [32].	36
Figura 2-8 lustración de corrosión uniforme [38]	41
Figura 2-9 Representación esquemática de corrosión localizada por picadura [32]	42
Figura 2-10 Dibujo esquemático del crecimiento de un agujero en un acero inoxidable sumergido en una solución salina aireada.	44
Figura 2-11 Representación esquemática de corrosión por rendija o crevice [38].	45
Figura 2-12 Comportamiento anódico-catódico del acero con capas de zinc y estaño expuestas a la atmósfera. a) se corroe el zinc. b) Se corroe el acero [40].	47
Figura 2-13 Representación esquemática de corrosión-erosión [38].	49
Figura 2-14 Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión por hendidura [40].	51
Figura 2-15 Representación esquemática de la precipitación del carburo de cromo en la frontera de grano de un acero inoxidable AISI 304 sensibilizado [40].	52
Figura 2-16 Ejemplo de la descincificación del latón [40].	56
Figura 2-17 Mecanismos de oxidación en la corrosión seca. a) Difusión de cationes. b) Difusión de aniones [40].	59
Figura 2-18 Diagrama E-pH (Pourbaix) para el agua. El agua es estable entre las líneas “a” y “b” [37].	64
Figura 2-19 Diagrama Eh-pH (Pourbaix) para el zinc a 25 °C [41].	65
Figura 2-20 Diagrama Eh-pH (Pourbaix) para el sistema aluminio-agua [33].	65
Figura 2-21 Diagrama Eh-pH (Pourbaix) para la Ag a 25 °C [32].	66
Figura 2-22 Clasificación de técnicas electroquímicas [42].	67
Figura 2-23 Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha) [42].	68
Figura 2-24 Curvas de polarización. Las líneas de Evans son incluidas [43].	69
Figura 2-25 Ejemplo de datos de polarización reales que ilustran los problemas asociados al análisis de regiones de Tafel limitadas o falsas [37].	70
Figura 2-26 Diagrama esquemático Evans par aun material que exhibe una capa gruesa de pasivación [37].	73
Figura 2-27 Comportamiento típico de disolución anódica de un metal activo-pasivo. E_{pp} = potencial de pasivación primario, i_{crit} = densidad de corriente anódica crítica, y i_{pass} = densidad de corriente pasiva [44].	74
Figura 2-28 a) Modelo de un circuito eléctrico equivalente usado para representar una interfase electroquímica sometida a corrosión en ausencia de control de difusión. R_p es la resistencia a la polarización, C_{dl} es la capacitancia de doble capa, R_p es la resistencia a la	

polarización, y R_s es la resistencia a la solución [46]. (b) Modelo del circuito equivalente cuando el control de difusión es aplicado; es la impedancia de Warburg [45].	77
Figura 2-29 Datos de impedancia electroquímica para magnesio fundido al 99,9% en borato de sodio con pH 9,2 presentados en formato Nyquist. (Reproducido con autorización de ECS, The Electrochemical Society.) [31].	79
Figura 2-30 Gráficos de magnitud de Bode y ángulo de fase que muestran la dependencia de la frecuencia de Impedancia electroquímica para el modelo de circuito equivalente de la figura 28 (a) [45]. (Reimpreso con permiso de ASM International ®. Reservados todos los derechos. www.asminternational.org.) [31].	80
Figura 3-1 Vaciado de aleación en lingotera y obtención de lingote. (a) Recalentamiento del crisol con el aluminio. (b) Vaciado de la fundición de Zn- 24%Al- 4%Ag. (c) Fundición de Zn- 24%Al- 4%Ag en lingotera.	82
Figura 3-2 a) Horno de inducción al vacío, marca CONSARC. b) Corte de zinc y aluminio para fundición.	83
Figura 3-3 Horno de inducción al vacío, marca CONSARC, introducción de plata, aluminio y zinc.	84
Figura 3-4 Molde para vaciado de aleación Zn-Al-Ag (4%w).	84
Figura 3-5 Equipo de laminación. Laboratorio del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. UMSNH	85
Figura 3-6 Sección de lingote de una aleación Zn-Al-Ag (4% en peso), laminado de 80mm a 2mm de espesor	85
Figura 3-7 Proceso de laminación de una aleación Zn-Al-Ag (4%W) de dimensiones 45x45x153 mm.	86
Figura 3-8 Muestra con pulido acabado tipo espejo para XRF.	87
Figura 3-9 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X; marca BRUCKER, modelo S8 TIGER	87
Figura 3-10 Microscopio Electrónico de -Barrido. Joel JSM- 7600F	88
Figura 3-11 Vista externa de IM4000Plus marca Hitachi con controlador de temperatura de refrigeración.	89
Figura 3-12 Denton Vacuum Desk II. Equipo para realizar sputtering. Posgrado en ciencias en Metalurgia. Tecnológico Nacional de México, Campus Morelia.	89
Figura 3-13 Difractómetro de Rayos X	90
Figura 3-14 Probetas desbastadas con papel lija SiC gruesa de 100 hasta lija fina 600, de una aleación Zn-Al-Ag (4%w).	90
Figura 3-15 Equipo DDC Hot Spot Thermocouple Welder	91
Figura 3-16 Procedimiento de soldadura de alambre a probetas de Zn-Al-Ag (4%w), para realizar pruebas electroquímicas., y probetas desbastadas (soldadas) para las evaluaciones electroquímicas.	91
Figura 3-17 Configuración de celda electroquímica	93
Figura 3-18 Equipo para evaluación electroquímica SP-300.	93
Figura 3-19 Configuración para pruebas electroquímicas. a) potencióstato/galvanostato, b) control de temperatura.	94
Figura 3-20 Probetas con productos de corrosión por diferentes soluciones y técnicas electroquímicas.	96
Figura 3-21 Espécimen de prueba estándar SSRT [48]	96
Figura 3-22 Dimensiones de probeta maquinada para prueba SSR.	97

Figura 3-23 Probetas maquinadas para realiza pruebas SSR, de acuerdo a NACE TM-0198.	98
Figura 3-24 Configuración para prueba SSRT.	99
Figura 3-25 Configuración de celda electroquímica para prueba SSRT.	99
Figura 4-1 Lingote obtenido utilizando un horno de inducción de una aleación base Zn-Al-Ag.	100
Figura 4-2 Lingote obtenido utilizando un horno de inducción al vacío de una aleación base Zn-Al-Ag.	101
Figura 4-3 Secciones laminadas de una aleación base Zn-Al-Ag	101
Figura 4-4 Lingote después de ser laminado hasta obtener un espesor de 13 mm de una aleación base Zn-Al-Ag.	102
Figura 4-5 Difractograma de rayos-X de una muestra de una aleación base Zn-Al-Ag	104
Figura 4-6 Muestra después de ser laminada de una aleación base Zn, Al y Zn. a) imagen a X500, b) Análisis químico general mediante EDS de la superficie de la muestra [13].	105
Figura 4-7 Distribución de la microestructura de una aleación de Zn-Al-Ag (Ag 4% peso) observada con SEM-BSE a una magnificación de x2500.	107
Figura 4-8 Mapeo químico elemental de una aleación Zn-Al-Ag (4 % en peso), a) imagen microestructural BSE, b) mapeo elemental (Zn, Al ,Ag)	107
Figura 4-9 Curvas potenciodinámicas de Zn-Al-Ag (72, 24 y 4 % peso), sumergidas en una solución de NaCl 0.5M con diferentes valores de pH.	109
Figura 4-10 Cinéticas de R_p y E_{corr} de la aleación Zn-Al-Ag en la solución de NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH: a) R_p , b) E_{corr} . La línea continua representa la curva de valores obtenidos mediante el ajuste matemático	111
Figura 4-11 Mediciones a largo plazo de la aleación base Zn-Al-Ag en la solución de NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH: a) i_{corr} y b) cinética de CR. La línea continua representa la curva de valores obtenidos mediante el ajuste matemático	112
Figura 4-12 Mediciones EIS al inicio de la inmersión de la aleación en la solución de NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH, a) Gráficos de Nyquist y b) Bode. Las curvas con línea discontinua corresponden al ajuste de los datos experimentales aplicando el modelo del ECM-1.	117
Figura 4-13 Mediciones EIS al final de la inmersión (después de 26 horas). a) Diagramas de Nyquist y b) Diagramas de Bode. Las curvas con línea discontinua corresponden al ajuste de los datos experimentales aplicando el modelo del ECM-2.	117
Figura 4-14 Modelos análogos de Circuitos Equivalentes: a) MCE-1, b) MCE-2	119
Figura 4-15 Morfología por SEM de muestras corroídas sumergidas en solución de NaCl 0,5 M: a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7, y d) pH 10.	121
Figura 4-16 Análisis químico de las muestras corroídas mediante: a) EDS y b) espectroscopia de rayos X.	122
Figura 4-17 Curvas potenciodinámicas del Zn-Al-Ag en lluvia ácida a 25, 35 y 45 °C.	123
Figura 4-18 Resultados LPR de Zn-Al-Ag en lluvia ácida a 25, 35 y 45 °C. Cinéticas de: a) E_{corr} , b) R_p , y b) i_{corr}/CR	125
Figura 4-19 Resultados LPR de Zn-Al-Ag en lluvia ácida a 25, 35 y 45 °C. Cinéticas de i_{corr} y CR.	127
Figura 4-20 Mediciones EIS al inicio de la inmersión de la aleación en solución de lluvia ácida a diferentes temperaturas, a) Gráficos de Nyquist y b) Bode	129
Figura 4-21 Mediciones EIS a las 24 horas de inmersión de la aleación en solución de lluvia ácida a diferentes temperaturas, a) Gráficos de Nyquist y b) Bode	130

Figura 4-22 Modelos análogos de Circuitos Equivalentes: a) MCE-3, b) MCE-4.	132
Figura 4-23 Morfología de la superficie de la aleación Zn-Al-Ag. a) no corroído, corroído a b) 25 °C, c) 35 °C, d) 45 °C. Mapeo elemental EDS de (a) z1 y (f) z2 en la Fig. 4-23d.	134
Figura 4-24 Gráfica esfuerzo–deformación (σ - $\% \epsilon$) obtenida mediante SSRT, de una aleación Zn-Al-Ag(4%w), en una solución de NaCl 0.5M con valores de pH: 3, 5, 7 y 10.	139
Figura 4-26 Fractografías de las probetas de Zn-Al-Ag en una solución de NaCl 0.5M a pH de: a) 3, b) 5, c) 7 y d) 10. Imágenes de la periferia de la sección transversal.	142

Lista de Tablas

Tabla 2-1 Características y propiedades de elementos constituyentes de una aleación Zn-Al-Ag. [23].....	24
Tabla 2-2 Proceso de degradación física y su entorno [32].....	32
Tabla 2-3 Velocidad de corrosión de severidad relativa [32].....	39
Tabla 2-4 Situaciones que pueden originar corrosión bajo tensión en metales y aleaciones [40].	55
Tabla 2-5 Lista parcial de Potenciales electroquímicos estándar [37].....	61
Tabla 3-1 Cálculo de la masa para una fundición de tres kilogramos de una aleación Zn-Al-Ag (4%).	83
Tabla 3-2 Dimensiones de probeta para prueba SSR	97
Tabla 4-1 Porcentaje de composición, aleación base Zn-Al-Ag.	102
Tabla 4-2 Porcentaje de composición, aleación base Zn-Al-Ag.	103
Tabla 4-3 Parámetros potenciodinámicos obtenidos por el método de intersección, para la aleación base Zn-al-Ag inmersa en una solución de NaCl 0.5M con diferentes valores de pH	109
Tabla 4-4 Parámetros de los ajustes de datos de R_p utilizando los modelos de la ecuación 42 y 43.	113
Tabla 4-5 Parámetros de los ajustes de datos de i_{corr} y CR utilizando los modelos de las ecuaciones 37 y 38.....	114
Tabla 4-6 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos al inicio de la inmersión de la aleación Zn-Al-Ag en la solución NaCl 0.5M, aplicando el MCE-1.	119
Tabla 4-7 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos a 26 horas inmersión de la aleación Zn-Al-Ag en La solución NaCl 0.5M, aplicando el MCE-2	119
Tabla 4-8. Parámetros de polarización de los resultados del TF (de la Fig. 4-17).	124
Tabla 4-9. Parámetros de los ajustes de datos de R_p , utilizando los modelos de las ecuaciones 44 y 45	126
Tabla 4-10 Parámetros de los ajustes de datos de i_{corr} y CR utilizando el modelo de la ecuación 46 y 47.	128
Tabla 4-11 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos al inicio de la inmersión de la aleación Zn-Al-Ag en lluvia de ácida a diferentes temperaturas, aplicando el MCE-3.	132
Tabla 4-12 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos a 24 horas de inmersión en lluvia de ácida a diferentes temperaturas, aplicando el MCE-4.	133
Tabla 4-13 Análisis químico por EDS de la aleación de llegada y corroída (figura 4-23e-f).	135
Tabla 4-14 Parámetros de las propiedades mecánicas obtenidas sobre las curvas σ - $\% \epsilon$, [1,48].	141

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades de las aleaciones de Zn son factibles para varios campos de aplicación debido a que son susceptibles o resistentes al fenómeno de corrosión. La adición de elementos como el Al han mostrado ventajas en eficiencia y costo en comparación con aleaciones Zn-Cu [2]. La adición de Ag en las aleaciones de Zn-Al ofrecen mejores propiedades físicas y mecánicas [3-6]. Investigaciones sobre la resistencia a la corrosión en aleaciones Zn-Al han determinado la influencia de la relación peso Zn/Al; al ser el Al más activo que el Zn se observó que conforme el contenido de aluminio incrementa, la razón de corrosión decrece [7]. Sin embargo, en soluciones con valores cercanos de pH 3, simulando lluvia ácida, éste se incrementa drásticamente [8]. A su vez, el uso de la aleación como recubrimiento variando la cantidad de peso en plata, muestra un incremento del 60% en la vida útil del material [9,10]. Investigaciones realizadas con aleaciones donde el zinc es la matriz y éstas se exponen a una solución de 0.6M NaCl, se ha encontrado que se forma una capa porosa de productos de corrosión consistente en cloruro de hidróxido de zinc y carbonato de hidróxido de zinc, que tienden a formarse irregularmente y en áreas con defectos superficiales [11,12].

Lo antes mencionado motiva en la presente investigación al estudio de los fenómenos de corrosión y la influencia de la variación del pH de una solución 0.5M NaCl y la lluvia ácida simulada variando la temperatura como medios de corrosión en una aleación de Zn-Al-Ag (4% en peso) [13]; aplicando las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se inició con la caracterización microestructural de la aleación utilizando las técnicas de fluorescencia de rayos-X (XRF), emisión de electrones secundarios con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (RXD). Posteriormente se iniciaron las evaluaciones electroquímicas

en una solución 0.5M NaCl variando el pH 3, 5, 7, y 10, a una temperatura de 25 °C; y también en una solución de agua de lluvia simulada, considerando las temperaturas de 25, 35 y 45 °C. La caracterización cualitativa de los productos de corrosión se observó en el microscopio electrónico de barrido, y con la difracción de rayos-X se corroboraron los compuestos que los conforman mientras que la información cuantitativa se obtuvo mediante el análisis de los datos graficados con cada una de las técnicas electroquímicas, permitiendo tener valores de referencia para comparar las propiedades anticorrosivas de la aleación con elementos, compuestos o aleaciones utilizadas en la actualidad bajo condiciones similares.

Justificación

Actualmente ha aumentado el interés en el estudio de los fenómenos de corrosión en aleaciones aplicadas en diferentes áreas, debido a los beneficios que han traído consigo tanto para mejorar la calidad de vida del ser humano, así como su aplicación en la industria [14,15]. En el caso del Zn y sus aleaciones, el interés práctico de la adición de aluminio al zinc proviene del refinamiento de grano que la adición de Al proporciona a la microestructura de la aleación de Zn; mejorando sus propiedades mecánicas, como la durabilidad, maquinabilidad, conductividad térmica, resistencia a la corrosión, eficiencia de anodizado, y el conformado superplástico: manufacturando formas complejas a partir de hojas metálicas, con especial énfasis en el sector aeroespacial y automotriz, además de diversas aplicaciones en arquitectura y productos de consumo [2,10,16]. Sin embargo, es muy importante comprender el origen de la corrosión en aleaciones con aluminio, las cuales provienen de la falta de homogeneidad microestructural tal como es la formación de intermetálicos, éstos últimos son idóneos para la actividad de corrosión localizada, pero que a su vez mejoran las propiedades mecánicas de dichas aleaciones. Las técnicas electroquímicas aplicadas de forma general y particular permiten el estudio de los fenómenos de corrosión, tal es el caso de los resultados obtenidos al realizar evaluaciones electroquímicas en aleaciones de Zn-Al, se ha observado que el aluminio contrarresta la facilidad a la corrosión que experimenta el Zn en contacto con el Fe. La oxidación selectiva de las aleaciones Zn-Al es más rápida y más profunda, cuanto mayor es el contenido en impurezas de Pb, Cd, Bi, Sn, etc., presentes en el Zn empleado [16,17].

El desafío actual, es la introducción y aplicación en la industria de aleaciones y recubrimientos anticorrosivos a través de estrategias adecuadas, ya que factores como los altos costos de producción y la falta de evaluaciones comparativas han retrasado su uso [16].

Desde su desarrollo las aleaciones compuestas por Zn-Al-Ag, variando su porcentaje en peso de la plata, han presentado propiedades químicas, físicas y mecánicas mejores que las registradas para aleaciones utilizadas comúnmente como es Zn-Al-Cu. Esto motiva a la presente investigación debido a los resultados obtenidos en la relación a la caracterización microestructural, en específico de la aleación eutéctica Zn-Al-Ag (4% en peso), la cual muestra la formación de fases intermetálicas, ϵ (épsilon) y δ (delta) correspondientes a las fases AgZn_3 y Ag_3Al , respectivamente. La primera tiene efecto en el refinamiento de grano, lo que trae consigo la superplasticidad reduciendo costos de conformado [13,18]. El segundo aspecto relevante es el estudio de los fenómenos de corrosión de la aleación Zn-Al-Ag, ya que ha presentado un efecto inhibitorio a la corrosión al ser usada como recubrimiento [9], sin embargo, es necesario obtener datos cuantitativos y cualitativos a través de métodos electroquímicos bajo condiciones similares a las que se someten otros materiales en la actualidad, que permitan comparar y analizar los datos obtenidos como marco de referencia sobre su capacidad de resistencia a la corrosión, con factibilidad de ser aplicada en diversas áreas ingenieriles.

Objetivo General

Analizar los fenómenos de corrosión de una aleación superplástica Zn-Al-Ag (4% en peso), en dos soluciones acuosas: la primera, en una solución de NaCl 0.5 M; variando el pH en 3, 5, 7, y 10, a una temperatura de 25 °C y la segunda, en una solución de lluvia ácida simulada, variando la temperatura en 25, 35 y 45 °C; aplicando técnicas electroquímicas.

Objetivos Particulares

1. Realizar la caracterización microestructural de la aleación Zn-Al-Ag (4% en peso).
2. Realizar evaluaciones electroquímicas en una solución de NaCl 0.5 M; variando el pH en 3, 5, 7, y 10, a una temperatura de 25 °C. Aplicando las técnicas de polarización pontenciodinámica (TF), resistencia a la polarización lineal (LPR), y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
3. Realizar evaluaciones electroquímicas en una solución de lluvia ácida simulada a diferentes temperaturas (25, 35 y 45 °C) mediante el uso de técnicas electroquímicas de polarización pontenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
4. Obtener la caracterización química y microestructural de la capa de productos de corrosión de la aleación, usando las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (XRF), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD).
5. Análisis y discusión de los resultados.

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Estado del arte

Actualmente, la innovación en aleaciones más ligeras, como lo son las aleaciones de Al y Mg, han abierto la puerta a la aplicación potencial de éstas en la industria en diversas áreas, por tanto, es necesario conocer las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de dichas aleaciones. Entre las aleaciones que ofrecen mejoras en las propiedades para ser aplicadas en diversos ámbitos, se encuentran las aleaciones de Zn. Ejemplo de ello es la aleación Zn-Al [19], dónde la superplasticidad es una de las propiedades más relevantes.

El desarrollo de una aleación eutectoide Zn-Al agregando Ag desde 1% hasta 4% en peso, ha despertado interés para ser estudiada. Ésta fue desarrollada en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM [20]. Desde entonces se han realizado diversas investigaciones en torno a dicha aleación para enriquecer su caracterización de forma cuantitativa y cualitativa, determinándose que la adición de Ag (1 a 6.15 % en peso) mejora la superplasticidad y las propiedades mecánicas debido a los cambios en la microestructura. En particular, produce un refinamiento del grano, aumentando la relación de deformación para una máxima superplasticidad [3]. Ésta última es la base en la industria comercial del conformado superplástico, manufacturando formas complejas a través de hojas metálicas, industria presente por más de 40 años y con miles de toneladas de partes metálicas procesadas, con énfasis en los sectores aeroespacial y automotriz; numerosas aplicaciones en la arquitectura y productos de consumo.

Actualmente se sabe que el tamaño de grano menor a $10\text{ }\mu\text{m}$, y una temperatura para procesos controlados de difusión aproximada a $0.5\text{ }T_m$; donde T_m es la temperatura de trabajo de deformación del material, los cuales son factor para proporcionar propiedades de

superplasticidad de los materiales. En la práctica estos dos requisitos son incompatibles porque el crecimiento de grano ocurre a altas temperaturas y en metales puros o en soluciones sólidas de aleaciones. Lo anterior conlleva a que los metales superplásticos generalmente presentan dos fases o contienen una dispersión fina de una segunda fase que inhibe el crecimiento de grano [21].

En este sentido, los resultados obtenidos de la caracterización microestructural de una aleación superplástica de Zn-Al-Ag (72, 24, y 4, en % peso) respectivamente, mostraron que la adición de Ag (en 4%) mejoró el refinamiento de grano, y su microestructura presentó compuestos intermetálicos (Ag_3Al y AgZn_3), homogéneamente dispersados en la microestructura de la fase Zn-Al en solución. El tamaño de grano observado después del proceso de laminación fue menor a $10\text{ }\mu\text{m}$, y esto cumple con una de las condiciones que garantiza tener la propiedad de superplasticidad [13].

La aleación de base Zn-Al-Ag (Ag de 1 a 6.5 % en peso) además de ser tenaz, resistente y ligera, a la vez cuenta con propiedades térmicas y mecánicas que permiten su manufactura en forma de lámina e incluso espuma metálica con aplicación como material biomédico, antisísmico, armamentístico y automotriz [5,6]. Adicionalmente, se han llevado a cabo investigaciones referentes en el área de corrosión con este tipo de aleación, ya sea como recubrimiento protector a la corrosión, evaluando el efecto de la cantidad de plata sobre la resistencia a la corrosión para aplicaciones potenciales en la protección contra la corrosión. Diversas investigaciones enfocadas a la evaluación de la influencia de la concentración de sal sobre el comportamiento de corrosión de materiales ingenieriles, indicaron que la tendencia de la velocidad de corrosión está marcada preferencialmente hacia la reacción anódica más que por la reacción catódica, además de observar los fenómenos de corrosión localizada y pasivación. [21,22]. Ahora bien,

considerando que la cantidad de plata en la aleación Zn-Al tiene efecto sobre las propiedades mecánicas, y añadiendo desde 0.5 hasta 4.24% en peso de Ag; se han realizado estudios del efecto de la concentración de Ag en la resistencia a la corrosión, aplicando técnicas electroquímicas en solución de NaCl 0.5M. En este estudio se observó que los productos de corrosión tienden a adherirse en las superficies con hendiduras, y se determinó que la aleación con 2.12 % de peso de Ag presenta la mayor resistencia a la corrosión [10].

Otro factor que promueve la corrosión ambiental es la acidificación de la lluvia que precipita, conocida como lluvia ácida, la cual contiene altas concentraciones de ácidos de sulfuro y nitrógeno. La degradación en los materiales debido a las condiciones ambientales como la temperatura, la lluvia, y la contaminación en zonas industriales enfrenta el desequilibrio de la relación entre el costo de producción y su rentabilidad, provocando ampliar los casos de estudio en relación a los fenómenos de corrosión. La mayor efectividad y estrategia de protección de corrosión en la práctica, es crear una barrera entre el ambiente y la superficie de la aleación. Por tanto, cada vez se hace necesario aplicar nuevos recubrimientos anticorrosivos. En general, se ha recurrido provocar la formación de una capa como barrera previniendo el contacto de agentes corrosivos con la superficie del metal la cual es llamada protección pasiva o pasivación [16]. El zinc y sus aleaciones tiene buena resistencia a la corrosión, debida principalmente a la formación de una capa protectora. Con la finalidad de tener mayor información, entender los mecanismos de corrosión y obtener datos de referencia de la aleación de Zn-Al-Ag (4% en peso) se realizó la presente investigación bajo los siguientes parámetros: en una solución de NaCl 0.5 M con pH 3,5,7,10 y otra solución de lluvia ácida con temperaturas de 25, 35 y 45 °C.

2.2 Fundamento teórico

2.2.1. Sistema Zn-Al-Ag.

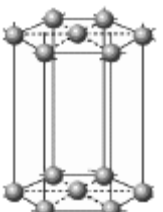
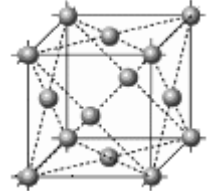
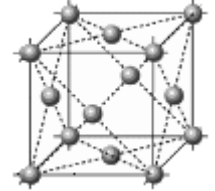
Una aleación Zn-Al-Ag se compone de tres elementos zinc, aluminio y plata. El primer elemento es la matriz de la aleación; mientras que el aluminio y la plata se encuentran en menor proporción. A continuación, se mencionan las características más importantes de estos elementos composicionales.

El zinc se oxida en presencia de aire húmedo como medio de protección para evitar la corrosión. Tiene una gran resistencia a la deformación plástica en frío, sin embargo, disminuye en caliente. Por ello si es necesario un proceso de laminación deberá hacerse por encima de los 100 °C. Cuenta con una estructura cristalina del tipo hexagonal compacta (HCP) Tabla 2-1. En estado puro el aluminio es blando y maleable; tiene muy poca resistencia mecánica y un límite de resistencia en tracción de 160-200 N/mm² (160-200 MPa). Tiene una buena conductividad eléctrica y térmica; además de su buena reflectividad. Es de baja densidad y cuenta con alta resistencia a la corrosión. Todo ello le hace adecuado para la fabricación de cables eléctricos y láminas delgadas, pero no como elemento estructural. Para mejorar estas propiedades se alea con otros metales, lo que permite realizar sobre él operaciones de fundición y forja, así como la extrusión del material. También de esta forma se utiliza como soldadura. Tiene una estructura cristalina del tipo centrada en la cara (FCC) Tabla 2-1. [23]

La plata es un metal que en estado puro es muy blanco, es resistente al aire y agua. Cuenta con excelentes propiedades mecánicas debido a que es muy dúctil y maleable; además de poseer la mejor conductividad térmica y eléctrica de todos los elementos de la tabla periódica. Al igual que el aluminio su estructura cristalina es del tipo centrada en la cara (FCC) Tabla 2-1 [23].

Debido a las propiedades que aporta cada elemento a una aleación Zn-Al-Ag se logran buenas propiedades mecánicas, como maleabilidad, resistencia mecánica y superplasticidad entre otras.

Tabla 2-1 Características y propiedades de elementos constituyentes de una aleación Zn-Al-Ag. [23].

Elemento	Símbolo	Estado Ordinario	Punto de fusión °C	Módulo de Young, GPa	Estructura cristalina	Figura de la Estructura Cristalina
Zinc	Zn	sólido	419.53	108	HCP	<i>Tabla 2-2</i> 
Aluminio	Al	sólido	660	70	FCC	
Plata	Ag	sólido	962	82.7	FCC	

La aleación Zn-Al-Ag, parte de una aleación de base Zn-Al, Fig. 2-1, modificada con plata, ésta tiene un comportamiento microestructural cercano a la composición eutéctode Zn-Al (22 % peso), a temperaturas menores a la eutéctode (≈ 277 °C) [24]. La aleación está constituida por tres fases estables (α - β - η): la fase α es una solución sólida rica en aluminio cuya estructura se basa en la estructura cubico centrado en las caras (FCC). La fase β , es una solución sólida rica en aluminio cuya estructura cristaliza en el sistema FCC y se caracteriza por ser inestable a temperaturas por debajo de 275 °C experimentando una transformación eutéctode $\beta \rightarrow \alpha + \eta$. Mientras que, la fase η , es una solución sólida rica en zinc basada en la estructura del zinc (HCP).

Al calentar la aleación por encima de la temperatura eutectoide, las fases α y η se transforman en una fase única β , con una estequiometría ZnAl. [25]

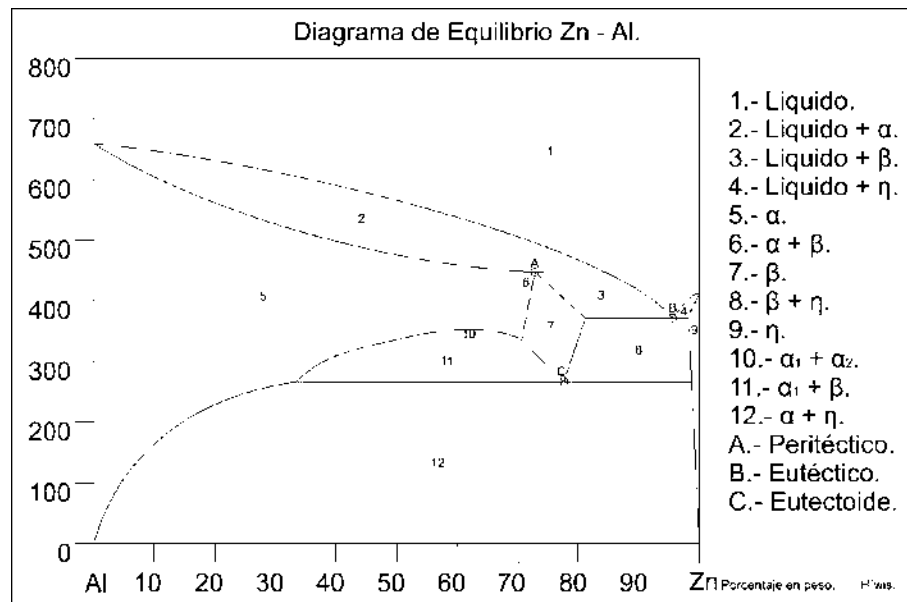


Figura 2-1 Diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al con porcentaje en peso [25].

La reacción peritética expresada como líquido + $\alpha \rightarrow \beta$, se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 443 °C que provoca en las reacciones con contenidos mayores de zinc (60% en peso), la presencia de la fase primaria α que se encuentra segregada en el centro de las dendritas de la fase β [25]. Esta fase primaria α es difícil de eliminar debido a que al homogenizar la composición química debe de enriquecer su contenido de zinc tomándolo de la fase η , sin embargo, como ambas fases están físicamente separadas por un cerco de fases α + η en equilibrio, que provienen de la descomposición eutectoide de la fase β , las distancias que deben moverse los átomos para homogenizar la composición química son demasiado grandes. [25]

Los tratamientos térmicos sobre la aleación Zn-Al, aceleran las reacciones que dan lugar a los cambios de microestructura conocidas, de tal forma que se puede eliminar la diferencia en la concentración [26]. De acuerdo al diagrama de fases ternario Zn-Al-Ag, Fig. 2-2 se determina

que al adicionar plata en cantidades menores de 1% en peso, para modificar la aleación eutectoide Zn-(22% en peso) Al, ésta se disuelve totalmente dentro de la fase η , rica en zinc y que no da lugar a la formación de nuevas fases. Al agregar cantidades mayores de 1% en peso dentro del sistema binario Zn-Al en la región rica en Zn, se transforma una fase que contiene plata, que esta designada por ε . La fase ε , es un compuesto intermetálico de plata y zinc con una estequiometria cercana al AgZn_3 , su estructura es hexagonal compacta [27]. La cantidad relativa de una u otra fase, está gobernada por la composición química y por la temperatura, de esta forma se localizan dos reacciones de equilibrio reportadas, estas reacciones son las siguientes:

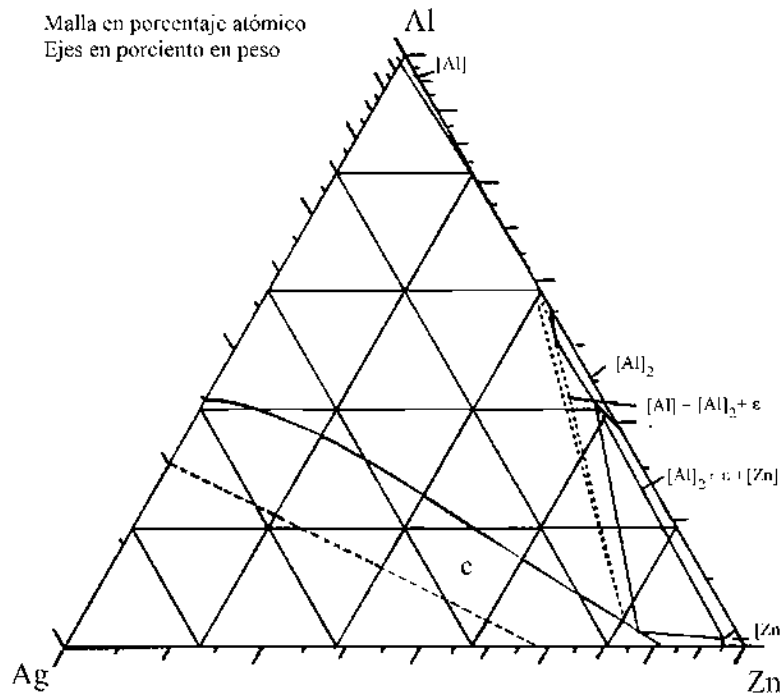
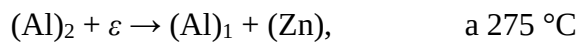


Figura 2-2 Sección isotérmica del diagrama ternario de equilibrio Zn-Al-Ag [20].

Para producir propiedades superplásticas en aleaciones Zn-Al se debe de tener presente lo siguiente: [28]

- Control en la colada de la aleación.
- Determinación del tratamiento térmico que se efectuará a la solución sólida.
- La presencia de un aleante o un refinador de grano (plata).
- Microestructura de grano fino y estable requerida.

La estructura superplástica óptima tiende a ser definida experimentalmente por las aleaciones bifásicas eutécticas y eutectoides, éstas contienen una dispersión fina de una segunda fase que actúa como un refinador de grano [20,28,29].

2.2.2 Superplasticidad de la aleación Zn-Al-Ag.

Las aleaciones Zn-Al tienen propiedades superplásticas y ventajas en eficiencia y costo comparadas con aleaciones Zn-Cu [1]. La propiedad de superplasticidad es la de mayor relevancia en la industria comercial del conformado, manufacturando formas complejas a partir de hojas metálicas, con especial énfasis en el sector aeroespacial y automotriz, con diversas aplicaciones en arquitectura y productos de consumo [2]. Cuando un material policristalino es sometido a tensión, en algún punto se inicia una grieta hasta llegar a la ruptura. Sin embargo, bajo condiciones determinadas, los materiales pueden presentar una elongación hasta de 1000% en el cuello de deformación antes de la ruptura, propiedad conocida como superplasticidad. La deformación es provocada por el deslizamiento de unos granos sobre otros.

Un material que tenga carácter superplástico presenta alguna de las características siguientes: [30]

1. *Tamaño de grano pequeño:* El tamaño de grano debe ser fino, menor que 10 μm en metales. Al disminuir el tamaño de grano aumenta la velocidad de deformación.
2. *Presencia de una segunda fase:* La presencia de partículas pequeñas de segunda fase distribuidas de forma uniforme inhibe el rápido crecimiento del grano que tendría lugar en un

material monofásico a las temperaturas a las cuales se observa la superplasticidad. La resistencia de la segunda fase debe ser parecida a la de la matriz para evitar que aparezcan cavidades en las intercaras matriz/partícula de segunda fase.

3. *Naturaleza de las fronteras de grano:* Las fronteras de grano entre granos adyacentes de la matriz deben ser desordenadas y de ángulo grande ya que éstas son las fronteras que tienen más capacidad para deslizarse. Debido a que el deslizamiento del límite de grano es el modo de deformación predominante durante el flujo superplástico.

4. *Forma de los granos:* Los granos deben ser equiaxiales, para que, al ser aplicado un esfuerzo cortante, los granos se deslicen [30].

Una de las desventajas del conformado superplástico es la velocidad de deformación del material, ya que solo es posible llevarlo a cabo a velocidades muy lentas; ya que al llevar a cabo los ensayos a velocidad relativamente más rápida se pierde el efecto superplástico. El rango de rapidez de deformación de superplasticidad es de 10^{-4} a 10^{-3} s^{-1} .

La adición de Ag en las aleaciones de Zn-Al producen un refinamiento de grano y mejora la relación de deformación para obtener el valor máximo de superplasticidad [3,4]; además de ser tenaz, resistente y ligero al mismo tiempo, con propiedades térmicas y mecánicas que permiten sea manufacturado en forma de hojas e incluso en espuma metálica con aplicaciones como en biomédica, antisísmica, armamentaria y material automotriz. [5,6].

