

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Doctorado en Ciencias Aplicadas

Doctoranda
Ing. Alejandra Silvina ROMÁN

“Influencia de la estructura de solidificación en la resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu para el adecuado manejo de soluciones conteniendo NaCl y biodiesel”

Tesis de Doctorado presentada para obtener el título de “Doctor en Ciencias Aplicadas”

Directora
Dra: Alicia Esther ARES

Co-Directora
Dra: Claudia Marcela MÉNDEZ

Posadas, 2019



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Universidad Nacional de Misiones
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y
Naturales



**“INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN EN
LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Al-Cu
PARA EL ADECUADO MANEJO DE SOLUCIONES
CONTENIENDO NaCl Y BIODIESEL”**

Por Ing. Alejandra Silvina ROMÁN

Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la
Universidad Nacional de Misiones para optar al grado académico de

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

Posadas, República Argentina

2019

Directora

Dra: Alicia Esther ARES

Co-directora

Dra: Claudia Marcela MÉNDEZ

TRIBUNAL EXAMINADOR (Resolución de Consejo Directivo N° 473/18)

Dr. Jorge Enrique THOMAS	Universidad Nacional de La Plata
Dr. Oscar Alfredo ALBANI	Universidad Nacional de Misiones
Dra. Laura Lidia VILLALBA	Universidad Nacional de Misiones

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA (Disposición N° ...)

Posadas, de..... de 2019

**“INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN EN
LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Al-Cu
PARA EL ADECUADO MANEJO DE SOLUCIONES
CONTENIENDO NaCl Y BIODIESEL”**

Alejandra Silvina ROMÁN

Lugar de desarrollo del trabajo de Tesis

Laboratorio del Programa de Materiales y Fisicoquímica (PROMyF)

COMISIÓN DE SUPERVISIÓN (Resolución de Consejo Directivo N° 417/14)

Dra. Silvina Gabriela RAMOS

Universidad Nacional de La Plata

Dr. Jorge Enrique THOMAS

Universidad Nacional de La Plata

Dr. Pedro Darío ZAPATA

Universidad Nacional de Misiones

CARRERA DE DOCTORADO DE CIENCIAS APLICADAS

Proyecto de Carrera N° 10933/11

Con reconocimiento de la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación
Universitaria (CONEAU) N° 344/11.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
NOMENCLATURA	3
1. INTRODUCCIÓN	5
1.2. PLANTEO DEL PROBLEMA	5
1.3. OBJETIVOS	6
1.3.1. Objetivos Generales	6
1.3.2. Objetivos Específicos	6
1.4. DESARROLLO DE LA TESIS	6
1.5. REFERENCIAS	7
2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 CARACTERÍSTICAS DEL ALUMINIO. PROPIEDADES Y USO	8
2.1.1. Aleaciones de Aluminio	9
2.1.2. Aleaciones Al-Cu	11
2.2. SOLIDIFICACIÓN: SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES	12
2.2.1. Estructuras de Solidificación	13
2.2.2. Fenómeno de Transición de Estructura Columnar a Equiaxial (TCE)	16
2.2.3. Microestructuras en Aleaciones Al-Cu	16
2.3. CORROSIÓN.....	19
2.3.1. Clasificación de los Tipos de Corrosión	19
2.3.2. Pasividad	20
2.3.3. Picado	22
2.3.4. Características Electroquímicas del Aluminio y sus Aleaciones: Corrosión	24
2.3.5. Parámetros que Afectan la Susceptibilidad a la Corrosión de Aleaciones Base Aluminio en NaCl	27
2.4. BIODIESEL	33
2.4.1. Características del Biodiesel	33
2.4.2. Corrosividad del Biodiesel	35
2.4.3. Compatibilidad de los Materiales con el Biodiesel	36
2.6. REFERENCIAS	39
3. METODOLOGÍA	47
3.1. MATERIALES.....	47
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA SOLIDIFICADA	47
3.2.1 Revelado de la Macroestructura	47
3.2.2 Revelado de la Microestructura	47
3.2.3 Medición del espaciamiento dendrítico secundario y del espaciamiento lamelar	47
3.2.4 Determinación del Porcentaje de Fases	48
3.3. OBTENCIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO	48
3.4. MEDIOS PARA ENSAYOS	48
3.5 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	49
3.5.1 Ensayos Electroquímicos en NaCl	50
3.5.2 Ensayos Electroquímicos en Biodiesel	52
3.6 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS	55
3.6.1 Ensayos Gravimétricos en Biodiesel	56
3.7 ENSAYOS METALOGRAFÍCOS	57
3.8 REFERENCIAS	59

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.1. IDENTIFICACIÓN DE LA MACROESTRUCTURA	61
4.2. ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA	61
4.2.1. Análisis del Diagrama de Fases	61
4.2.2. Micrografías de las Aleaciones Al-Cu	61
4.2.1. Espaciamiento Dendrítico	66
4.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS CÍCLICAS EN NaCl	68
4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN NaCl ..	91
4.5. ANÁLISIS DEL EXTRACTO ACUOSO DE BIODIESEL	106
4.6. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS CÍCLICAS EN BIODIESEL	107
4.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN BIODIESEL.....	116
4.8. MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN	120
4.9. ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS EN BIODIESEL	123
4.10. REFERENCIAS	128
5. CONCLUSIONES.....	133
RECOMENDACIONES PATA TRABAJOS FUTUROS	135
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	136
FINANCIAMIENTO	138
ANEXO	139

RESUMEN

El aluminio puro se caracteriza por presentar buena resistencia a la corrosión debido a que, cuando se encuentra expuesto al aire o medios acuosos, forma espontáneamente películas de óxido protector. Sin embargo, es demasiado blando para ser utilizado como material de alta resistencia en grandes estructuras. Por ello se han desarrollado aleaciones base aluminio para mejorar sus propiedades específicas. El cobre se utiliza comúnmente como un elemento de aleación porque su presencia en pequeñas cantidades aumenta notablemente la dureza del material resultante. Actualmente, las aleaciones Al-Cu se consideran de gran importancia tecnológica, encontrando numerosas aplicaciones en la industria automotriz, como componente de medios de transporte debido al ahorro de combustible que conlleva la disminución de peso con prestaciones de seguridad similares.

Las propiedades mecánicas de muchas aleaciones comerciales de aluminio se desarrollan como resultado de microestructuras heterogéneas, resultado de la cuidadosa adición de aleantes y tratamientos térmicos. Desde el punto de vista de la corrosión localizada, la característica predominante de las microestructuras de las aleaciones es la distribución de partículas de fase secundarias, conocidas como intermetálicos. Así, la estructura formada inmediatamente después de la solidificación determinará las propiedades del producto final. En la producción industrial resulta muy importante aumentar la cantidad de productos de calidad, y esto puede lograrse a través de la comprensión de los procesos de formación de las macroestructuras y microestructuras de solidificación, y de cómo pueden controlarse seleccionando la composición de la aleación y los parámetros del proceso.

En esta tesis se estudió la influencia de la variación de la estructura en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en soluciones de NaCl, así como también en un medio de interés para la industria, esto es, biodiesel de aceite de soja. Para ello se caracterizó la estructura solidificada de aleaciones Al-Cu con las siguientes composiciones: Al-1%Cu, Al-4,5% Cu, Al-15% Cu y Al-33,2% Cu, determinando la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) por medio del análisis macroestructural y microestructural. Se obtuvieron probetas de cada una de las estructuras de las aleaciones y se emplearon diferentes técnicas electroquímicas para evaluar la resistencia a la corrosión de las mismas en los medios mencionados.

Se encontró que la morfología de la microestructura de las aleaciones puede describirse como polifásica, coexistiendo la fase α , rica en aluminio, y la fase θ , correspondiente a la partícula intermetálica Al_2Cu . Las mismas se distribuyen de diferente manera, de acuerdo al diagrama de fases, en función a la composición de las aleaciones. Se concluyó que la disminución de la fracción de fase α , a expensas de la región interdendrítica se manifiesta en la disminución de del espaciado dendrítico secundario al aumentar el contenido de cobre.

El incremento del contenido de cobre, asociado al aumento de la presencia del intermetálico Al_2Cu , resultó en una mayor susceptibilidad a la corrosión en las aleaciones estudiadas, en todos los medios.

Se concluyó que la morfología microestructural que disminuya las áreas de contacto entre la fase α y el intermetálico Al_2Cu , favorecerá la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu, en NaCl.

Los valores de las velocidades de corrosión instantáneas obtenidos indicaron una buena resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en biodiesel de soja.

ABSTRACT

Good corrosion resistance characterizes pure aluminum because, when it is exposed to air or aqueous media, it spontaneously forms a protective oxide films. However, it is too soft to be used as a high strength material in large structures. For this reason, aluminum-based alloys have been developed to improve its specific properties. Copper is commonly used as an alloying element because its presence in small quantities significantly increases the hardness of the resulting material. Currently, Al-Cu alloys are considered to be of great technological importance, finding numerous applications in the automotive industry, as a component of transportation due to the fuel savings involved in weight reduction with similar safety features.

The mechanical properties of many commercial aluminum alloys are developed as a result of heterogeneous microstructures, resulting from the careful addition of alloys and heat treatments. From the point of view of localized corrosion, the predominant characteristic of alloy microstructures is the distribution of secondary phase particles, known as intermetallic. Thus, the structure formed immediately after solidification will determine the properties of the final product. In industrial production it is very important to increase the quantity of quality products, and this can be achieved through understanding the formation processes of solidification macrostructures and microstructures, and how they can be controlled by selecting the alloy composition and process parameters.

In this thesis, the influence of structure variation on corrosion resistance of Al-Cu alloys in NaCl solutions is studied, as well as in a medium of interest to industry, i.e., soybean oil biodiesel. The solidified structure of Al-Cu alloys was characterized by the following compositions: Al-1%Cu, Al-4.5% Cu, Al-15% Cu and Al-33.2% Cu, determining the transition from columnar-to-equiaxed structure (CET) by macrostructural and microstructural analysis. Specimens of each of the alloy structures were obtained and different electrochemical techniques were used to evaluate the corrosion resistance of the alloys in the mentioned media.

It was found that the morphology of the microstructure of the alloys can be described as polyphasic, coexisting the α -phase, rich in aluminum, and the θ -phase, corresponding to the intermetallic particle Al_2Cu . They are distributed in different ways, according to the phase diagram, depending on the composition of the alloys. It was concluded that the decrease of the α -phase fraction, at the expense of the interdendritic region is manifested in the decrease of the secondary dendritic spacing when increasing the copper content.

The increase in copper content, associated with the increase in the presence of the intermetallic Al_2Cu , resulted in a greater susceptibility to corrosion in the alloys studied, in all media.

It was concluded that the microstructural morphology that decreases the contact areas between the α -phase and the intermetallic Al_2Cu , will favor the corrosion resistance of Al-Cu alloys in NaCl media.

The values of the instantaneous corrosion velocities obtained indicated a good corrosion resistance of Al-Cu alloys in soy biodiesel.

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
TCE	Transición de estructura columnar a equiaxial
T_m	Temperatura de interfase
λ	Espaciamiento dendrítico
λ_1	Espaciamiento dendrítico primario
λ_2	Espaciamiento dendrítico secundario
λ_3	Espaciamiento dendrítico terciario
λ	Espaciamiento lamelar
θ	Fase θ del Diagrama de fases Al-Cu
α	Fase α del Diagrama de fases Al-Cu
Al ₂ Cu	Compuesto intermetálico
E_p	Potencial de picado
i_{pit}	Densidad de corriente dentro de la picadura
r_{pit}	Radio de la picadura
E_c	Potencial de corrosión
E_r	Potencial de repasivación
α_E	Fase α del eutéctico
MO	Microscopio óptico
E	Potencial
i	Densidad de corriente
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
V_c	Velocidad de corrosión
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión
R_p	Resistencia a la polarización
b_a	Pendiente de Tafel anódica
b_c	Pendiente de Tafel catódica
V_{cPol}	Velocidad de corrosión determinada por el método de Polarización Lineal
PM	Peso molecular del material
n	Número de electrones intercambiado
D	Densidad del material
F	Constante de Faraday
V_{cGrav}	Velocidad de corrosión determinada por el método gravimétrico
MEB	Microscopía electrónica de barrido
K	Constante para unificar unidades
W	Masa perdida
A	Área de los materiales
T	Tiempo de exposición

Símbolo	Descripción
C_s	Concentración de soluto en el sólido
k_0	Coefficiente de distribución de soluto
C_0	Concentración de la aleación
f_s	Fracción de sólido, que corresponde a la fase α
R	Resistencia a la corrosión
R_Ω	Resistencia del electrolito
R_1	Resistencia a la transferencia de carga a través de la capa barrera
R_2	Resistencia a la transferencia de carga a través de la capa porosa
CPE_1	Elemento de fase constante asociado a la capa porosa
CPE_2	Elemento de fase constante asociado a la capa porosa
n_1	Exponente de CPE_1
n_2	Exponente de CPE_2
L	Inductancia
Z_{CPE}	Impedancia del CPE
Q	Magnitud del CPE
j	Número imaginario
ω	Frecuencia angular
C	Capacitancia
C_1	Capacitancia asociada a CPE_1
C_2	Capacitancia asociada a CPE_2
E_r	Potencial de repasivación

1. INTRODUCCIÓN

1.2. PLANTEO DEL PROBLEMA

El aluminio posee una amplia gama de propiedades, entre las cuales merecen mencionarse su baja densidad, igual $2,7 \text{ g/cm}^3$, buena conductividad eléctrica y térmica, alta reflectividad y bajo punto de fusión. Es ferromagnético, no tóxico y posee una apariencia atractiva en su acabado natural [1–4]. Además, el aluminio es muy resistente a la corrosión atmosférica, debido a la formación instantánea de una película de óxido adherente, que protege al material del medio exterior [3,5]. Sin embargo, el aluminio presenta baja resistencia mecánica por lo que no puede ser empleado en aplicaciones que requieran gran resistencia a la deformación y a la fractura [3,6]. Por ello, actualmente se producen aleaciones de aluminio de alta resistencia por adición de elementos de aleación apropiados como ser cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc, mediante procedimientos de tratamiento térmicos adecuados [6–9]. La versatilidad del aluminio se ve reflejada en la diversidad de propiedades físicas y mecánicas que se pueden desarrollar, desde el aluminio refinado de alta pureza hasta las aleaciones más complejas [4].

El aluminio y sus aleaciones son extensamente usados en las industrias del transporte y en la construcción, debido a su relación resistencia-peso relativamente alta [6,10,11]. Son utilizados también para la fabricación de electrodomésticos, contenedores y embalajes, en la producción de bienes de consumo y en dispositivos electrónicos [1–4]. Debido a esto, el estudio de la estabilidad y el comportamiento electroquímico en diferentes ambientes es un tópico de gran interés para los estudios científicos y tecnológicos.

El cobre es una de los aleantes más importantes que se adicionan al aluminio. Tiene apreciable solubilidad y un efecto de fortalecimiento sustancial a través de las características de endurecimiento por envejecimiento que imparte al aluminio. Muchas aleaciones contienen cobre como principal aleante, o como un elemento de aleación adicional, en concentraciones de 1-10% [3]. Las aleaciones Al-Cu son extensamente utilizadas en la industria automotriz, como componente de medios de transporte debido al ahorro de combustible que conlleva la disminución de peso con prestaciones de seguridad similares. Las primeras, y más ampliamente utilizadas aleaciones de aluminio son las que contienen entre un 4 y un 10 % en peso de Cu [6,12].

La estructura formada inmediatamente después de la solidificación determina las propiedades del producto final, no sólo para las piezas que ya tienen esencialmente la forma final, sino también para los productos que se desarrollarán para la producción de chapas, cables o que serán forjados.

Los parámetros de solidificación afectan a las estructuras del sólido formado, a sus defectos internos y por consiguiente a su resistencia mecánica y electroquímica. Sin embargo, existen escasos trabajos previos que investiguen la relación entre las variables del proceso de solidificación y los parámetros electroquímicos del material solidificado.

En la producción industrial resulta muy importante aumentar la cantidad de productos de calidad y sin defectos en donde la morfología estructural también jugará un papel importante en el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones metálicas. Aunque es conocido que, tanto la cantidad como la homogeneidad en la distribución de segundas fases son parámetros importantes que definen el nivel de resistencia mecánica de las aleaciones, es necesario estudiar en forma sistemática la vinculación entre los parámetros estructurales y la resistencia a la corrosión.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivos Generales

Teniendo en cuenta la importancia tecnológica del estudio de la transición de estructura de granos columnares a equiaxiales (TCE) en la caracterización de la macroestructura y en las propiedades mecánicas de los productos metalúrgicos, y considerando el importante rol que juega el aluminio como material extensamente utilizado en la industria del transporte, este trabajo tiene como objetivo general estudiar la influencia de la variación de la estructura en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en soluciones de NaCl, así como también en un medio de interés para la industria, como es el biodiesel de aceite de soja.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Realizar una revisión bibliográfica crítica y actualizada del material disponible referente a estructuras de solidificación, y su relación con el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones base aluminio, en los medios de interés.
 - Caracterizar la estructura solidificada, determinando la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) por medio del análisis macroestructural (tamaño de grano) y microestructural (espaciamientos dendríticos).
 - Obtener los parámetros que determinan la resistencia a la corrosión de cada una de las estructuras (columnar, equiaxial y con TCE) de las aleaciones Al-Cu solidificadas, en soluciones de NaCl y luego en biodiesel de soja, mediante diferentes técnicas electroquímicas.
 - Caracterizar las propiedades de la superficie metálica antes y después de los ensayos de corrosión.
 - Determinar cuál es la estructura y la composición más adecuadas para trabajar en contacto con los medios estudiados, en función de las características fisicoquímicas de los medios y las caracterizaciones electroquímicas de los materiales metálicos,
 - Analizar los resultados obtenidos y elaborar las conclusiones y las publicaciones del trabajo realizado.

1.4. DESARROLLO DE LA TESIS

El primer capítulo corresponde a la Introducción. En el mismo se presenta el problema de estudio en esta Tesis Doctoral y los objetivos planteados.

El segundo capítulo corresponde al Marco Teórico. En el mismo se presenta una revisión de la bibliografía relevante en cuanto a los diferentes aspectos de la problemática a estudiar.

En el tercer capítulo correspondiente a la Metodología, se presentan los materiales, las soluciones y las técnicas utilizados en esta Tesis Doctoral para alcanzar los objetivos propuestos.

En el cuarto capítulo se presentan los Resultados obtenidos y se plantea la Discusión de los mismos.

En el quinto capítulo se exponen las Conclusiones a las que se arriba en la presente Tesis Doctoral y se dan algunas recomendaciones para futuros trabajos.