2.2.3 Corrosión

2.2.3.1 Generalidades

En la Tabla periódica existen 85 elementos, cualquiera que sea su uso final, todos los metales en común tienden a reaccionar con su ambiente, a diferente medida y ritmos. Por tanto, la

corrosión es un fenómeno natural y es el ataque destructivo de un metal por su entorno causando un deterioro en las propiedades del metal.

Existen cuatro razones principales por la cuales estudiar la corrosión. Tres de estas razones están basados en cuestiones relativas a la sociedad [31]:

1. *Vida y seguridad humana.* Elevar factores de seguridad, previendo el daño por corrosión de estructuras en puentes y edificios. Colocación de implantes de diferentes aleaciones y que al estar en contacto con tejido y fluidos del cuerpo deben ser anticorrosivos.
2. *El costo de la corrosión.* Costos por reemplazar piezas, partes o componentes en ductos de agua, techos de metal, silenciadores de automóviles, etc. Costos por mantenimiento, reparación o pintura.
3. *Conservación de los materiales.* Costos por diseño al utilizar aleaciones resistentes a la corrosión con recubrimientos o inhibidores de la corrosión.

La cuarta razón es que la corrosión es inherentemente un fenómeno difícil de entender, y su estudio por sí mismo un desafío y una búsqueda interesante. La Ciencia de la Corrosión es un área interdisciplinaria que abarca química, ciencia de los materiales y mecánica, tal como se muestra en la Fig. 2-3. [31]

El estudio del proceso de corrosión acuosa implica la intersección de la Química con la Ciencia en Materiales. Pero la ciencia de la mecánica debe ser añadida para entender el proceso de corrosión mecánicamente asistido, como lo es corrosión bajo tensión y corrosión por fatiga. La Ciencia de la corrosión está dirigida a adquirir conocimientos básicos científicos para entender los mecanismos de corrosión. La ingeniería en corrosión envuelve conocimiento científico acumulado y su aplicación para protección de corrosión. Idealmente la ciencia de la corrosión y

la ingeniería en corrosión se complementan y refuerzan una a otra. Dicha correlación se observa claramente en la Fig. 2-4 [32].

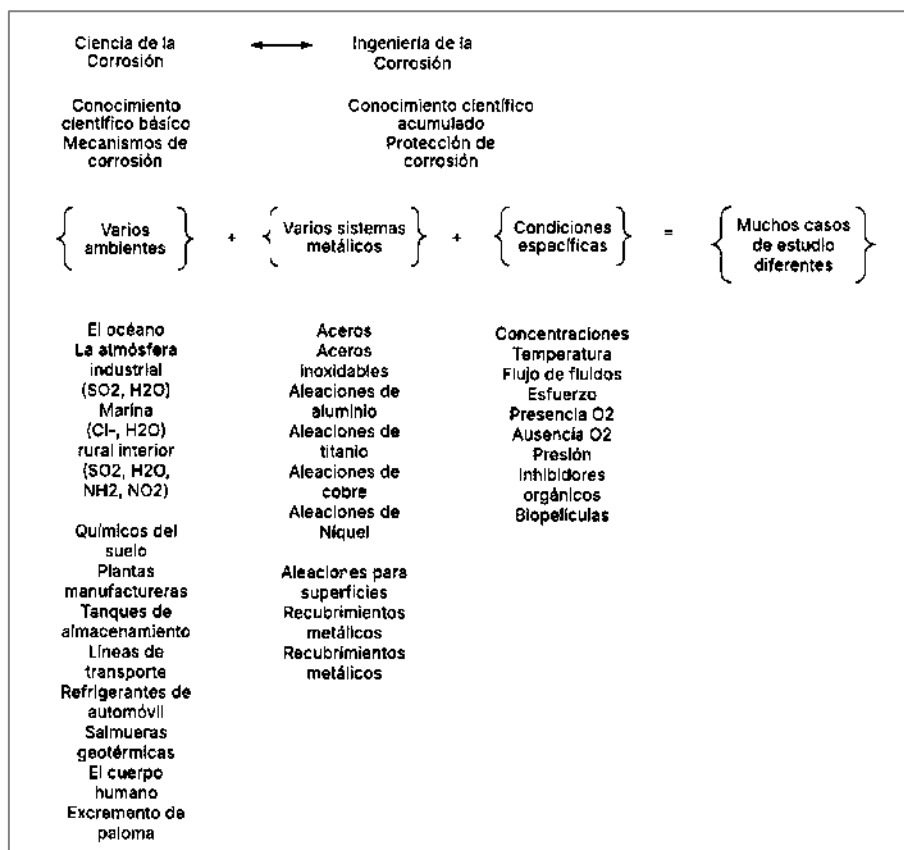


Figura 2-3 Varias disciplinas envueltas en la Ciencia de la Corrosión[32].

Un principio natural en todos los campos de las ingenierías es la degradación de las máquinas y piezas en servicio. Es obvio demostrar que la corrosión constituye una de las fuentes importantes de degradación de los ingenios diseñados por el técnico. Combatir la corrosión significa: prolongar el tiempo de servicio de un ingenio, disminuir su mantenimiento, diseñar con menor costo para un tiempo definido de servicio, o, cuando no, impedir accidentes que pueden provenir de fracturas súbitas, consecuencias del proceso corrosivo. [32]

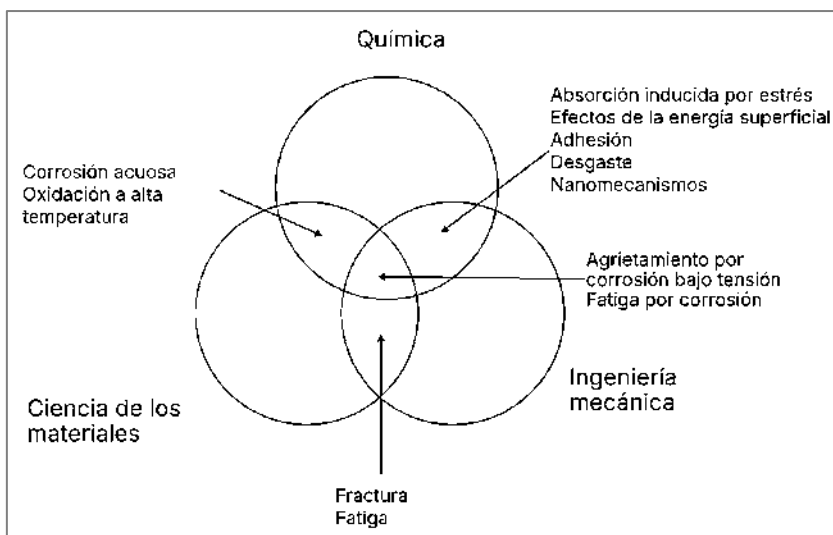


Figura 2-4 Relación esquemática entre la ciencia en corrosión y la ingeniería de corrosión y el largo número de variables con las cuales pueden ser operativas cuando la corrosión ocurra[32].

2.2.3.2 Fundamentos de corrosión.

Se define como corrosión al ataque destructivo que sufre un metal a consecuencia de su interacción con su entorno [32], principalmente por una reacción química. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura y de la concentración de los reactivos y de los productos. Otros factores, como el esfuerzo mecánico y la erosión también, pueden contribuir al deterioro.

La mayor parte de la corrosión de los materiales concierne al ataque químico de los metales, el cual ocurre principalmente por ataque electroquímico, ya que los metales tienen electrones libres que son capaces de establecer pilas electroquímicas dentro de los mismos. Las reacciones electroquímicas exigen un electrolito conductor, cuyo soporte es habitualmente el agua. De aquí que en ocasiones se le denomine "**corrosión acuosa**". Muchos metales sufren corrosión en mayor o menor grado por el agua y la atmósfera. Los metales también pueden ser corroídos por ataque químico directo procedente de soluciones químicas [32].

Otro tipo de degradación de los metales que sucede por reacción química con el medio, es lo que se conoce como "**corrosión seca**", que constituye en ocasiones una degradación importante de los metales especialmente cuando va acompañado de altas temperaturas.

Los metales pueden sufrir degradación por procesos físicos los cuales ocurren en ausencia de un entorno químico. Los procesos de degradación física incluyen: [32]

Fractura- Falla de un metal bajo una carga aplicada.

Fatiga- Falla de un metal bajo cargas cíclicas aplicadas.

Desgaste- Fricción o rozamiento entre materiales.

Erosión o cavitación- Daño mecánico causado por el movimiento de un líquido o el colapso de burbujas de vapor en contra de la superficie del metal.

Daño por radiación- Interacción de particular elementarías (neutrones o iones metálicos) con un metal sólido que distorsiona la red metálica estructural.

Cada proceso de degradación física puede ser agravada por la presencia de entornos acuosos, ocasionando que se intensifique el daño, algunos ejemplos de se mencionan en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2 Proceso de degradación física y su entorno [32]

	Proceso afectado por el entorno	Ejemplo
Fractura	Corrosión bajo tensión	Corrosión bajo tensión de los cables de un puente, el tren de aterrizaje de un avión.
Fatiga	Corrosión por fatiga	Estructuras con vibración, como las alas de un avión, puentes o plataformas marinas
Desgaste	Corrosión por fricción	Rodamientos de bolas en aceite contaminado con cloruro.
Cavitación	Corrosión por cavitación	Hélices de barcos, bombas, álabes de turbinas y flujos de alta velocidad en tubos.
Daño por radiación	Corrosión por radiación	Susceptibilidad aumentada de aceros inoxidable para la disolución o corrosión bajo tensión [33] [34].

2.2.3.3. Reacciones electroquímicas

La corrosión es un proceso electroquímico. Esto es, la corrosión generalmente no ocurre con la reacción directa de un químico y un metal con su entorno, sino a través de la operación de reacciones electroquímicas en semi-celda acopladas.

Semi-celda, batería o pila galvánica.

Una semi-celda es una estructura que contiene un electrodo y un electrolito conductor que lo rodea, en la que tiene lugar un proceso de oxidación o de reducción, es decir hay presencia de electrones los cuales se mueven de un lado a otro cuando ocurre la reacción: [32]

- a) Si los electrones son productos (lado derecho de la reacción), entonces la reacción de la celda es una reacción de oxidación.
- b) Si los electrones son reactivos (lado izquierdo de la reacción), entonces la reacción de la celda es una reacción de reducción.

Reacción anódica o de oxidación.

La pérdida de metal ocurre como una reacción anódica [32,35]:



Como se observa en las reacciones anteriores hay un elemento que sufre oxidación ya que hay un aumento en su número de oxidación; además de la pérdida de electrones en el lado anódico (los electrones son producidos por la reacción). [32,35]

Reacción catódica o de reducción.





Como se observa en las reacciones anteriores hay un elemento que sufre reducción ya que hay una disminución en su número de oxidación; además de la ganancia de electrones en el lado catódico (los electrones son consumidos por la reacción). Otra reacción catódica común es la reducción del oxígeno disuelto a iones hidroxilo, una reacción de reducción que ocurre en soluciones neutras o base. [32,35]

Reacciones de corrosión electroquímica

Las reacciones de corrosión electroquímica involucran reacciones de oxidación que producen electrones y reacciones de reducción que los consumen. Ambas reacciones de oxidación y reducción deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad global para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal. [36]

En reacciones de corrosión, los iones metálicos son consumidos por reacción con otras moléculas o compuestos en el electrolito. Estas reacciones reducen el contenido de iones metálicos disueltos y permiten que la oxidación electroquímica proceda o continúe rápidamente. Los iones metálicos producidos por oxidación en el ánodo se combinan con otras sustancias en el electrolito para formar productos de corrosión. La formación de productos de corrosión es una reacción de lado que puede afectar la velocidad de corrosión, pero no está directamente involucrada en las reacciones electroquímicas de oxidación/reducción. Muchas otras reacciones son posibles, dependiendo de la composición química del electrolito y otras condiciones [36]. En una celda de corrosión, los electrones fluyen a través del metal desde sitios donde las reacciones anódicas están ocurriendo hacia sitios donde ellos permiten que las reacciones catódicas ocurran (Fig. 2-5). [36]

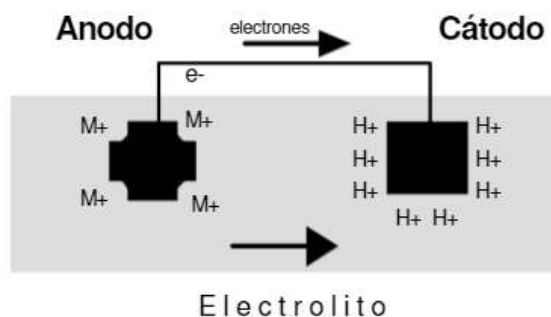


Figura 2-5 Celda de corrosión [36].

La corriente eléctrica también fluye a través del electrolito para balancear el flujo de electrones en el metal. En este caso, los conductores de la corriente eléctrica son los iones en el electrolito. Los aniones (iones cargados negativamente) fluyen hacia el ánodo y los cationes (iones cargados positivamente) fluyen hacia el cátodo (Fig. 2-5). La reacción completa de corrosión requiere de todos estos componentes para estar presente y activa. [36]

Hay cuatro requerimientos para que se lleve a cabo la corrosión electroquímica: un ánodo (dónde la oxidación del metal ocurre), un cátodo (dónde la reducción de una especie o material diferente ocurre), un conductor electrolítico para el flujo de iones entre los dos lados dónde ocurren las reacciones, y un conductor eléctrico para el flujo de electrones entre los dos lados de las reacciones pueda darse (Fig. 2-6). El ánodo y el cátodo deben estar conectados o en contacto, para que los electrones circulen del ánodo al cátodo. Ejemplo:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Reacción completa:



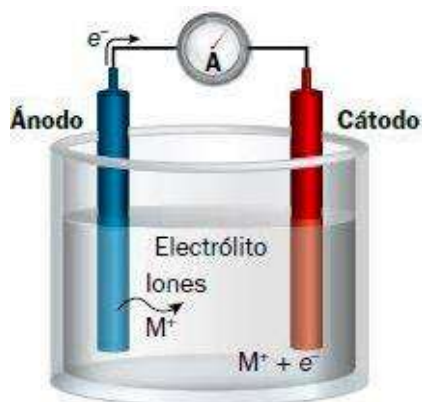


Figura 2-6. Diagrama esquemático de los cuatro requerimientos para la corrosión. Note que el ánodo y cátodo pueden estar en la misma pieza del material [65].

Dicha reacción cumple con las cuatro condiciones que son necesarias para que la corrosión electroquímica ocurra. La razón por la que dos diferentes reacciones electroquímicas puedan ocurrir en la misma superficie de un metal recae en su propia naturaleza heterogénea. Las superficies de los metales policristalinos contienen arreglos de zonas de energía debido a la existencia de las caras del cristal y bordes de grano. Además de la presencia de defectos como son caras, dislocaciones de borde, defectos puntuales, vacancias, impurezas, precipitaciones, dislocaciones de tornillo, espacios intersticiales, etc. Más allá de ello, la superficie puede estar contaminada por la presencia de impurezas en los átomos del metal. Algunos de estos defectos se ilustran en la Fig. 2-7 [32].

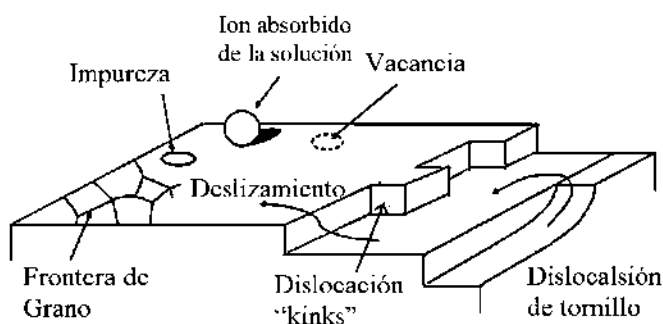


Figura 2-7. Naturaleza heterogénea de la superficie de un metal mostrando varios [32].

2.2.3.4 pH de las soluciones

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución y se define como:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (10)$$

Donde $[\text{H}^+]$ es la concentración de iones de hidrógeno en la solución. Las soluciones neutras tienen un valor de pH de 7.0, mientras que las soluciones ácidas tienen un valor de pH menor que 7.0 y las soluciones alcalina o bases tiene valores por arriba de 7.0. La mayoría de las soluciones tienen valores de pH entre 0 y 14, pero valores mayores o menores son posibles encontrarlos, por ejemplo, el pH de 12M HCl es de -1.1.

2.2.3.5 Leyes de Faraday.

Las reacciones electroquímicas se rigen por las relaciones estequiométricas normales, además de las relacionadas a la carga, las cuales son:

Primera Ley de Faraday: La masa, m , de una sustancia depositada o liberada por cualquier electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica, Q , que pasa a través del electrodo. Es decir, una corriente de mucha intensidad que circule a través del electrolito durante mucho tiempo depositará más sustancia que una corriente débil que actúe durante un tiempo corto.

Segunda Ley de Faraday: Si la misma cantidad de carga eléctrica, Q , es transferida a través de varios electrodos, la masa, m , de cada uno de los elementos depositados o liberados será directamente proporcional a la masa atómica del elemento y al número de moles de electrones, z , que requiere depositar o liberar un mol de cualquier material que está siendo depositado o liberado en el electrodo, es decir, las masas de las sustancias que reaccionan en los electrodos están en relación directa a sus masas equivalentes.

Combinando los principios de Faraday con una reacción electroquímica de estequiometría conocida permite escribir la Ley de Faraday de la electrólisis como una sencilla ecuación que relaciona la densidad de carga (carga/área), q , con la pérdida de masa (por unidad de área), Δm :

$$\Delta m = \frac{q(AM)}{nF} \quad (11)$$

Dónde: q es la carga eléctrica que se transporta (C), AM es la masa atómica (g/mol), n el número de electrones transferidos en las reacciones, y F es la constante de Faraday ($96485.3 \text{ C mol}^{-1}$). Esta ecuación describe las características cuantitativas de los procesos electrolíticos. De igual manera se puede tomar la corriente eléctrica, la cual está implícita en la carga eléctrica:

$$m = \frac{(i)(t)(M)}{nF} \quad (12)$$

Dónde: m = cantidad de materia que se ha corroído o depositado, i = corriente (A) y t = tiempo que dura el proceso (s).

2.2.3.6 Velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión en un metal puede ser medida electroquímicamente con la determinación de su resistencia de polarización (R_p), lo cual es inversamente proporcional a la corriente de la corrosión que, mediante las leyes de Faraday, se puede transformar en pérdida o degradación del acero.

Un simple cálculo puede demostrar la importancia de las mediciones de velocidad de reacción electroquímica, debido a su sensibilidad y rango dinámico. Densidades de corriente de disolución de 10 nA/cm^2 no son difíciles de medir. Un metal que se corroe a este ritmo podría perder 100 nm de espesor por año. En el otro extremo del espectro, las mediciones de las velocidades de reacción a varios cientos de A/cm^2 son necesarios en algunos estudios transitorios de corrosión localizada. Una velocidad de disolución de 100 A/cm^2 corresponde a una velocidad de penetración de 1 km/s . Afortunadamente para la sociedad moderna, tales tasas

de penetración duran en la práctica mucho menos de un segundo. Así, la instrumentación moderna permite medir la velocidad de disolución por arriba del orden de 10 de magnitud con una precisión con poco porcentaje de error.

Las cuestiones de exactitud y precisión suelen ser controvertidas en las discusiones de la corrosión electroquímica. Los equipos de análisis electroquímicos pueden lograr una alta precisión a través del estricto control de variables como temperatura, la composición de la solución, condición de la superficie y transporte de masa. Desafortunadamente, en la práctica, el control estricto de parámetros tan importantes es muchas veces imposible. Además, los sistemas de corrosión generalmente varían con el tiempo en práctica, lo que complica aún más la reproducibilidad [37].

Por lo común las unidades para la densidad de corriente de corrosión incluye microamperios por centímetro cuadrado, miliamperes por centímetro cuadrado y amperes por metro cuadrado. Varias unidades han sido usadas cuando la pérdida de masa es variable y ha sido observada experimentalmente. Esto incluye gramos por centímetro cuadrado por día y *mdd* (miligramos por decímetro cuadrado por día). Algunas veces la velocidad de corrosión es dada como una velocidad de penetración uniforme medidas como *ipy* (pulgadas por año), pulgadas por mes y *mpy* (miles por año, donde 1 mili= 0.001in). Las unidades milímetros por año y micrómetros por año son usados también. Algunas velocidades de corrosión se muestran en la Tabla 2-4.

Tabla 2-3 Velocidad de corrosión de severidad relativa [32].

Resistencia relativa a la corrosión	Velocidad de corrosión (milésimas por año, mpy)	Densidad de corrosión correspondiente de acuerdo a la Ley de Faraday ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
		Aluminio ^a	Hierro ^b	Plomo ^c
Excepcional	< 1	2.3	2.2	0.85
Excelente	1-5	2.3-12	2.2-11	0.8-4.3
Bueno	5-20	12-47	11-43	4.3-17
Razonable	20-50	47-180	43-109	17-42
Pobre	50-200	180-470	109-430	42-170
Inaceptable	>200	>470	>430	>170
^a $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} - 3\text{e}^-$, ^b $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, ^c $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$				

2.2.3.7. Tipos de corrosión.

Los tipos de corrosión pueden clasificarse convenientemente de acuerdo con la apariencia del metal corroído. La identificación puede realizarse de muchas formas, pero todas ellas se encuentran interrelacionadas en alguna manera. Aquellas que son más habituales se tiene:

- Corrosión por deterioro uniforme o general
- Corrosión por picadura
- Corrosión galvánica o entre dos metales
- Corrosión erosiva.
- Corrosión por grieta
- Corrosión intergranular
- Corrosión bajo tensión
- Corrosión por desgaste
- Disolución selectiva o des-aleante
- Corrosión seca

Corrosión por deterioro uniforme o general.

La corrosión de deterioro uniforme se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal expuesto a la corrosión. Sobre una base cuantitativa, el deterioro uniforme representa la mayor destrucción de los metales, especialmente de los aceros. Sin embargo, es relativamente fácil su control mediante:

- (1) Coberturas protectoras
- (2) Inhibidores
- (3) Protección catódica.

Se trata de los casos en que la corrosión se produce de manera pareja y uniforme, atacando prácticamente toda la superficie por igual. El metal se oxida de forma bastante homogénea y regular a lo largo de la mayor parte de la superficie, en la interfase entre el metal y el medio que lo rodea. El material pierde una delgada capa superficial, cuyo espesor estará determinado por la velocidad con que se produce el ataque y también por el tiempo durante el que haya sido expuesto al medio agresivo, tal como se ilustra en la Fig. 2-8.

Si lo medimos en términos de la cantidad de masa que el material pierde como resultado del proceso corrosivo, esta forma de ataque es en la que se pierde mayor cantidad de masa. Sin embargo, la corrosión uniforme o generalizada no es la que más preocupa a los diseñadores ni a los usuarios que se enfrentan al problema. Como la velocidad de avance puede calcularse con bastante precisión, es frecuente sobredimensionar las piezas para compensar el material que se sabe que se va perder.

Este tipo de corrosión se caracteriza por producir un deterioro estético considerable, que puede ser más o menos importante dependiendo de la aplicación específica de la pieza o parte metálica de que se trate.

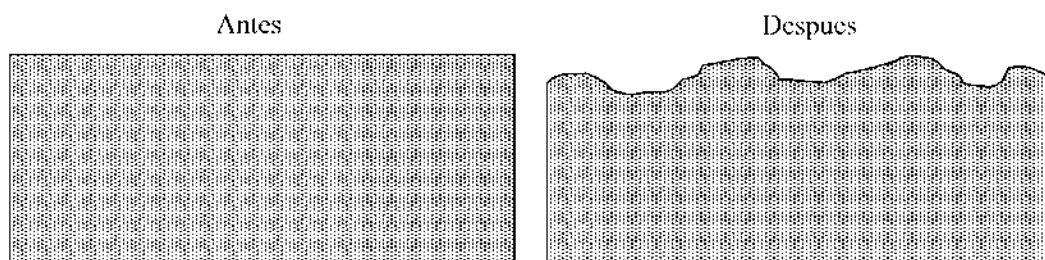


Figura 2-8 lustración de corrosión uniforme [38].

Esta forma de corrosión es bastante común en los metales que están expuestos a la atmósfera, particularmente en ambientes industriales o zonas próximas a la costa del mar. También aparece

con frecuencia cuando el ambiente es suelo, hormigón y aguas estancadas o salitrosas. En la lista de los metales que la sufren podemos incluir al hierro y aceros (con su característica capa de herrumbre rojiza o negra que podemos ver en rejas o en acero de construcción que ha quedado a la intemperie), al cobre (que se recubre fácilmente de una pátina verdosa que es muy vistosa en las estatuas y monumentos) y a la plata con su particular ennegrecimiento [38].

Corrosión por picadura.

La picadura es una forma de ataque corrosivo localizado que produce hoyos pequeños agujeros en un metal (Fig. 2-9). La cantidad de masa que el material pierde puede ser insignificante, pero aun así las consecuencias son severas. Esta es una forma muy peligrosa de corrosión, porque el ataque afecta un sector pequeño, pero avanza implacablemente y en profundidad. [32]

Frecuentemente la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños agujeros pueden ser tapados por los productos de la corrosión. Asimismo, el número y la profundidad de los agujeros puede variar enormemente y por eso la extensión del daño producido por la picadura puede ser difícil de evaluar. Como resultado, la picadura, debido a su naturaleza localizada, puede ocasionar fallos inesperados. La picadura puede requerir meses o años para perforar una sección metálica. La picadura requiere un periodo de iniciación, pero una vez comenzada, los agujeros crecen a gran velocidad. La mayoría de estas se desarrollan y crecen en la dirección de la gravedad y sobre las superficies más bajas de los equipos de ingeniería. [32]

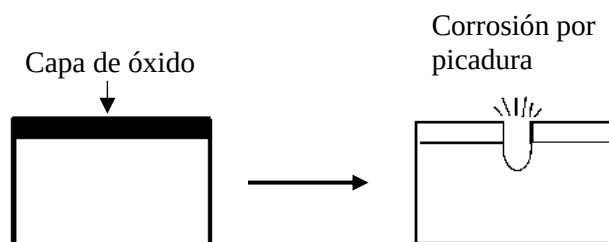


Figura 2-9 Representación esquemática de corrosión localizada por picadura [32]

Los materiales más susceptibles a sufrir este tipo de ataque son aquellos protegidos por una película pasiva. Si por alguna razón, esta película tiene algún defecto, se desestabiliza o se disuelve localmente, allí es donde aparece la picadura, es decir, lugares donde se produce un aumento local de las velocidades de corrosión como inclusiones, otras heterogeneidades estructurales y en la composición sobre la superficie del metal que pueden estar asociadas a la composición, a la estructura metalográfica o a la cristalina o a la presencia de imperfecciones en el acabado superficial. La aparición de picado también está claramente relacionada con la composición del medio con el que el material se encuentre en contacto [38].

Las diferencias entre las concentraciones de iones y oxígeno crean celdas de concentración que también pueden ser el origen de las perforaciones. Se cree que la propagación de un agujero trae consigo la disolución del metal en el agujero mientras se mantiene un alto grado de acidez en el fondo del hoyo. Este proceso de propagación en un medio salino oxigenado por un material ferroso se puede observar en la Fig. 2-10. [38]

En el ánodo la reacción del metal en la parte más inferior del agujero es la siguiente: [38]



En el cátodo, la reacción se lleva a cabo en la superficie del metal que rodea al orificio, es la reacción del oxígeno con el agua y los electrones procedentes de la reacción anódica: [38]



De este modo el metal circundante a la picadura está protegido catódicamente. La elevada concentración de iones metálicos en el hueco atrae iones cloruro para mantener neutra la carga. Entonces, el cloruro metálico reacciona con el agua para producir el hidróxido metálico y liberar el ácido de la manera siguiente: [38]



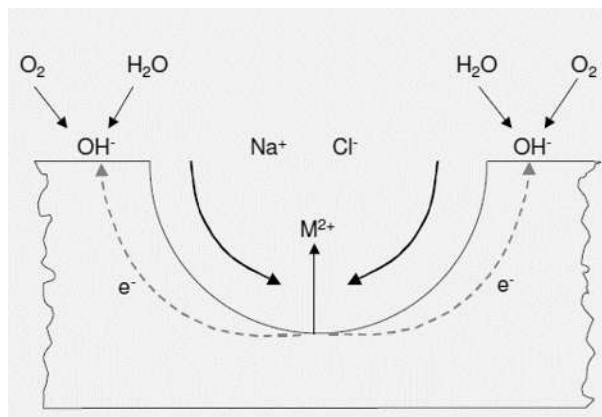


Figura 2-10 Dibujo esquemático del crecimiento de un agujero en un acero inoxidable sumergido en una solución salina aireada[38].

De esta manera se acumula una alta concentración de ácido en el fondo del orificio que hace que se incremente la velocidad de reacción anódica, y el proceso global se hace autocatalítico. Para prevenir la corrosión por picadura en el diseño de equipos de ingeniería, es necesario el empleo de materiales que carezcan de tendencia a la corrosión alveolar. Sin embargo, si para algunos diseños esto no es posible, entonces deberán usarse los materiales con la mayor resistencia a la corrosión. Por ejemplo, si tiene que usarse acero inoxidable en presencia de algunos iones cloruro, el tipo de aleación AISI 316, con un 2% de Mo, además de un 18% de Cr y un 8% de Ni que tiene mayor resistencia a la picadura que el tipo de aleación 304 que solo contiene el 18% de Cr y un 8% de Ni como elementos principales de aleación. [39]

La corrosión por rendijas es otra forma de corrosión localizada que está muy emparentada con el picado. Un ejemplo claro de ello puede ser en la unión de dos metales donde se ha creado una grieta (o una rendija) que ha permitido que dentro de ella el agua se acumule y se estanque. Ese líquido retenido tendrá una composición diferente de aquel que ocupa el resto del tambor. Habrá menos oxígeno disuelto y menor renovación, por lo que los agentes agresivos se irán acumulando. Esta es la situación que dispara la corrosión por rendijas (también conocida como

crevice corrosion), y es muy semejante a la que se produce en el fondo de una picadura, donde también hay un líquido estancado que se va concentrando paulatinamente en los agentes agresivos, acelerando el avance del proceso corrosivo. La corrosión por rendijas ocurre entonces cuando hay un pequeño espacio abierto (grieta o hendidura) entre dos metales o entre un metal y un no metal, la cual se representa en la Fig. 2-11 [38]. Así, un caso de corrosión por rendijas puede ser el resultado de un diseño defectuoso o bien puede ser accidental. Los casos atribuibles al diseño incluyen toda clase de uniones (juntas, bridas, pernos, roscas, remaches, y otros) así como situaciones que conllevan a la acumulación de depósitos o crecimientos de colonias de microorganismos, que generen zonas de acceso restringido y que dificulten la renovación del medio líquido. Una causa accidental normalmente está asociada a la aparición de alguna grieta o fisura provocada por una falla del material, un defecto de fabricación o una solicitación mecánica extrema [38].

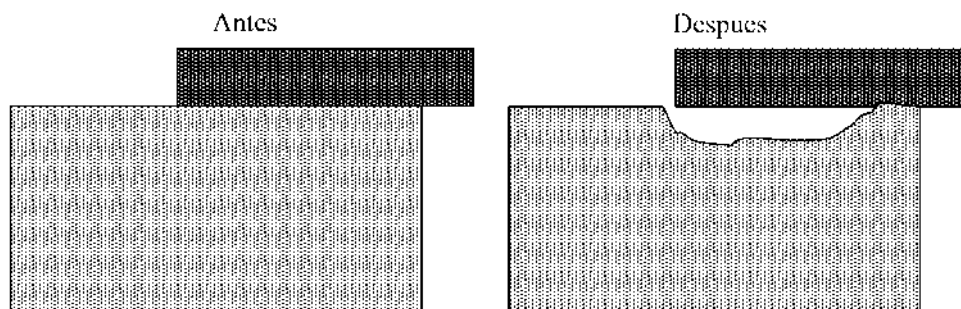


Figura 2-11 Representación esquemática de corrosión por rendija o crevice [38].

Corrosión galvánica o entre dos metales.

Debe tenerse cuidado al unir metales distintos porque la diferencia en sus potenciales electroquímicos puede conducir a la corrosión galvánica, la cual es una forma de corrosión acelerada que aparece cuando se ponen en contacto eléctrico dos metales distintos y la unión queda inmersa en un medio conductor de iones (por ejemplo: agua). Inclusive, puede darse cuando hay contacto con dos piezas del mismo material, pero en distinto estado: por ejemplo,

cuando se reemplaza un codo en una cañería, la parte vieja estará seguramente pasiva, con una capa protectora consolidada y el codo de repuesto puede en cambio estar brillante y bien pulido (y por tanto activo). Se puede generar entonces un par galvánico (o cupla), entre acero pasivo y acero activo. Las relaciones entre las áreas y la geometría de las piezas o partes involucradas también juegan un rol significativo en este tipo de ataque. Esta forma de corrosión puede ser uniforme o localizarse en la unión entre ambos materiales metálicos, dependiendo de las condiciones. La corrosión galvánica puede ser particularmente grave cuando las películas pasivas no se forman o bien son eliminadas por la erosión que produce un líquido en movimiento. [40]

El acero galvanizado, que es acero recubierto de zinc, es un ejemplo en el que un metal (zinc) se sacrifica para proteger al otro (acero). El zinc, galvanizado por inmersión en baño en caliente o electrodepositado sobre el acero, constituye el ánodo para este último y, por tanto, se corroe protegiendo al acero que es el cátodo en esta celda galvánica, Fig. 2-12a. Cuando el zinc y el acero están desacoplados se corroen aproximadamente al mismo tiempo. Sin embargo, cuando están juntos el zinc se corroe en el ánodo de la pila galvánica y de esta manera protege al acero. Otro ejemplo del uso de dos metales diferentes en un producto industrial es la lámina de estaño utilizada en las "latas". La mayoría de las láminas de estaño se producen por electrodeposición de una fina capa de estaño sobre el acero. La naturaleza no tóxica de las sales de estaño, hace a la lámina de estaño útil como material contenedor de alimentos. El estaño (f.e.m estándar de -0.136 V) y el hierro (f.e.m estándar de -0.441 V) poseen un comportamiento electroquímico muy similar. [40]

Ligeros cambios en la disponibilidad del oxígeno y en las concentraciones de los iones que se forman en la superficie provocarán cambios en sus polaridades relativas. Bajo condiciones de

exposiciones atmosféricas, el estaño es normalmente catódico para el acero. Por eso, si el exterior de un trozo de una lámina de estaño perforada se expone a la atmósfera, se corroerá el acero y no el estaño (Fig.2-12b). Sin embargo, en ausencia del oxígeno del aire, el estaño es anódico para el acero lo que lo convierte en un material útil para contenedores de comida y bebida. [40]

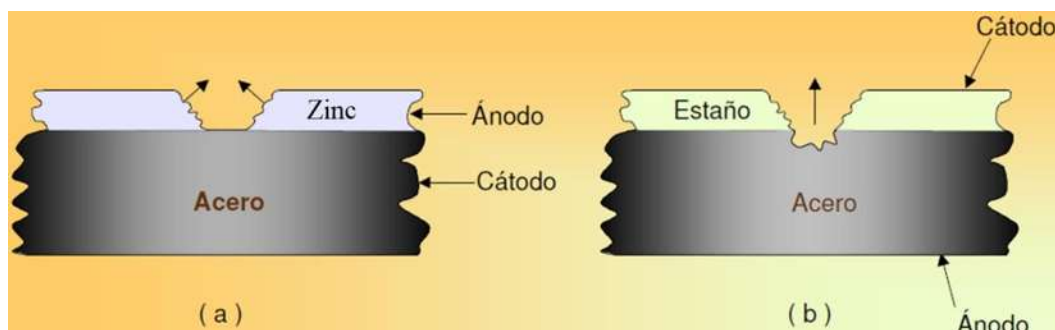


Figura 2-12 Comportamiento anódico-catódico del acero con capas de zinc y estaño expuestas a la atmósfera. a) se corroe el zinc. b) Se corroe el acero [40].

La corrosión galvánica suele convertirse en un problema recurrente en aquellas aplicaciones que requieren del uso de numerosos materiales diferentes. Por ejemplo, en la industria naval se utilizan diversos tipos de metales y aleaciones como son acero en el casco, bronce en las hélices, acero inoxidable en los ejes del motor, aluminio en los mástiles y cobre en el cableado eléctrico. En estos casos, es imprescindible asegurar que ningún metal esté en contacto con otro distinto, aislándolos entre sí de manera adecuada. [40]

Otro efecto importante en la corrosión electroquímica es la relación del área catódica al área anódica, lo que se conoce como efecto de área. Una relación de área desfavorable es la constituida por un área catódica grande y una anódica pequeña. Con la aplicación de una cierta cantidad de corriente a una pareja metálica, por ejemplo, de electrodos de cobre y de hierro de diferentes tamaños, la densidad de corriente es mucho mayor para el electrodo más pequeño que

para el más grande. Es por ello, que el electrodo anódico más pequeño se corroerá mucho más rápido, por lo que debe evitarse la relación área del cátodo grande/superficie de ánodo pequeña [40].

Corrosión-erosión.