En el sexto capítulo se presenta la Producción Científica obtenida como producto de la presente Tesis Doctoral.

1.5. REFERENCIAS

- [1] J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, 1999.
- [2] C. Vargel, Corrosion of Aluminium, Elsevier, 2004.
- [3] G.E. Totten, S. MacKenzie, Handbook of Aluminum, 2003.
- [4] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1990. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [5] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, in: Corros. Sci., 1999: pp. 1743–1767. doi:10.1016/j.corsci.2011.11.010.
- [6] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 9 Metallography and Microstructures, 2004.
- [7] M.A. Amin, S.S. Abd El Rehim, S.O. Moussa, A.S. Ellithy, Pitting corrosion of Al and Al-Cu alloys by ClO₄⁻ ions in neutral sulphate solutions, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5644–5652. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.010.
- [8] L. Chen, N. Myung, P.T.A. Sumodjo, K. Nobe, Comparative electrodisolution and localized corrosion study of 2024Al in halide media, Electrochim. Acta. 44 (1999) 2751–2764. doi:10.1016/S0013-4686(98)00397-1.
- [9] A. Banu, M. Marcu, O. Radovici, C. Pirvu, M. Vasilescu, Electrodisolution studies of three aluminum alloys in acid, neutral and alkaline solutions, Rev. Roum. Chim. 51 (2006) 193–198.
- [10] W.R. Osório, L.C. Peixoto, R. Garcia, A. Garcia, Corrosion behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys in H₂SO₄ and NaCl solutions, Acta Metall. Sin. (English Lett. 22 (2009) 241–246.
- [11] W.R. Osório, J.E. Spinelli, C.M.A. Freire, M.B. Cardona, A. Garcia, The roles of Al₂Cu and of dendritic refinement on surface corrosion resistance of hypoeutectic Al-Cu alloys immersed in H₂SO₄, J. Alloys Compd. 443 (2007) 87–93. doi:10.1016/j.jallcom.2006.10.010.
- [12] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.M. Méndez, C.E. Schvezov, Corrosión electroquímica de las aleaciones Al-Cu en solución de cloruro de sodio, in: An. Del 11° Congr. Binacional Metal. Y Mater., 2011.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CARACTERÍSTICAS DEL ALUMINIO. PROPIEDADES Y USO

El aluminio es el metal no ferroso más consumido en el mundo [1]. Esto se debe a la amplia gama de propiedades físicas y mecánicas que ofrece y que pueden desarrollarse con precisión según las demandas de aplicaciones específicas mediante la elección de la aleación, el revenido y el proceso de fabricación [2]. La versatilidad del aluminio y sus aleaciones en el desarrollo de aplicaciones, así como el aumento sostenido en el consumo se pueden atribuir a estas propiedades, que son criterios decisivos en la elección de los metales por los usuarios, especialmente en los sectores de transporte, construcción, ingeniería eléctrica y embalaje [3].

Las propiedades del aluminio y sus aleaciones que dan lugar a su uso generalizado incluyen las siguientes [1–8]:

- baja densidad,
- resistencia,
- relación resistencia/peso,
- resistencia a la corrosión,
- buena conductividad térmica y eléctrica,
- alta reflectividad,
- bajo punto de fusión,
- trabajabilidad,
- apariencia atractiva en su acabado natural,
- facilidad de reciclaje.

Densidad: el aluminio tiene una densidad de solo $2,7 \text{ g/cm}^3$ [9]. Esto es aproximadamente un 35% la densidad del acero, $7,8 \text{ g/cm}^3$, y un 30% la densidad del cobre, $8,9 \text{ g/cm}^3$. La densidad de las aleaciones de aluminio oscila entre $2,6$ y $2,8 \text{ g/cm}^3$ [3].

La ligereza del aluminio no sólo es una ventaja para la aplicación en sí, sino que también afecta las operaciones de la fábrica y las condiciones de trabajo. El manejo de productos y componentes hechos de aleaciones de aluminio es más fácil, reduciendo potencialmente el costo de manejo de los equipos.

Resistencia: El aluminio comercialmente puro tiene una resistencia a la tracción de aproximadamente 90 MPa [10]. Por lo tanto, su utilidad como material estructural en esta forma es algo limitada. Por trabajado del metal puede aproximadamente, duplicarse este valor. Pueden producirse aleaciones de aluminio de alta resistencia por adición de elementos de aleación apropiados como cobre, magnesio y zinc mediante procedimientos de tratamiento térmicos adecuados [6,11,12].

Relación resistencia-peso: La elevada relación resistencia-peso- del aluminio permite el diseño y la construcción de estructuras fuertes y ligeras que son particularmente ventajosas para la industria del transporte [10].

Resistencia a la corrosión: El buen comportamiento del aluminio frente a la corrosión en una gran variedad de medios se debe a su capacidad de formar sobre su superficie, una película de óxido

[6,13,14]. Las características estructurales del óxido dependerán de la composición del material, de la presencia y distribución de micro y macro-defectos (poros, inclusiones, tamaño y forma de las fases secundarias) de la estructura cristalina y del grado de no cristalinidad del óxido [15].

Los productos de corrosión del aluminio son blancos. Al contrario del óxido en el acero, no manchan las superficies metálicas sin recubrimiento o recubiertas. Esto se aprecia en ciertas áreas de la industria química (fibras textiles, etc.), porque en caso de un ataque corrosivo del reactor, los productos de corrosión de aluminio no alteran la apariencia de los productos. Por último, debe mencionarse que anodizar a una profundidad de unos pocos micrómetros ayuda a preservar las propiedades ópticas, la reflectancia y las características decorativas de productos tales como embalajes de lujo para cosméticos y paneles decorativos para edificios [3].

Conductividad térmica: El aluminio sin alea es un excelente conductor de calor, con aproximadamente el 60% de la conductividad térmica del cobre, el mejor rendimiento entre los metales comunes. La conductividad térmica de las aleaciones de aluminio depende de su composición y de los tratamientos térmicos a los que han sido sometidas [3].

Conductividad eléctrica: El aluminio es uno de los dos metales comunes que tienen una conductividad eléctrica lo suficientemente alto como para ser utilizado como conductor eléctrico [10]. La conductividad eléctrica del aluminio es de alrededor de dos tercios la del cobre.

Además, el aluminio conserva su resistencia a bajas temperaturas y se usa a menudo para aplicaciones criogénicas. Es no ferromagnético, una propiedad de importancia en las industrias eléctrica y electrónica. No es pirofórico, lo cual es importante en aplicaciones que implican el manejo o la exposición a materiales inflamables o explosivos. No es tóxico y se usa de forma rutinaria en contenedores para comida y bebida [2].

Los estudios de la corrosión y la estabilidad del aluminio y sus aleaciones son de gran interés debido a su importancia tecnológica. Estos materiales son extensamente usados en las industrias de la construcción y del transporte, principalmente en la industria automotriz y en aplicaciones aeroespaciales, debido su relación resistencia-peso relativamente alta [5,7–9,13–17]. Las aleaciones de aluminio se utilizan para cascos de buques rápidos y superestructuras de otros buques para mejorar su estabilidad, para la construcción de tanques de carga de gas natural licuado, así como para la construcción de yates, botes deportivos y botes policiales [18]. Son utilizados también para la fabricación de electrodomésticos, contenedores y embalajes, en la producción de bienes de consumo y en dispositivos electrónicos [1–4,8]. Debido a esto, el estudio de la estabilidad y el comportamiento electroquímico en diferentes ambientes es un tópico de gran interés para los estudios científicos y técnicos. La resistencia a la corrosión es valiosa para los productos utilizados en arquitectura, construcción, ingeniería civil, transporte, intercambiadores de calor y muchas otras aplicaciones [3].

2.1.1 Aleaciones de Aluminio

Las propiedades mecánicas, físicas y químicas de las aleaciones de aluminio dependen de la composición y microestructura. La adición de elementos seleccionados al aluminio puro mejora en gran medida sus propiedades y utilidad. Debido a esto, la mayoría de las aplicaciones para el aluminio utilizan aleaciones que tienen uno o más elementos elementales adicionales [2]. Se puede agregar una amplia gama de materiales al aluminio, como ser: zinc, magnesio, cobre, silicio, hierro, litio, manganeso, níquel, plata, estaño y titanio. La solubilidad sólida de estos elementos en aluminio varía considerablemente. Algunos elementos se usan como fortalecedores de soluciones sólidas, otros forman compuestos intermetálicos deseables [17].

Las aleaciones de aluminio se clasifican en dos categorías principales: forjadas y fundidas.

El término aluminio forjado hace referencia a que el aluminio está conformado para producir el material deseado. Es decir, indica el método de trabajado del material, no indica un tipo de material específico, como en el caso del hierro forjado. El aluminio fundido, por otra parte, resulta de verter literalmente aluminio fundido en un molde y permitir que se endurezca [19].

Todos los productos de aluminio pertenecen a una de ocho series de aleación. Las aleaciones pertenecientes a la misma serie presentan un conjunto de propiedades comunes tales como la capacidad de moldeo, las propiedades mecánicas, la extrusión, la resistencia a la corrosión, etc. Estas propiedades pueden variar considerablemente de una serie a otra. Para un uso dado, no siempre es posible, o deseable, cambiar a otra serie [3].

Los elementos de aleación se añaden a aleaciones forjadas en cantidades que van del 1 al 7% (en porcentaje en masa), y en cantidades más altas, hasta el 20% de silicio, a las aleaciones de fundición. Los elementos de aleación determinan las propiedades básicas comunes de las aleaciones pertenecientes a la misma serie [3].

Las principales adiciones de aleación usadas con aluminio son cobre, manganeso, silicio, magnesio y zinc; otros elementos también se agregan en cantidades más pequeñas para el refinamiento del grano y para desarrollar propiedades especiales. La cantidad total de estos elementos puede constituir hasta el 10% de la composición de la aleación (porcentajes dados en porcentaje en peso a menos que se indique lo contrario). Los elementos de impureza también están presentes, pero su porcentaje total suele ser inferior al 0,15% en aluminios moderados [2].

El aluminio puro es un material blando para ser usado como un material de alta resistencia para grandes estructuras. Sin embargo pueden producirse aleaciones de aluminio de alta resistencia por adición de elementos de aleación apropiados como cobre, magnesio y zinc junto con el endurecimiento por deformación, tratamiento térmico, o ambos [3,11,12,17]. No obstante, muchas de estas aleaciones tienen menor resistencia a la corrosión que el aluminio puro [5,7,11,12].

En la Figura 2.1 se presentan los principales sistemas de aleación base aluminio.

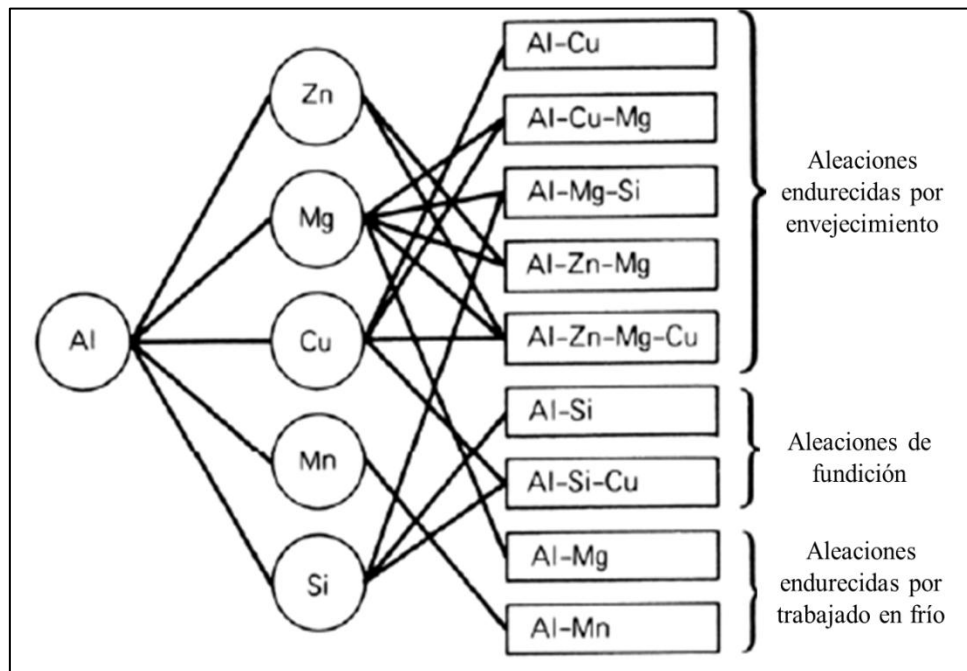


Figura 2.1 Principales sistemas de aleación base aluminio [17].

Los efectos de la adición de los principales aleantes se mencionan a continuación [2,3,17]:

- El manganeso tiene una solubilidad sólida limitada en aluminio pero en concentraciones de alrededor del 1% forma una importante serie de aleaciones de aluminio forjado no tratable térmicamente. Su adición mejora las propiedades mecánicas del material, y otorga buena resistencia a la corrosión. Son idóneas para tratamientos superficiales
- El silicio reduce el punto de fusión, aumenta la fluidez del aluminio (mejora las características de fundición). Disminuye la maquinabilidad, ya que el silicio es un elemento duro y abrasivo. También proporciona un aumento moderado de la resistencia.
- El magnesio proporciona un fortalecimiento sustancial y una mejora de las características de endurecimiento del aluminio, tiene una solubilidad relativamente alta en aluminio sólido, pero las aleaciones de Al-Mg que contienen menos de 7% de Mg (serie 5xxx) no muestran características apreciables frente a tratamientos térmicos. El magnesio es también agregado en combinación con otros elementos, principalmente cobre y zinc, para mejorar aún más su resistencia.
- El zinc se emplea en aleaciones de fundición y junto con el magnesio en aleaciones forjadas para producir aleaciones tratables térmicamente que tienen la mayor resistencia entre las aleaciones de aluminio.
- El cobre es una de las adiciones más importantes para el aluminio. Tiene una solubilidad apreciable y un gran efecto de fortalecimiento a través de las características de endurecimiento que imparte al aluminio. Muchas aleaciones contienen cobre como la principal adición o como un elemento de aleación adicional, en concentraciones de 1 a 10%.
- Las propiedades mecánicas de muchas aleaciones comerciales de aluminio se desarrollan como resultado de microestructuras heterogéneas, resultado de la cuidadosa adición de aleantes y tratamientos térmicos. Desde el punto de vista de la corrosión localizada, la característica predominante de las microestructuras de las aleaciones es la distribución de partículas de fase secundarias, conocidas como intermetálicos. Comúnmente, estas partículas pueden exhibir características electroquímicas diferentes a la matriz, que se traducen en la susceptibilidad de las aleaciones a sufrir corrosión localizada [20]. De entre los sistemas de aleación base aluminio existentes, resultan de interés, las aleaciones aluminio-cobre (Al-Cu).

2.1.2. Aleaciones Al-Cu

Las aleaciones de la series 2xxx o 2xxxx contienen cobre como aleante principal aunque pueden especificarse otros elementos, especialmente el magnesio. Las aleaciones de estas series son ampliamente utilizadas en aeronaves donde se valoran sus altas resistencias [10,14].

La adición del cobre al aluminio mejora las propiedades mecánicas, incrementa su dureza y su resistencia a la tracción, a la fatiga y al creep, disminuye la conductividad eléctrica, mejora la maquinabilidad y mejora la resistencia a la fluencia [3,5,8,14,21]. Sin embargo, este procedimiento puede generar una disminución de la resistencia a la corrosión y en composiciones específicas produce corrosión bajo tensión [5,14,21,22].

Las aleaciones Al-Cu son extensamente utilizadas en la industria automotriz, como componente de medios de transporte debido al ahorro de combustible que conlleva la disminución de peso con prestaciones de seguridad similares. Las primeras, y más ampliamente utilizadas aleaciones de aluminio son las que contienen entre un 4 y un 10 % en peso de Cu [9].

2.2. SOLIDIFICACIÓN: SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

La solidificación es un proceso de transformación de fase en el que el líquido se transforma en sólido cuando se eliminan el sobrecalentamiento y el calor latente. En este sentido, es importante distinguir entre la solidificación de metales puros y de aleaciones. Los metales puros solidifican a temperatura constante, mientras que las aleaciones solidifican en un rango de temperatura [23]. Como todas las transformaciones de fase, la solidificación se procesa en dos etapas sucesivas de nucleación y crecimiento de la nueva fase en medio de la anterior. Así, el término nucleación, se refiere al modo por el cual la fase sólida surge de forma estable en el seno de la fase líquida, en forma de pequeños núcleos cristalinos. Estos, surgen debido al movimiento aleatorio de los átomos dentro del líquido. Por otro lado, el término crecimiento se refiere al modo en que esos núcleos crecen en forma de cristales o granos cristalinos [24]. La aparición y el crecimiento posterior de estas partículas sólidas caracterizan el modo de formación de la microestructura de los metales y aleaciones, por lo que existen aspectos químicos, cinéticos, térmicos y termodinámicos que influyen fuertemente. El comportamiento durante la solidificación controla el tamaño y la forma de los granos, la microestructura, el grado de segregación, la distribución de las inclusiones, el alcance de los defectos como la porosidad y las grietas, y en última instancia las propiedades del metal de soldadura [23].

Aunque pueda parecer un proceso simple, la transformación sólido-líquido es un proceso de naturaleza activa y dinámica. Durante la misma ocurren diversos fenómenos que, si no son debidamente controlados, pueden comprometer el comportamiento del producto final o interrumpir la secuencia de fabricación. Estos fenómenos pueden dar origen a diversos tipos de heterogeneidades que interfieren drásticamente en las cualidades metalúrgicas del producto final. Además de las heterogeneidades físicas, generalmente resultantes de la variación del volumen específico del metal (rechupes, grietas de contracción, porosidades y otros tipos de defectos), pueden surgir heterogeneidades químicas (segregación de impurezas o de elementos de aleación en escala microscópica o macroscópica) y heterogeneidades estructurales (tipo, distribución, tamaño y orientación de los granos cristalinos) [24].

Casi todos los metales y aleaciones se producen a partir de líquidos por solidificación. A veces, el metal líquido se vierte en un molde con una forma que está cerca de la forma final deseada, un proceso llamado fundición. La pieza moldeada requiere poco o ningún mecanizado final antes del uso. Por otro lado, los colados simples llamados lingotes se moldean inicialmente y luego se conforman mediante combinaciones de trabajo en caliente y en frío en formas de producto forjado, como planchas, láminas o material en barra. Tanto para fundiciones como para productos forjados, el proceso de solidificación tiene una gran influencia tanto en la microestructura como en las propiedades mecánicas del producto final [25]. Los procesos de fabricación primarios, como la colada de lingotes, la colada continua, la compresión y la colada a presión, y los procesos de fabricación secundarios, como la soldadura implican la solidificación como una etapa importante del proceso [26]. Cualquier proceso basado en la solidificación de un metal con el objetivo de producir una pieza sólida, debe cumplir ciertas exigencias, que se derivan de aspectos estructurales y geométricos. Muchos materiales comerciales son aleaciones multicomponente, cuyas propiedades mecánicas o funcionales están determinadas por la microestructura que se desarrolla durante la solidificación y las etapas posteriores de procesamiento [26].