La corrosión-erosión puede ser definida como la aceleración en la velocidad de ataque corrosivo al metal debida al movimiento relativo (mecánico o abrasivo) de un fluido corrosivo y una superficie del metal. Cuando el movimiento relativo del fluido corrosivo es rápido, los efectos del desgaste mecánico y abrasión pueden ser severos. La corrosión erosiva está caracterizada por la aparición en la superficie del metal de surcos, valles, hoyos, agujeros redondeados y otras configuraciones dañinas de la superficie del metal, las cuales generalmente se presentan en la dirección de avance del fluido corrosivo [40].

Tal sería el caso de una tubería dentro de las que circula un fluido agresivo a alta velocidad. En estos casos, la capa pasiva está continuamente sometida a efectos corrosivos y de desgaste en forma simultánea, de modo que la continua eliminación de esta capa protectora acelera la corrosión. Los materiales relativamente más blandos son los que más fácilmente sufren erosión-corrosión, como por ejemplo las aleaciones de cobre, de aluminio y de plomo. En estos materiales, la capa pasiva es gruesa, blanda y poco adherente y por eso ellos sufren con más severidad este tipo de ataque. En contraste, los aceros inoxidable y las aleaciones de titanio son casi inmunes [40]. El efecto es más importante cuando en el medio líquido hay sólidos en suspensión, como por ejemplo arena. También empeora la situación cuando el flujo es turbulento (altas velocidades de flujo con vórtices o remolinos), por eso cualquier imperfección en la pared de una cañería, o un cordón de soldadura, así como problemas de diseño o ejecución e incluso la rugosidad producida por la presencia de picado puede agravar la situación [40].

Cada material tiene asociada una velocidad de flujo crítica, por encima de la cual se vuelve particularmente susceptible a esta forma de ataque. Cuando se presenta, es posible reconocerlo a simple vista, ya que se forman depresiones con forma de herradura, orientadas en la dirección en que se mueve el fluido. Cuando hablamos de fluidos, es común pensar en líquidos, pero en este caso puede tratarse también de un fluido gaseoso o incluso con más de una fase, como un líquido con burbujas de gas. Casi todos los materiales en contacto con un fluido en movimiento sufrirán algún grado de erosión corrosión. La situación es casi inevitable en ductos y tuberías, particularmente si hay codos, bridas, cordones de soldadura u otro tipo de uniones que cambien la dirección de flujo o que generen turbulencia. [40]

Cuando la condición de servicio involucra la formación e implosión de burbujas de aire o cavidades llenas de vapor, suele hablarse de cavitación, como una forma especial de erosión-corrosión. El impacto y la implosión de las burbujas de gas deterioran rápidamente la capa pasiva. Algunos cálculos sencillos de hidrodinámica muestran que la implosión de una burbuja puede generar ondas de choque con una presión cientos de veces mayor que la presión atmosférica. Este tipo de corrosión es muy frecuente en piezas sometidas a cambios bruscos de presión como impulsores de bomba, propulsores de barco, y otros [38].

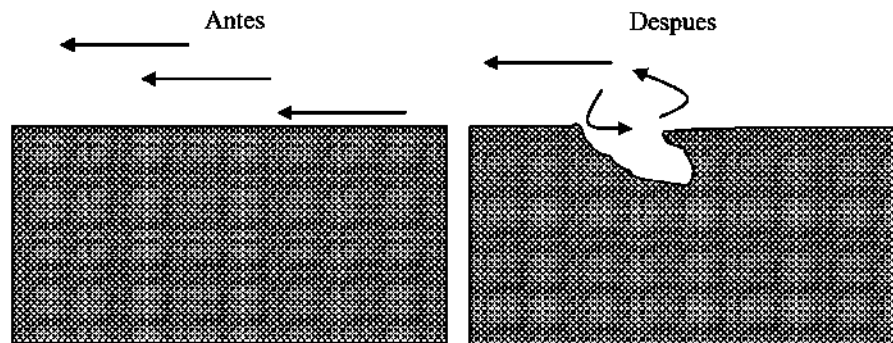


Figura 2-13 Representación esquemática de corrosión-erosión [38].

Corrosión por hendidura.

La corrosión por grietas es una forma de corrosión electroquímicamente localizada que puede presentarse en hendiduras y bajo superficies protegidas, donde pueden existir soluciones estancadas. La corrosión por grietas tiene una reconocida importancia en ingeniería toda vez que su presencia es frecuente bajo juntas, remaches, pernos y tornillos, entre válvulas y sus asientos, bajo depósitos porosos y en muchos lugares similares. [39]

La corrosión por grietas se produce en muchos sistemas de aleaciones como el acero inoxidable y aleaciones de titanio, aluminio y cobre. Para que ocurra este tipo de corrosión, la grieta ha de ser lo suficientemente ancha para permitir que se introduzca líquido, pero a la vez lo bastante estrecha para mantener estancado el líquido. Por consiguiente, este tipo de corrosión se producirá más frecuentemente en aberturas de unos pocos micrómetros o menos de anchura. Las juntas fibrosas, que pueden actuar como mechas para absorber una solución electrolítica y a la vez mantenerla en contacto con la superficie metálica, son localizaciones ideales para la corrosión por grieta [39].

Un mecanismo propuesto, Fig. 2-14, considera que, inicialmente, las reacciones anódica y catódica en las superficies de las grietas son: [40]



Puesto que la disolución en la grieta se encuentra estancada, el oxígeno que se necesita para la reacción catódica se gasta, pero no se reemplaza. De cualquier modo, la reacción que ocurre en el ánodo $M \rightarrow M^+ + e^-$ continúa produciéndose, creándose una alta concentración de iones positivos. Para contrarrestar la carga positiva, un conjunto de iones negativos, principalmente iones cloruro, migra a la grieta, formando $M^+ + Cl^-$.

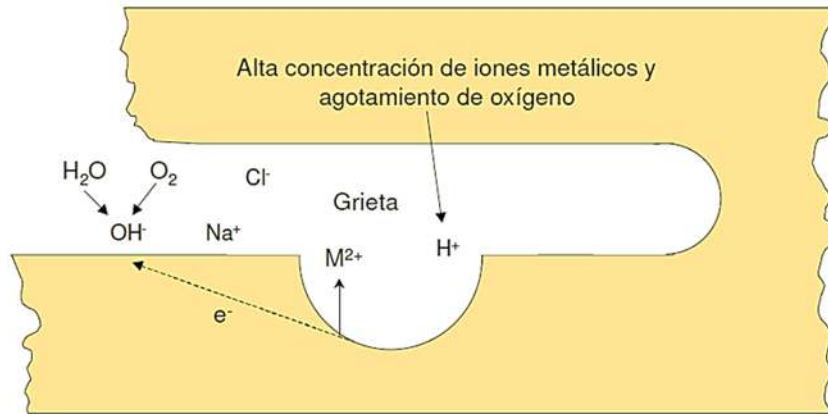


Figura 2-14 Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión por hendidura [40].

El cloruro es hidrolizado por el agua, forma hidróxido metálico y libera ácido de la manera siguiente:



Esta producción de ácido disgrega la película pasiva y origina un deterioro por corrosión que es auto-catalítico, como en el caso anteriormente discutido para corrosión por picadura. Para el tipo 304 (18% Cr y 8% Ni) de acero inoxidable, se sabe que la acidificación dentro de la grieta se debe con una gran probabilidad al hidrólisis de los iones Cr^{3+} de acuerdo con la reacción:



Puesto que sólo aparecen trazas de Fe^{3+} en la grieta. Para prevenir o minimizar la corrosión por grieta en diseños de ingeniería, se pueden emplear los siguientes procedimientos: [40]

1. Usar en las estructuras de ingeniería ensambles de extremos completamente soldados en lugar de otros atornillados o remachados.
2. Diseñar recipientes para drenaje completo donde puedan acumularse soluciones estancadas.
3. Usar juntas no absorbentes, tales como teflón, si es posible.

Corrosión intergranular

La corrosión intergranular es un deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. Bajo condiciones ordinarias, si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz. Sin embargo, bajo otras condiciones, las regiones de límite de grano pueden ser muy reactivas, resultando una corrosión intergranular que origina pérdida de la resistencia de la aleación e incluso la desintegración en los bordes de grano. Los límites entre los granos tienen algunas características distintivas, entre ellas mayor energía acumulada, un arreglo diferente de ciertos elementos de aleación minoritarios y en muchos casos, una mayor susceptibilidad a sufrir corrosión. Si el ataque progresa, pueden llegar a desprenderse granos completos [38,40].

Uno de los ejemplos de corrosión intergranular más importantes, es la que tiene lugar en algunos aceros inoxidable austeníticos (18% Cr-8% Ni) cuando son calentados o enfriados lentamente a través del rango de temperaturas de 500 a 800 °C. En este rango de temperaturas, de sensibilizado, los carburos de cromo (Cr_{23}C_6) pueden precipitar en las interfases del límite de grano, como se muestra en la Fig. 2-15. [40].

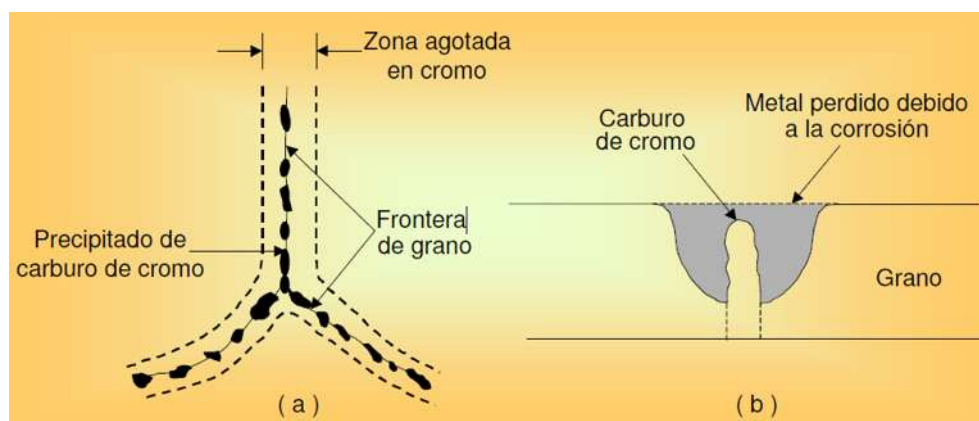


Figura 2-15 Representación esquemática de la precipitación del carburo de cromo en la frontera de grano de un acero inoxidable AISI 304 sensibilizado [40].

En aleaciones de níquel y aceros inoxidable, es común agregar cromo como elemento de aleación, ya que el cromo mejora la resistencia a la corrosión. En aceros, el contenido en cromo debe mantenerse alrededor 12% como mínimo para asegurar la pasividad y la estabilidad de la capa superficial que protege a los aceros y los vuelve inoxidables. Pero durante un proceso de soldadura o por causa de un tratamiento térmico inadecuado se favorece la formación de carburo de cromo, que se deposita en los bordes de grano. Así, en las proximidades de la región intergranular se ha consumido el cromo libre, de modo que esa región queda desprotegida y resulta menos resistente a la corrosión en comparación con el resto del material [40].

Corrosión bajo tensión.

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo o bajo tensión (*stress corrosion cracking: SCC*) de metales se refiere a la falla originada por la combinación de efectos de tensiones intensas (esfuerzos de tensión, cargas externamente aplicadas o tensiones internas) y corrosión específica que actúa en el entorno del metal. Se trata de un mecanismo progresivo que termina provocando una fractura en el material metálico y que resulta en la característica aparición de grietas ramificadas. Es apropiado aquí hacer mención a la sinergia, es decir a la necesidad de que confluyan dos o más factores para producir determinado resultado. Por un lado, participan factores asociados a la situación de cargas mecánicas a las que se encuentra sometida la pieza, como así también asociados a la composición química del medio que lo rodea. Ninguno de estos factores presente de manera individual, o incluso alternada, sería capaz de producir el mismo efecto. [40]

Las tensiones requeridas pueden ser el resultado de las cargas o esfuerzos a los que es sometido el material como resultado de la función que cumple (por ejemplo, los tensores de un puente colgante que soportan su peso). También pueden tener su origen en tensiones residuales, que

han permanecido en el material producto del proceso durante el cual se le da la forma final, o bien durante el montaje. Un tratamiento térmico adecuado puede reducir o aliviar parcialmente las tensiones residuales. Si las tensiones son cíclicas, el proceso suele denominarse corrosión-fatiga. [40]

La mayoría de las veces, una falla debida a corrosión bajo tensiones es imprevisible y puede aparecer tras pocas horas o luego de meses o años de servicios satisfactorios. Se encuentra, frecuentemente, en ausencia de cualquier otro tipo de ataque corrosivo. Prácticamente todas las aleaciones pueden sufrir este tipo de ataque si se combinan un medio ambiente específico y con un conjunto de condiciones externas. Dos ejemplos de materiales que típicamente están sujetos a corrosión bajo tensión (si se dan las condiciones necesarias) son el acero inoxidable en medios que contengan iones cloruro y los latones en contacto con medios ricos en amoníaco. [40]

Los esfuerzos residuales que dan lugar al SCC pueden ser resultado, por ejemplo, de esfuerzos térmicos introducidos por tasas desiguales de enfriamiento, de un diseño mecánico defectuoso para esfuerzos, de transformaciones de fase durante el tratamiento térmico durante el trabajo en frío, o durante la soldadura. Sólo ciertas combinaciones de aleaciones y ambientes son susceptibles del SCC. La Tabla 2-4 recoge algunos sistemas de aleación-ambientes en los cuales tiene lugar el SCC. No parece haber un modelo general para los ambientes en los que se produce el SCC en las aleaciones. Por ejemplo, los aceros inoxidables quiebran en atmósferas de cloro, pero no en las que contienen amoníaco. Por el contrario, los latones (aleación Cu-Zn) quiebran en atmósferas que tienen cloro. [40]

Corrosión por desgaste.

Este tipo de corrosión tiene lugar en las interfases entre materiales bajo carga, es decir en servicio, sometidos a vibración y deslizamiento.

Tabla 2-4 Situaciones que pueden originar corrosión bajo tensión en metales y aleaciones [40].

Material	Ambiente	Material	Ambiente
Aleación de aluminio	Disoluciones de NaCl-H ₂ O ₂ Disoluciones de NaCl Agua de mar Aire, vapor de agua	Aceros ordinarios	Disoluciones de NaOH Disoluciones de NaOH-Na ₂ SiO ₃ Disoluciones de nitratos de calcio, amonio y sodio Mezcla de ácidos (H ₂ SO ₄ -NH ₄ OH) Disoluciones de HCN Disoluciones ácidas de H ₂ S Agua de mar Aleaciones Na-Pb fundidas
Aleación de cobre	Vapores y disoluciones de amoníaco Aminas	Aceros inoxidables	Disoluciones de ácido-cloruro tales como MgCl ₂ y BaCl ₂ Disoluciones de NaCl-H ₂ O ₂ Agua de mar H ₂ S Disoluciones de NaOH-H ₂ S Vapor condensado de aguas cloradas
Aleación de oro	Agua, vapor de agua Disoluciones de FeCl ₂ Disoluciones de sales de ácido acético	Aleaciones de titanio	Ácido nítrico fumante Agua de mar N ₂ O ₄ , metanol-HCl
Inconel	Disoluciones de sosa cáustica		
Plomo	Disoluciones de acetato de plomo		
Aleación de magnesio	Disoluciones de NaCl-K ₂ CrO ₂ Ambientes rurales y costeros Agua destilada		
Monel	Sosa cáustica fundida Ácido fluorhídrico Ácido fluosilícico		
Níquel	Sosa cáustica fundida		

La corrosión por desgaste aparece como surcos u hoyos rodeados de productos de corrosión. En el caso de la corrosión por desgaste de metales, se observa que los fragmentos de metal entre las superficies rozadas están oxidados y algunas capas de óxido se encuentran disgregadas por la acción del desgaste. Como resultado, se produce una acumulación de partículas de óxido que actúan como un abrasivo entre superficies con un ajuste forzado, tales como las que se encuentran entre ejes y cojinetes o mangas [40].

Disolución selectiva.

La disolución selectiva es la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos. El ejemplo más común de este tipo de corrosión es la descincificación que tiene lugar en los latones, consistente en la eliminación selectiva del zinc que está aleado con cobre. Procesos similares también ocurren en otras aleaciones, como la pérdida observable de níquel, estaño y cromo de las aleaciones de cobre; de hierro en hierro fundido, de níquel en aceros y de cobalto en las estelitas. [40]

Por ejemplo, en la descincificación de latón con 70% de Cu y 30% de Zn, el zinc se elimina preferentemente del latón, dejando una matriz esponjosa y débil, Fig. 2-16. El mecanismo de descincificación del cobre involucra las tres etapas siguientes: [40]

- 1) Disolución del latón.
- 2) Permanencia de los iones zinc en la disolución.
- 3) Electrodeposición del cobre en solución sobre el latón.



Figura 2-16 Ejemplo de la descincificación del latón [40].

Puesto que el cobre que permanece no tiene la textura del latón, la firmeza de la aleación y su resistencia es considerablemente menor. Este proceso puede minimizarse o prevenirse fabricando latones con menor contenido de cinc, es decir latones con 85% de Cu y 15% de Zn, o cambiando a aleaciones cuproníquel, de 70-90% de Cu y de 10-30% de Ni. Otras posibilidades son modificar el ambiente corrosivo o usar una protección catódica [40].

Corrosión seca. Corrosión a altas temperaturas.

La oxidación de metales generalmente se produce en medio acuoso, sin embargo, estos materiales también reaccionan con el aire para formar óxidos externos. La alta temperatura de oxidación de los metales es particularmente importante en el diseño de algunos componentes como turbinas de gas, motores y equipamiento de petroquímicas. El grado en que un óxido

protege a un metal y por lo tanto no se corroe depende de varios factores, los más importantes son: [40]

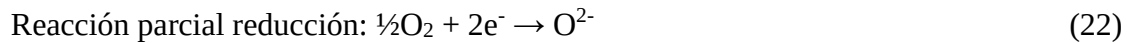
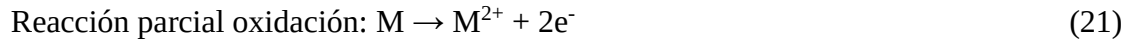
1. El porcentaje en volumen del óxido respecto al metal después de la oxidación debe ser próximo a la unidad.
2. La película formada debe tener buena adherencia.
3. El punto de fusión del óxido debe ser alto.
4. La película de óxido debe tener baja presión de vapor.
5. La película formada debe tener un coeficiente de expansión casi igual al del metal.
6. La película formada debe tener plasticidad a alta temperatura para evitar que se rompa o cuartee.
7. La película formada deberá tener baja conductividad y bajos coeficientes de difusión para iones metálicos y oxígeno.

El primer paso es pues determinar el porcentaje en volumen de óxido respecto al metal tras la oxidación para evaluar si el óxido formado es protector o no. El cálculo de este porcentaje es lo que se conoce como relación de *Pilling- Bedworth* (P.B.), que se expresa como: [40]

$$\text{Relación P.B.} = \frac{\text{Vol. óxido producido}}{\text{Vol. metal consumido}} \quad (20)$$

Cuando el metal tiene una relación P.B. < 1 , el óxido formado es poroso y poco protector, no protege, como es el caso de metales alcalinos. Si la relación es mayor de 1, habrá un esfuerzo compresivo y el óxido formado tenderá a romperse, como es el caso del óxido de Fe, Fe_2O_3 que vale 2.15. Si la relación P.B. es cercana a la unidad, el óxido puede ser protector, pero deberá cumplir con algunos otros de los factores antes señalados. [40]

Cuando se forma una película de óxido sobre un metal por la acción oxidante del oxígeno, la tendencia más fundamental es la de un proceso electroquímico, como hemos señalado con anterioridad, que la simple combinación química para formar el óxido correspondiente. De manera que las reacciones parciales de oxidación y reducción para la formación de iones divalentes son: [40]



En las primeras etapas de la oxidación, la capa de óxido que se forma es discontinua y comienza con el crecimiento lateral de los primeros núcleos de óxido formados. Después se produce la interconexión entre núcleos de óxidos y el transporte de masa de los iones en una dirección normal a la superficie. Como se aprecia en la Fig. 2-17a el metal se difunde a medida que cationes y electrones atraviesan la película de óxido. En este mecanismo el oxígeno se reduce a iones oxígeno en la interfase óxido-gas, encontrándose la zona de formación de óxido en esta superficie. [40]

En otros casos, por ejemplo, óxidos metálicos pesados, el oxígeno se difunde como iones O^{2-} a la interfase metal-óxido y los electrones se difunden a la interfase óxido-gas, tal como se muestra en la Fig. 2-17b. [40]

Desde el punto de vista de ingeniería la velocidad a la cual los metales y aleaciones se oxidan es muy importante pues determina la vida útil de la pieza o componente. Normalmente esta se expresa como la ganancia de peso por unidad de área. De forma empírica se han determinado las leyes de velocidad de oxidación y podemos decir que estas responden a comportamientos lineales, parabólicos o logarítmicos [40].

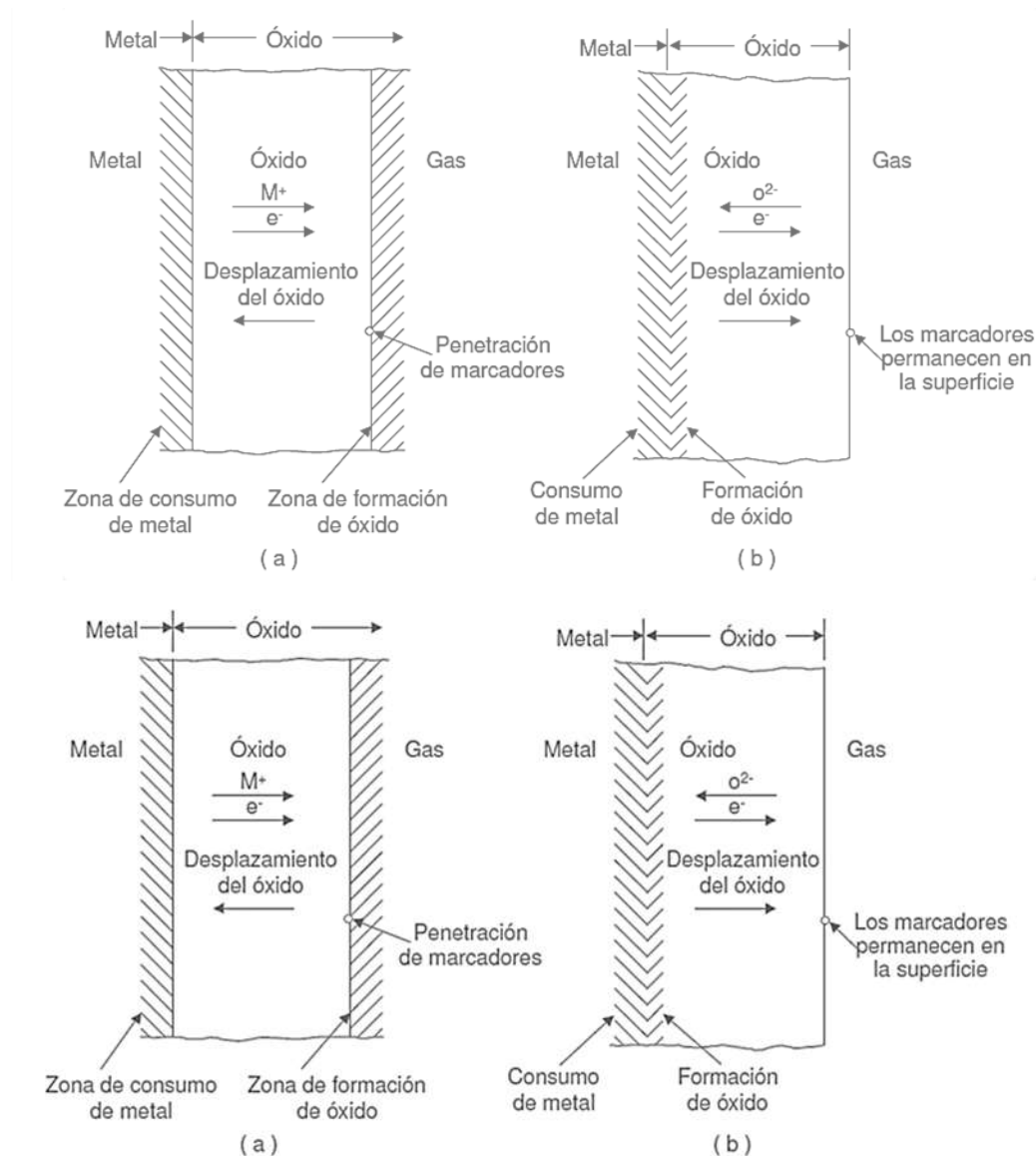


Figura 2-17 Mecanismos de oxidación en la corrosión seca. a) Difusión de cationes. b) Difusión de aniones [40].

2.2.4 Termodinámica electroquímica y cinética de relevancia para la corrosión.

2.2.4.1 Termodinámica

La termodinámica es la ciencia del flujo de energía. En la corrosión, las reacciones químicas involucradas usualmente producen calor a una velocidad tan baja que es difícil de detectar. Sin embargo, en las reacciones de corrosión la energía fluye usualmente en forma de energía

eléctrica. El flujo de energía determina la dirección de todas las reacciones químicas, incluyendo las reacciones de corrosión. El contenido de energía en los metales es mayor que el contenido de energía de los productos de corrosión, resultantes de reacciones de corrosión. [36]

Los procesos naturales siempre tienden a reducir el contenido total de energía de un sistema. En este caso el sistema es el metal y su medio ambiente. En la naturaleza, los elementos metálicos se encuentran normalmente en forma de compuestos químicos, llamados minerales. El refinar estos compuestos a metales puros requiere de energía en forma de calor o electricidad. Entre más reactivos sean los metales, mayor energía será requerida para producir metales puros desde sus minerales. Desde un punto de vista de energía, la corrosión es simplemente el proceso natural de volver de estados de alta energía de los elementos como metales puros o aleaciones metálicas, a estados de más baja energía, donde ellos son combinados con otros elementos para formar compuestos químicos. De hecho, los productos de corrosión son a menudo los mismos compuestos que sus minerales. Otro punto interesante es que los metales que requieren poca energía para producir metales puros de sus propios minerales son más resistentes a la corrosión [36]. La termodinámica provee la base de la mayoría de las mediciones electroquímicas hechas en la ciencia de la corrosión e ingeniería.

2.2.4.2 Relación de ΔG a E_r

Todos los procesos en la naturaleza que ocurren espontáneamente tienen un cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) asociado con ellos el cual es negativo. Un valor negativo del cambio de la energía libre de Gibbs indica que la estabilidad de los productos es mayor que la de los reactivos. La naturaleza de los procesos determina los componentes del cambio de la energía libre que contribuyen. En electroquímica, el ΔG es relacionado al cambio de energía de la carga que pasa a través del diferencial de potencia (E_r) en la interface metal/solución por la relación: [37]

$$\Delta G = -nFE_r \quad (23)$$

Dónde: ΔG es el cambio de energía libre, n es el número de electrones transferidos en la reacción, y E_r , es la diferencia de potencial reversible a través de la interface. Esta ecuación relaciona la cantidad de energía requerida par amover una carga de nF reversiblemente a través de la diferencia de potencial E_r . Si el cambio de energía es negativo, ninguna fuente de energía externa es requerida, la reacción procederá espontáneamente.

Cada reacción electroquímica tiene su propio potencial de reversibilidad. Una lista de estos potenciales de reversibilidad bajo condiciones estándar es llamada serie de fuerza electromotriz (f.e.m.), como se muestra en la siguiente tabla: [37]

Tabla 2-5 Lista parcial de Potenciales electroquímicos estándar [37]

Reacción	Potencial Estándar (V vs. NHE)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1.42
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.23
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.706
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.375
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.712

La condición estándar refiere a 298 °K y todos los reactivos y productos están considerados con actividad de unidad, esto es porque en muchos casos en corrosión, se ignora la actividad de coeficientes. Además, la selección de la reacción de hidrógeno tiene como potencial estándar de reversibilidad el valor de 0.0 V [37]. La serie f.e.m. da la lista de metales en orden de sus potenciales en soluciones de concentraciones estándar de iones (1 M). La serie fem es también

llamada la serie estándar de *oxidación/reducción (redox)*. Estas son los potenciales E^0 para metales puros en solución de sus iones a una actividad de 1. La serie fem puede ser usadas para determinar si un metal se corroerá en un medio ambiente dado. Un metal con una fem más negativa tenderá a oxidarse, y un metal con una fem más positiva tenderá a reducirse. En el caso de zinc en agua (el agua reacciona al potencial de hidrógeno), el zinc tiene un potencial más negativo que el hidrógeno y tenderá a corroerse. En el caso de cobre en agua, el cobre tiene una f.e.m. más positiva que el hidrógeno y tenderá a ser estable. Es importante recordar que la serie f.e.m. es para metales puros en soluciones con actividad estándar [36].

2.2.4.3 Ecuación de Nernst.

La ecuación de Nernst es una ecuación electroquímica que relaciona los potenciales de metales puros en soluciones con concentraciones variables de iones, y está dada por [36]:

$$E_r = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{productos de reacción}}{\text{reactantes}} \right] \quad (24)$$

Dónde: E es el potencial de reacción actual, E_0 es el potencial estándar (actividades = 1), R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta (°K), n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday. Una actividad = 1 corresponde a metales en su estado metálico, y para iones en concentración 1M (1 mol w/L) que es más o menos igual a la concentración de iones en soluciones diluidas (en términos de concentración molar). [36]

2.2.4.4 Diagramas de *Pourbaix*.

Los diagramas de *Pourbaix* son empleados para predecir la estabilidad de metales y productos de corrosión en medios con pH variable. El pH es la relativa acidez o alcalinidad de una solución. Los diagramas de *Pourbaix* son muy útiles para predecir si la corrosión puede o no ocurrir bajo ciertas condiciones de pH y potencial, para estimar la composición de los productos

de corrosión, y para predecir qué cambios en pH y potencial pueden incrementar, reducir o eliminar la corrosión. [37]

Los diagramas de *Pourbaix* son graficados con el potencial (reversible) vs. pH para elementos en agua pura. Éstos constan de regiones de estabilidad definidas por líneas y bordes. Tres tipos de líneas existen en los diagramas de *Pourbaix*. Las líneas horizontales describen reacciones que sólo dependen del potencial ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$). Las líneas verticales describen las reacciones que solo dependen del pH ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$). Las líneas inclinadas corresponden a reacciones que dependen de ambos parámetros: potencial y pH ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

El diagrama más simple de *Pourbaix* es que del agua, mostrado en la Fig. 2-18. Todos los diagramas de *Pourbaix* contienen dos líneas que limitan las regiones de estabilidad para el agua, conocidas como líneas de hidrógeno reversible y oxígeno reversible; marcadas como “a” y “b”, respectivamente. Para que la disolución de un metal ocurra, una reacción de reducción debe ocurrir. En una solución acuosa, las reacciones de reducción más comunes son las reacciones de oxígeno disuelto y la reducción de agua. Las líneas “a” y “b”, definen las regiones de pH y potencial donde estas dos reacciones catódicas pueden ocurrir. Las líneas están punteadas como indicación de que todas las especies en la reacción están disueltas en lugar de sólidas. El oxígeno puede ser reducido con valores de potencial por debajo de la línea “b”, condiciones para las cuales la reacción de reducción de oxígeno es favorecida. [37]



Similar la reducción de agua puede sólo ocurrir con potenciales más negativos que la línea “a”, bajo condiciones de la reacción de evolución de hidrógeno,



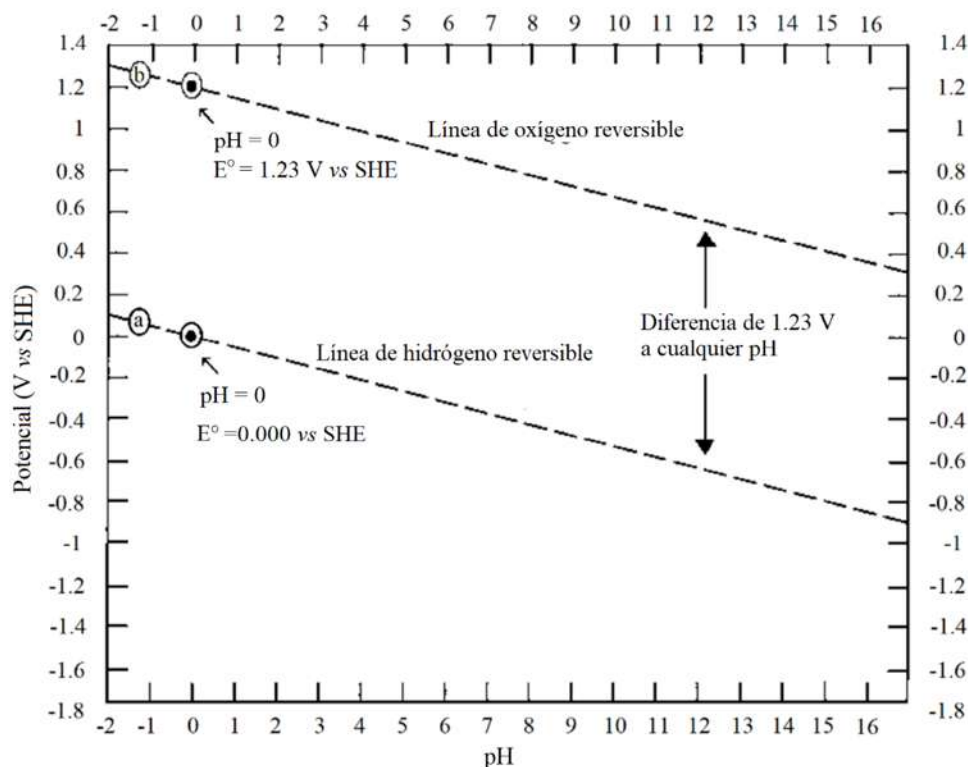


Figura 2-18 Diagrama E-pH (*Pourbaix*) para el agua. El agua es estable entre las líneas “a” y “b” [37].

Cuando la superficie del metal tiene un potencial donde pueden ocurrir una o ambas reacciones, existe la posibilidad de corrosión siempre que la reacción de disolución del metal sea termodinámicamente favorable. En las Fig. 2-19 [41], 2-20 [33] y 2-21 [32] se muestran los diagramas de *Pourbaix* de los elementos zinc, aluminio y plata.

Las aleaciones representan problemas especiales para los diagramas E-pH. La superposición de los diagramas de los elementos individuales ha resultado prometedora, aunque limitados. El problema puede indicar que los efectos de la aleación se manifiestan más en la cinética que en la termodinámica de la corrosión y la electroquímica. Por ejemplo, la pasividad del hierro puro en ácido no se predice a partir de los diagramas E-pH; éste es un efecto cinético.

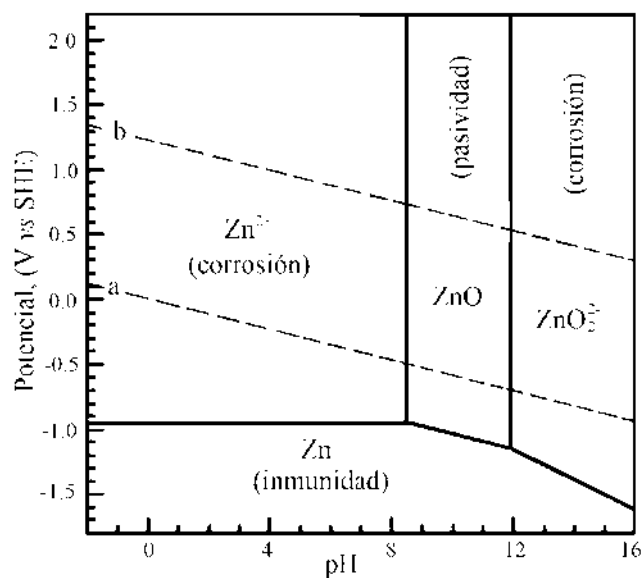


Figura 2-19 Diagrama Eh-pH (*Pourbaix*) para el zinc a 25 °C [41].

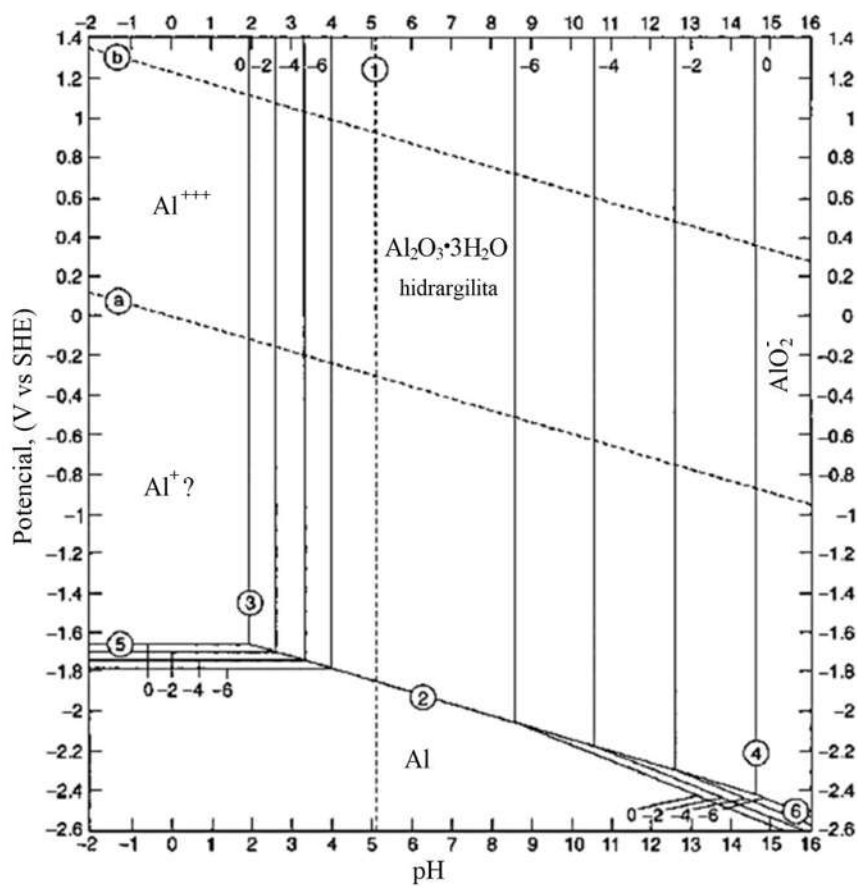


Figura 2-20 Diagrama Eh-pH (*Pourbaix*) para el sistema aluminio-agua [33].

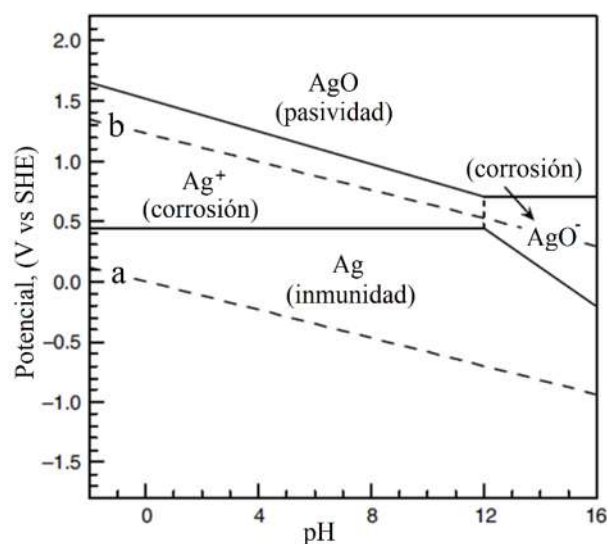


Figura 2-21 Diagrama Eh-pH (*Pourbaix*) para la Ag a 25 °C [32].

2.2.5 Técnicas electroquímicas.

La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interface conductor – disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico. [42]

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. De todos los procesos de reacción, el principal es la reacción electroquímica y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen. Éstos transcurren durante la imposición de la perturbación y dependen del tiempo y la manera en que ésta se mantiene. Al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio. De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de

electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interface conductor – disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo a la siguiente figura: [42]

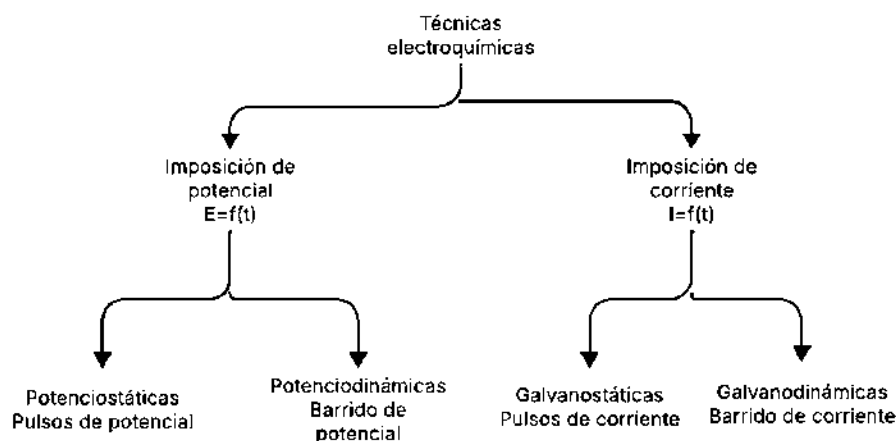


Figura 2-22 Clasificación de técnicas electroquímicas [42].

1. Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría): se impone una diferencia de potencial mediante un potenciostato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva $i - t$ refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo. [42]
2. Por imposición de una corriente constante (cronopotenciometría): Se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par *redox*, la concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las cercanías del electrodo, es

entonces cuando el potencial cambia hacia valores en que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante. [42]

3. Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo (dE/dt). Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial que presenta velocidad constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría; la cual se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva (se hace al girar el ET, o manteniendo el goteo de mercurio constante), donde se encuentra clasificada la polarografía. [42]

En la Fig. 2-23 se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada técnica mencionada. Los métodos electroquímicos forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables [42].

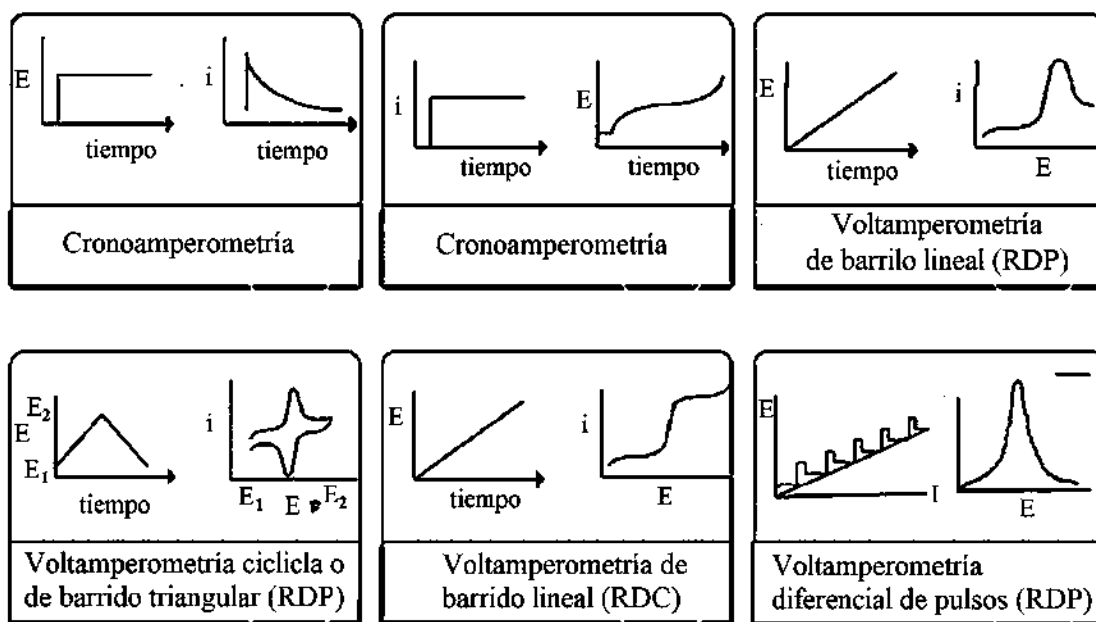


Figura 2-23 Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha) [42].

2.2.5.1 Extrapolación Tafel.

Las líneas de Evans de la Fig. 2-24 [43], son la clave para el método de extrapolación Tafel. En potenciales muy alejados del potencial de corrosión, la densidad de corriente aplicada refleja la cinética de sólo una de las reacciones. Extrapolando las porciones lineales de la curva de polarización con valores de potenciales muy alejados de E_{corr} se produce una intersección en E_{corr} . Esta intersección corresponde a i_{corr} , la velocidad de corrosión [36]. Asumiendo una disolución uniforme a través de la superficie, la Ley de Faraday puede ser usada para obtener la velocidad de penetración usada en el diseño de ingeniería. Nótese que la extrapolación es posible para potenciales reversibles, en teoría, ésta puede ser usada para determinar el intercambio de densidades de corriente para dos reacciones. [43]

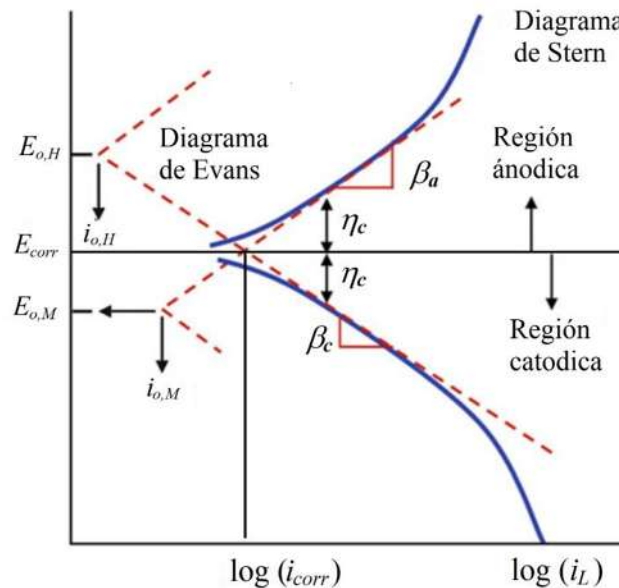


Figura 2-24 Curvas de polarización. Las líneas de Evans son incluidas [43].

Uno de los problemas de análisis se da en que la naturaleza logarítmica del eje de la densidad de corriente amplifica el error en la extrapolación. Una selección pobre de la pendiente puede

cambiar la densidad de corriente de corrosión calculada por un factor de 5 a 10. Deben aplicarse dos reglas generales cuando se utiliza la extrapolación de Tafel. Para una extrapolación precisa, al menos una de las ramas de la curva de polarización debe mostrar Tafel (es decir, lineal en escala semilogarítmica) durante al menos una década de densidad de corriente. Además, la extrapolación debe comenzar al menos a 50 o 100 mV de E_{corr} . Estas dos reglas mejoran la precisión de las extrapolaciones manuales.

El uso de la extrapolación de Tafel invoca la suposición implícita de que la disolución se extiende uniformemente por toda la superficie de la muestra. La Fig. 2-25 muestra una curva de polarización para la que podría ser tentador aplicar la extrapolación de Tafel, ignorando la parte de la región anódica muy cercana a E_{corr} . En realidad, esta curva de polarización representa un sistema en el que las picaduras se producen en E_{corr} . La zona en la que se distribuye la corriente anódica es muy inferior al 5% de la zona total. Utilizando extrapolación de Tafel en estos datos llevaría a conclusiones muy erróneas. [37]

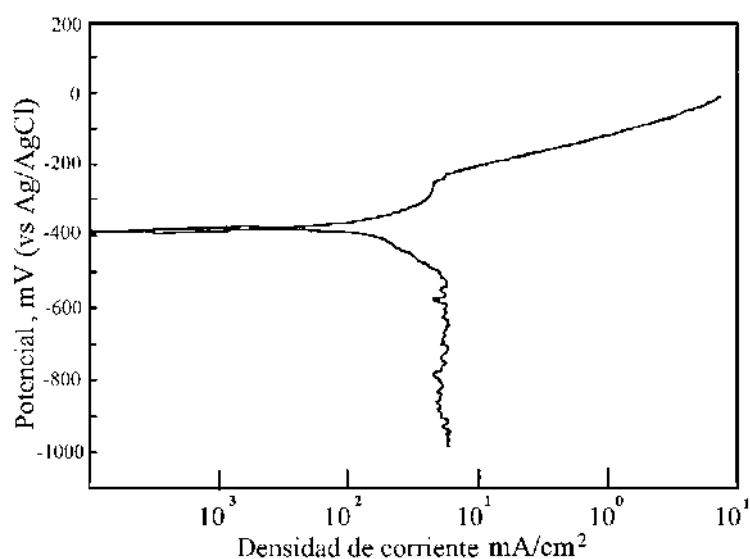


Figura 2-25 Ejemplo de datos de polarización reales que ilustran los problemas asociados al análisis de regiones de Tafel limitadas o falsas [37].

Hay varios factores que pueden provocar un comportamiento no acorde a Tafel. Las limitaciones de difusión en una reacción y pueden observarse en la región catódica de la Fig. 2-25. Las pérdidas óhmicas en la solución pueden conducir a una curvatura de la región de Tafel, conduciendo a estimaciones erróneamente altas de la velocidad de corrosión si no se compensan adecuadamente. Los efectos de la presencia de un tampón en la solución también pueden conducir a un comportamiento de polarización de aspecto extraño que no se presta a la extrapolación directa de Tafel [37].

La corrosión es un proceso no equilibrado que puede producirse en estado estacionario constante. La corrosión en estado estacionario se produce cuando la velocidad de corrosión no varía con el tiempo. Saber que un sistema determinado está y permanecerá en estado estacionario es de gran valor. En muchos casos, el estado estacionario sólo se aproxima y nunca se alcanza. No existe una regla universalmente aceptada para determinar si un sistema electroquímico ha alcanzado el estado estacionario. El medio más popular para controlar la aproximación al estado estacionario de un sistema de corrosión es la medición del potencial de corrosión con el tiempo. Generalmente, el E_{corr} cambia más rápidamente al principio de la inmersión.

2.2.5.2 Pasividad y corrosión localizada.

Aunque la corrosión localizada se produce de muchas formas, los resultados son los mismos: la pérdida acelerada de material en puntos concretos de la superficie de un material. La cantidad de metal perdido normalmente se consideraría insignificante si se distribuyera uniformemente por toda la superficie. Sin embargo, dado que la densidad de corriente es importante para evaluar los índices de penetración, la misma cantidad de material perdido, cuando se limita a un lugar discreto, puede dar lugar a perforaciones u otros fallos. Por lo general, la corrosión uniforme

puede evitarse mediante la elección de la aleación, la aplicación de un programa de control de la corrosión o la inclusión de un margen de tolerancia a la corrosión.

La corrosión localizada suele tener un carácter estocástico (o puramente aleatorio). Por lo tanto, es muy difícil diseñar una estructura con una tolerancia a la corrosión localizada. Otra dificultad de la corrosión localizada es la asociada a su detección y control en condiciones de servicio. Dado que la mayor parte de la superficie no se ve afectada, el control del espesor no suele ser útil. Además, muchas formas de corrosión localizada se producen en zonas de difícil acceso, como las bridas y los depósitos. Otro aspecto importante de la corrosión localizada es el hecho de que suele producirse en materiales muy aleados que se eligieron específicamente por su resistencia a la corrosión.

La corrosión localizada al ser de naturaleza estocástica se aplica la ley de Murphy, y la muestra nunca parece picarse en el momento ni en el lugar que conviene al experimentador y a su aparato. La existencia de un tiempo de incubación, durante el cual no se produce ningún ataque evidente, también puede hacer que estos estudios requieran mucho tiempo. La sensibilidad del fenómeno a cambios aparentemente pequeños en las condiciones ambientales, metalúrgicas y experimentales aumenta la confusión.

Pasividad.

La pasividad es el origen de la utilidad de todas las aleaciones resistentes a la corrosión. Aunque la pasividad puede definirse de varias maneras, hay dos que gozan de aceptación general: [37]

1. Un metal es pasivo si resiste sustancialmente la corrosión en un entorno en el que existe una gran fuerza termodinámica impulsora de su oxidación (también conocida como pasividad de película gruesa). El diagrama de Evans para este tipo de comportamiento se muestra en la Fig. 2-26. [37]

2. Un metal es pasivo si, al aumentar su potencial a valores más positivos, la velocidad de disolución disminuye, presentando velocidades bajas a potenciales altos (también conocida como pasividad de capa fina). El diagrama de Evans anódico para este tipo de comportamiento se muestra en la Fig.2-27. [44]

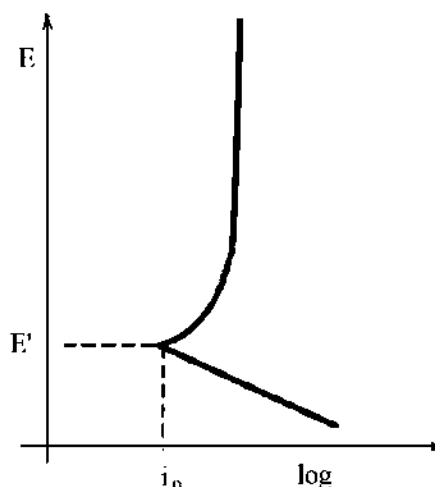


Figura 2-26 Diagrama esquemático Evans para un material que exhibe una capa gruesa de pasivación [37].

La pendiente de Tafel aumenta drásticamente cerca de E_{pp} , acercándose al infinito después de un corto intervalo de potencial en el que es realmente negativa. La pasividad de la película gruesa (es decir, la protección de una superficie metálica por una película de espesor visible) puede deberse a la formación de óxido o a la precipitación de una película salina. En algunos casos, la precipitación de películas salinas puede ser precursora de una película pasiva fina o proporcionar por sí sola una protección adecuada. [36]

Otros parámetros que pueden determinarse a partir de las curvas de polarización potenciodinámica (Fig. 2-27) son: el potencial de pasivación primario (E_{pp} , potencial positivo al que se forman las capas superficiales pasivas), la densidad de corriente crítica (I_{cc} , corriente mínima requerida antes de que las capas superficiales sean formadas), el potencial de ruptura

(E_b , potencial positivo al que se destruye la capa superficial pasiva y comienza la región transpasiva), el potencial de protección (E_{prot} , potencial al que las capas pasivas son estables y protectoras), la corriente pasiva (I_p , corriente del electrodo en E_{prot}) y el área del bucle de histéresis. Muchos de estos parámetros determinados se basan en observaciones empíricas. Como ocurre con cualquier método empírico, está plagado de muchas preguntas sobre el alcance de su validez. Los resultados obtenidos por este método pueden estar en función de la velocidad de barrido, el tamaño o la profundidad de la picadura, la forma de la curva de polarización y la geometría de la muestra. Por lo tanto, los resultados deben considerarse más cualitativos que cuantitativos. [44].

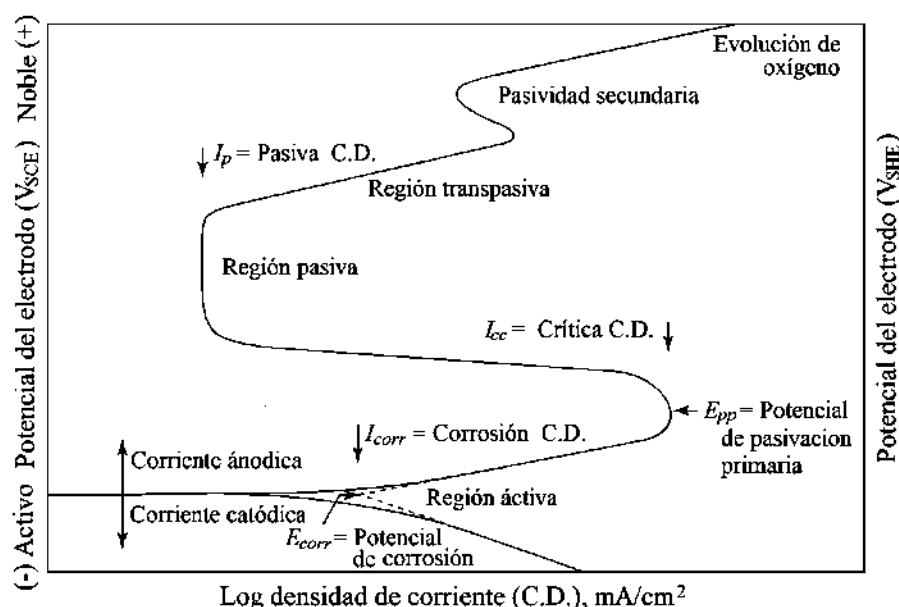


Figura 2-27 Comportamiento típico de disolución anódica de un metal activo-pasivo. E_{pp} = potencial de pasivación primario, i_{crit} = densidad de corriente anódica crítica, y i_{pass} = densidad de corriente pasiva [44].

Corrosión localizada.

La corrosión localizada es el resultado directo de la ruptura de la pasividad en sitios discretos de la superficie del material. Como se dijo anteriormente, una vez que se establece la pasividad

en una superficie, uno podría esperar que permanezca pasiva o que ocurra una activación completa de la superficie. Sin embargo, lo que se observa a menudo en la práctica es la aparición de áreas discretas de ataque que comienzan a corroerse activamente mientras la gran mayoría de la superficie permanece pasiva. Estas regiones aisladas de ataque son más que meras molestias; Las tasas de penetración local pueden estar en el pedido de 10 mpy o más, lo que lleva a la perforación rápida de cualquier contenedor de tamaño razonable. Dado que la intención original de utilizar materiales pasivos en cualquier aplicación es explotar sus bajas tasas de disolución, la corrosión localizada puede ser un problema operativo importante. [37]

Si bien hay una variedad de tipos de fenómenos de corrosión localizados (por ejemplo, corrosión por grietas, picaduras, ataque intergranular, agrietamiento por corrosión bajo tensión, corrosión filiforme), comparten una serie de características comunes. El más importante de ellos es el desarrollo de una solución extremadamente agresiva a nivel local, que provoca un ataque localizado de alta velocidad. Cada vez está más claro que se puede entender mucho sobre los diferentes tipos de corrosión localizada, considerándolos como manifestaciones de un mismo conjunto de fenómenos básicos. Por ejemplo, las picaduras pueden verse como corrosión por grietas a menor escala, con microporos o heterogeneidades superficiales que actúan para formar la grieta. [37]

Los procesos físicos importantes que controlan la corrosión localizada lo hacen a través de su impacto en tres aspectos clave: (1) el desarrollo de una solución local que sea lo suficientemente agresiva como para destruir la pasividad, (2) la separación física y la comunicación iónica/eléctrica de sitios anódicos y catódicos, y (3) la estabilización de la disolución de alta tasa. Para que se produzca una corrosión localizada, las condiciones locales deben volverse sustancialmente más agresivas que las de la mayor parte de la superficie. Si bien sigue habiendo

cierta controversia, generalmente se acepta que, durante el crecimiento de un sitio de corrosión localizado, se desarrolla una solución altamente agresiva en la que el material se disuelve activamente. Sin embargo, a medida que el área se profundiza, se vuelve cada vez más aislado del entorno exterior, tanto químicamente como en términos de control potencial. Existen tres limitaciones en la velocidad de disolución en un sitio de corrosión localizado: (1) efectos de difusión en el cátodo (por ejemplo, aumentos en el espesor de la capa límite con el tiempo limita la corriente catódica), (2) precipitación de película salina en el ánodo (es decir, exceder la solubilidad de las sales metálicas hace que se forme una película porosa a través de la cual cae parte de la fuerza impulsora), y (3) efectos óhmicos en la solución entre el ánodo y el cátodo. Juntos, estos disminuyen las tasas de penetración en estado estacionario a valores de entre 0,5 y 10 mm/ Año. [37]

Cualquier proceso que altere este equilibrio hará que la difusión de CCS domine y el sitio de corrosión localizada vuelva a pasivarse. Al estudiar las técnicas de ensayo de corrosión localizada, se deben tener en cuenta estos tres aspectos de la corrosión localizada, el CCS, la separación del ánodo y el cátodo, y la estabilidad de estos procesos. El inicio de la corrosión localizada es uno de sus aspectos más importantes y menos comprendidos.

2.2.5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Los métodos electroquímicos basados en corrientes alternas pueden utilizarse para obtener mecanismos de corrosión y determinar la eficacia de los métodos de control de la corrosión, como la inhibición y los revestimientos. En un circuito de corriente alterna la impedancia determina la amplitud de la corriente para una tensión dada. La impedancia es el factor de proporcionalidad entre la tensión y la corriente. En la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la respuesta de un electrodo para señales de potencias alteradas de

frecuencia variable se interpreta a partir de modelos de circuito de la interfaz electrodo/electrolito.

La Fig. 2-28 muestra dos modelos de circuitos que pueden ser utilizados para analizar el espectro EIS. El modelo más simple para la caracterización de la interface metal-solución, Fig. 2-28(a), incluye los tres parámetros esenciales, R_s (resistencia de la solución), C_{dl} (la capacitancia de la doble capa), y R_p (la resistencia a la polarización) [44]. Cuando se realizan mediciones de corriente continua (es decir, frecuencia es cero), la impedancia del capacitor se aproxima al infinito. [45]

En los circuitos eléctricos en paralelo, domina el circuito con la impedancia más pequeña, con lo que resulta que, bajo estas condiciones, la suma de R_s y R_p puede ser medida. Si R_s es significativo, la velocidad de corrosión es subestimada [31]. Cuando el control de la difusión es importante, otro elemento, Z_D , a veces llamada impedancia de Warburg, se suma en serie con R_p , como se muestra en la Fig. 2-28(b). [45]

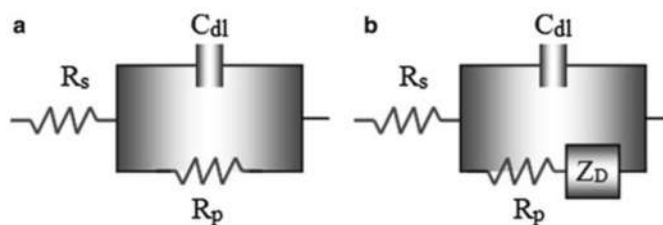


Figura 2-28 a) Modelo de un circuito eléctrico equivalente usado para representar una interfase electroquímica sometida a corrosión en ausencia de control de difusión. R_p es la resistencia a la polarización, C_{dl} es la capacitancia de doble capa, R_p es la resistencia a la polarización, y R_s es la resistencia a la solución [46]. (b) Modelo del circuito equivalente cuando el control de difusión es aplicado; es la impedancia de Warburg [45].

En la espectroscopia de impedancia electroquímica, la impedancia del metal corroído se analiza en función de la frecuencia. Se aplica un cambio de potencial sinusoidal al electrodo corroído a varias frecuencias, ω . En cada frecuencia, la forma de onda de corriente sinusoidal resultante

está desfasada con la señal potencial aplicada en una cantidad, el ángulo de fase, θ , que depende de los parámetros del circuito. La amplitud de la corriente es inversamente proporcional a la impedancia de la interfaz. [45]

La impedancia electroquímica, $Z(\omega)$, es el factor de proporcionalidad dependiente de la frecuencia en la relación entre la señal de voltaje y la respuesta de corriente. [45]

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (27)$$

Dónde: E es la señal de Voltaje, $E = E_0 \sin(\omega t)$; i es la densidad de corriente, $i = i_0 \sin(\omega + \theta)$; Z es la impedancia ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$); y t es el tiempo (s).

La impedancia es un número complejo que se describe por el módulo dependiente de la frecuencia, $|Z|$, y el ángulo de fase, θ , o alternatively, por la componente real, Z' , y la componente imaginaria, Z'' . La convención matemática para separar las componentes real e imaginaria es multiplicar la magnitud del componente imaginario por j [$j = \sqrt{-1}$] y anotar el valor real e imaginario como un número complejo. Las ecuaciones de impedancia electroquímica son: [45]

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginario}} = E' + jE'' \quad (28)$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginario}} = I' + jI'' \quad (29)$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (30)$$

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (31)$$

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (32)$$

En el análisis de impedancia electroquímica, se utilizan comúnmente tres tipos diferentes de gráficos: diagramas de Nyquist (plano complejo, que muestra $-Z''$ versus Z') y dos tipos

diferentes de diagramas de Bode, que muestran la magnitud de la impedancia versus la frecuencia logarítmica y el ángulo de fase versus la frecuencia logarítmica. Un ejemplo de cada tipo de gráfico se muestra en las Figs. 2-29 y 2-30. La Fig. 2-29 ilustra los datos de impedancia electroquímica para magnesio fundido al 99.9% en borato de sodio con pH 9.2 en el formato Nyquist. Esta figura muestra un único semicírculo capacitivo, lo que indica que el único proceso lo que ocurre es la transferencia de carga.

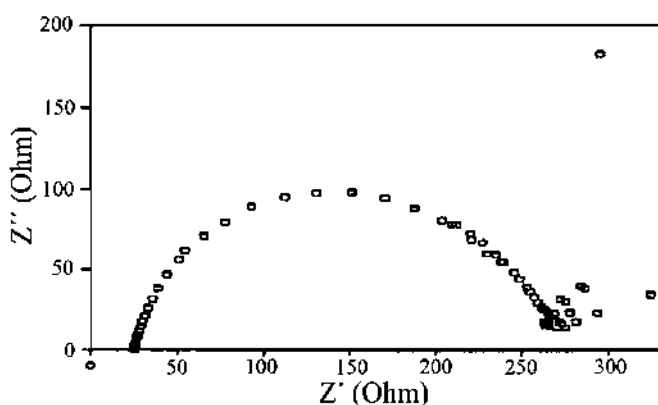


Figura 2-29 Datos de impedancia electroquímica para magnesio fundido al 99,9% en borato de sodio con pH 9,2 presentados en formato Nyquist. (Reproducido con autorización de ECS, The Electrochemical Society.) [31].

La Fig. 2-30 muestra los gráficos de magnitud de Bode y ángulo de fase para un sistema con el circuito equivalente que se muestra en la Fig. 2-30 (a) [31]. En la Fig. 2-29 [31], se puede ver que, a frecuencias muy bajas,

$$Z = R_s + R_p \quad (33)$$

Para alta frecuencia,

$$Z = R_s \quad (34)$$

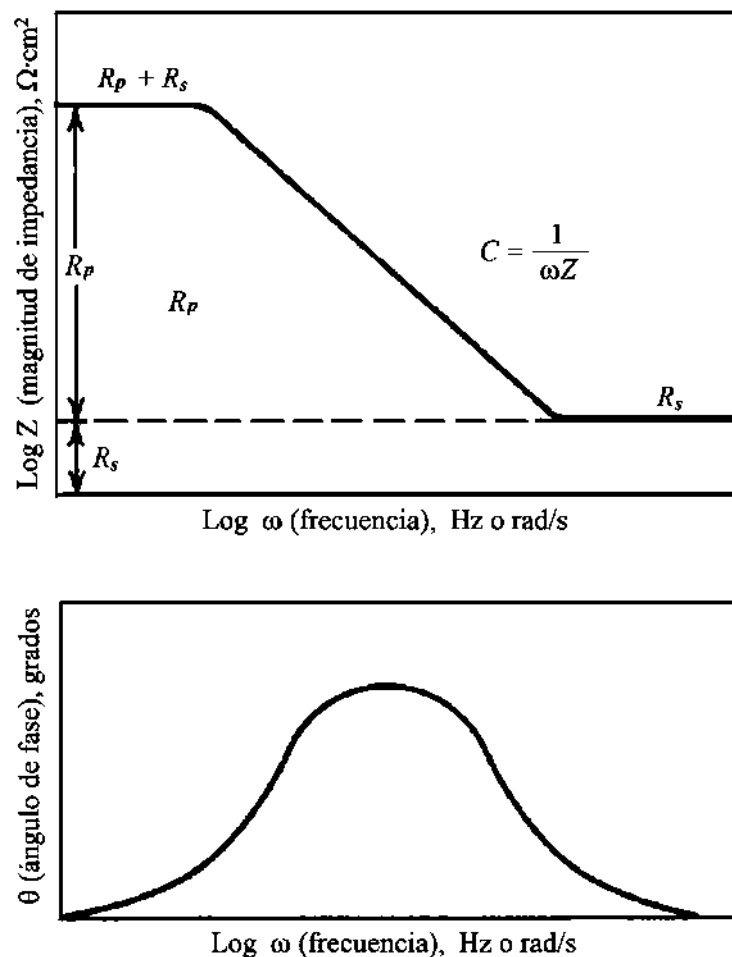


Figura 2-30 Gráficos de magnitud de Bode y ángulo de fase que muestran la dependencia de la frecuencia de Impedancia electroquímica para el modelo de circuito equivalente de la figura 28 (a) [45]. (Reimpreso con permiso de ASM International ®. Reservados todos los derechos. www.asminternational.org.) [31].

Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la presente investigación fue necesario realizar la fundición de la aleación Zn-Al-Ag (4% en peso); la caracterización química y microestructural; la fabricación de las probetas y la preparación de las soluciones como medios de corrosión como se describe a continuación.

3.1 Preparación de materiales intermetálicos y sus dispositivos de preparación.

Debido a que el material fue insuficiente se llevaron a cabo dos fundiciones por distintos procesos.

3.1.1 Fabricación de aleación Zn-Al-Ag (4% en peso).

A. Primera fundición.

Se utilizó zinc, aluminio y plata con 99% de pureza. La fundición se hizo en un horno eléctrico, con apoyo de un crisol, lingotera y pinzas. El procedimiento con el que se realizó la fusión de los elementos es el siguiente:

Fusión.

1. Introducir el crisol con el aluminio en el horno hasta alcanzar una temperatura de 750 °C, Fig. 3-1(a).
2. Después de un tiempo de permanencia en el horno eléctrico y asegurándose que el aluminio ha llegado a su estado de fusión se agrega la plata y se agita con gas argón por 5 minutos aproximadamente.
3. Finalmente, con una temperatura de 900 °C, se añade el zinc y se disminuye la temperatura del horno hasta estabilizarla a los 500 °C, agitando con gas argón para completar la fusión.

Se vació la fundición en una lingotera, para obtener un lingote de dimensiones de 160 x 120 x 80 mm, Fig. 3-1(b)(c). Cabe señalar que se tomaron en cuenta pérdidas por rechazo, oxidación, por sistemas de alimentación y mazarotas.

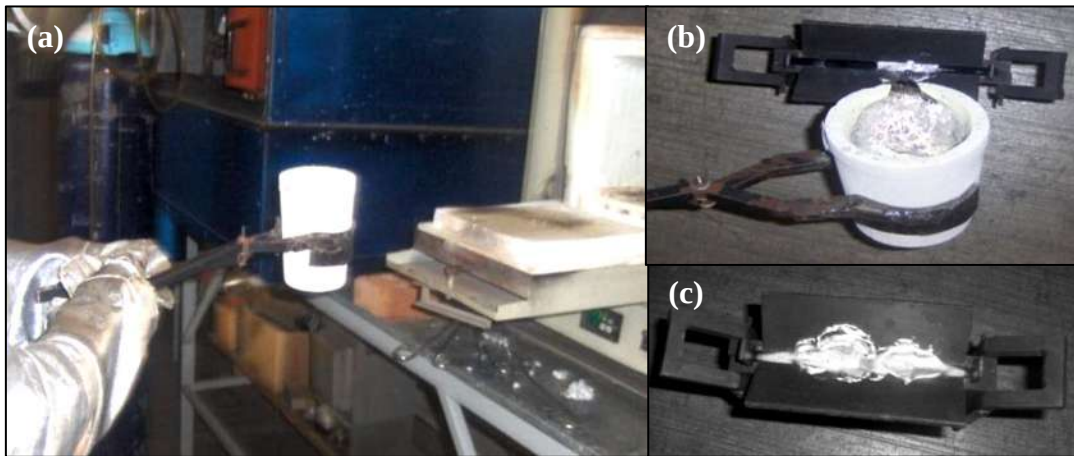


Figura 3-1 Vaciado de aleación en lingotera y obtención de lingote. (a) Recalentamiento del crisol con el aluminio. (b) Vaciado de la fundición de Zn- 24%Al- 4%Ag. (c) Fundición de Zn- 24%Al- 4%Ag en lingotera.

B. Segunda fundición.

Zinc, aluminio y plata con 99% de pureza, se adquirieron para realizar la segunda fusión. El equipo utilizado para realizar la fundición fue el horno de inducción al vacío marca CONSARC, el cual se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales de la UMSNH. En la Fig. 3-2 se muestra el equipo y el corte de los materiales para llevar a cabo la fundición.

Como primer paso se calculó la cantidad de cada elemento para obtener 3 kilogramos de fundición para una aleación Zn-Al-Ag (4%w). Cabe señalar que al ser en vacío no se consideran

cálculos en pérdidas por oxidación, rechazo o por sistemas de alimentación y mazarota. Los cálculos se muestran en la Tabla 3-1.



Figura 3-2 a) Horno de inducción al vacío, marca CONSARC. b) Corte de zinc y aluminio para fundición.

Tabla 3-1 Cálculo de la masa para una fundición de tres kilogramos de una aleación Zn-Al-Ag (4%).

Metal	Porcentaje %	Aleación Zn-Al-Ag (4% w)	
		Cantidad sin pérdida kg	g
Zinc	75%	2.25	2250
Aluminio	21%	0.63	630
Plata	4%	0.12	120
Total	100%	3	3000

Posteriormente se introdujeron el zinc, el aluminio y la plata en el crisol del horno de inducción al vacío, como se puede observar en la Fig. 3-3. Una vez que se ha alcanzado las condiciones de vacío, se aplicó una potencia de 10 kW durante 5 minutos; por último, se elevó la potencia a 20 kW y se inyecta Argón. Finalmente, el producto se vertió en el molde de dimensiones 45 x 45 x 153 mm (Fig. 3-4), para obtener una barra de sección cuadrada.



Figura 3-3 Horno de inducción al vacío, marca CONSARC, introducción de plata, aluminio y zinc.



Figura 3-4 Molde para vaciado de aleación Zn-Al-Ag (4%w).

3.1.2 Laminación

La laminación de la fundición A y B se realizó con equipo del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Fig. 3-5.



Figura 3-5 Equipo de laminación. Laboratorio del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. UMSNH

A. Primera fundición.

El lingote de dimensiones 160 x 120 x 80 mm se laminó bajo las siguientes condiciones y proceso:

- a. Calentamiento 350 °C durante 5 minutos.
- b. 3 pasos de la laminadora de 1 mm.
- c. Calentamiento 350 °C durante 5 minutos.
- d. 3 pasos de la laminadora de 1 mm.
- e. Laminación hasta obtener aproximadamente 2 mm de espesor, Fig. 3- 6.