En la producción industrial resulta muy importante aumentar la cantidad de productos de calidad, y esto puede lograrse a través de la comprensión de los procesos de formación de las microestructuras de solidificación y de cómo pueden controlarse, seleccionando la composición de la aleación y los parámetros del proceso.

La solidificación depende de parámetros tales como la velocidad de crecimiento, el gradiente de temperatura, el subenfriamiento y la composición de la aleación. El gradiente de temperatura y la velocidad de crecimiento influyen en la morfología de la solidificación y la subestructura de solidificación, respectivamente. El grado de subenfriamiento, determinado tanto por la tasa de crecimiento como por el gradiente térmico, está asociado con la morfología del crecimiento de las células o las dendritas y también influirá en la extensión de la segregación micro y macro. Las condiciones de flujo de calor y transporte masivo influyen significativamente en todos los parámetros anteriores[17,23,24].

Las características mecánicas y de resistencia a la corrosión del producto final dependerán, entonces, de la macroestructura y la microestructura resultantes del proceso de solidificación. Tanto la cantidad como la homogeneidad en la distribución de segundas fases son parámetros importantes que definen el nivel de resistencia mecánica y pueden afectar a las propiedades de los metales y aleaciones.

2.2.1 Estructuras de Solidificación

Un metal fundido en un molde puede tener hasta tres zonas distintas: una zona de enfriamiento rápido (zona chill), una zona de granos columnares y una zona central de granos equiaxiales (Figura 2.2) aunque estas tres zonas no siempre ocurren [25,27,28]. Debido a que el molde es más frío que el metal, se producirá una nucleación sobre la superficie interior del molde, como se esquematiza en la Figura 2.2. a). Debido a la gran diferencia de temperatura, la velocidad de nucleación es alta y, por lo tanto, el tamaño de grano promedio es pequeño. Esta región es conocida como zona “chill” (Figura 2.2. b). Cada evento de nucleación produce un cristal individual, o grano, que crece dendríticamente en una dirección aproximadamente perpendicular a la pared del molde hasta que choca con otros granos. A medida que se libera una gran cantidad de calor latente de fusión de los granos que se solidifican, y cuando se disipa el sobrecalentamiento del líquido, la tasa de crecimiento disminuye. Estos granos están orientados al azar con respecto al molde [25].

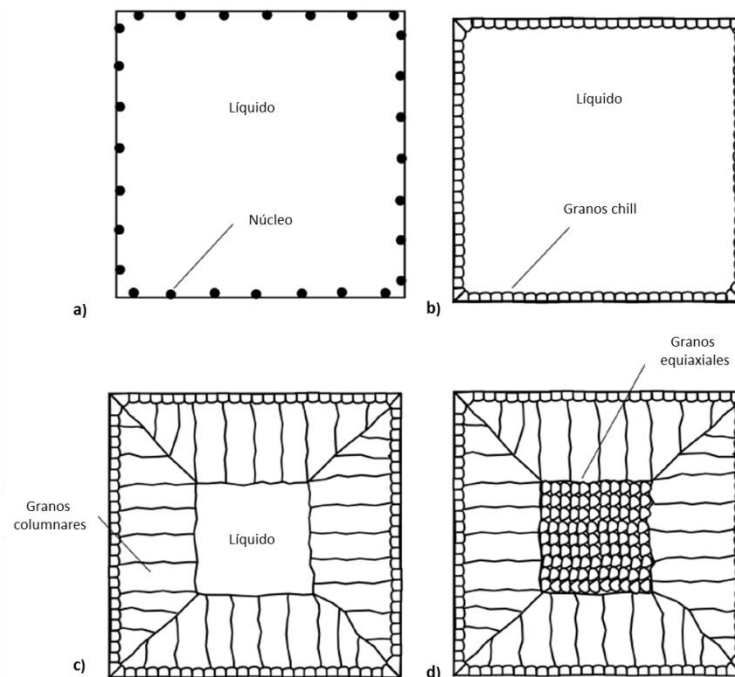


Figura 2.2 Secuencia de solidificación de una pieza fundida [25].

Debido a que cada grano crece más en una dirección cristalográfica preferencial, solo los granos orientados favorablemente, con su dirección de crecimiento perpendicular a la pared del molde crecerán hacia el centro de la pieza fundida, como puede verse en la Figura 2.2. c) [25,28]. Estos granos estarán orientados casi en paralelo a la dirección de flujo del calor, dando lugar a propiedades anisotrópicas y debido a su forma de columna reciben la denominación de granos columnares [25,27]. Más allá de una cierta etapa en el desarrollo de los granos columnares, las ramas que se desprenden de estos últimos pueden crecer independientemente. Estos granos están orientados al azar y se desarrollan por igual en todas las direcciones para producir un material que es macroscópicamente isotrópico [27]. La región solidificada que contiene estos granos se llama zona equiaxial [28]. Como se observa en la Figura 2.2 d), los granos son más pequeños, y están orientados al azar.

La cantidad de la estructura final que será columnar o equiaxial dependerá de la composición de la aleación y del gradiente térmico en la interfase líquido-sólido durante la solidificación.

Esta interfase de solidificación puede exhibir uno de tres tipos de crecimiento interfacial en el líquido: plano, celular o dendrítico. Como se muestra en la Figura 2.3, (donde T_m es la temperatura de la interfase), el tipo de crecimiento se controla por la forma en que se elimina el calor del sistema. Cuando el líquido que está delante de la interfase sólido-líquido tiene un gradiente de temperatura positivo, el calor se elimina del líquido por conducción a través del sólido en crecimiento. Debido a que el gradiente de temperatura es lineal y uniforme, perpendicular a la interfase, esta se mantiene uniforme y el crecimiento es plano en el líquido (Figura 2.3.a). Cuando hay una inversión de la temperatura y la misma disminuye por delante de la interfase sólido-líquido, se producirá el crecimiento celular o dendrítico (Figura 2.2.b) y c). La diferencia entre los dos dependerá del subenfriamiento: los subenfriamientos pequeños tenderán a producir crecimiento celular (Figura 2.3.b), mientras que los subenfriamientos grandes tenderán a producir crecimiento dendrítico (Figura 2.3.c) [25].

El crecimiento celular ocurre cuando la interfase plana sólido-líquido que avanza se vuelve inestable, y aparece una pequeña espiga en la interfaz que luego se convierte en una estructura de tipo celular [24]. La superficie plana se vuelve inestable porque cualquier parte de la interfaz que crece antes que el resto ingresa a una región en el líquido que está a una temperatura más baja. Las puntas iniciales que se forman permanecen aisladas al principio, porque a medida que crecen por solidificación, liberan su calor latente de fusión en el líquido adyacente, causando un aumento localizado de la temperatura. En consecuencia, crecen como picos paralelos equiespaciados frente al líquido (Figura 2.2.b) [25]. El crecimiento dendrítico es una manifestación adicional del crecimiento celular en el que las células desarrollan protuberancias laterales. Con un subenfriamiento aún mayor y velocidades de crecimiento más altas, estas células crecen en proyecciones que avanzan rápidamente, y desarrollan ramificaciones, a veces de geometría compleja [24,25].

Si bien las dendritas pueden formarse de forma limitada en metales puros debido a las inversiones de temperatura, son más frecuentes en las aleaciones por el subenfriamiento adicional debido al sobreenfriamiento constitucional. Este sobreenfriamiento surge justificado en a variaciones locales de composición asociadas a la redistribución de soluto. La concentración adicional de elementos de aleación reduce el punto de fusión del líquido. Si esta reducción es suficiente para reducir el punto de fusión por debajo de la temperatura real en ese punto, entonces se dice que el líquido está subenfriado constitucionalmente a nivel local; es decir, se subenfrió efectivamente debido a un cambio en la constitución del líquido [24,25,28].

Las aleaciones hipoeutécticas estudiadas en esta Tesis Doctoral mostraron microestructura dendrítica.