Figura 3-6 Sección de lingote de una aleación Zn-Al-Ag (4% en peso), laminado de 80mm a 2mm de espesor

B. Segunda fundición.

El lingote de dimensiones 45 x 45 x 153 mm se laminó con las condiciones y el proceso siguiente:

- a. Calentamiento 350 °C durante 15 minutos.
- b. 1 paso de la laminadora de 1 mm.
- c. Calentamiento 350 °C durante 5 minutos.
- d. 1 paso de la laminadora de 1 mm.
- e. Calentamiento 350 °C durante 5 minutos
- f. 2 pasos de la laminadora de 0.5 mm.
- g. Calentamiento 350 °C durante 5 minutos
- h. 2 pasos de la laminadora de 1 mm.
- i. Calentamiento 350 °C durante 5 minutos
- j. 1 paso de la laminadora de 1 mm.
- k. Calentamiento 350 °C durante 2 minutos
- l. 3 pasos Laminación hasta obtener aproximadamente 13 mm de espesor, Fig. 3-7.



Figura 3-7 Proceso de laminación de una aleación Zn-Al-Ag (4%W) de dimensiones 45x45x153 mm.

3.1.3 Caracterización química y microestructural

La caracterización de llegada se realizó usando diferentes técnicas de análisis: Fluorescencia de Rayos X (XRF) para el análisis químico; Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con fin de

observar su microestructura y Difracción de Rayos X (XRD) para analizar cuantitativa y cualitativamente la aleación.

3.1.3.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF).

Se tomó y preparó una muestra de cada fundición: A y B de aproximadamente 34 mm de diámetro. Se desbastó la superficie de cada muestra con papel lija hasta grano fino y finalmente se pulió hasta obtener un acabado tipo espejo, Fig. 3-8.

Con un análisis completo, al vacío y duración de 7 minutos se determinó la composición química y el porcentaje de cada uno de los elementos de la aleación en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X modelo S8 TIGER/Brucker, Fig. 3-9.

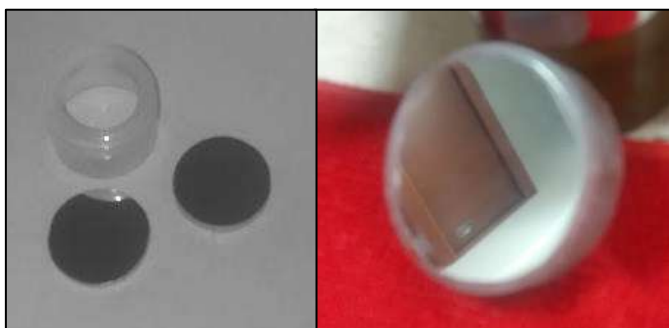


Figura 3-8 Muestra con pulido acabado tipo espejo para XRF.



Figura 3-9 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X; marca BRUCKER, modelo S8 TIGER

3.1.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Con el objetivo de observar la microestructura y composición química de la aleación obtenida en la fundición y una vez de ser laminada, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en ingles), Fig. 3-10. Mediante la emisión de electrones secundarios se obtuvo la imagen de la microestructura de la aleación.



Figura 3-10 Microscopio Electrónico de -Barrido. Joel JSM- 7600F

Las muestras fueron desbastadas con papel lija de carburo de silicio, SiC desde 100 hasta 2000, pulidas con una suspensión de partículas de diamante de 0.5 μm . Debido a que la aleación presenta varias fases y formación de intermetálicos, se aplicaron dos técnicas para mejorar la superficie de análisis: *ion milling* y *sputtering*, considerándose como una mejora selectiva de las características de la superficie de la muestra, sin que éstas alterarán las características cuantitativas ni cualitativas. Los equipos utilizados fueron IM4000Plus *Ion Milling System* marca Hitachi, Fig. 3- 11 y Denton Vacuum Desk II, Fig. 3-12. Para ésta última las condiciones de trabajo fueron 6 ciclos de 40 s con una corriente de 50 mA.

Para revelar la microestructura se aplicó una solución compuesta por 5g de trióxido de cromo CrO_3 ; 0.5 g de sulfato de sodio Na_2SO_4 y 250 ml de agua H_2O [19], durante 1 segundo.



Figura 3-11 Vista externa de IM4000Plus marca Hitachi con controlador de temperatura de refrigeración.



Figura 3-12 Denton Vacuum Desk II. Equipo para realizar *sputtering*. Posgrado en ciencias en Metalurgia. Tecnológico Nacional de México, Campus Morelia.

3.1.3.3 Difracción de Rayos X (XRD).

El análisis cuantitativo y cualitativo de la aleación se realizó en un difractómetro de Rayos-X mostrado en la Fig. 3-13. Una muestra de aleación de Zn-Al-Ag (72, 24, y 4, en % en peso respectivamente) se colocó sobre un porta-muestra, Ésta se introdujo en la cámara del difractómetro de rayos X controlado por un software acoplado a un microprocesador de datos, donde se hizo incidir el haz de rayos X. Utilizando $K\alpha$ del cobre, con longitud de onda de 1.5406

Å. Los elementos analizados se identificaron mediante patrones establecidos por el International Centre For Diffraction Data “JCPDS”.

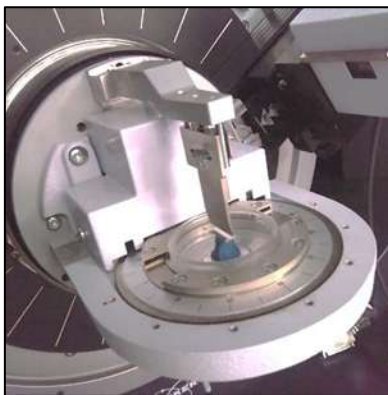


Figura 3-13 Difractómetro de Rayos X

3.2 Evaluaciones electroquímicas.

3.2.1 Preparación de probetas

Una vez realizada la laminación y comprobada la composición química, se cortaron probetas de aleación Zn-Al-Ag (4 % w) de 20 x 20 mm² de área y 2 mm de espesor. Posteriormente fueron desbastadas con papel lija de Carburo de Silicio, SiC desde 100 hasta 600 y se limpió la superficie con alcohol etílico, Fig. 3-14.

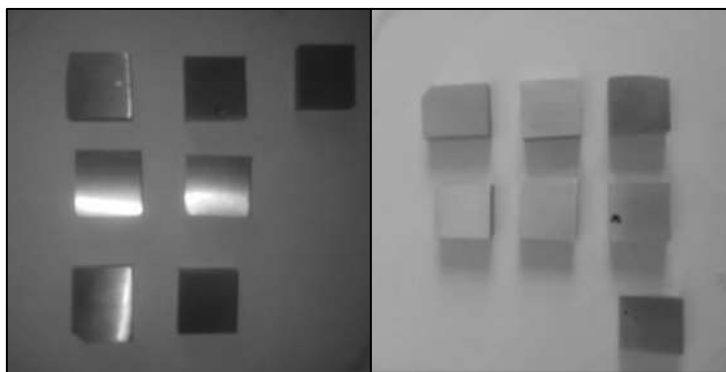


Figura 3-14 Probetas desbastadas con papel lija SiC gruesa de 100 hasta lija fina 600, de una aleación Zn-Al-Ag (4%w).

Además, se soldó alambre en las probetas, como elemento auxiliar para ser conectadas de acuerdo a la configuración del equipo y técnica electroquímica utilizada. El equipo utilizado para soldar fue DDC Hot Spot Thermocouple Welder, Fig. 3-15 y 3-16.



Figura 3-15 Equipo DDC Hot Spot Thermocouple Welder



Figura 3-16 Procedimiento de soldadura de alambre a probetas de Zn-Al-Ag (4%w), para realizar pruebas electroquímicas, y probetas desbastadas (soldadas) para las evaluaciones electroquímicas.

3.2.2 Preparación de soluciones electrolíticas

Las evaluaciones electroquímicas se realizaron con dos soluciones bajo las siguientes condiciones: La primera en una solución de NaCl 0.5 M; variando el pH en 3, 5, 7, y 10, a una temperatura de 25 °C, y la segunda, simulando lluvia ácida y variando la temperatura en 25, 35 y 45 °C. A continuación, se detalla la preparación de cada una de ellas.

3.2.2.1 Solución NaCl 0.5M.

La preparación de la solución de NaCl 0.5M inició con el cálculo de la masa del NaCl para hacer la disolución en agua destilada. Una vez calculada la masa y vertida el agua destilada en un vaso de precipitado, éste se colocó en un agitador magnético hasta completar la disolución. Posteriormente con un pH metro, se midió el pH de la solución obtenida. Debido a que se trabajaron con pH de diferentes valores se utilizó hidróxido de sodio o ácido clorhídrico para obtener el pH deseado.

3.2.2.2 Lluvia ácida

La lluvia ácida fue preparada de acuerdo a los parámetros descritos en la ASTM D7356, con un pH 3.3. Los compuestos que se utilizaron fueron: cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio (CaCl_2), hidróxido de sodio (NaOH), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4). Finalmente se comprobó el pH de la solución, Figura 19.

3.2.3 Dispositivo experimental de pruebas electroquímicas.

La Fig. 3-17 representa la configuración de la celda electroquímica usada para realizar las pruebas electroquímicas, tanto para la solución de NaCl 0.5M como para la solución simulando lluvia ácida. La cual se conforma por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. Donde la probeta de la aleación Zn-Al-Ag (72, 24, y 4 en % en peso), un electrodo Calomel XR100 y un electrodo de grafito forman la configuración, respectivamente.

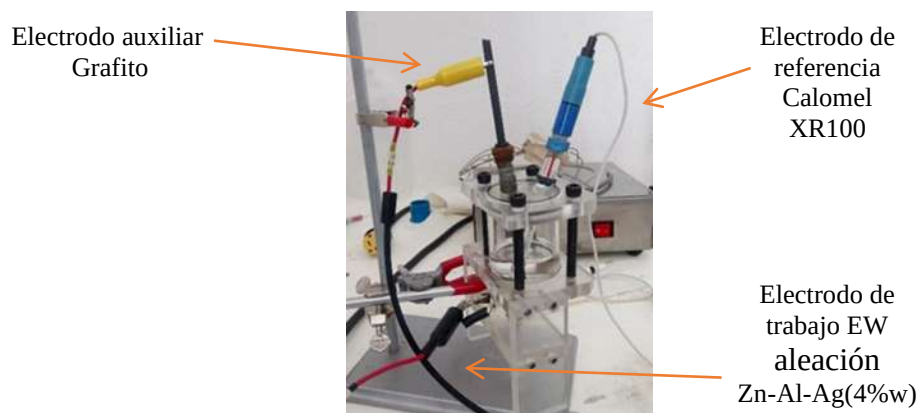


Figura 3-17 Configuración de celda electroquímica

3.2.3.1 Solución NaCl 0.5 M

El equipo utilizado para realizar las pruebas electroquímicas fue el Potencioestato/Galvanostato (EIS SP-300, marca Bio-Logic Science Instruments) acoplado a una computadora Hewlett Packard, como se muestra en la Fig. 3-18, provista de un software denominado EC-LAB, para recopilar datos, analizarlos y mostrarlos en forma numérica y gráfica.



Figura 3-18 Equipo para evaluación electroquímica SP-300.

3.2.3.2 Lluvia ácida.

Las mediciones electroquímicas fueron obtenidas utilizando un potencioestato/galvanostato Gill ACM Instruments acoplado a una computadora (Fig. 3-19a). El control de temperatura para las pruebas en lluvia ácida se logró con el uso de una resistencia eléctrica, Fig. 3-19b.

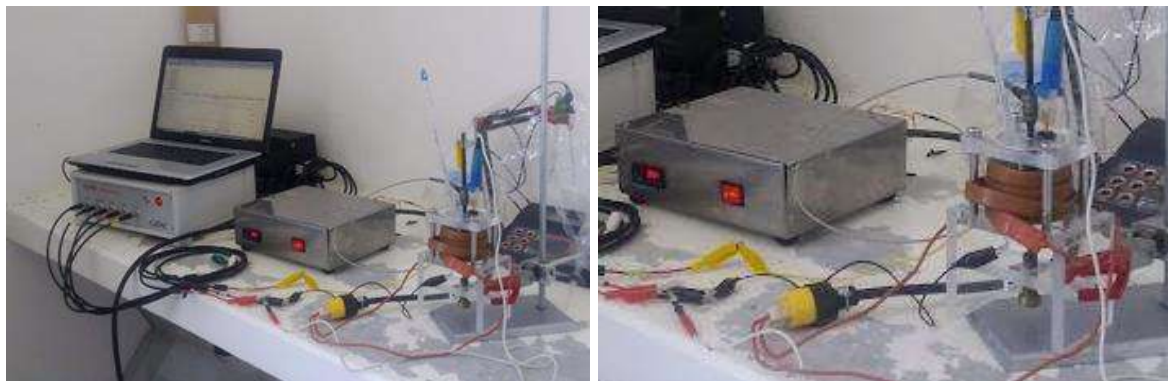


Figura 3-19 Configuración para pruebas electroquímicas. a) potenciostato/galvanostato, b) control de temperatura.

3.3 Métodos electroquímicos experimentales usados

En cada una de las pruebas electroquímicas la relación de volumen de disolución con el área de exposición fue de, valor tomado según la ASTM G31 [47]; el volumen correspondiente para el área de las muestras fue de 50 ml de solución. A continuación, se describen las condiciones para cada condición y prueba.

3.3.1 Resistencia a la polarización lineal (LPR)

3.3.1.1 Solución NaCl 0.5M, pH 3,5,7,10.

Se trabajó con cuatro valores de pH 3, 5, 7 y 10 y se realizaron tres mediciones experimentales para cada condición utilizándose la polarización potenciodinámica (TF) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). La velocidad de potencial aplicada para ambas técnicas fue de 10 mV/min. La ventana de potencial fue de -500 hasta +1000 mV, para la polarización potenciodinámica (TF), teniendo como referencia al potencial de circuito abierto (OCP). Mientras que para la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) la ventana de potencial fue de ± 25 mV vs OCP, recopilando datos cada 15 minutos durante 24 horas.

3.3.1.2 Lluvia ácida, Temperatura: 25, 35 y 45 °C

Las pruebas de polarización potenciodinámica (TF) se obtuvieron aplicando una ventana de potencial de polarización de -500 hasta $+2000$ mV vs OCP, con una velocidad barrido de potencial de 1 mV/s. Las mediciones de la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) se realizaron en el rango de ± 15 mV vs OCP con una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s, cada 30 min, durante 46 h.

3.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para la condición de la solución salina (NaCl 0.5 M, a pH 3 , 5 , 7 , 10) se realizaron en un rango de frecuencias de 200 kHz a 1 mHz aplicando una amplitud de la señal de potencial de ± 15 mV vs OCP. Se eligieron 10 puntos por década, lo cual define la distribución de frecuencias entre la frecuencia inicial y final. De forma similar, en la solución de lluvia ácida simulada, las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en un rango de frecuencias de 30 kHz a 10 mHz aplicando una amplitud de la señal de potencial de ± 15 mV vs OCP.

3.4 Caracterización microestructural de los productos de corrosión.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de corrosión bajo la condición de NaCl 0.5 M con pH 3 , 5 , 7 , 10 y de lluvia ácida controlando la temperatura en 25 , 35 y 45 °C, fue complementado usando un Microscopio Electrónico de Barrido y EDS (SEM: JEOL JSM-IT300) así como Difracción de Rayos X (XRD: D8 ADVANCE Bruker).

Una muestra con prueba electroquímica se colocó sobre un porta-muestra, Ésta se introdujo en la cámara del difractómetro de rayos X controlado por un software acoplado a un

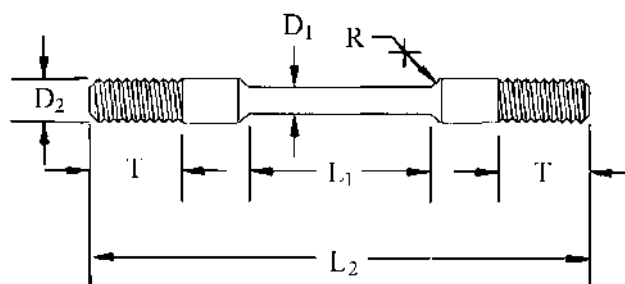
microprocesador de datos, donde se hizo incidir el haz de rayos X. Utilizando $K\alpha$ del cobre, con longitud de onda de $1.5406\text{\AA}$. Los elementos analizados se identificaron mediante patrones establecidos por el International Centre For Diffraction Data “JCPDS”. La caracterización se complementa través del Microscopio Electrónico de Barrido y la técnica EDS.



Figura 3-20 Probetas con productos de corrosión por diferentes soluciones y técnicas electroquímicas.

3.5 Agrietamiento por corrosión bajo tensión. Stress corrosión cracking, SCC.

3.5.1 Elaboración de probetas.



	mm	in.
L_1	25.4	1.00
L_2	NE*	NE*
D_1	3.81	0.150
D_2	6.35	0.250
R	6.35 min.	0.250 min.
T	NE	NE
Rosca	NE	NE

*NE - No especificado

Figura 3-21 Espécimen de prueba estándar SSRT [48]

Proveniente de la segunda fundición y después de un tratamiento térmico, las probetas fueron maquinadas bajo los estándares NACE TM-0198 [48]. En la Fig. 3-21, se muestran los parámetros considerados.

En la Fig. 3-22 se muestran las dimensiones de las probetas maquinadas; mientras que en la Tabla 6, se enlistan las dimensiones para cada parámetro de la probeta maquinada.

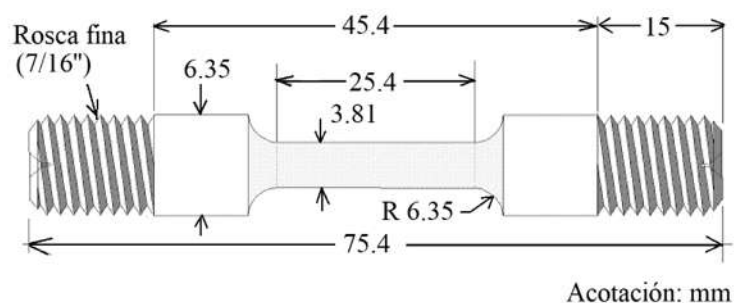


Figura 3-22 Dimensiones de probeta maquinada para prueba SSR [48].

Tabla 3-2 Dimensiones de probeta para prueba SSR

Parámetro	Medidas en mm
L1	25.4
L2	75.4
D1	3.81
D2	6.35
R	6.35
T	15
Rosca	15

Las probetas maquinadas utilizadas para las pruebas SSRT, se muestran en la Fig. 3-23.

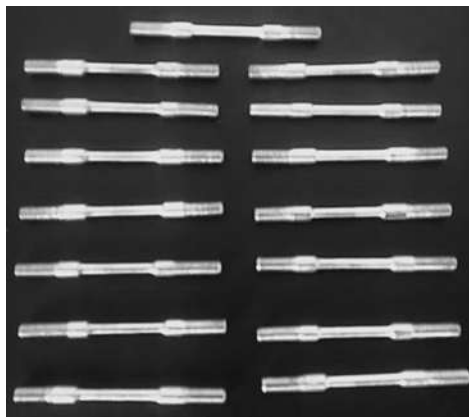


Figura 3-23 Probetas maquinadas para realiza pruebas SSR, de acuerdo a NACE TM-0198.

3.5.2 Dispositivo experimental.

Los ensayos SSRT para evaluar SCC, se realizaron en el Laboratorio de Corrosión, del Instituto Mexicano del Petróleo, llevados a cabo por el Dr. Antonio Contreras Cuevas.

La configuración general utilizada para realizar las pruebas se muestra en la Fig. 3-24, mientras que en la Fig. 3-25 se muestra la configuración de la celda electroquímica con un electrodo Calomel de referencia y un electrodo de Platino como auxiliar. Las mediciones electroquímicas fueron obtenidas utilizando un potenciostato/galvanostato Gill ACM Instruments acoplado a una computadora y a través de un controlador de temperatura se logró mantenerla constante.

Las pruebas SSRT fueron realizadas en aire como referencia mecánica, y en las soluciones de NaCl 0.5M a diferentes valores de pH, y lluvia ácida a diferentes temperaturas. La velocidad de deformación fue de $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, a temperatura ambiente y de acuerdo a los estándares NACE TM-0198 [48] y ASTM G129 [1].

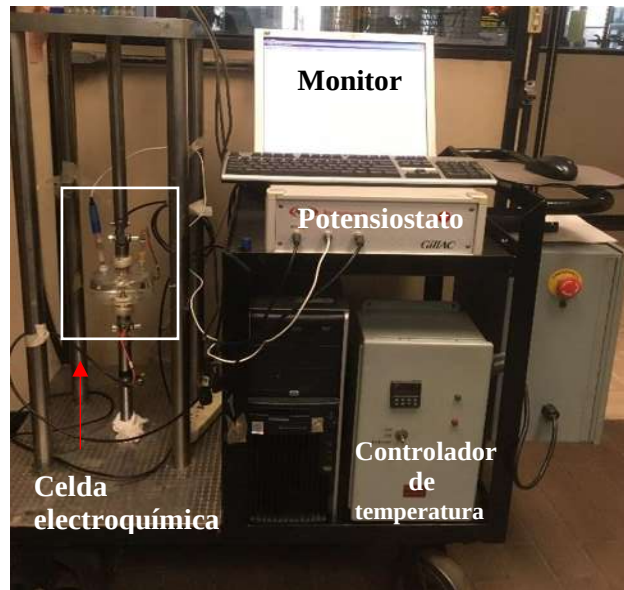


Figura 3-24 Configuración para prueba SSRT.

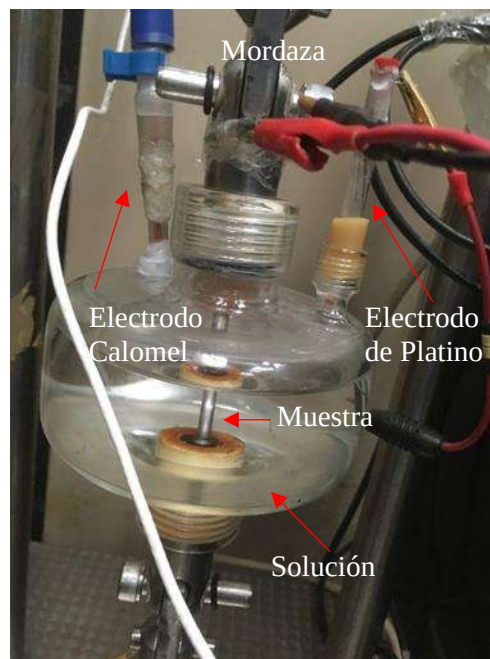


Figura 3-25 Configuración de celda electroquímica para prueba SSRT.

Capítulo 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Los resultados obtenidos dentro de la metodología realizada para esta investigación se presentan a continuación:

4.1 Preparación de materiales intermetálicos.

Para la preparación de la aleación de Zn-Al-Ag (4% en peso) se llevaron a cabo dos fundiciones.

4.1.1 Fundiciones.

Primera fundición. En la Fig. 4-1 se observa el lingote obtenido de la fusión con dimensiones de $160 \times 120 \times 80 \text{ mm}^3$. Cabe señalar que la lingotera fue precalentada, sin embargo, se puede ver que existe un rechufe en la cara lateral que pudo haberse producido por factores como: la fluidez y velocidad de vaciado; diseño de la lingotera; por la contracción o expansión por solidificación o eliminación de gases.



Figura 4-1 Lingote obtenido utilizando un horno de inducción de una aleación base Zn-Al-Ag.

Segunda fundición. Como resultado de la segunda fundición se obtuvo un lingote uniforme de forma de prisma rectangular de dimensiones $45 \times 45 \times 153 \text{ mm}^3$, Fig. 4-2. Debido a que se utilizó un horno de inducción al vacío se tuvo un elevado control de temperatura en un área pequeña,

se redujo la contaminación del material con elementos como el carbono, el oxígeno y otros gases.

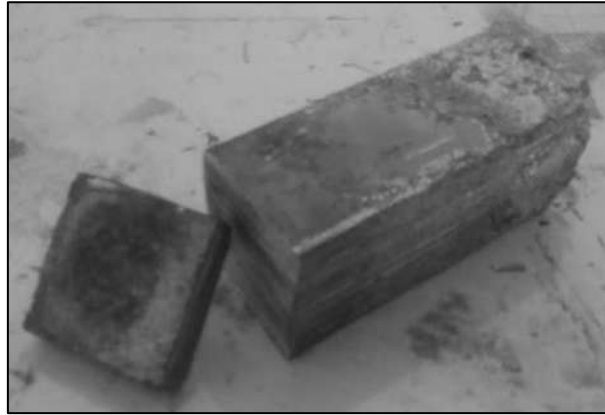


Figura 4-2 Lingote obtenido utilizando un horno de inducción al vacío de una aleación base Zn-Al-Ag.

4.1.3 Laminación

Primera fundición. El lingote de dimensiones de $160 \times 120 \times 80 \text{ mm}^3$ cortó en tres secciones las cuales se redujeron a un espesor de 2 mm aproximadamente como se muestra en la Fig. 4-3.



Figura 4-3 Secciones laminadas de una aleación base Zn-Al-Ag

Segunda fundición. En la Fig. 4-4 se observa que como resultado de la laminación se redujo el lingote de dimensiones 45 x 45 x 153 mm a 13 mm de espesor aproximadamente.



Figura 4-4 Lingote después de ser laminado hasta obtener un espesor de 13 mm de una aleación base Zn-Al-Ag.

4.2 Caracterización microestructural.

4.2.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF).

Primera fundición. Los resultados del análisis químico mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X se muestran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Porcentaje de composición, aleación base Zn-Al-Ag.

Muestra: Zn43R	Composición, (wt. %)
Zn	72.03 %
Al	24.01 %
Ag	3.90 %
Mn	0.04 %
Cu	0.03 %
Ce	0.03 %
P	0.03 %
S	92 ppm
Ni	60 ppm

El porcentaje obtenido de cada elemento de la aleación fue 72.43% de Zn; 24.98% de Al y 3.90% de Ag. Los valores de porcentaje están muy cerca de los valores del diseño de fundición

experimental inicial (éstos con los siguientes: Zn, 70%; Al, 25% y Ag 4%). Los elementos Mn, Cu, Ce, P, S y Ni aparecen en los resultados de XFR como consecuencia del uso de un crisol de silicio de carbono en la fundición; elementos de desecho son generados por el proceso de fundición y el óxido de cerio fue usado para preparar la superficie de una muestra para SEM. Con los ajustes correspondientes en el espectrómetro, fueron suprimidos los elementos no necesarios, los valores de porcentaje de cada elemento fueron los valores aproximados.

Segunda fundición. Los resultados del análisis químico mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X se muestran en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Porcentaje de composición, aleación base Zn-Al-Ag.

Muestra: ZnAlAg P1	Composición, (% peso)
Zn	70.80 %
Al	25.20%
Ag	3.97 %
Co	587 ppm
Fe	538 ppm
Si	487 ppm
Cr	338 ppm

El porcentaje obtenido de cada elemento de la aleación fue 70.80 % de Zn; 25.20% de Al y 3.97 % de Ag. Los valores de porcentaje están muy cerca de los valores del diseño de fundición experimental inicial (éstos con los siguientes: Zn, 70%; Al, 25% y Ag 4%). Los elementos con cantidades con ppm como el Co, Fe, Si, Cr se discriminaron.

4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD).

El difractograma de rayos-X, Fig. 4-5, muestra los picos de intensidad de las fases contenidas en la aleación. Los rayos-X principales están asociados a las fases metálicas del Al y Zn y a las

fases intermetálicas Ag_3Al ; y los de menor intensidad a la fase $\text{Ag}_{0.22}\text{Zn}_{0.78}$. El pico de mayor intensidad fue identificado como la fase η (η), como se describe con $2\theta = 43.04^\circ$ con una distancia interplanar ($\text{\AA}$) de 2.091 y una dirección cristalográfica hkl en 101. La fase Al (α) fue identificada con el patrón PDF 00-004-0787, acorde con el pico de difracción en el ángulo 2θ en los grados 38.4° , 44.7° , 65.1° , 78.2° y 82.4° con (111), (200), (220), (311), (222) respectivamente. Mientras que la fase Zn (η) fue correlacionada con los picos ubicados en los dos grados y con los índices de Miller de los planos de difracción: 36.2° (002), 38.9° (100), 43.2° (101), 54.3° (102), 70.6° (110), y 82.1° (112) como está reportado en el patrón PDF 00-004-0831.

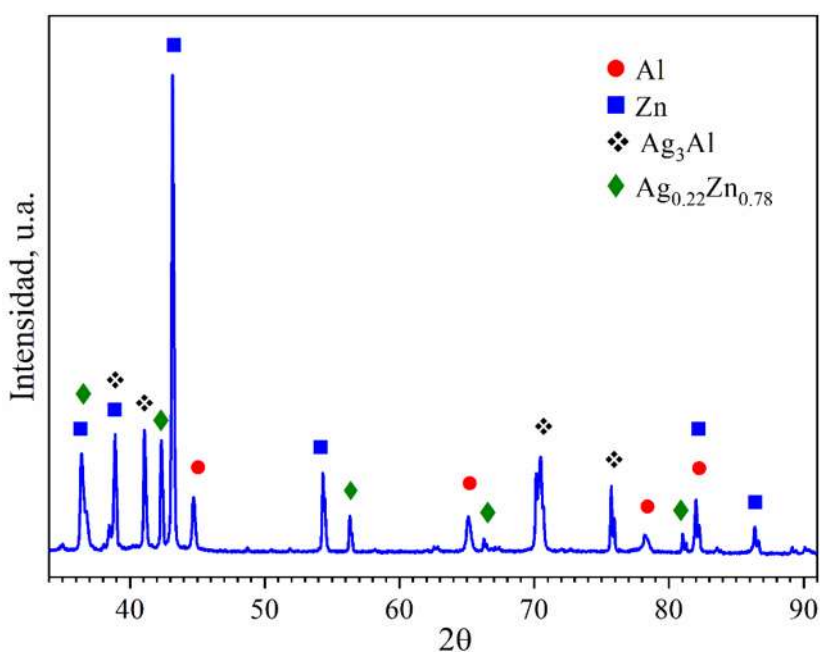


Figura 4-5 Difractograma de rayos-X de una muestra de una aleación base Zn-Al-Ag

Adicionalmente, dos fases menores fueron encontradas. La primera Ag_3Al , fase intermetálica (δ) identificada con los picos en 38.8° , 41.1° , 43.2° y 70.4° grados correspondientes a los planos de difracción (2 2 1), (3 1 0), (3 1 1), (5 1 1), respectivamente (PDF 01-081-2539). La segunda, $\text{Ag}_{0.22}\text{Zn}_{0.78}$ fase intermetálica (ϵ), asociada con el compuesto estequiométrico AgZn_3 , presentó

señales máximas en 36.8° , 42.3° , 56.1° , 66.3° y 80.9° grados correspondientes a los siguientes planos de difracción: (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 1 2).

4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

La morfología de la macroestructura de una aleación Zn-Al-Ag producida después del proceso de laminación es mostrada en la Fig. 4-6a. La macroestructura observada está compuesta de dos macrozonas principales, una zona más brillante distribuida entre las zonas más oscuras compuestas de microgramos distribuidos uniformemente. La composición semicuantitativa de los elementos contenido obtenidos por EDS aplicando 10 KV es mostrada en la Fig. 4-6b. El análisis general muestra una relación estequiométrica de Al/Zn de alrededor de 60/40, la cual es asociada a las fases microestructurales presentadas [13]. Las microestructuras presentan un tamaño de grano menor a $5\mu\text{m}$, mejorando el comportamiento mecánico de la propiedad de superplasticidad [19].

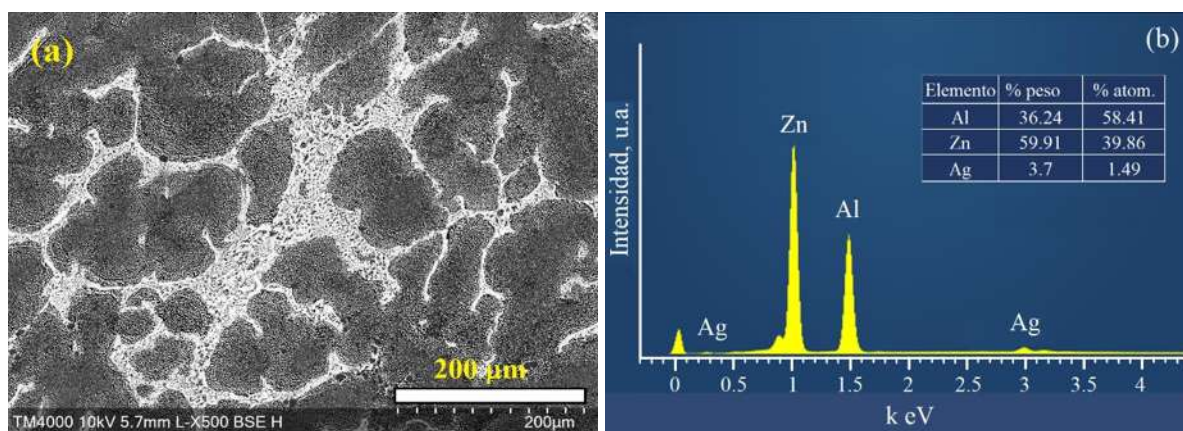


Figura 4-6 Muestra después de ser laminada de una aleación base Zn, Al y Zn. a) imagen a X500, b) Análisis químico general mediante EDS de la superficie de la muestra [13].

Un acercamiento a la microestructura de la aleación es mostrado en la Fig. 4-7, imagen de SEM, obtenida por EDS de la aleación base Zn-25Al con (4% en peso) Ag. Las fases presentes fueron

identificadas como fase η (Zn), ésta es una solución sólida rica en zinc, sin dar lugar a la creación de nuevas fases. La fase primaria α (Al) enriquecida con contenido de zinc proveniente de la fase η . Dos fases menores fueron observadas; la denominada fase ε (épsilon) y fase δ (delta), las cuales son compuestos intermetálicos: AgZn_3 y Ag_3Al , respectivamente. En la imagen de la Fig. 4-7, la zona más oscura está conformada por grano fino de las fases α y η con alrededor de 1.0 μm de tamaño homogéneamente distribuido. Estas regiones son separadas por zonas alargadas brillantes, ricas de la fase η . Mediante la caracterización SEM se encontraron las fases ε y δ , ambas con contenido de Ag. La fase Épsilon (ε) cerca de la estequiometría intermetálica AgZn_3 , identificada por análisis de rayos-X (discutida en el párrafo anterior), es observada entre y dentro de la zona brillante como manchas brillantes, similares a las antes reportadas [49]. En las mismas zonas, una fase Ag_3Al fue encontrada, de acuerdo con los resultados de rayos-X, estas aparecen con forma esferoidal dentro de las zonas η . Estos granos son los más brillantes de las fases que están presentes, observaciones microestructurales similares fueron reportadas anteriormente [50] en el estudio microestructura de una aleación intermetálica base FeAl con adiciones de Ag, en la cual el sistema de Al contenido fue suficientemente alto para permitir la formación de Ag_3Al ; la cual tuvo la característica esferoidal dentro de la matriz intermetálica.

El mapeo elemental químico de la superficie de otra zona es mostrado en la Fig. 4-8. Las fases de Zn y Al están bien distribuidas e identificadas entre la microestructura como ha sido discutido, particularmente el contenido de aluminio es más evidente en la zona mezclada de las fases $\alpha + \eta$, región más oscura (Fig. 4-8b; mapeo de Al), mientras, que el Zn se incorporó en todas las fases de la microestructura. Los componentes intermetálicos Ag_3Al , en los cuales el contenido de Ag es mayor, fueron encontrados como pequeños granos esferoidales dispersados

homogéneamente y en los bordes de las zonas más brillantes como fases segregadas (Fig. 4-8b; mapeo Ag). La presencia de Na puede tener si origen por la manipulación de la muestra.

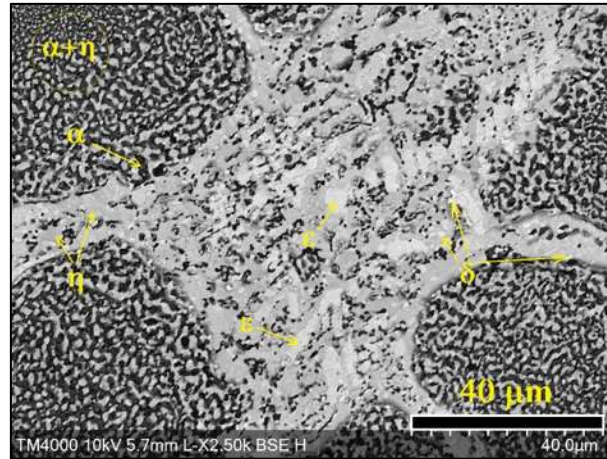


Figura 4-7 Distribución de la microestructura de una aleación de Zn-Al-Ag (Ag 4% peso) observada con SEM-BSE a una magnificación de x2500.