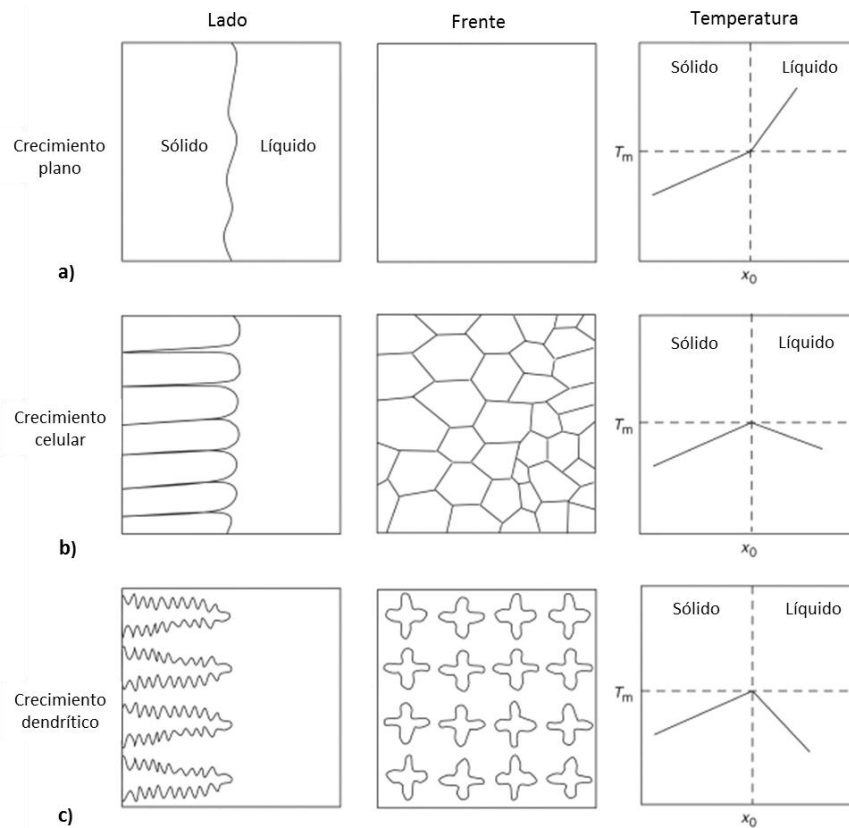


Figura 2.3 Efectos del subenfriamiento en las estructuras de solidificación [25].

Durante el crecimiento dendrítico, la ramificación principal en crecimiento desarrolla ramificaciones laterales. El espaciamiento de los brazos primarios, secundarios y terciarios dependerá de las condiciones de solidificación. Con velocidades de crecimiento elevadas, pueden formarse ramificaciones primarias, mientras que a medida que la velocidad decrece, se desarrollan también las ramificaciones laterales. Una medida útil de los efectos de las condiciones de solidificación sobre la estructura dendrítica es el espaciamiento entre los brazos dendríticos, o espaciamiento dendrítico, y estos pueden ser primarios, λ_1 , secundarios, λ_2 , terciarios, λ_3 , etc.[24].

Los espaciamientos dendríticos son parámetros microestructurales importantes ya que afectan los perfiles de microsegregación y gobiernan la formación de segundas fases en la región interdendrítica y por lo tanto influyen las propiedades del material. Se han realizado varios estudios teóricos y experimentales de la distribución de los espaciamientos dendríticos bajo diferentes condiciones de crecimiento. Sólo unos pocos autores han reportado la influencia del efecto de la microestructura en la resistencia a la corrosión de las aleaciones metálicas [7,9,22].

En la producción industrial resulta muy importante aumentar la cantidad de productos de calidad y sin defectos en donde la morfología estructural también puede jugar un papel importante en el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones metálicas. Aunque es conocido que, tanto la cantidad como la homogeneidad en la distribución de segundas fases son parámetros importantes que definen el nivel de resistencia mecánica de las aleaciones, es necesario estudiar en forma sistemática la vinculación entre los parámetros estructurales y la resistencia a la corrosión.

2.2.2 Fenómeno de Transición de Estructura Columnar a Equiaxial (TCE)

La macroestructura de piezas de fundición o bien de los lingotes, puede presentarse en forma de granos completamente columnares o totalmente equiaxiales, dependiendo de la composición química de la aleación y de las condiciones de solidificación.

Las aleaciones que tienen una amplia diferencia entre las temperaturas de liquidus y solidus solidifican con una estructura de grano mayoritariamente equiaxial a velocidades de enfriamiento normales, mientras que las aleaciones con pequeñas diferencias en las temperaturas de solidus y liquidus solidifican con una estructura mayormente columnar. Las altas velocidades de enfriamiento favorecen la solidificación columnar porque establecen altos gradientes térmicos en la interface líquido-sólido. Los gradientes térmicos bajos favorecen la solidificación equiaxial. [25].

Una forma estructural más compleja se compone de las dos zonas estructurales (columnar y equiaxial). Esa forma mixta de solidificación se produce cuando los granos equiaxiales son capaces de nuclear y crecer en el líquido adelante del frente de crecimiento columnar, causando la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE). Para ello es necesario que el número de granos equiaxiales y el volumen que ocupen sea suficiente para bloquear el frente columnar [29].

La TCE es una importante transición morfológica en las aleaciones metálicas, que se controla principalmente mediante el subenfriamiento del líquido por delante del frente dendrítico. Este fenómeno induce propiedades mecánicas inhomogéneas y macrosegregación [30].

La predicción de esta transición es de gran interés en el diseño de las propiedades mecánicas de los productos fundidos [31–33]. En la industria, se requieren estructuras totalmente columnares (para la resistencia a las temperaturas altas, por ejemplo) o estructuras completamente equiaxiales para mejorar la homogeneidad estructural (por ejemplo, para piezas del motor), por lo que, en general, este fenómeno se considera indeseable [29,30].

Las aleaciones estudiadas en esta Tesis Doctoral presentaron la transición de estructura columnar a equiaxial, por lo que se evaluaron las propiedades frente a la corrosión de las tres regiones de granos.

2.2.3 Microestructuras en Aleaciones Al-Cu

Como ya se mencionó anteriormente, el sólido que se forma durante la solidificación puede adoptar varias morfologías, y éstas pueden estar presentes en una amplia gama de tamaños. Las dendritas constituyen la mayor parte de la microestructura de la mayoría de las aleaciones, pero en la práctica también se utilizan varias aleaciones eutécticas importantes [28]. Las aleaciones con diagramas de fase eutécticos, como es el caso del sistema de aleación Al-Cu, son muy utilizadas debido a la combinación única de buena capacidad de fundición (comparable a la de los metales puros), un punto de fusión relativamente bajo (que minimiza la energía requerida para la producción) y un sólido con propiedades compuestas [28,34].

En esta Tesis Doctoral se estudiaron aleaciones Al-Cu con un contenido de cobre de hasta el 33,2% por lo que solamente resulta de interés una fracción del diagrama de fases binario del sistema Al-Cu, que puede verse en la Figura 2.4 [35]. En esta región del diagrama podemos identificar tres regiones monofásicas: la fase α , la fase θ y el líquido, L. La fase α es una solución sólida rica en aluminio, y puede disolver en solución sólida un máximo de 5,65% de cobre a 548,2°C, y suele conocerse como solución sólida terminal [25]. La fase θ , corresponde a una solución sólida intermedia, (también conocida como intermetálico), y se refiere al compuesto Al_2Cu , y puede disolver entre 52,5 y 53,7% de cobre. Además, existen tres regiones bifásicas para esta región del diagrama: fase $\alpha + \text{L}$, fase $\theta + \text{L}$ y la región de fases $\alpha + \theta$. Las fases $\alpha + \theta$ coexisten para todas las composiciones y todas las temperaturas entre los campos de fases α y θ [25,35].

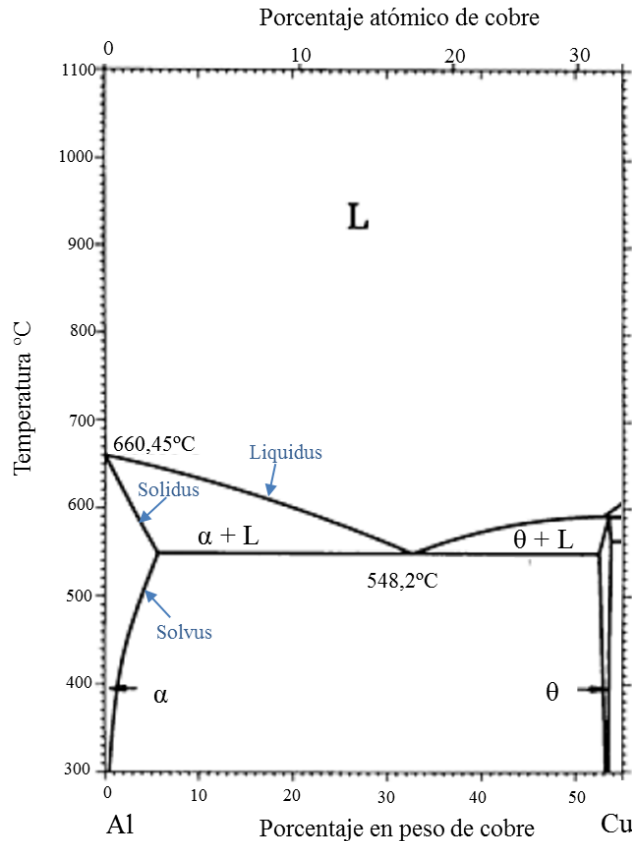


Figura 2.4. Porción del Diagrama de Fases Al-Cu [35].

En el punto de composición 33,2% de cobre se observa un punto de fusión mínimo, donde las fases sólido-líquido ($\alpha + L$ y $\theta + L$) se desvanecen. Este es el punto eutectico, que define la composición de la aleación con el menor punto de fusión. Esta composición eutectica solidifica a una temperatura única, 548,2°C, por lo que corresponde a un punto invariante [17].

La secuencia de precipitación de las aleaciones Al-Cu dependerá de las regiones de fase que atraviesen al solidificar, y esto dependerá de su composición [36].

El primer caso posible será para composiciones que varían entre el componente puro y la solubilidad máxima del soluto para ese componente a temperatura ambiente. Este punto se esquematiza en la Figura 2.5 con la composición C_1 , por debajo del límite de solubilidad del cobre a temperatura ambiente (0,1% Cu). El sólido α comienza a formarse al alcanzar la línea de liquidus. Durante el enfriamiento, al atravesar la estrecha región $\alpha + L$, la región sólida α crece, a expensas del líquido que la rodea. La microestructura final consistirá en un sólido policristalino como se esquematiza en la Figura 2.5 a), donde la fase α constituye las dendritas y el soluto, se ubica en la región interdendrítica.

El segundo caso será para composiciones que oscilan entre el límite de solubilidad a temperatura ambiente y la solubilidad máxima del sólido a la temperatura eutectica. Para el sistema Al-Cu esto será, entre 0,1% Cu y 5,65% Cu. Consideremos la solidificación de una aleación de composición C_2 , (Figura 2.5). Desde el inicio del enfriamiento y hasta alcanzar la línea de solvus, los cambios serán los mismos que los mencionados para el caso anterior, por lo que la microestructura consistirá en granos α de composición C_2 . Al atravesar la línea de solvus, se supera

la solubilidad del sólido, por lo que se formarán pequeñas partículas de fase θ , como se esquematiza en la Figura 2.5 b). Estas partículas aumentarán de tamaño con el enfriamiento debido a que la fracción de masa de la fase θ aumenta ligeramente al disminuir la temperatura [36].

La tercera posibilidad será para una aleación de composición C_3 , que solidifica atravesando la isoterma que indica la transformación eutéctica. A medida que la aleación se enfría permanece líquida hasta alcanzar la línea de líquidus. A partir de aquí, de acuerdo al diagrama de fases, deben coexistir la fase α y el líquido. El sólido α que comienza a precipitar se denomina α primario, o α proeutéctico, para distinguirlo del sólido α que se forma luego, por reacción eutéctica. La aleación se continúa enfriando hasta que, al alcanzar la temperatura eutéctica, $548,2^\circ\text{C}$, todos los líquidos remanentes solidifican por la reacción eutéctica. Después de haberse completado la reacción eutéctica, la aleación estará compuesta de α proeutéctico, y una mezcla eutéctica de α y de θ , como se muestra en la Figura 2.5. c)

La última posibilidad involucra la solidificación de la composición eutéctica, indicada en la Figura 2.5 por C_4 . De acuerdo al diagrama de fases, es evidente que no se formarán sólidos hasta alcanzar la temperatura eutéctica. Al cruzar la isoterma eutéctica, el líquido se transforma en las dos fases α y θ . Durante esta transformación, debe haber una redistribución de los componentes, ya que las fases α y θ tienen diferentes composiciones (α : $5,65\%\text{Cu}$ y θ : $52,5\%\text{Cu}$, indicadas por los puntos finales de la isoterma eutéctica), ninguna de las cuales es la misma que la del líquido (L: $33,2\%\text{Cu}$). Esta redistribución se realiza por difusión atómica [36]. La microestructura del sólido que resulta de esta transformación consiste en capas alternadas de las fases α y θ , denominadas lamelas, que se forman simultáneamente durante la transformación (Figura 2.5.d).

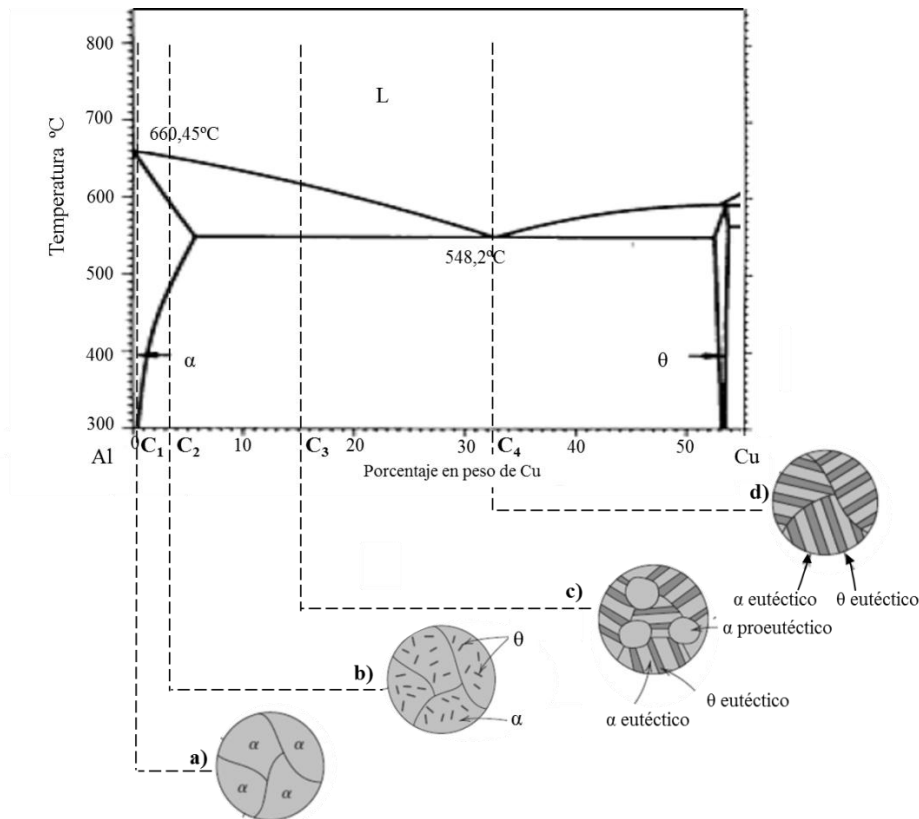


Figura 2.5. Microestructuras de aleaciones Al-Cu en función a su composición [35,36].

2.3. CORROSIÓN

De acuerdo a Frankfel [37] la corrosión se puede definir como una reacción irreversible de un material con el medio ambiente, que generalmente (pero no siempre) da como resultado una degradación del material o de sus propiedades. Esta definición general de corrosión incluye reacciones de materiales muy variados, como la degradación de polímeros por radiación ultravioleta y el ataque de ladrillos refractarios durante la fabricación del acero. En el caso de los materiales no metálicos, el término corrosión invariablemente se refiere a su deterioro por causas químicas. Sin embargo, este concepto no necesariamente es aplicable a los materiales metálicos. Para algunos autores, el término corrosión metálica incluye todas las interacciones del metal o la aleación (sólido o líquido) con su ambiente, resultando indiferente si esto es deliberado y beneficioso, o accidental y perjudicial [38]. En este caso, se incluye dentro de la definición de corrosión a la oxidación de ciertos metales para obtener sus óxidos protectores.

En la presente Tesis Doctoral, se opta por definir a la corrosión como el deterioro, lento, progresivo o rápido, de las propiedades de un material debido a la interacción con su entorno [36,39–41].

La mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable [42]. Exceptuando los metales nobles, todos los demás metales en contacto con el aire reaccionan formando óxidos u otros compuestos. Por lo tanto, de acuerdo a la termodinámica, los metales no podrían ser usados en una atmósfera como la terrestre. Sin embargo, desde el punto de vista cinético, todos los metales pueden ser usados en cualquier medio, siempre y cuando su velocidad de degradación sea aceptablemente baja [42].

La velocidad y la forma de la reacción de corrosión se verán afectadas por una variedad de factores asociados con el metal, la superficie del mismo (que puede variar desde una superficie exterior plana a la superficie dentro de picaduras o grietas) y el medio ambiente. Por lo tanto, las heterogeneidades en un material pueden tener un marcado efecto en la cinética de una reacción sin afectar la termodinámica del sistema [3].

La corrosión de los metales es un problema de proporciones significativas. Se estima que entre un 3,5 y 5% de los ingresos de las naciones deben destinarse a prevenir la corrosión o a mantener o reemplazar los productos perdidos por la contaminación como resultado de reacciones de corrosión [36,41]. Para cualquier campo de la industria, la corrosión puede ocasionar severos daños, pudiendo afectar a las grandes construcciones de plantas de procesamiento, a la construcción carreteras, medios de transporte, artículos del hogar e incluso a las películas metálicas de los circuitos integrados [41].

Los desafíos técnicos específicos y el alto costo directamente relacionado con la corrosión proporcionan fuertes estímulos para desarrollar una mejor comprensión de la corrosión. Entender los fundamentos de la corrosión no solo es necesario para identificar los mecanismos en que se basa, sino también para prevenirla empleando los métodos adecuados y también poder predecir cuál será el comportamiento de los materiales metálicos en las condiciones de servicio [43].

2.3.1 Clasificación de los Tipos de Corrosión

Existen varios criterios para clasificar los tipos de corrosión. En este trabajo optamos por la clasificación según al medio en que ocurre o según su morfología.

De acuerdo al medio en que se desarrolla la corrosión puede clasificarse en corrosión química o seca y corrosión electroquímica. En el primer caso, la corrosión tiene lugar en un ambiente no iónico (generalmente gaseoso) y suele denominarse oxidación o corrosión a altas temperaturas.

Como corrosión electroquímica, en general se designa a aquellos procesos en los que se produce un transporte simultáneo de carga a través de un electrolito [42,43].

La corrosión que afecta a las aleaciones base aluminio en los medios de interés para la presente tesis, se enmarcan en la corrosión electroquímica.

La clasificación según el medio es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque, sin embargo, cuando se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta conveniente clasificar a la corrosión de acuerdo a la forma en la que se presente [42].

La corrosión uniforme se produce cuando el ataque se distribuye de manera homogénea sobre la superficie, lo que conduce a una reducción de espesor relativamente uniforme. Es la forma más benigna en la que puede presentarse la corrosión y es responsable de la mayor parte de las pérdidas de materiales. La predicción de la tasa de reducción de espesor se puede realizar por medio de pruebas simples. El ataque uniforme puede prevenirse o reducirse mediante el uso de materiales apropiados, incluyendo recubrimientos, inhibidores o protección catódica [19,38,40,42].