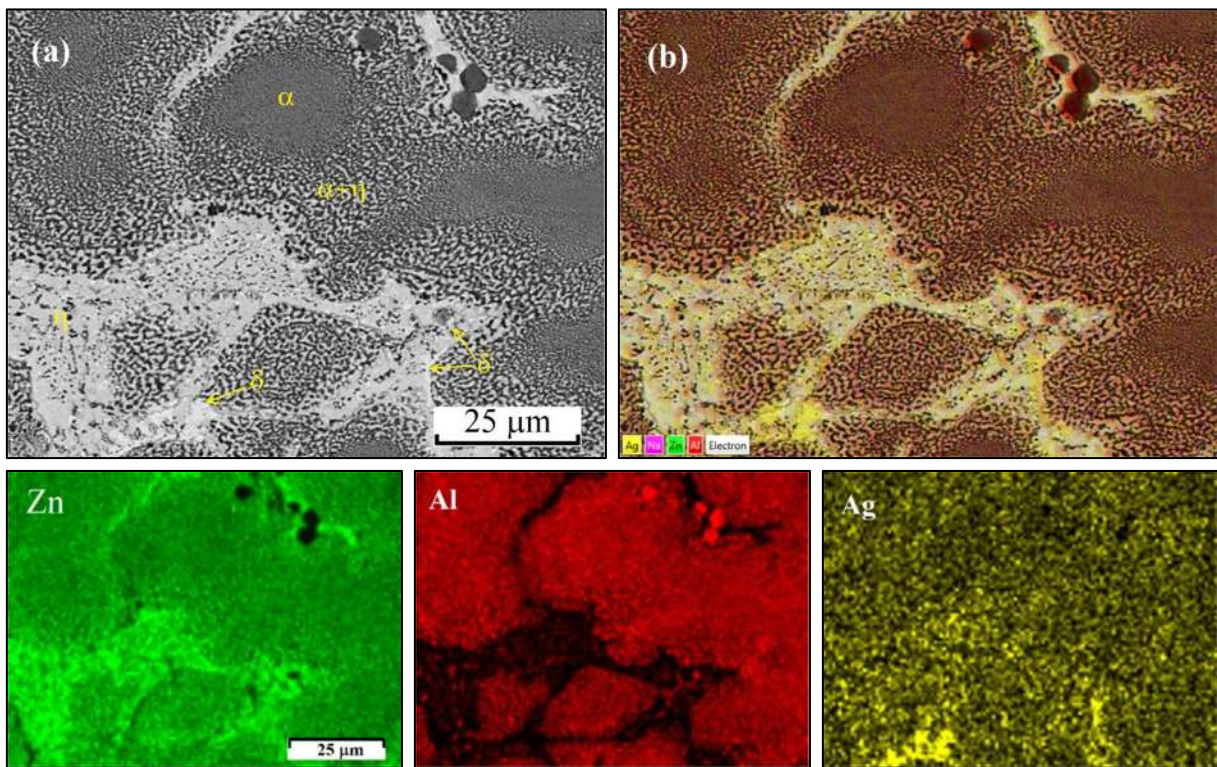


Figura 4-8 Mapeo químico elemental de una aleación Zn-Al-Ag (4 % en peso), a) imagen microestructural BSE, b) mapeo elemental (Zn, Al ,Ag)

4.3 Métodos experimentales. Técnicas electroquímicas y caracterización de productos de corrosión.

Los resultados obtenidos aplicando las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica (extrapolación de Tafel: TF) Resistencia a la Polarización Lineal (*Lineal Polarization Resistance*: LPR), y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*: EIS), utilizando como primer medio una solución de NaCl 0.5M variando el pH en 3, 5, 7 y 10, y el segundo medio, la solución de lluvia ácida simulada con pH de 3.3, variando la temperatura en 25, 35 y 45 °C se presentan a continuación.

4.3.1 Solución NaCl 0.5 M; pH: 3, 5, 7 y 10.

4.3.1.1 Mediciones potenciodinámicas electroquímicas en solución NaCl 0.5M.

Las mediciones potenciodinámicas obtenidas de una aleación base Zn-Al-Ag realizadas en una solución de NaCl 0.5M a 25 °C con valores de pH de 3, 5, 7 y 10 se muestran en la Fig. 4-9. El potencial más activo de E_{corr} fue observado con valores de pH 5 y 7 (-1247 y -1261 mV respectivamente), así mismo los valores de i_{corr} fueron más altos que los obtenidos con las otras condiciones de pH de la solución (1.509 y 2.881 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente). El potencial E_{corr} más positivo de la aleación se presentó en la solución con pH 10 (alrededor de -973 mV). Los parámetros de Tafel obtenidos de las mediciones potenciodinámicas por el método de los interceptos se presentan en la Tabla 4-3. Para valores de pH 5 y pH 7 de la solución, la aleación base Zn-Al-Ag mostró un comportamiento de activación como mecanismo de control de corrosión, siguiendo la ecuación de *Butler-Volmer*, en el rango de sobrepotencial de polarización cerca del E_{corr} (entre ± 80 mV_{OCP}). Sin embargo, para altos sobrepotenciales, la

aleación muestra un comportamiento pasivo debido a la formación de productos de corrosión adheridos a la superficie metálica, como se muestra en la Fig. 4-9. Particularmente para la condición de pH 5 de la solución provocó una disminución en la densidad de corriente cercana al 50% de su i_{corr} entre un rango de potencial de 200 mV, aproximadamente, mostrando una densidad de corriente de pasivación (i_{pass}) de $0.6976 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Un comportamiento similar fue observado para la condición de pH 7.

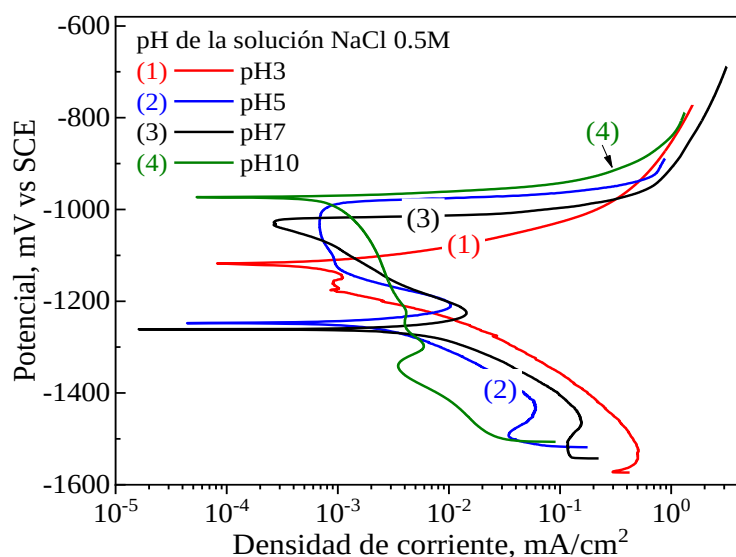


Figura 4-9 Curvas potenciodinámicas de Zn-Al-Ag (72, 24 y 4 % peso), sumergidas en una solución de NaCl 0.5M con diferentes valores de pH.

Tabla 4-3 Parámetros potenciodinámicos obtenidos por el método de intersección, para la aleación base Zn-al-Ag inmersa en una solución de NaCl 0.5M con diferentes valores de pH

Muestra en: sol. con pH:	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} mV/OCP	β_a mV/década	β_c mV/década	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pass} mV/OCP	$E_{traspas}$ mV/OCP
3	1.119	-1119	40	*	-	-	-
5	1.509	-1247	33	56	0.6976	-1197	-991
7	2.881	-1261	34	46	0.2826	-1212	-1025
10	1.108	-973	17	*	-	-	-

* La pendiente β_c no fue obtenida, entonces aquí se supone que la reacción catódica está puramente controlada por difusión, y la constante de Tafel es calculada por $B = \frac{b}{2.303}$ donde b es la activación controlada por la pendiente Tafel en V/década.

4.3.1.2 Resistencia a la polarización lineal (LPR). Solución NaCl 0.5M.

Las cinéticas de resistencia a la polarización (R_p) y E_{corr} obtenidos mediante las mediciones de LPR de la aleación base Zn-Al-Ag inmersa en una solución de NaCl 0.5M se presentan en la Fig. 4-10. El valor más bajo de la cinética de R_p fue presentado por la muestra inmersa en la solución a pH 5 con valores de R_p por debajo de 1000 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ (Fig. 4-10a, *curva 2*). Para esa condición, el comportamiento activo fue el dominante, sin la formación de productos de corrosión estables, en el rango pequeño de sobre-potencial aplicado ($\pm 25 \text{ mV}_{\text{OCP}}$), aunque, para sobrepotenciales altos (desde 50 hasta 250 mV_{OCP}), un comportamiento de pasivación fue observado (Fig. 4-9). Para un pH 7, los valores más altos de la cinética de R_p se obtuvieron después de las 4 horas de inmersión; la resistencia se mantuvo por arriba de 7000 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, y fue asociada a la formación de productos de corrosión de mayor densidad. Para un pH 5 y 7, el valor de E_{corr} desde las curvas potenciodinámicas fueron muy similares, pero la formación de productos de corrosión después de la primera hora de inmersión, provocaron el incremento de la resistencia a la corrosión para la condición de pH 7.

Las cinéticas de los potenciales de corrosión (E_{corr}) de la aleación base Zn-Al-Ag en la solución salina a diferentes pH's (Fig. 4-10b) muestran que, a un pH 3, la cinética de E_{corr} fue la más negativa durante el tiempo de inmersión (Fig. 4-10b, *curva 1*). Pero, la pendiente positiva de la cinética (alrededor 8.38 mV/h, con un ajuste lineal), provocó un cambio del potencial desde -1300 y por arriba de -1150 mV_{OCP} aproximadamente, lo cual fue asociado a la disminución de la actividad anódica por la formación estable de la capa de productos de corrosión. Los valores de la cinética E_{corr} a pH 5 y pH 10 se mantuvieron estables alrededor de -1070 y -1020 mV vs OCP y pendientes de 0.16 y -0.79 mV/h para un ajuste lineal, respectivamente.

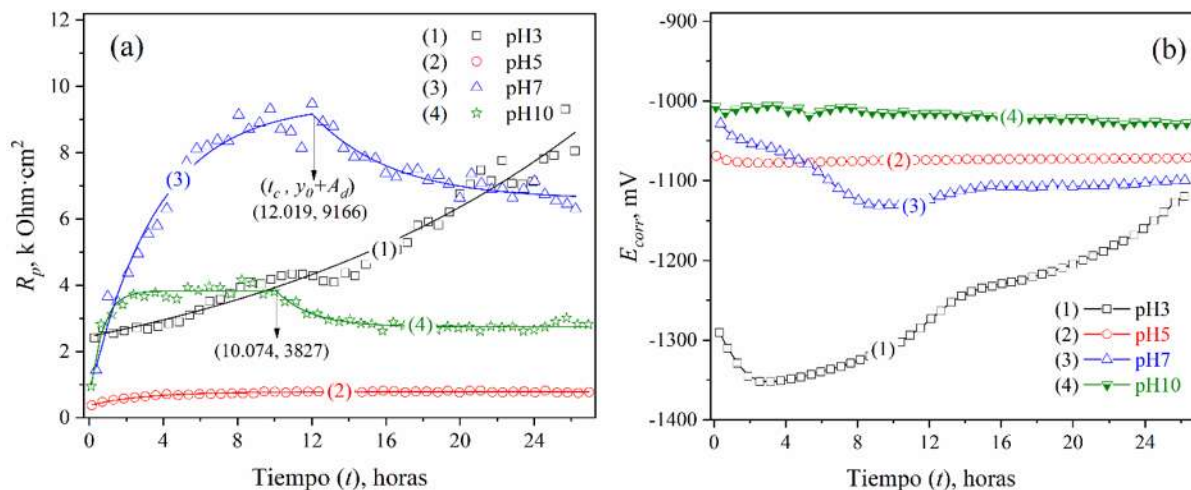


Figura 4-10 Cinéticas de R_p y E_{corr} de la aleación Zn-Al-Ag en la solución de NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH: a) R_p , b) E_{corr} . La línea continua representa la curva de valores obtenidos mediante el ajuste matemático

La cinética de i_{corr} y de velocidad de corrosión (*Corrosion Rate: CR*) muestran un comportamiento opuesto a la cinética de R_p , porque la correlación indirecta de la densidad de corriente con la resistencia, descrita por la ley de Ohm, y ambas fueron calculadas por las funciones de *Stern-Geary* y Faraday respectivamente [51]. La Fig. 4-11 muestra los comportamientos de la corriente de corrosión y la velocidad de corrosión. De acuerdo con los resultados de R_p , a pH de 7 y 10, los valores más bajos de CR e i_{corr} fueron observados con la solución de pH 7, alrededor de 0.016 mm/año, y 1.2 $\mu A/cm^2$ (Fig. 4-11, curva 3); seguido por la condición de la solución a pH 10, con valores de 0.05 mm/año, y 3.2 $\mu A/cm^2$, aproximadamente. Los valores más altos de la cinética de CR y i_{corr} fueron presentados a pH 5 (Fig. 4-11, curva 2) con valores de 0.165 mm/año y 11.6 $\mu A/cm^2$, respectivamente, donde los valores de CR estaban ligeramente por encima de 0.005 pulgada/año; como la velocidad de corrosión permitida para aleaciones de la infraestructura industrial. Por otro lado, se presentó un comportamiento decreciente en la cinética a pH 3, pero los últimos valores de CR fueron cercanos a los mostrados por la aleación a pH 7.

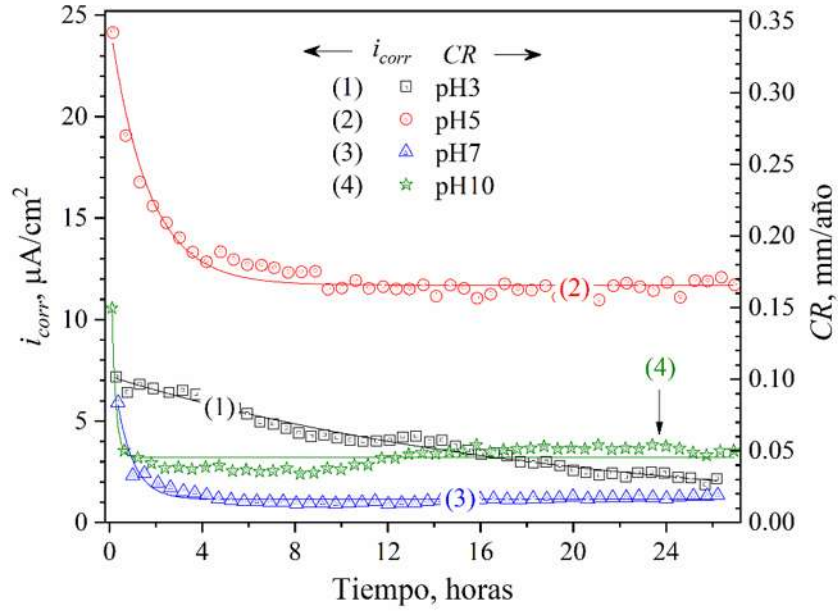


Figura 4-11 Mediciones a largo plazo de la aleación base Zn-Al-Ag en la solución de NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH: a) i_{corr} y b) cinética de CR. La línea continua representa la curva de valores obtenidos mediante el ajuste matemático

Para fines de extrapolación adicionales, los datos de la cinética de R_p se pueden describir con dos modelos matemáticos; para los datos obtenidos a pH 3 y 5, la función de crecimiento exponencial de una fase con un parámetro de constante de tiempo (eq.35); para los datos obtenidos a pH 7 y 10, el modelo presenta una función exponencial con una fase de crecimiento y otra fase con decaimiento (eq.36), como sigue:

$$R_p = R_o + A_1 e^{t/\tau_1} \quad (35)$$

$$R_p = \begin{cases} R_o + A_d + A_g (e^{-t_c/\tau_g} - e^{-t/\tau_g}) & t \leq t_c \\ R_o + A_d e^{-(t-t_c)/\tau_d} & t > t_c \end{cases} \quad (36)$$

Dónde: R_p ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$) es la resistencia en cualquier momento, t es el tiempo transcurrido (horas), A_1 es la constante de amplitud de crecimiento, τ_1 es una constante de crecimiento y R_o es una constante de compensación ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$). A_d y A_g son amplitudes para la región de crecimiento y decaimiento de la función, t_c es el valor del intervalo de tiempo con la mayor

amplitud R_p ; τ_g y τ_d son las constantes de tiempo corto y largo. X^2 es la correlación cuadrada. La Tabla 4-4 muestra los parámetros de los modelos de ajuste de datos. Anteriormente se reportó un tratamiento de datos similar para funciones de crecimiento exponencial [52].

Tabla 4-4 Parámetros de los ajustes de datos de R_p utilizando los modelos de la ecuación 42 y 43.

<i>Modelo:</i>	<i>ExpGro1</i> (Eq. 35)	
<i>condición</i>	pH 3	pH 5
R_o	179.724	781.309
A_1	2269.318	-408.603
τ_1	19.953	-2.990
X^2	0.967	0.961
<i>Modelo:</i>	<i>ExpGrowDec</i> (Eq. 36)	
<i>condición</i>	pH 7	pH 10
R_o	6588.263	2745.779
t_c	12.019	10.074
A_g	8786.952	3298.715
τ_g	3.625	0.676
A_d	2577.701	1081.076
τ_d	4.292	1.922
X^2	0.968	0.964

Por otro lado, las cinéticas de i_{corr} y CR pueden describirse mediante un modelo de regresión asintótica, el primer modelo para estimar la velocidad de corrosión en función del tiempo para tuberías enterradas, fue presentado por Romanoff [53] en su estudio de corrosión subterránea, (es decir, proceso no estacionario), sin embargo, este modelo no describe un crecimiento limitado, donde ordenada se acerca a una asíntota horizontal cuando el tiempo (t) tiende a infinito, como lo hace el modelo de regresión asintótica. El modelo de la ley de enfriamiento de Newton presenta consideraciones similares, que establece que la velocidad de enfriamiento de un objeto es proporcional a la diferencia de temperatura entre el objeto y su entorno, siempre

que la diferencia de temperatura no sea demasiado grande. De acuerdo con los datos experimentales aquí presentados, se utilizó una función de caída exponencial de una fase con un parámetro de constante de tiempo para ajustar los datos de i_{corr} y CR , con las ecuaciones 37 y 38, donde los parámetros dependientes son: i_{corr} o CR (en A/cm² o mm/año, respectivamente), t es el tiempo transcurrido (horas), A_2 y A_3 son las constantes de amplitud de crecimiento, τ_2 y τ_3 son parámetros de constantes de tiempo, y i_o o CR_o (A/cm² o mm/año, respectivamente) son constantes de compensación, y esta ecuación de decaimiento exponencial supone que $i_{corr} \rightarrow 0$ (y $CR \rightarrow 0$) cuando $t \rightarrow \infty$. Esto asocia que la condición de estado estacionario ocurre después de algunos tiempos de inmersión, cuando los productos de corrosión crecen hasta un espesor estable, mejorando la barrera protectora. La Tabla 4-5, presenta los parámetros del modelo de los ajustes de datos por las Ecuaciones 37 y 38:

$$i_{corr} = i_o + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (37)$$

$$CR = CR_o + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (38)$$

Tabla 4-5 Parámetros de los ajustes de datos de i_{corr} y CR utilizando los modelos de las ecuaciones 37 y 38.

Modelo:	<i>ExpDec1</i>			
Eq. 37	pH 3	pH 5	pH 7	pH 10
i_o	1.169×10^{-5}	2.598×10^{-7}	1.144×10^{-6}	3.215×10^{-6}
A_2	1.298×10^{-5}	6.942×10^{-6}	7.758×10^{-6}	1.326×10^{-5}
τ_2	1.651	19.433	0.717	0.171
X^2	0.974	0.976	0.962	0.915
Eq. 38	pH 3	pH 5	pH 7	pH 10
CR_o	0.0037	0.1663	0.0163	0.0457
A_3	0.099	0.185	0.110	0.189
τ_3	19.433	1.651	0.717	0.171
X^2	0.976	0.974	0.962	0.915

4.3.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica en solución NaCl.

Los resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) obtenidos en diferentes tiempos de inmersión en la solución de NaCl 0.5M y diferentes valores de pH se muestran en las Figs. 4-12 y 4-13. Los resultados de la EIS al inicio de la inmersión mostraron formas de diagramas de Nyquist características de la mezcla de actividad de activación y adsorción a altas frecuencias, y una combinación de procesos cinéticos y de difusión, a frecuencias bajas; además de la respuesta de la primera capa de óxidos formada espontáneamente al contacto con la atmósfera (asociada al pequeño semicírculo en las frecuencias más altas), Fig. 4-12. En la frecuencia intermedia, se observa una meseta amplia en los diagramas de Bode, con ángulos de fase de entre 30 a 60°, los cuales son asociados a la contribución de la capacitancia de la interface de la primera escala/escala interna en formación, a la difusión a través del espesor de la escala, la resistencia de transferencia de carga en la interfaz de la aleación y a reacciones de adsorción (asociadas a un elemento eléctrico de inductancia). Específicamente, estas últimas se asociaron con la adsorción de especies químicas y reacciones electroquímicas intermedias de los átomos del aluminio principalmente, con los iones oxidantes de la solución (O^{2-}), así como con reacciones electroquímicas por sustitución (descritas más adelante).

Los diagramas de Nyquist muestran una constante de tiempo capacitiva en las frecuencias más altas del modelo de circuito equivalente de “*Randles*” simplificado ($R_s + [C_{dl}/R_{ct}]$), donde R_s y R_{ct} , son la resistencia a la solución y de transferencia de carga respectivamente, y C_{dl} la doble capa capacitiva de la interface metal/solución. Lo anterior fue asociado con la formación inicialmente instantánea de una película delgada de óxidos o hidróxidos principalmente hidratados de Al y Zn (llamada “primera capa”), que ocurre durante la preparación metalográfica de las muestras y su contacto con el oxígeno del aire; antes de las mediciones electroquímicas.

Esta capa escasamente oxidada se consideró como un recubrimiento delgado que se incorpora en la respuesta a la resistencia a la polarización total. Al inicio de la inmersión, la resistencia de polarización en estas condiciones se calculó entre 900 a 7000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. También se asumió una capacitancia de 40 F/cm² y una resistencia de la solución de 122 a 170 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. De manera similar, ha sido descrito por Ares *et al* [54].

Los resultados de la EIS medidos al inicio y a las 24 horas de la inmersión de la aleación en la solución a pH 10, indicaron que la magnitud de impedancia ($|Z|$), fue la mayor de las presentadas en comparación con las mediciones a otros valores de pH, con valores aproximados de 9900 y 2800 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. A las 26 horas de inmersión la aleación Zn-Al-Ag muestra dos mecanismos de corrosión (asociados a dos constantes de tiempo), a las altas frecuencias, un mecanismo de activación predominante en la interface solución/capa formada; y un mecanismo más lento asociado a la difusión de especies a través del espesor de la película de productos de corrosión y a las características resistivas de este, lo cual se identifica a las frecuencias bajas (meseta den ángulo de fase, 23° a 27°, Fig. 4-13b), y a la pendiente de las curvas de Nyquist que no cae hacia el eje Z' , Fig. 4-13a).

La Fig.4-14 presenta los modelos de circuitos equivalentes análogos de los datos experimentales de la EIS. El Modelo de Circuito Equivalente (*MCE-1*) en la Fig. 4-14a ilustra el mecanismo de corrosión gobernante para la aleación Zn-Al-Ag al inicio de la inmersión.

Incluye la resistencia del electrolito (R_s) en serie con una disposición en paralelo: CPE_1 (que representa la capacitancia de doble capa), un elemento resistivo e inductivo para la adsorción (R_{ads} y L), la resistencia de película pasiva (W_s , que representa la capa de óxido protectora formada sobre la superficie de la aleación) [55], y la disposición CPE_2/R_p para la doble capa en la interfaz sustrato/capa formada.

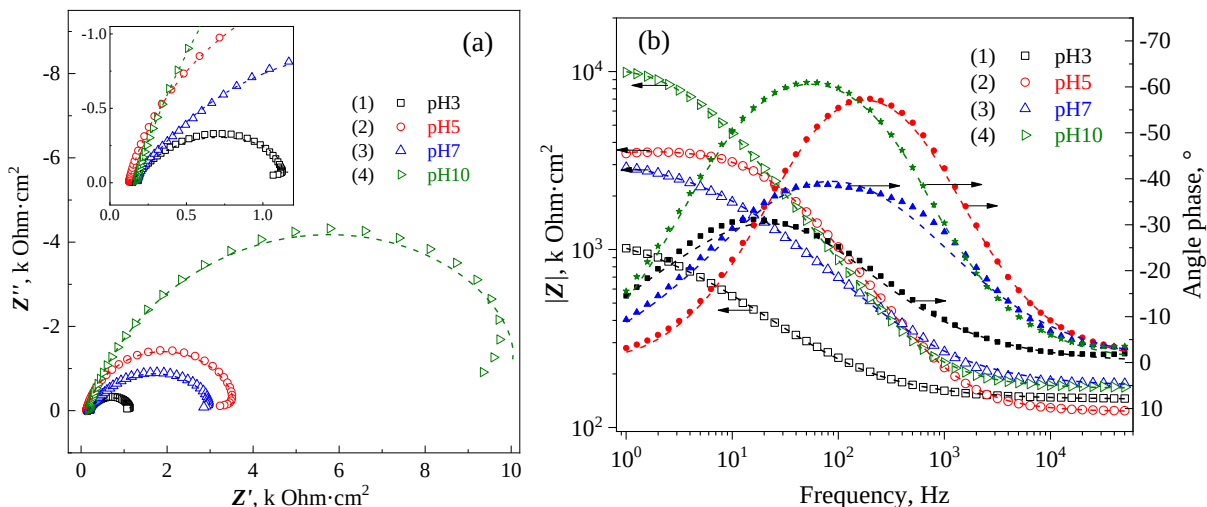


Figura 4-12 Mediciones EIS al inicio de la inmersión de la aleación en la solución de NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH, a) Gráficos de Nyquist y b) Bode. Las curvas con línea discontinua corresponden al ajuste de los datos experimentales aplicando el modelo del ECM-1.

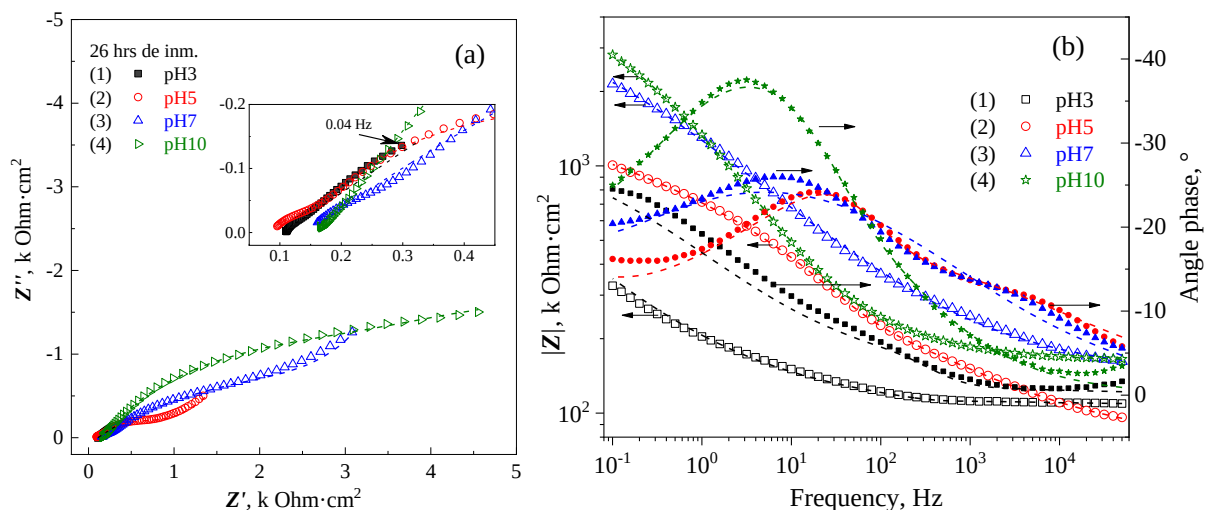


Figura 4-13 Mediciones EIS al final de la inmersión (después de 26 horas). a) Diagramas de Nyquist y b) Diagramas de Bode. Las curvas con línea discontinua corresponden al ajuste de los datos experimentales aplicando el modelo del ECM-2.

Esto indica un mecanismo de corrosión controlado por transporte de masa. Similarmente, el Modelo de Circuito Equivalente (*MCE-2*) en la Fig. 4-14b ilustra el mecanismo de corrosión gobernante a las 26 horas de inmersión. También incluye el elemento R_s en serie con una disposición en paralelo de CPE_1 , un elemento resistivo formado por la capa de óxidos formados

(R_{ox}) en serie con el arreglo en paralelo del elemento capacitivo y la sumatoria de los elementos difusivos y resistencia a la polarización [$CPE_2/(W_s+R_p)$] [55]. La Tabla 4-6 y Tabla 4-7 presentan los valores de ajuste para cada elemento equivalente utilizado en los modelos *MCE-1* y *MCE-2*. La impedancia correspondiente a cada elemento de los circuitos equivalentes se describe como sigue:

$$Z(R_i) = R_s, R_{ox}, R_{ads}, R_p \quad (39)$$

$$Z(CPE_1), Z(CPE_2) = \frac{1}{Q_1(j\omega)^{n_1}} \quad (40)$$

$$Z(CPE_3) = \frac{1}{(j\omega Q_2)^{n_2}} \quad (41)$$

$$Z_{W_o} = \sigma \frac{\coth(jT_D\omega)^P}{(jT_D\omega)^P}, \quad (42)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (43)$$

Dónde: R_s , R_{ox} , R_p y R_{ads} son elementos resistivos; Q_1 y Q_2 son las capacitancias de fase constante y n_1 y n_2 son números de potencia adimensional ($0 < n \leq 1$; mientras que $n = 1$ supone que *CPE* es una capacitancia perfecta: C_{dl}). La frecuencia angular es: $\omega = 2\pi f$ con f = frecuencia lineal, el número complejo $j^2 = -1$, y W_o es la impedancia farádica en la interface metal/óxidos. Por lo tanto, el término T_D representa la relación entre el espesor de la capa de productos de corrosión t_p y el coeficiente de difusión efectivo D_{eff} de esa capa es; ; $T_D = L^2 D_{eff}^{-1}$, donde la potencia esta entre $0 < P < 1$, y σ es la constante de difusión o el módulo de la resistencia de *Warburg*. Los elementos *CPE* se aplicaron en lugar de la capacitancia perfecta, debido al efecto de la superficie rugosa.

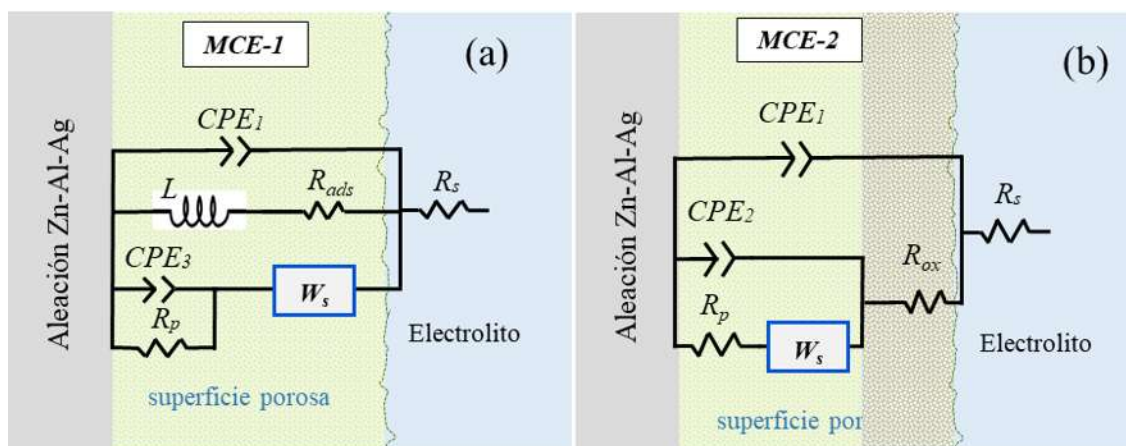


Figura 4-14 Modelos análogos de Circuitos Equivalentes: a) MCE-1, b) MCE-2

Tabla 4-6 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos al inicio de la inmersión de la aleación Zn-Al-Ag en la solución NaCl 0.5M, aplicando el MCE-1.

Modelo	Solución de NaCl 0.5M a:			
ECM-1	pH3	pH5	pH7	pH10
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	144	122.5	170	165.6
$Q_1 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	1.125×10^{-4}	3.92×10^{-6}	2.21×10^{-5}	6.56×10^{-6}
n_1 (a)	0.64899	0.84959	0.66155	0.81094
$R_{ads} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2705	21440	13461	50029
$L (\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	1736	5210	14734	17667
$\sigma (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s})$	1037	3581	3075	11410
$T_D (\text{s}^P)$	2.81×10^{-14}	1.02×10^{-12}	7.09×10^{-15}	8.59×10^{-4}
P (b)	0.73934	0.787	0.79002	0.78466
$Q_3 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	1.026×10^{-4}	7.671×10^{-4}	2.735×10^{-3}	2.525×10^{-4}
n_3 (a)	0.7	0.995	0.99	0.97468
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	900	2200	2500	7000

a, b, P: número adimensional

Tabla 4-7 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos a 26 horas inmersión de la aleación Zn-Al-Ag en La solución NaCl 0.5M, aplicando el MCE-2

Modelo	Solución de NaCl 0.5M a:			
ECM-2	pH3	pH5	pH7	pH10
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	108	75.59	144.2	163.5
$Q_1 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	4.575×10^{-3}	4.169×10^{-4}	3.386×10^{-4}	2.05×10^{-4}

n_1 (a)	0.37791	0.36556	0.37894	0.57414
R_{ox} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10.3	377.7	100	536.7
Q_2 ($\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	4.39×10^{-6}	1.37×10^{-5}	2.95×10^{-8}	1.11×10^{-5}
n_2 (a)	1.2	0.90498	0.9	0.9
σ ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ s}$)	5000	3531	9094	5762
T_D (s^P)	1.5608×10^{-3}	292.1	162.7	208
P (b)	0.5	0.54698	0.74485	0.30204
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5000	841.2	4260	2435
a, b, P: números adimensionales				

4.3.1.4 Caracterización de los productos de corrosión.

Las muestras corroídas de las pruebas LPR se caracterizaron mediante SEM, EDS y rayos X; la Fig. 4-15 muestra las morfologías de las superficies corroídas y la Fig. 4-16 presenta el análisis químico de las mismas. Las muestras corroídas en la solución a pH 3 y 5 presentaron menor formación de productos de corrosión atribuida a una mayor actividad en el proceso de disolución anódica debido a la acidez de la solución. Por lo tanto, aún se pueden distinguir las morfologías de los granos de la microestructura, así como los granos de las fases intermetálicas que sobresalen de la superficie. (Fig. 4-15a y 4-15b). Mientras que, en condiciones básicas y casi neutras, los productos de corrosión crecieron y cubrieron la superficie, aumentando la respuesta de protección contra la corrosión, (Fig. 4-15c y 4-15d). Se observó una morfología acicular de los productos de corrosión (como formación de bigotes), el crecimiento de incrustaciones de corrosión estuvo asociado a las formaciones de óxidos e hidróxidos de aluminio, sin embargo, la morfología característica de los hidróxidos estuvo asociada a formas granulares y presentes en las capas internas. Los análisis químicos por EDS (Fig. 4-16a) presentan la proporción semicuantitativa de los elementos en porcentaje atómico, donde el O, Al, Zn y Ag son los de mayor contenido, y el Cl está presente en baja cantidad, pero solo en las muestras sumergidas

en las soluciones ácidas. Los compuestos químicos identificados por rayos X, formados en las superficies corroídas, se muestran en la Fig. 16b.

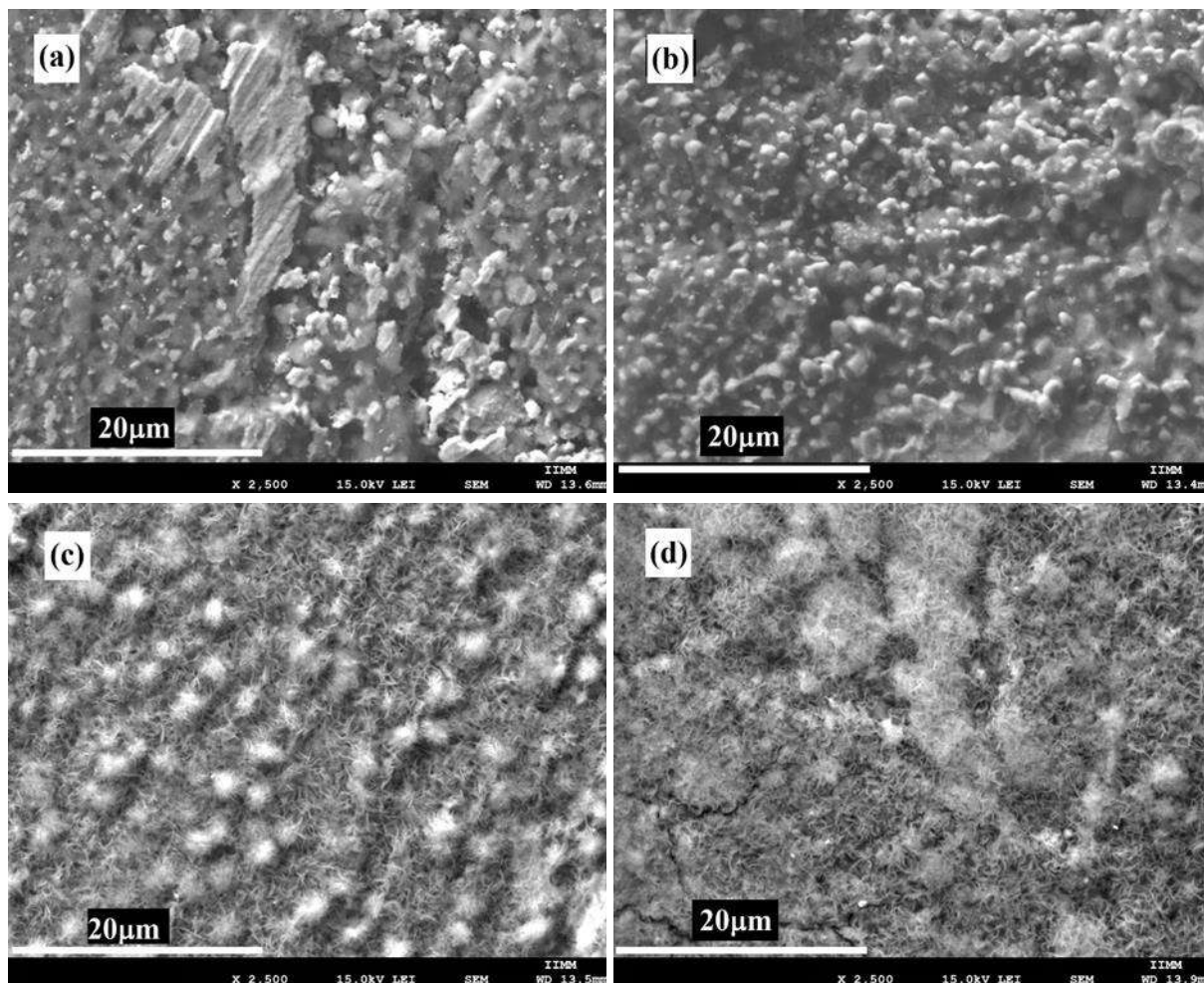


Figura 4-15 Morfología por SEM de muestras corroídas sumergidas en solución de NaCl 0,5 M: a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7, y d) pH 10.

Las fases químicas identificadas en las muestras corroídas en condiciones de solución tanto ácidas como básicas, así como las fases de la aleación, se muestran en los espectros. La fase metálica de Al (α), muestra los picos en los ángulos 2θ de 38.47° , 44.74° , 65.13° , 78.22° y 82.43° y sus planos (111), (200), (220), (311), (222) respectivamente (patrón PDF 00-004-0787); para el Zn (η), los ángulos 2θ fueron 36.29° , 38.99° , 43.23° , 54.33° , 70.66° , 82.1° y

86.56°, correspondientes a los (002), (100), (101), (102), (110), (112), (201) aviones respectivamente (patrón PDF 00-004-0831). Para las fases intermetálicas δ y ϵ , los picos observados en el 2θ fueron 38.88°, 41.08°, 43.18°, 56.16° y 7.7° para los planos (221), (310), (311), (411), (521), y 36.85°, 42.31°, 56.14°, 66.38° y 80.94° para los planos (100), (101), (102), (110), (112) respectivamente (patrones: PDF 01-081-2539 y PDF 04-010-7462). Mientras que, las fases no metálicas formadas como productos de corrosión, adheridas sobre la superficie metálica, fueron identificadas como óxido de aluminio e hidróxido de aluminio; de acuerdo con los patrones de difracción amcsd-0009325 y amcsd-0009375.

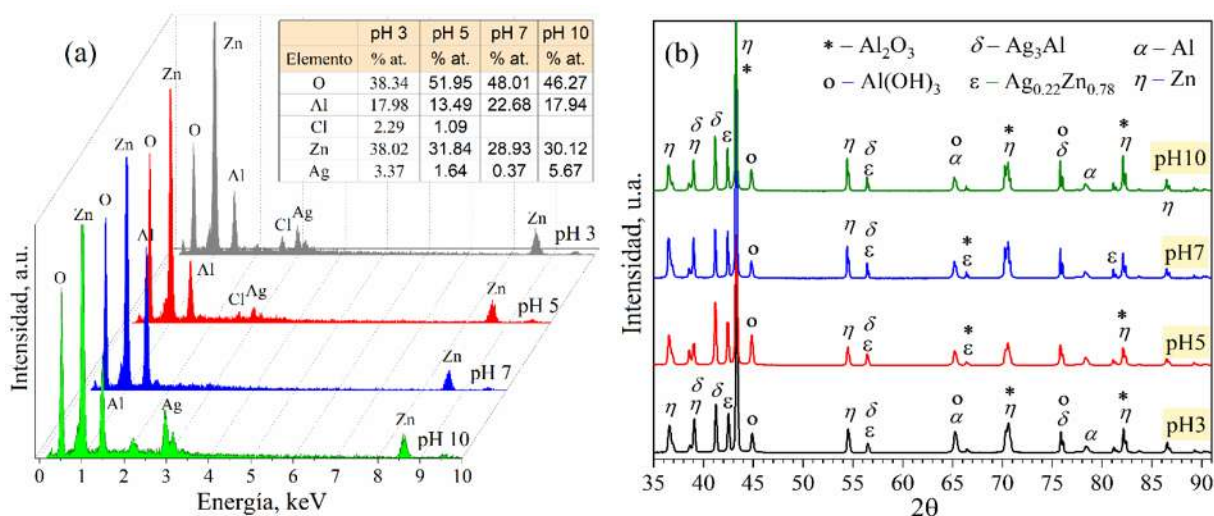


Figura 4-16 Análisis químico de las muestras corroídas mediante: a) EDS y b) espectroscopia de rayos X.

Los ángulos y planos correspondientes a 2θ son 43.38° (113), 66.56° (214), 86.57° (128) y 36.59° (210), 38.62° (012), 44.93° (212), 65.23° (301), 75.95° (124), 81.36° ($22\bar{1}$) para las fases Al_2O_3 y la $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente. En los resultados de las rayos -X no se observaron compuestos con cloro.

4.3.2 Solución lluvia ácida; pH: 3.3; T: 25, 35 y 45 °C.

4.3.2.1 Mediciones potenciodinámicas electroquímicas. Lluvia ácida.

Los resultados potenciodinámicos realizados en una aleación base Zn-Al-Ag inmersa en lluvia ácida simulada con pH 3.3 a 25, 35 y 45 °C, mostraron un aumento de la densidad de corriente (i_{corr}), así como un desplazamiento hacia valores más negativos del potencial de corrosión (E_{corr}), con el aumento de la temperatura (Fig. 4-17). El aumento de temperatura promovió un incremento en la densidad de corriente anódica de aproximadamente un orden de magnitud, alcanzando la densidad de corriente límite después de un sobre-potencial anódico de aproximadamente 600 mV.

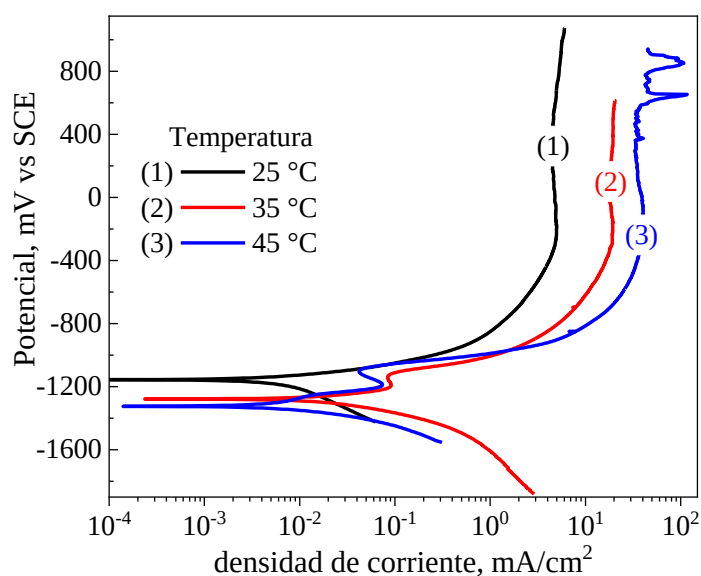


Figura 4-17 Curvas potenciodinámicas del Zn-Al-Ag en lluvia ácida a 25, 35 y 45 °C.

La Tabla 4-8 muestra los parámetros iniciales de la polarización obtenidos por el método de intersecciones [2,56]. Los valores de E_{corr} se desplazaron valores más negativos (alrededor de -170 mV) con el incremento de la temperatura de, -1155 a -1325 mV vs SCE, indicando una

mayor actividad electroquímica como efecto de la temperatura. Esto es evidente por el desplazamiento de las curvas anódicas hacia la derecha.

Tabla 4-8. Parámetros de polarización de los resultados del TF (de la Fig. 4-17).

Temperatura °C	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c
	mA/cm ²	mV	mV/decada	mV/decada
25	0.00568	-1155	83	234
35	0.01337	-1279	75	97
45	0.00432	-1325	127	72

4.3.2.2 Resistencia a la polarización lineal (LPR). Lluvia ácida

De manera similar y de acuerdo con los resultados de las mediciones de resistencia a la polarización lineal (LPR), la cinética de E_{corr} de la aleación a 25 °C, inicio con valores de -1009 mV vs SCE y fue desplazándose a valores más positivos con el tiempo de inmersión, y alcanzo los valores más positivos alrededor de -985 mV vs SCE después de 3 horas; por lo que la disolución del metal es menor (Fig. 4-18a), mientras que las cinéticas de E_{corr} a 35 y 45 °C, iniciaron con valores de E_{corr} alrededor de -1065 mV vs SCE y se desplazaron a valores más positivos alrededor de 1000 mV vs SCE después de 8 horas de inmersión, mostrando una mayor actividad anódica durante el resto de la inmersión, como se informó anteriormente [57,58]. Además, la tendencia del valor de E_{corr} es ser más positiva y estable en el tiempo, la cual se ha relacionado con la formación de una capa de productos de corrosión más estable a 25 °C, formados durante las primeras 3 horas de inmersión, mientras que, con el incremento de la temperatura, la formación de los productos de corrosión es más inestable y heterogéneos (discutido más adelante).

De acuerdo con los resultados de las cinéticas de la resistencia a la corrosión, o resistencia a la polarización (R_p), las magnitudes disminuyeron con la temperatura, de alrededor de 7 a 2

$\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, (Fig. 4-18b). A $25\text{ }^\circ\text{C}$, la R_p presento los valores mayores iniciando con $3.3\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, e incrementándose a un valor máximo de $7.85\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a las 41 horas de inmersión. En contraste, a $45\text{ }^\circ\text{C}$ inicio con valores de R_p alrededor de $0.89\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ incrementándose a $2.2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, aproximadamente al final de la inmersión. A $35\text{ }^\circ\text{C}$ la cinética de R_p , presento valores intermedios a los presentados a las otras temperaturas (Fig. 4-18b). De acuerdo a estos resultados, con valores de R_p en incremento con el transcurso del tiempo de inmersión, se deduce que ocurre la formación y crecimiento de los productos de corrosión de forma estable, mayormente a $25\text{ }^\circ\text{C}$, en congruencia con los resultados potenciodinámicos.

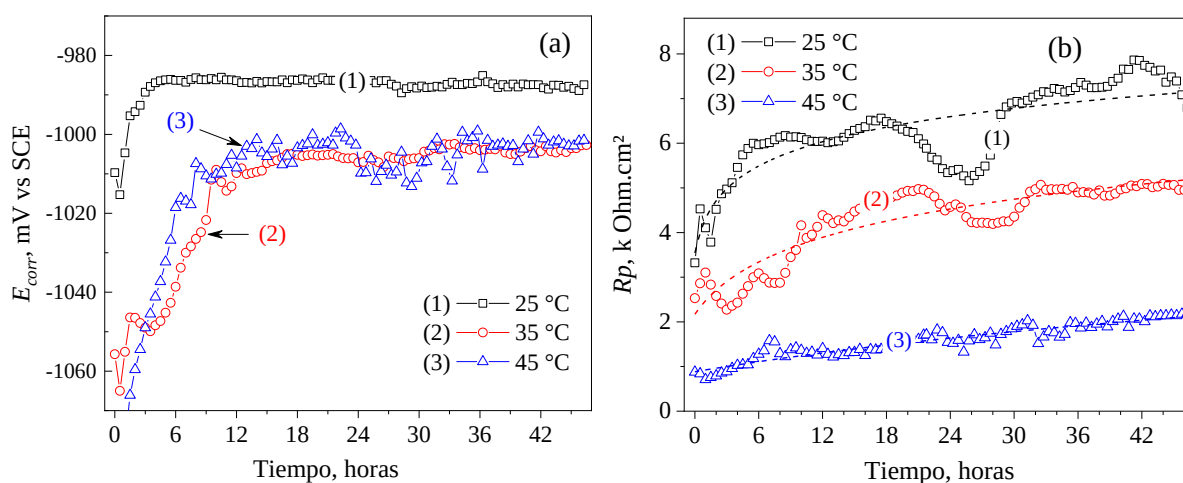


Figura 4-18 Resultados LPR de Zn-Al-Ag en lluvia ácida a 25, 35 y $45\text{ }^\circ\text{C}$. Cinéticas de: a) E_{corr} , b) R_p , y b) i_{corr}/CR

Similarmemente a lo presentado en la sección 4.3.3.2, y para fines de extrapolación adicionales, los datos de la cinética de R_p se ajustaron a un modelo de una función de transformación logarítmica lineal (modelo *Log3P1*) para la temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, y una función logarítmica de dos parámetros (modelo *Log2P1*), para las temperaturas de 35 y $45\text{ }^\circ\text{C}$, de las cuales, la primera

es una función donde el logaritmo de la variable dependiente (R_p) es lineal en el logaritmo de su argumento (el tiempo: t).

Los modelos matemáticos logarítmicos crecientes en función de la temperatura (eq.44 y eq.45); para cada temperatura, se describe como sigue:

$$R_p = R_o - B \ln(t + C), \quad \text{para } T=25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (44)$$

$$R_p = B \ln(t - C), \quad \text{para } T=35 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ y } T=45 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (45)$$

Dónde: R_p ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$) es la resistencia en cualquier momento, t es el tiempo transcurrido (horas), R_o es una constante de compensación ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$) o resistencia inicial asociada a la primera capa de óxidos formada por la interacción del ambiente, B , y C son constantes que asocian el efecto estimado del tiempo sobre R_p ; es decir sobre el efecto del crecimiento de la capa de productos de corrosión de características resistivas. En este sentido, un cambio del 1% en $(t + C)$ está asociado con un cambio en R_p de $0.01*B$.

La Tabla 4-9 muestra los parámetros del modelo de ajuste de datos. Anteriormente se reportó un tratamiento de datos similar para funciones de crecimiento exponencial [59]. De acuerdo a los resultados del ajuste al modelo, los valores de R_o de la Tabla 4-9 son consistentes con los datos experimentales (Fig. 4-18b); por ejemplo: $3795 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ como dato experimental y $3887 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para R_o , y un valor de R_p calculado a través del modelo de $7134 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a 46 horas y del dato experimental de $7094 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Similarmente, a las otras temperaturas el ajuste coincide con los datos experimentales en buena medida.

Tabla 4-9. Parámetros de los ajustes de datos de R_p , utilizando los modelos de las ecuaciones 44 y 45

Modelo	<i>Log3P1</i>						
Parámetros:	R_o ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)		B ($\text{k Ohm}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{hr}^{-1}$)		C (hr)		X^2
Temperatura	Valor	EE	Valor	EE	Valor	EE	Valor
25 °C	3887.436	362.648	-845.009	108.996	0.666	0.602	0.647
Modelo	<i>Log2P1</i>						

35 °C	NA	NA	508.027	5.916	-3.639	0.484	0.854
45 °C	NA	NA	1329.131	16.136	-5.801	0.680	0.810
X ² = Chi-Sqr, EE = Error estándar, NA = No Aplica							

Las cinéticas de i_{corr} y CR se obtuvieron utilizando los datos de R_p y las pendientes de Tafel (β_a , β_c) presentadas en la Tabla 4-9, como se describe en la norma ASTM G102. La Figura 4-19 presenta la cinética de i_{corr} y CR , donde los valores más altos de i_{corr} se presentan a 45 °C (de 28 a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). A 25 y 35 °C la aleación mostró valores estables de i_{corr} y CR alrededor de 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 0.05 mm/año, respectivamente, después de 10 horas de inmersión, pero, a 45 °C, la CR aumentó a alrededor de 0.4 mm/año durante las primeras horas, y disminuyó al final de la inmersión mostrando valores alrededor de 0.14 mm/año. Esto es consistente con el comportamiento de E_{corr} discutido anteriormente.

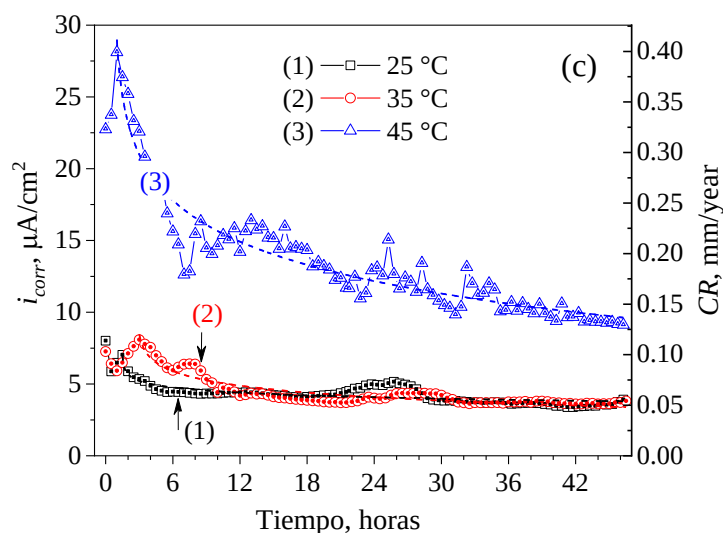


Figura 4-19 Resultados LPR de Zn-Al-Ag en lluvia ácida a 25, 35 y 45 °C. Cinéticas de i_{corr} y CR .

El comportamiento CR de la aleación Zn-Al-Ag a 35 °C fue menor en comparación con los 0.127 mm/año considerado como el máximo permitido en la industria de la construcción, lo que representa un buen indicador de la mejora en la resistencia a la corrosión.

Similarmente al ejercicio realizado con las cinéticas de R_p , los datos de las cinéticas de i_{corr} y de CR , se ajustaron a un modelo de una función de transformación logarítmica lineal (modelo $Log3P1$) para las tres temperaturas, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$i_{corr} = i_o - B \ln(t + C) \quad (46)$$

$$CR = CR_o - B \ln(t + C) \quad (47)$$

Dónde: i_{corr} y CR son la densidad de corriente y la velocidad de corrosión respectivamente en cualquier momento, t es el tiempo transcurrido (horas), i_o y CR_o son constantes de compensación o valores inicial asociados al efecto de la primera capa de óxidos formada por la interacción del ambiente. La Tabla 4-10 muestra los parámetros del modelo de ajuste de datos [59].

Tabla 4-10 Parámetros de los ajustes de datos de i_{corr} y CR utilizando el modelo de la ecuación 46 y 47.

Modelo <i>ExpDec1</i> , para la densidad de corriente (i_{corr})							
Parámetro:	i_o ($\mu A/cm^2$)		B ($\mu A/cm^2 \cdot hr^{-1}$)		C (hr)		X^2
Temperatura	Valor	EE	Valor	EE	Valor	EE	Valor
25 °C	5.39×10^{-6}	1.35×10^{-7}	4.21×10^{-7}	4.50×10^{-8}	-1.48008	0.02381	0.61851
35 °C	7.01×10^{-6}	1.85×10^{-7}	9.58×10^{-7}	5.99×10^{-8}	-2.77861	0.1229	0.85165
45 °C	2.41×10^{-5}	5.86×10^{-7}	3.79×10^{-6}	1.86×10^{-7}	-0.72444	0.11781	0.90316
Modelo <i>ExpDec1</i> , para la velocidad de corrosión (CR)							
Parámetro:	CR_o (mm/año)		B (mm/año $\cdot hr^{-1}$)		C (hr)		X^2
Temperatura	Valor	EE	Valor	EE	Valor	EE	Valor
25 °C	0.07663	0.00192	0.00598	6.40×10^{-4}	-1.48008	0.02381	0.61851
35 °C	0.09965	0.00262	0.01362	8.51×10^{-4}	-2.77861	0.1229	0.85165
45 °C	0.34245	0.00833	0.05385	0.00265	-0.72444	0.11781	0.90316
	X^2 = Chi-Sqr, EE = Error estándar						

4.3.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica, Lluvia ácida.

Los resultados de EIS obtenidos en la solución de lluvia ácida artificial, a diferentes temperaturas registros al inicio y a 24 horas de inmersión se muestran en las Figs. 4-20 y 4.21.

Al inicio de la inmersión se muestra un mecanismo combinado de activación y difusión de acuerdo a los diagramas de Nyquist, para las temperaturas de 25 y 35 °C (Fig. 4-20a). Mientras que, a 45 °C, el mecanismo gobernante se asocia con activación. Los diagramas de Bode para el ángulo de fase (Fig. 4-20b), indican el efecto capacitivo de la doble capa en el rango de las frecuencias medias (500 a 10 Hz), presentando un ángulo cercano a 60°, característico de la concentración de carga en la doble capa, principalmente a las temperaturas más altas. Al inicio de la inmersión el valor de la magnitud de impedancia a 35 °C fue el mayor, aproximadamente 2715 Ohm·cm², seguido del obtenido a 25 °C, alrededor de 1660 Ohm·cm². En contraste, a 45 °C, la magnitud de impedancia fue de aproximadamente 520 Ohm·cm², muy por debajo de las anteriores.

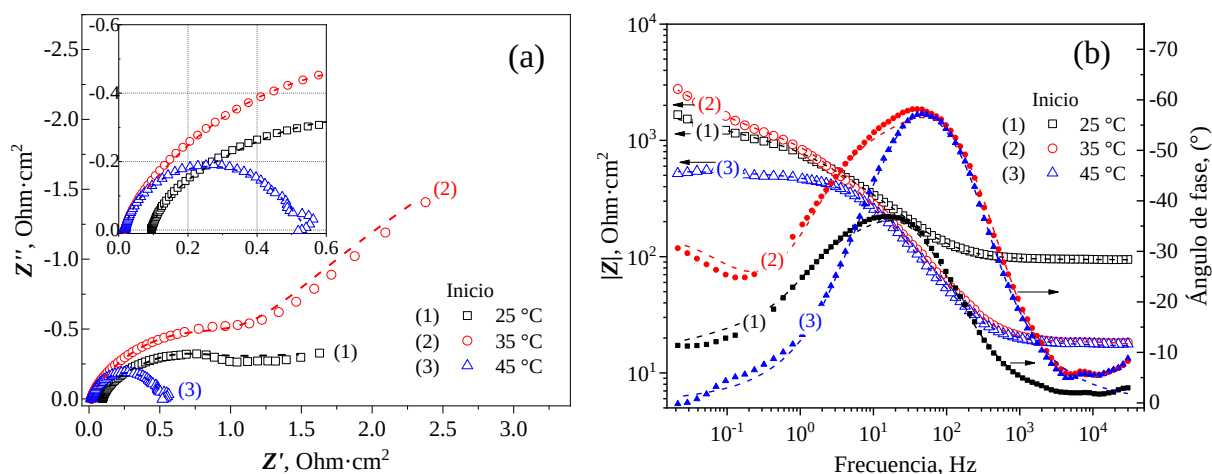


Figura 4-20 Mediciones EIS al inicio de la inmersión de la aleación en solución de lluvia ácida a diferentes temperaturas, a) Gráficos de Nyquist y b) Bode

Lo anterior se asocia a la formación de una capa de productos de corrosión más estable y adherida a la superficie de la aleación a las temperaturas más bajas, siendo a la temperatura de

45 °C la condición más energética, que promueve mayor disolución anódica, como lo muestra la curva de Nyquist, asociada con un mecanismo gobernado por activación.

Con el transcurso del tiempo de inmersión, la formación de una capa estable y continua de productos de corrosión, promovieron un incremento en la magnitud de la resistencia de impedancia, A las 24 horas de inmersión, por consecuencia, los mecanismos de corrosión son gobernados por difusión de las especies iónicas a través del espesor de la capa de productos de corrosión (Fig. 4-21a), consiguiendo un incremento de alrededor de 3100 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a las temperaturas de 25 y 35 °C, y de 1770 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para los 45 °C, (Fig. 4-21b, diagrama de bode de impedancia). Aunque la formación y crecimiento de una capa de productos de corrosión más estable, que tiene como efecto un mecanismo de difusión, también se observó un mecanismo de adsorción de especies o recombinación de productos de corrosión por sustitución en las moléculas de óxidos.

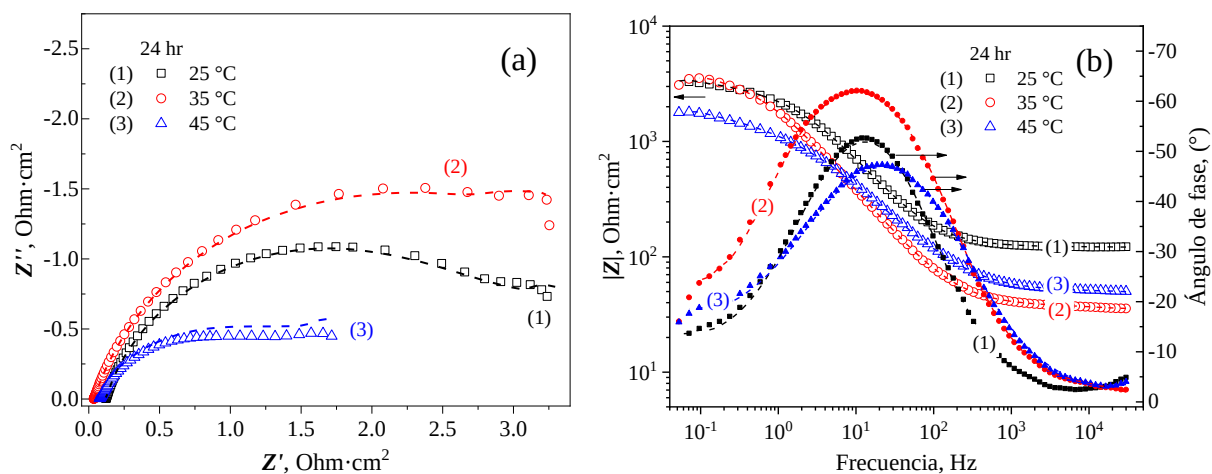


Figura 4-21 Mediciones EIS a las 24 horas de inmersión de la aleación en solución de lluvia ácida a diferentes temperaturas, a) Gráficos de Nyquist y b) Bode

Las curvas de Nyquist presentan un decaimiento a las bajas frecuencias, lo que se asocia a evolución de óxidos a estados más estables energéticamente hablando, (Fig. 4-21a). A las

frecuencias intermedias, de 400 a 10 Hz aproximadamente, se identifica la combinación del efecto capacitivo de la doble capa con la difusión de especies, incrementando la resistencia de impedancia.

De forma similar a los resultados de EIS en la solución salina, también se realizó un ajuste con modelos de circuitos eléctricos análogos, para identificar los parámetros asociados con los mecanismos de corrosión presentes. La Fig. 4-22 presenta los modelos de circuitos equivalentes análogos de los datos experimentales de la EIS. El Modelo de Circuito Equivalente *MCE-3*, en la Fig. 4-22a, ilustra el mecanismo de corrosión gobernante para la aleación Zn-Al-Ag en la solución de lluvia ácida artificial al inicio de la inmersión. Incluye la resistencia del electrolito (R_s) en serie con una disposición en paralelo de una capacitancia y la resistencia de la capa de óxido inicial (C_{ox}/R_{ox}), y este a su vez, en serie con el arreglo en paralelo del elemento CPE_1 (que representa la capacitancia de doble capa), con la disposición del elemento difusivo (de *Warburg*) en serie con el paquete en paralelo de la resistencia a la polarización y la capacitancia en la interface capa interna/substrato metálico [$CPE_1/(W_s - (CPE_3/R_p))$]. Similarmente, el Modelo de Circuito Equivalente *MCE-4*, Fig. 4-22b, presenta la analogía en circuitos eléctricos del comportamiento de la aleación en lluvia ácida a 24 horas de inmersión. Este está compuesto de la resistencia del electrolito (R_s) en serie con una disposición en paralelo de una capacitancia y la resistencia de la capa de óxido inicial (C_{ox}/R_{ox}), en serie con el arreglo en paralelo del elemento CPE_1 , con un elemento resistivo e inductivo para la adsorción (R_{ads} y L), y la disposición del elemento difusivo (de *Warburg*) en serie con el paquete en paralelo de la resistencia a la polarización y la capacitancia en la interface capa interna/substrato metálico: [$CPE_1/(R_{ads} + L)/(W_s - (CPE_3/R_p))$]. El Modelo *MCE-4* es similar al modelo *MCE-3*, pero incluye el factor de adsorción que ocurre en la capa de productos de corrosión.

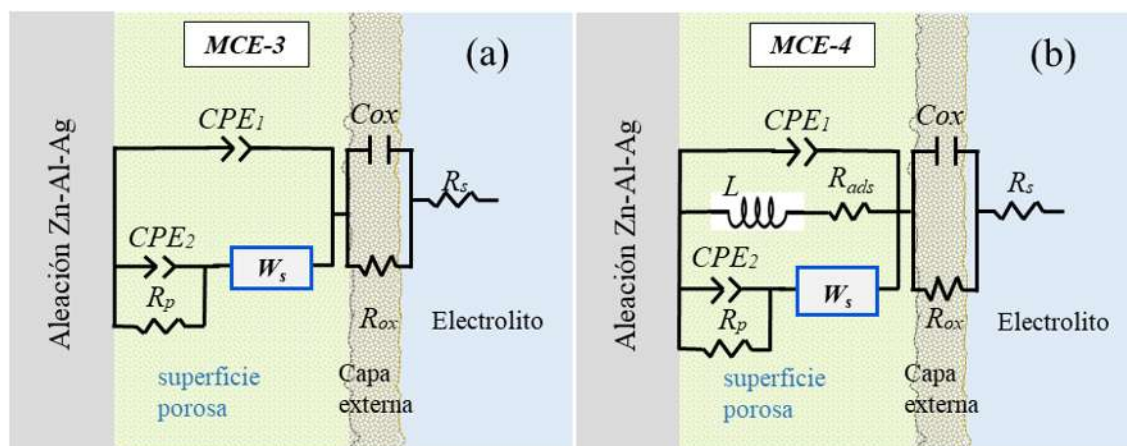


Figura 4-22 Modelos análogos de Circuitos Equivalentes: a) MCE-3, b) MCE-4.

La Tabla 4-11 y Tabla 4-12 presentan los valores de ajuste para cada elemento equivalente utilizado en los modelos *MCE-3* y *MCE-4*. La impedancia correspondiente a cada elemento de los circuitos equivalentes se describe a través de las ecuaciones eq.39 a la eq.43.

Tabla 4-11 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos al inicio de la inmersión de la aleación Zn-Al-Ag en lluvia de ácida a diferentes temperaturas, aplicando el MCE-3.

<i>Modelo</i>	Temperatura de la lluvia ácida, °C		
<i>ECM-3</i>	25	35	45
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	45.08	10.86	16.68
$C_{ox} (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.05×10^{-8}	2.52×10^{-7}	1.275×10^{-4}
$R_{ox} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	49.23	7.54	64.88
$Q_1 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	4.79×10^{-5}	2.61×10^{-5}	1.838×10^{-4}
$n_1 (^a)$	0.87937	0.97633	0.46567
$\sigma (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s})$	153.6	934.4	16.36
$T_D (\text{s}^P)$	0.20103	0.25727	0.0039113
$P (^b)$	0.5	0.39	0.5
$Q_2 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	7.817×10^{-4}	1.493×10^{-3}	5.84×10^{-5}
$n_2 (^a)$	0.26122	0.60423	0.99
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2990	9682	453.4

Tabla 4-12 Parámetros EIS obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales medidos a 24 horas de inmersión en lluvia de ácida a diferentes temperaturas, aplicando el MCE-4.

<i>Modelo</i>	Temperatura de la lluvia ácida, °C		
<i>ECM-4</i>	25	35	45
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	19.63	35.24	44.64
$C_{ox} (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	5.01×10^{-9}	7.05×10^{-6}	3.83×10^{-7}
$R_{ox} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	102	1.988	5.431
$Q_1 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	3.97×10^{-5}	2.29×10^{-5}	5.48×10^{-5}
$n_1 (^a)$	0.34787	0.83136	0.78208
$L (\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	26392	25063	8874
$R_{ads} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	11234	27378	6259
$\sigma (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s})$	7006	5974	4169
$T_D (\text{s}^p)$	15.51	8.601	12.21
$P (^b)$	0.76292	0.75088	0.74947
$Q_2 (\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	4.40×10^{-5}	8.10×10^{-5}	9.10×10^{-5}
$n_2 (^a)$	0.83608	0.79455	0.54963
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	3043	3080	1500

4.3.2.4 Caracterización de los productos de corrosión. Lluvia ácida.

La Fig. 4-23 muestra la morfología de las superficies corroídas y no corroídas de la aleación Zn-Al-Ag. Los productos de corrosión aumentan con la temperatura y son más evidentes a 45 °C. Los resultados de EDS de estos productos de corrosión (Tabla 4-13; Fig. 4-23e, f) se asociaron con óxidos/hidróxidos de Zn y Al [2,8,60], pero a 45 °C, se observaron formaciones de productos de corrosión en forma de flores (z2, Fig. 4-23d, f) con presencia de elementos Na, S y Cl de compuestos salinos.

La fase rica en Al fue propensa a un ataque de corrosión preferencial cuando la aleación superplástica Zn-Al se sumergía en lluvia ácida [2] o soluciones salinas [8] y era mayor a 45 °C. El comportamiento electroquímico de la aleación estuvo asociado con un mecanismo de corrosión controlado por difusión finita a través de la capa pasiva formada en la interfaz

aleación/solución; a temperaturas de 25 y 35 °C, y mediante un mecanismo de control de activación a 45 °C.

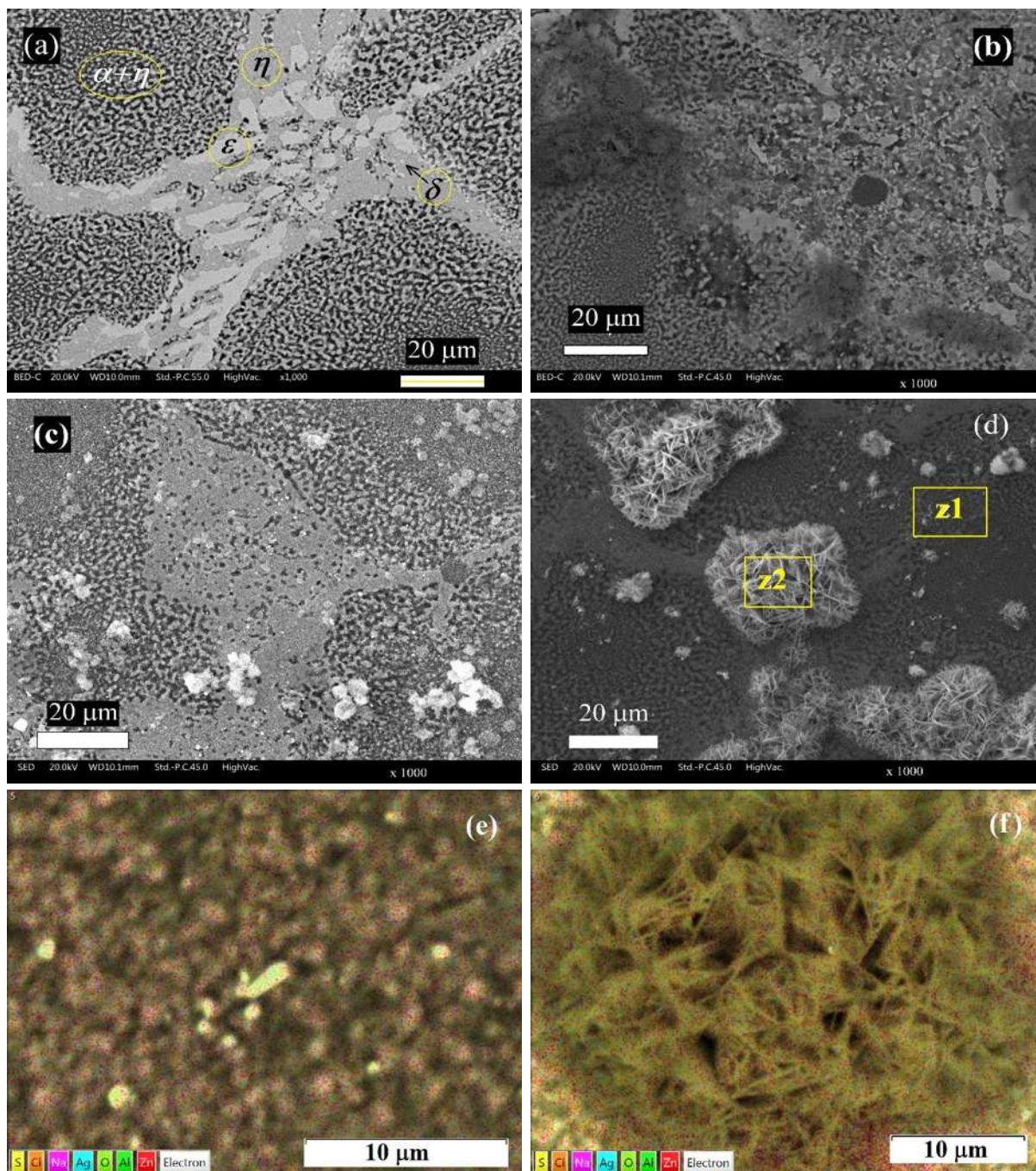


Figura 4-23 Morfología de la superficie de la aleación Zn-Al-Ag. a) no corroído, corroído a b) 25 °C, c) 35 °C, d) 45 °C. Mapeo elemental EDS de (a) z1 y (f) z2 en la Fig. 4-23d.

De acuerdo a los resultados de corrosión en las dos soluciones, previamente discutidas, los mecanismos de corrosión de la aleación Zn-Al-Ag, con composición de 72, 24 y 4 % en peso, respectivamente, sumergida en solución acuosa de NaCl (sin des-airear) a diferentes valores de pH, y en la solución de lluvia ácida artificial a tres temperaturas, presenta al inicio de la inmersión, la reacción rápida del Al y el Zinc (las fases α y η). Las reacciones de disolución anódica de las fases metálicas, y que ocurre en los sitios anódicos, y las reacciones de reducción correspondientes (conteniendo un agente oxidante O_2), son de la siguiente manera:

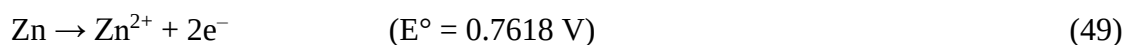
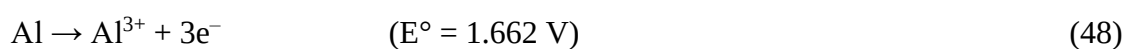
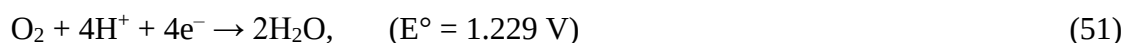


Tabla 4-13 Análisis químico por EDS de la aleación de llegada y corroída (figura 4-23e-f).

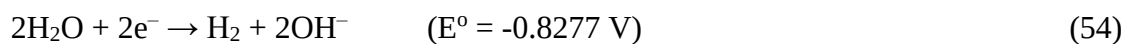
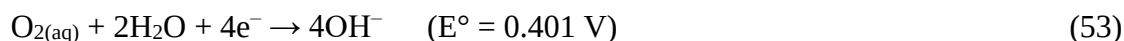
Zona	Elemento .%						
	O	Na	Al	S	Cl	Zn	Ag
z1 (at.%)	39	-	21.46	0.08	0.03	37.74	1.69
z2 (at.%)	60.4	2.34	11.8	0.69	0.21	24.17	0.39

La disociación natural del agua como: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ (o por electrólisis: $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$) potenciada con la sal de disolución de NaCl y las adiciones de soluciones de HCl o NaOH como controladores de pH mejoraron las reacciones *redox*, limitadas por las velocidades de difusión de las reacciones catódicas tanto en la solución alcalina como en la ácida. En una solución no des-aireada, el contenido de oxígeno disuelto está presente. Por lo tanto, la reacción catódica que acompaña es la reducción del oxígeno o, en medios muy ácidos, de los protones solvatados. Estas reacciones de reducción se escriben como:





De manera similar, en la solución casi neutra y ligeramente alcalina (pH 7 a 10), se observó una densidad de corriente catódica limitada (Fig. 4-9, curva 4). El mecanismo de corrosión se asoció a la difusión lenta de hidróxidos en la solución, como mecanismo controlador. En este sentido, tampoco se obtuvo la pendiente catódica correspondiente (β_c), lo que es congruente con esta relación. La reacción de reducción asociada fue:

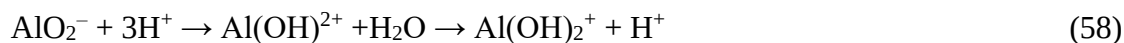


En la aleación Zn-Al-Ag, el Al asume el papel de fase con mayor potencial de oxidación, seguido del Zn (1.662 y 0.7618 V respectivamente), mientras que la Ag es la más noble (-0.7996 V). Por lo tanto, en la etapa temprana de corrosión, la fase Al (α) se oxida primero (eq.48), luego, los electrones liberados de la reacción de oxidación del Al se mueven a la fase metálica Zn (η) y a las fases intermetálicas (ϵ , δ : AgZn_3 [13,49] y Ag_3Al [13,50] respectivamente), donde ocurre el proceso catódico, e involucra el proceso de reducción de oxígeno disuelto en agua con formación de iones hidroxilo (eq.53) para condiciones casi neutras y alcalinas [16]. Sin embargo, la reacción de evolución de hidrógeno también es posible en un entorno ácido (eq.52). En el pH ácido a ligeramente alcalino (3 a 10) los iones Al^{3+} y OH^- provenientes de la oxidación de Al y reacciones catódicas respectivamente, reaccionan en solución ácida (pH $\approx$ 3) con la hidrólisis del agua:



En condiciones casi neutras (aproximadamente $4 < \text{pH} < 6$):





El catión $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ es el producto de la primera hidrólisis de Al^{3+} y es la especie que predomina cuando $[\text{Al}^{3+}] < 10^{-3} \text{ M}$, y:



En la condición alcalina ($\text{pH} > 10$)



Por lo tanto, el gel de hidroxilo $\text{Al}(\text{OH})_3$ se puede encontrar en estado ácido o alcalino debido a su naturaleza anfótera.

4.4 Agrietamiento por corrosión bajo tensión. Stress corrosión cracking, SCC.

Los resultados obtenidos de las pruebas SSRT realizadas en soluciones de NaCl 0.5 M y lluvia ácida se presentan en las siguientes secciones.

4.4.1 Solución NaCl 0.5M; pH: 3, 5, 7 y 10.

En la figura 4-24 se muestran las curvas esfuerzo–deformación unitaria (σ - $\% \epsilon$) obtenidas de los ensayos de SSRT, en aire (como referencia) y en la solución de NaCl 0.5M con valores de pH: 3, 5, 7 y 10; donde σ y $\% \epsilon$, se calculan mediante [48]:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (61)$$

$$\% \epsilon = \frac{l_f - l_0}{l_0} \quad (62)$$

Dónde: F es la carga aplicada, A_0 es el área inicial de la sección reducida, l_0 y l_f son las longitudes inicial y final respectivamente.

Las curvas esfuerzo-deformación de la aleación Zn-Al-Ag(4% peso) obtenidas, presentan un comportamiento dúctil con porcentaje de deformación unitaria superior al 30%, y valores de

resistencia entre 100 y 150 MPa (Figura 4-24). En general, la deformación unitaria ($\% \varepsilon$) dentro del límite elástico, está por abajo del 5% de ε , y alcanza valores máximos de $\varepsilon \approx 50\%$ bajo las condiciones de la solución a pH7 y en aire. La menor deformación unitaria fue presentada bajo la condición de pH 3 y 5. La muestra evaluada en aire, presentó el mayor esfuerzo de cedencia (esfuerzo en el límite elástico; σ_y), muy cercano al esfuerzo máximo (σ_{max}). La aleación Zn-Al-Ag inmersa en la solución NaCl 0.5M presenta mayor deformación plástica en condiciones neutras (pH 7) pero disminuye su resistencia un 20% aproximadamente (con respecto a la muestra en aire), mostrando una reducción en resistencia, pero manteniendo la ductilidad. En contraste, a un pH 10, la aleación presenta el menor esfuerzo máximo y la menor deformación unitaria deformación (34.1 %). Lo que sugiere una pérdida de resistencia como efecto del SCC; lo cual se asoció a las condiciones alcalinas y la formación de una capa de hidróxidos promotores de picaduras a lo largo de la superficie de la muestra y nucleación, evolución y crecimiento de grietas. En este sentido, el efecto del agrietamiento incrementa la densidad de discontinuidades físicas en la sección transversal de la garganta, por lo tanto, un incremento en el esfuerzo por disminución del área efectiva.

La figura 4-25, presenta la sección transversal de las fracturas resultado de las evaluaciones SSRT en los diferentes valores de pH. Con las mediciones de la zona de estricción final, se obtuvo el área final aproximada a través del promedio del diámetro final. La susceptibilidad a SCC se midió en términos de porcentaje de reducción de área ($\%RA$) [48] y la relación de reducción de área (RRA) [1,48] de la siguiente manera:

$$\%RA = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \cdot 100 \quad (63)$$

$$RRA = \frac{RA_{sol}}{RA_{aire}} \quad (64)$$

Donde A_0 y A_f son las áreas inicial y final de la sección transversal, %RA es el porcentaje de la reducción del área de garganta de las muestras en la solución salina y en relación con la muestra en aire. RRA es la relación de reducción en área, de la reducción de área de la aleación en solución (RA_{sol}) entre reducción de área de la aleación en aire (RA_{aire}). Los valores de la relación de reducción en área RRA cercanos a la unidad generalmente indican una alta resistencia al SCC, mientras que los valores bajos, generalmente indican una baja resistencia [1,48]. En la Tabla 4-14 se presenta el extracto de los parámetros de las propiedades mecánicas obtenidas sobre las curvas esfuerzo-deformación.

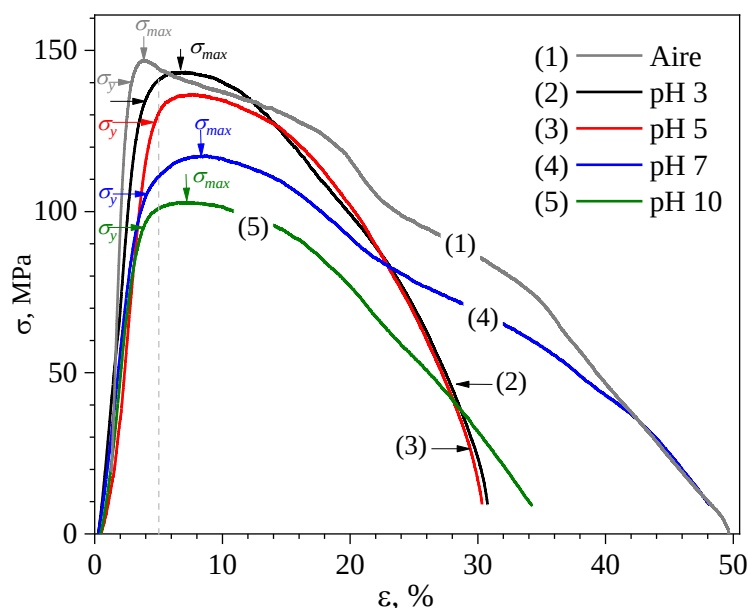


Figura 4-24 Gráfica esfuerzo-deformación (σ - $\% \epsilon$) obtenida mediante SSRT, de una aleación Zn-Al-Ag(4%w), en una solución de NaCl 0.5M con valores de pH: 3, 5, 7 y 10.

La observación inicial de las fractografías presenta una geometría elipsoidal, que es atribuida la orientación microestructural como efecto de la laminación aplicada al lingote de fundición (como se describió en la sección 3.1.2 Laminación del Capítulo Desarrollo experimental), sin un tratamiento térmico de homogenización posterior. De acuerdo a las imágenes de las

fractografías, la muestra inmersa en la solución NaCl 0.5M a pH 10, presenta la menor área final, y se compara con el área final de la muestra en aire (Tabla 4-14), aunque la mayor deformación unitaria se observó en la solución a pH 7 (Fig. 4-25). Esto se explica en función de la longitud de la zona de estricción a lo largo del eje axial de la probeta, sin necesidad de una menor área final en la zona de fractura. En las imágenes de la Figura 4-26, se observa en el perímetro de la sección transversal, las indicaciones de las grietas presentes formadas a distancias anexas a la fractura.

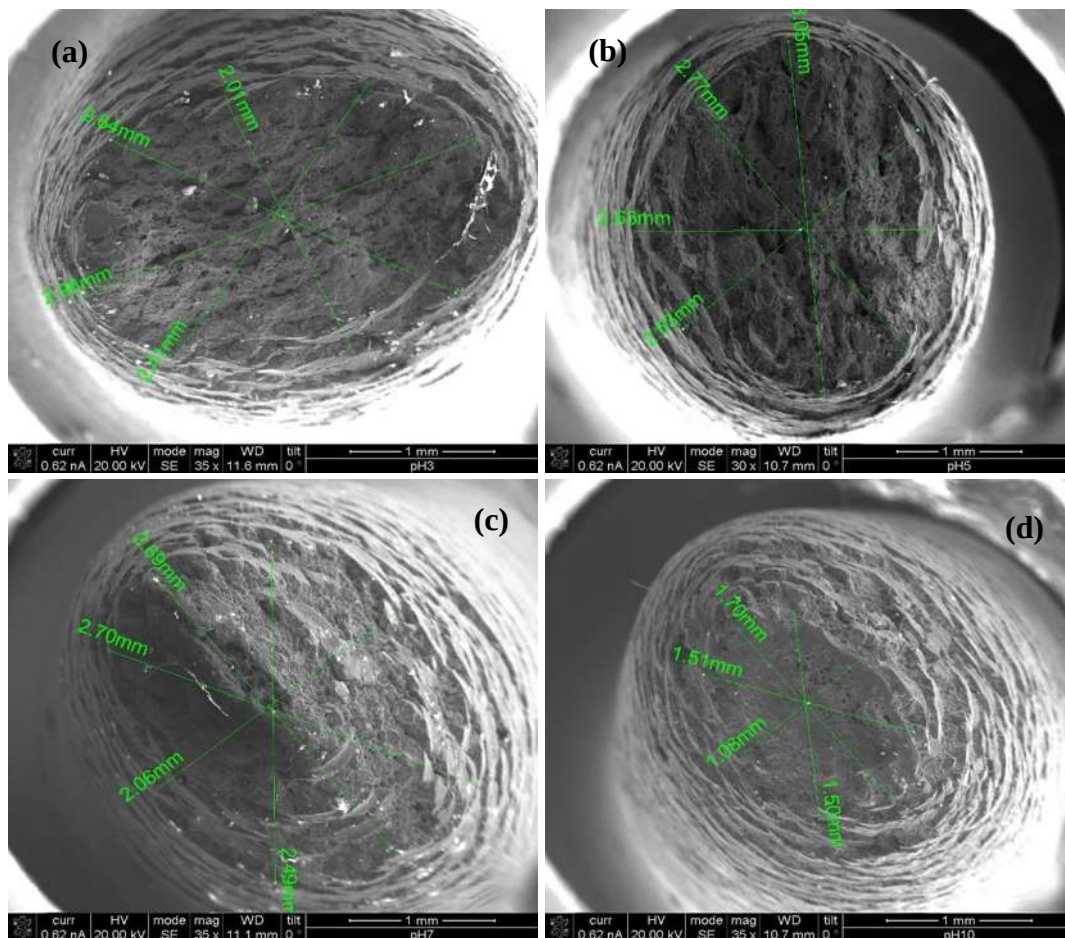


Figura 4-26 Fractografías de la sección transversal de las probetas de Zn-Al-Ag en una solución de NaCl 0.5M a pH de: a) 3, b) 5, c) 7 y d) 10.

Tabla 4-14 Parámetros de las propiedades mecánicas obtenidas sobre las curvas σ - $\% \epsilon$, [1,48].

Condición	σ_y , MPa	σ_{max} MPa	E MPa	ϵ_{max} %	L_{max} mm	t_{final} h	D_f , mm	A_f , mm ²	RA , %	RRA (0-1)
pH-3	140.72	143.36	3687.21	30.34	7.68	43.2	2.505	4.93	56.77	0.6326
pH-5	134.84	136.51	3470.52	30.32	7.70	43.2	2.745	5.92	48.09	0.5359
pH-7	113.26	117.40	2913.60	48.12	12.23	68.9	2.485	4.85	57.46	0.6402
pH-10	101.02	102.97	3050.73	34.10	8.68	48.8	1.447	1.65	85.57	0.9534
Aire	141.41	146.98	8135.04	49.67	12.61	69.2	1.300	1.33	89.75	1.0

De acuerdo a la Tabla 4-14, el módulo de elasticidad (E) de la aleación ZnAlAg se ve afectado por efecto de la solución salina a los diferentes valores de pH, disminuyendo de un valor de 8135 MPa hasta un valor de 2913.6 MPa al pH de 7, una reducción del 64%, mientras que a los otros valores de pH se redujo más del 54% (Tabla 4-14). Esto fue asociado a la nucleación y crecimiento de grietas en la zona de reducción de área y deformación plástica permanente, como una mayor densidad de discontinuidades microestructurales. En la figura 4-27, se presenta un acercamiento de la zona perimetral de la fractura, donde se observa con más detalle la presencia de grietas a lo largo de la zona de estricción; de donde, es menos evidente el deslizamiento de los planos perpendiculares al eje axial, bajo la condición de pH 7.

De forma similar, el esfuerzo en el límite elástico (σ_y) se reduce a los valores de pH de 5, 7 y 10, siendo al pH 10 que el valor de σ_y se ve más afectado, con una reducción aproximada del 28% aproximadamente, sin embargo, a pH 3, este esfuerzo en el límite elástico no se ve afectado significativamente. Similarmente, el esfuerzo último, decae en función del incremento del pH. De acuerdo al análisis de los resultados, la solución de NaCl 0.5M a los valores de pH de 3, 5 y 10 se tiene un efecto relevante en la susceptibilidad al SCC, mientras que, a un pH cercano al neutro, la plasticidad se mantiene similar al comportamiento del material en condición de aire.

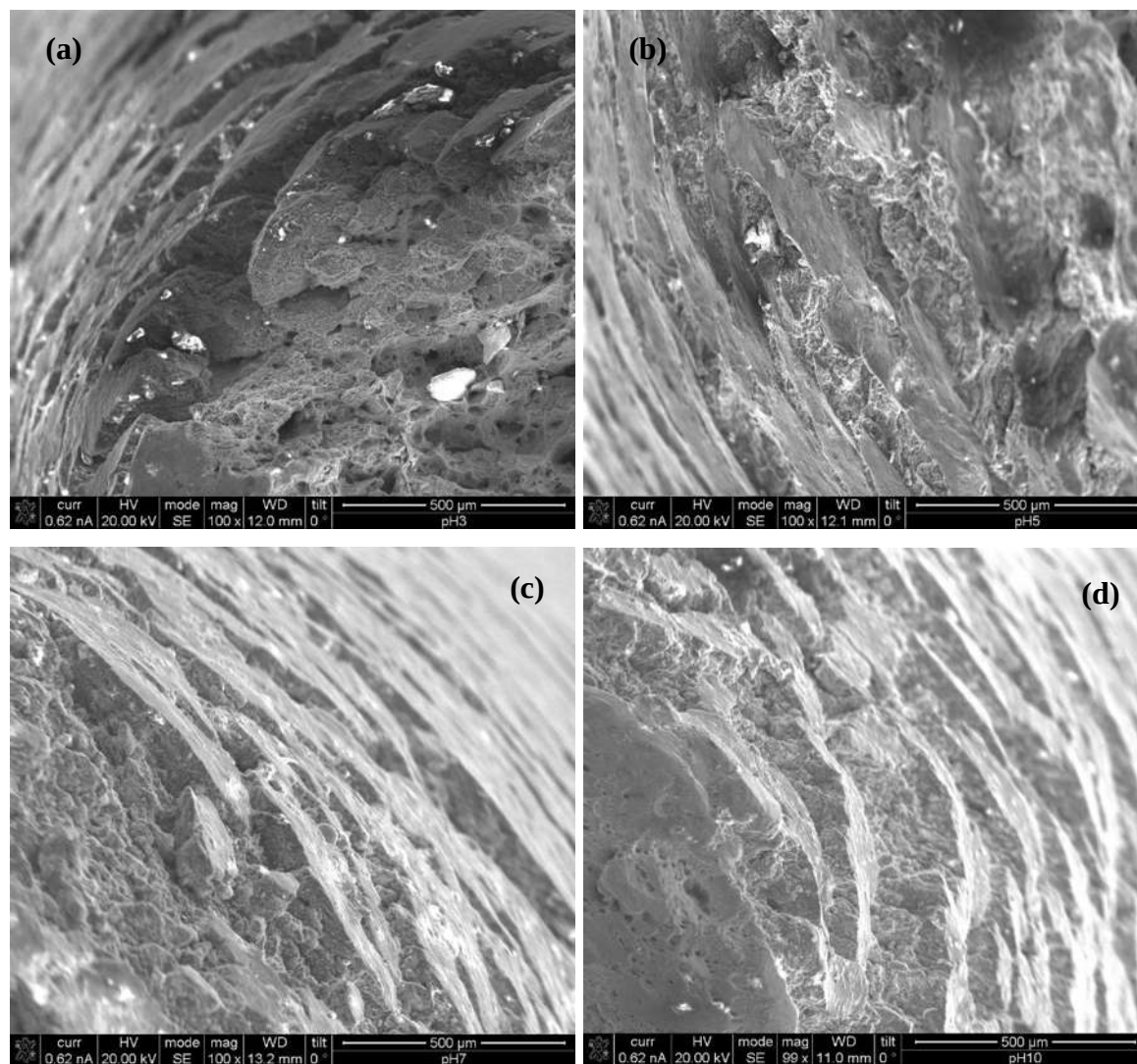


Figura 4-25 Fractografías de las probetas de Zn-Al-Ag en una solución de NaCl 0.5M a pH de: a) 3, b) 5, c) 7 y d) 10. Imágenes de la periferia de la sección transversal.

Capítulo 5 CONCLUSIONES

Caracterización Microestructural de llegada de la aleación Zn-Al-Ag (4% en peso).

Con los resultados de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X (XRD), se determinó la composición química y la caracterización morfológica de la aleación eutéctica Zn-Al-Ag.

- La principal fase observada en la microestructura fue la fase eta (η), que se estructuró como la matriz.
- La presencia de la fase intermetálica AgZn_3 , identificada en la microestructura de la aleación eutéctica Zn-Al, permite el refinamiento del tamaño de grano.
- Además, la adición del 4% en peso de Ag mejora las propiedades mecánicas, lo que la hace una opción potencial para aplicaciones industriales debido a su característica de superplasticidad.
- Se identificó la presencia del compuesto intermetálico Ag_3Al dentro de la microestructura de la aleación. Se ha informado previamente que esta fase mejora la plasticidad de la aleación, contribuyendo a optimizar su comportamiento mecánico.

Evaluaciones electroquímicas.

Solución NaCl 0.5M, pH: 3, 5, 7 y 10

Los resultados de las pruebas electroquímicas muestran el efecto del pH sobre el fenómeno de corrosión. La solución con pH 3 produjo la mayor reacción de activación. En el medio con pH 5 y 7, se observó el fenómeno de pasivación; siendo para pH 5 donde se presentó el mayor intervalo del diferencial de potencial para que se llevara la protección anódica. Mientras que

para un pH 10, las reacciones electroquímicas estuvieron limitadas por la evolución de hidrógeno y los valores de densidad de corriente y potencial de corrosión fueron más bajos. La presencia en mayor proporción en peso del Zn en la aleación influye en el aumento de la velocidad de corrosión en medios ácidos.

Los resultados obtenidos en SEM, EDS y XRD permiten observar formación de productos de corrosión en varias formas y tamaños homogéneamente distribuidos; el oxígeno y aluminio son los principales elementos que la conforman; originando diversas morfologías y compuestos tal como el óxido de aluminio Al_2O_3 e hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$. Así, la aleación Zn-Al-Ag (4% en peso) inmersa en una solución 0.5M NaCl, con pH 3,5 y 7 presentan una disminución en la velocidad de corrosión. Las capas de los productos de corrosión se identificaron como compuestos de Zn y Al, además de compuestos como hidróxido de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$, óxido de plata Ag_2O , clorato de sodio NaClO_3 , óxido de zinc ZnO y óxido de aluminio Al_2O_3 fueron identificados.

Con los resultados obtenidos, están presentes las aplicaciones potenciales de la aleación en el campo aeronáutico o aeroespacial.

Solución Lluvia ácida, T: 25, 35 y 45 °C.

Los resultados de la microestructura y la resistencia a la corrosión de la aleación Zn-Al-Ag identificaron la presencia de fases metálicas de Al y Zn, así como las fases intermetálicas AgZn_3 y Ag_3Al , las cuales promovieron un ataque preferencial en la fase rica en Zn, cerca de las fases intermetálicas que actuaban como sitios catódicos.

El efecto del aumento de la temperatura se evidenció en la mayor cantidad de productos de corrosión observados. El comportamiento electroquímico de la aleación se asoció con un

mecanismo de corrosión controlada por difusión finita a través de la capa pasiva formada en la interfaz aleación/solución a temperaturas de 25 y 35 °C, y con un mecanismo de control por activación a 45 °C.

Además, se observó que, al incrementar el potencial a un valor más positivo, la tasa de disolución del metal también aumenta.

Agrietamiento por corrosión bajo tensión. Stress corrosion cracking, SCC

Solución NaCl 0.5M, pH: 3, 5, 7 y 10

Se determinó la influencia del pH en el comportamiento mecánico de la aleación. El material exhibe la mayor resistencia en ambientes ácidos como lo es pH 3 y 5, pero reducen la ductilidad. Además, el mejor equilibrio entre resistencia y ductilidad se encuentra con pH 7, por ende, proporciona el mejor rendimiento mecánico; mientras que la resistencia disminuye significativamente en condiciones alcalinas pH 10.

De acuerdo al análisis de los resultados, la solución de NaCl 0.5M a los valores de pH de 3, 5 y 10 se tiene un efecto relevante en la susceptibilidad al SCC, mientras que, a un pH cercano al neutro, la plasticidad se mantiene similar al comportamiento del material en condición de aire.

TRABAJOS A FUTURO.

Se tiene considerado realizar al menos dos publicaciones más, una referente a los resultados de los mecanismos de corrosión de la aleación Zn-al-Ag (4%w) en una solución de lluvia ácida con temperaturas de 25°, 35° y 45°C y la segunda, referente a los ensayos de Stress Corrosión Cracking (SCC) en una solución de NaCl 0.5 M con valores de pH 3,5, 7 y 10 y en lluvia ácida con temperaturas de 25°, 35° y 45°C.

AGRADECIMIENTOS

Los autores, agradecen por su apoyo al Laboratorio de Degradación de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la UMSNH, y el apoyo financiero a través del proyecto con número 3757902 [2018] a través de la Coordinación de investigación Científica de la UMSNH.

REFERENCIAS

1. ASTM G-129. (2006) Slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. American Society for Testing and Materials.
2. Lijing Yang, Yangming Zhang, "Corrosion behavior of superplastic Zn-Al alloy in simulated acid rain," ELSEVIER, *Corrosion Science*, vol. 59, pp. 229-237, 2012.
3. Said R. Casolco, J. N.-S. G. T.-V, "Influence of silver on the mechanical properties of Zn-Al eutectoid superplastic alloy," ELSEVIER, pp. 63-67, 2003.
4. Nancy Badillo Hernández, E. S. B. A. M. O. S. R. C., "Estudio de Materiales Nanoestructurados por Metalurgia de Polvos del Ternario Zn-Al-Ag," *Science and Technology Conference*, vol. 6th Engineering, pp. 393–402, 2018.
5. Universal, "Inferno exotic car de México para el mundo," [En línea], *El Universal*, 2015. Disponible en: <http://www.eluniversal.com.mx>
6. G. O. d. D. T. Spotorno, "Inferno super auto mexicano con 1400hp," [En línea], *Digital Trends*, 2015. Disponible en: <https://es.digitaltrends.com/autos/inferno-super-auto-mexicano-con-1400hp>
7. X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Metallurgical Industry Press, Beijing, 2007.
8. Shin'ichi Magaino et al., "Zinc corrosion in simulated acid rain," *Electrochimica Acta*, pp. 4307–4312, 1999.
9. Said Robles Casolco et al., "Zinagizado: Una alternativa como proceso anticorrosivo," *Journal de Investigación de la Escuela de Graduados e Innovación*, pp. 40-47, Julio-diciembre 2010.
10. Said R. Casolco et al., "The Effect of Ag addition on the corrosion of Zn-22wt%Al Alloys," *Materials Research Society*, vol. 781E, pp. Z3 4.1-Z3 4.6, 2003.
11. P. B. J. R. M. Mouanga, "Comparison of corrosion behaviour of Zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization," ELSEVIER, *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 3984-3992, 2010.
12. S. S. V. M. A. Hernández, "Electrochemical Characteristics of Eutectoid AlZnAg Alloys," *The Electrochemical Society*, vol. 236-1, pp. 93-99, 2011.

13. J. Beltrán-González et al., "Microstructural Evaluation of a Zn-Al-Ag Alloy," *MRS Advances*, vol. 23-62, pp. 621-3627, 2018.
14. Mauricio Plaza Torres, "New materials for reduction of corrosion levels," *Rev Cubana de Investigaciones Biomédicas*, vol. 34, nº 3, 2015.
15. A. C. D. Campo, "Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones aluminio-litio de interés aeroespacial," Universidad Complutense de Madrid, 2002.
16. Z. M. F. M. Yasakau K.A., "Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection," *Intermetallic Matrix Composites: Properties and Applications*, pp. 425-462, 2018.
17. S. E. J. A. Pero, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 5ta Edición, CiE Dossat, 2006.
18. Alvarez Guzmán S.A., "Caracterización superplástica de la aleación Zn-Al-Ag en función de tres tratamientos térmicos," *Tesis de México D.F.*, 2004.
19. Demirtas et al., "High temperature superplasticity and deformation behavior of naturally aged Zn-Al alloys with different phase compositions," *Materials Science & Engineering A 730*, 2018.
20. R. C. Said, "Caracterización mecánica del eutectoide Zn-Al modificado con Plata," *Tesis UNAM*, 2004.
21. T. G. Langdon, "Seventy-five years of superplasticity: historic developments and new opportunities," *J. Mater. Sci.*, Springer, vol. 44, pp. 5998-6010, 2009.
22. Brownlie, H. T. P., & Brownlie, A. G. (2022). Electrochemical evaluation of the effect of different NaCl concentrations on low alloy- and stainless steels under corrosion and erosion-corrosion conditions. *Corrosion and Materials Degradation*, 3(1), 101–126.
23. Mantell, C. L. (n.d.). *Engineering materials handbook*. McGraw-Hill.
24. Barnes, A. (2007). *Superplastic forming 40 years and still growing*.
25. Héctor, M. H. (2012). Caracterización de la aleación hipoeutectoide "Zinag 6", 55% Zn - 39% Al - 6% Ag; Efecto de la temperatura y velocidad de enfriamiento. Instituto Tecnológico de Morelia, Ingeniería en Materiales.
26. R., S. J. A. (2002). *Estructura y cinética de la transformación de beta en la aleación Zn-22Al* (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México.
27. G. E. P., & P. (1988). Ternary alloys (Vol. 1), 89–95.
28. El-Baradie, Z. M. (1997). Grain refining of Zn-22wt% Al superplastic alloy.

29. Trujillo, H. S. D. (2004). *Teoría de superplasticidad y aplicación a aleaciones comerciales*.
30. Teresa, P. P. M. (1998). Estudio de la deformación de aleaciones superplásticas de aluminio mediante análisis de textura. Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid.
31. Uhlig, W. R. H. H. (1985). *Corrosion and corrosion control* (Cap. I). John Wiley.
32. Cafferty, E. M. (2010). *Introduction to corrosion science*. Springer.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
33. Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers.
34. Chase, J. M. W. (1998). *NIST-JANAF thermochemical tables*. American Chemical Society and American Institute of Physics.
35. Sharma, S. K. (2012). *Green corrosion chemistry and engineering: Opportunities and challenges* (1st ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
36. NACE International. (2004). *Curso de corrosión básica: Manual del estudiante*. NACE International.
37. Kelly, R. G., Scully, J. R., & W. S. R. (2003). *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. Marcel Dekker, Inc.
38. Vázquez, M. (2018). *La corrosión*. Universidad Nacional de Mar del Plata, EUDEM.
39. West, J. (1986). *Corrosión y oxidación*. Limusa.
40. Cifuentes, C., & V. S. (2006). *Fundamentos de corrosión y protección de materiales*. (956-303-021-4).
41. Bockris, J. O'M., Drazic, D. D., & Despic, A. R. (1961). *Electrochim* (Vol. 4, p. 325).
42. Baeza Reyes, A., C., M. G., & D. J. (2011). *Principios de electroquímica analítica: Colección de documentos de apoyo*. UNAM.
43. Perez, N. (2016). *Electrochemistry and corrosion science* (DOI 10.1007/978-3-319-24847-9_1). Springer International Publishing Switzerland.
44. Yang, L. (2008). *Techniques for corrosion monitoring*. RC Press LLC & Woodhead Publishing.
45. Hampson, J. A. N. (1980). *Electrochem* (Vol. 19, p. 91).
46. Hampson, N. (1980). *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1456.

47. ASTM G31. (1999). *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*. American Society for Testing and Materials.
48. NACE TM-0198. (2004). *Slow strain rate test methods for screening corrosion-resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service*. Houston, Texas.
49. Casolco, S. R., & Mazur, T. (2006). *High strain rate superplasticity of a Zn–22 wt.%Al–x wt.%Ag alloys*. *Journal of Materials Processing Technology*, 174, 389-393.
50. Villagomez-Galindo, M. E.-M., et al. (2016). *Casting Fe–Al-based intermetallics alloyed with Li and Ag*. *Journal of Materials Research*, 31(16), 2473-2481.
51. ASTM G 102. (1999). *Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements*. West Conshohocken, PA.
52. Mazur, T., & Z. P. (2019). *Synaptic plasticity, metaplasticity, and memory effects in hybrid organic–inorganic bismuth-based materials*. *Nanoscale*, 11, 1080-1090.
53. Romanoff, M. (1957). *Underground corrosion*. National Bureau of Standards (USA), NBS Circular 579, Gaithersburg, MD.
54. Ares, A. E., & G. M., L. (2012). Corrosion susceptibility of Zn–Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions. *Corrosion Science*, 59, 290-306. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.015>
55. Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc.
56. Valdez, J. A., & Casolco, S. C. (2013). Electrochemical behavior of Zn alloys in chloride solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 9298-9314.
57. Iseghem, P. V. (2012). Corrosion issues of radioactive waste packages in geological disposal systems. *Nuclear Corrosion Science and Engineering*.
58. Khireche, S. B., & Drazic, A. K. (2014). Corrosion behavior of carbon steel in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 87, 504-514.
59. Xia, K., & Liao, Z. (2019). Ultrasensitive detection of a variety of analytical targets based on a functionalized low-resistance AuNPs/ β -Ni(OH)₂ nanosheets/Ni foam sensing platform. *Advanced Functional Materials*, 29(19), 1904922. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904922>
60. Magaino, H. S., & Iseghem, N. K. (1999). Electrochemical studies on corrosion processes. *Electrochimica Acta*, 44, 4307-4315.

61. Alsalem, M. M., & Sedransk Campbell, K. (2021). Understanding the role of NaCl concentration on the corrosion of carbon steel and FeCO₃ formation in CO₂-containing electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(32), 12032-12048.
62. Casolco, S. R. (2004). *Corrosión de aleaciones de zinc* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.
63. Barnes, A. (2007). Superplastic forming: 40 years and still growing.
64. Mantell, C. L. (Ed.). (n.d.). *Series in chemical engineering: The chemical process industries* (Chs. 13-14). McGraw-Hill.
65. Guevara, L. V. (2018). *Makinando: Departamento de Tecnología e Ingeniería*. Sevilla, España.
66. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. (2010). *Iberoamericana de Polímeros*, 11(11), enero.
67. ESA. (2024). Partes del microscopio electrónico de barrido. [En línea]. Recuperado de <https://esa.animalia-life.club/partes-del-microscopio-electronico-de-barrido>
68. Universidad Politécnica de Cartagena. (2024). Difracción de Rayos X. [En línea]. Recuperado de https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica.	
Título del trabajo	“ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE Zn-Al-Ag.”	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	M.C. Janet Beltrán González	1726140d@umich.mx
Director	Dr. Marco Antonio Espinosa Medina	marco.espinosa@umich.mx
Codirector	Dr. Alberto Ruiz Marines	alberto.ruiz@umich.mx
Coordinador del programa	Dra. Georgina Carbajal de la Torre	Georgina.carbajal@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	Sí	Corrección en el formato de las referencias para su homogenización.
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	—	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Janet Beltrán González 
Lugar y fecha	Morelia, Mich., México a 14 de Marzo de 2025.

Janet Beltrán González

ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE Zn-Al-Ag_docx

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:440810078

Fecha de entrega

19 mar 2025, 12:12 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

19 mar 2025, 12:41 p.m. GMT-6

Nombre de archivo

ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE Zn-Al-Ag..docx

Tamaño de archivo

51.5 MB

152 Páginas

34.129 Palabras

176.450 Caracteres

36% Overall Similarity

The combined total of all matches, including overlapping sources, for each database.

Top Sources

- 33%  Internet sources
- 10%  Publications
- 0%  Submitted works (Student Papers)

Integrity Flags

0 Integrity Flags for Review

No suspicious text manipulations found.

Our system's algorithms look deeply at a document for any inconsistencies that would set it apart from a normal submission. If we notice something strange, we flag it for you to review.

A Flag is not necessarily an indicator of a problem. However, we'd recommend you focus your attention there for further review.