La corrosión localizada aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del sistema. Esta puede ser de tipo química (diferente composición del material en una determinada zona), o bien una heterogeneidad en el metal (diferente composición química o estructura metálica localizada). El efecto de las heterogeneidades es que la velocidad de reacción en diferentes partes del metal sea considerablemente diferente. Debido a ella, una zona del material se corroe más rápidamente que otras [44].

Dentro de los distintos tipos de corrosión localizada podemos mencionar a la corrosión por picado, ataque intergranular, corrosión por rendijas, corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, corrosión por erosión, corrosión por cavitación, entre otras [45].

Si bien la corrosión localizada ocurre en muchas formas, los resultados son los mismos: la pérdida acelerada de material en sitios discretos en la superficie de un material. La cantidad de metal perdido generalmente se consideraría insignificante si se distribuye uniformemente por toda la superficie. Sin embargo, dado que la densidad de corriente es importante para evaluar las tasas de penetración, la misma cantidad de material perdido, cuando se limita a un sitio discreto, puede provocar una perforación u otra falla [39,40,46].

La corrosión localizada parece tener una naturaleza estocástica (o puramente aleatoria). Por lo tanto, es muy difícil diseñar una estructura con un espesor de seguridad para prevenir la corrosión localizada. Otra dificultad es su detección y monitoreo en condiciones de servicio. Como la gran mayoría de la superficie no se ve afectada, el monitoreo del espesor generalmente no es útil. Además, muchas formas de corrosión localizada ocurren en áreas de difícil acceso, como en las bridas y en los depósitos bajos. Otro aspecto importante de la corrosión localizada es el hecho de que ocurre con mayor frecuencia en materiales altamente aleados que se eligieron específicamente por su resistencia a la corrosión [39].

El aluminio y sus aleaciones generalmente se ven afectados por un tipo de corrosión localizada, que es el picado.

2.3.2 Pasividad

En esencia, la pasividad se refiere a la pérdida de reactividad química de ciertos materiales en y aleaciones bajo condiciones ambientales específicas [40].

Si bien existen numerosas formas de definir pasividad, estas pueden resumirse en dos condiciones:

• Un metal es pasivo si muestra un comportamiento noble en condiciones en las que se esperaría un ataque muy severo [39,42]. El Diagrama de Evans para este tipo de comportamiento, conocido como pasividad de película gruesa (*thick film passivity*) se observa en la Figura 2.6. Ejemplos de sistemas material-solución que se incluyen en esta definición pueden ser el plomo en ácido sulfúrico o el aluminio en agua [39].

• Un metal es pasivo si, al aumentar su potencial a valores más nobles o al aumentar la concentración del agente oxidante en la solución, la velocidad de disolución disminuye, presentando así bajas velocidades de corrosión a valores de potencial elevados [38,39,47]. El Diagrama de Evans para este tipo de comportamiento, conocido como pasividad de película delgada (*thin film passivity*) se observa en la Figura 2.7. Este se caracteriza por presentar la transición activo/pasiva. De acuerdo a este criterio, las combinaciones de metales como níquel, cromo o molibdeno en ácido sulfúrico se clasifican como pasivas [39].

En general, la pasividad se atribuye a la presencia de una película sólida en la superficie del metal. Esto puede explicarse por la formación de un óxido o eventualmente otro compuesto, o la precipitación de una sal. Se asume la formación de una película superficial que actúa como barrera evitando que el metal base interactúe con el medio corrosivo [38,39,42,47,48].

Otra teoría establece que la disminución en la velocidad de disolución del metal es causada por átomos de oxígeno adsorbidos. La capa pasiva monomolecular formada por átomos de oxígeno adsorbidos inhibe la hidratación de los iones metálicos al aumentar la sobretensión de la reacción anódica, lo que retrasa electroquímicamente la disolución del metal [39,47].

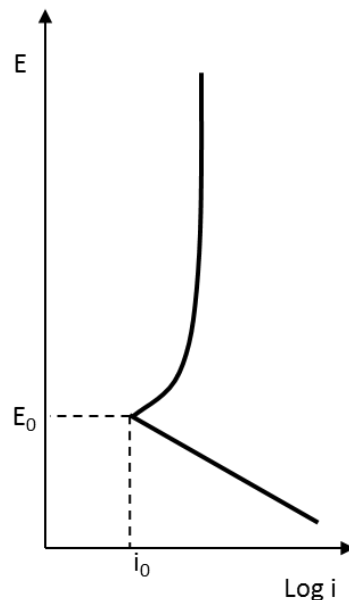


Figura 2.6. Esquema del Diagrama de Evans para un material que exhibe pasividad de película gruesa.

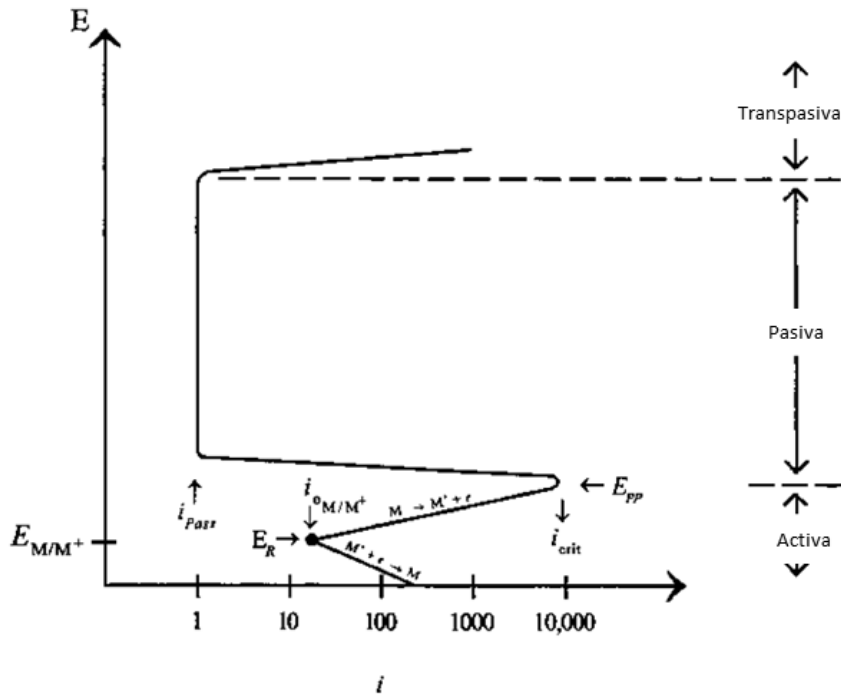


Figura 2.7. Esquema del Diagrama de Evans para un material que presenta la transición activo/pasiva. E_{pp} : potencial de pasivación, i_{crit} : densidad de corriente anódica crítica, i_{pass} : densidad de corriente pasiva [39].

2.3.3 Picado

Los metales que se caracterizan por la presencia de películas superficiales delgadas, pasivas o protectoras pueden ser susceptibles a ataques por picadura cuando la película superficial se rompe localmente y no se reconstituye [38,44].

El ataque por picado es una forma de corrosión extremadamente localizada, que produce pequeños orificios o agujeros en un metal. Se presenta como un ataque muy intenso en áreas del orden del mm^2 , mientras que el resto del metal permanece inalterado [42,45]. Generalmente, se trata de cavidades con un diámetro superficial igual o menor a su profundidad [19,40]. Frecuentemente, la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños orificios pueden quedar cubiertos por los productos de corrosión. Además, el número y profundidad de los orificios pueden variar enormemente, por lo que la extensión del daño producido puede ser difícil de evaluar [45].

El picado es un tipo de corrosión muy destructiva que puede provocar la perforación total del metal. Se caracteriza por tener asociado un potencial de picado, E_p . La corrosión por picado sólo se observa por encima de este valor de potencial, mientras que el metal permanece pasivo por debajo de él [2,42].

Para que ocurra picado, el medio corrosivo debe contener ciertos aniones “agresivos”, entre los cuales el que aparece con más frecuencia es el cloruro. Otros aniones que causan picado son los bromuros, yoduros, percloratos, nitratos y sulfatos. En general, los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes [19,49].

En general, el proceso de corrosión por picadura se puede dividir en dos etapas, iniciación y propagación [38].

La picadura se inicia mediante la adsorción de aniones agresivos, como los haluros y sulfatos, que penetran a través de la capa pasiva en irregularidades en la estructura del óxido hasta la interfase metal-óxido [19]. Estos sitios de nucleación de las picaduras han sido frecuentemente relacionados con fallas microscópicas de la superficie del material [42]. La adsorción de iones haluro provoca un fuerte aumento de la conductividad iónica en la película de óxido, de modo que los iones metálicos de la superficie metálica pueden migrar a través de la película [19]. Por lo tanto, las concentraciones localmente altas de los aniones agresivos junto con los valores bajos de pH de la solución favorecen fuertemente el proceso de inicio de las picaduras. Cualquier efecto que mejore la adsorción de los iones haluros promoverá el picado [11]. Con el tiempo, el adelgazamiento local de la capa pasiva conduce a su ruptura completa, lo que resulta en la formación de una picadura.

La propagación de las picaduras es un proceso autocatalítico. Es decir, los procesos que ocurren dentro de las picaduras, producen las condiciones necesarias para la continua actividad de las mismas [40]. Consideremos el esquema de la Figura 2. 8, donde un metal está sufriendo picado en una solución de NaCl aireada:

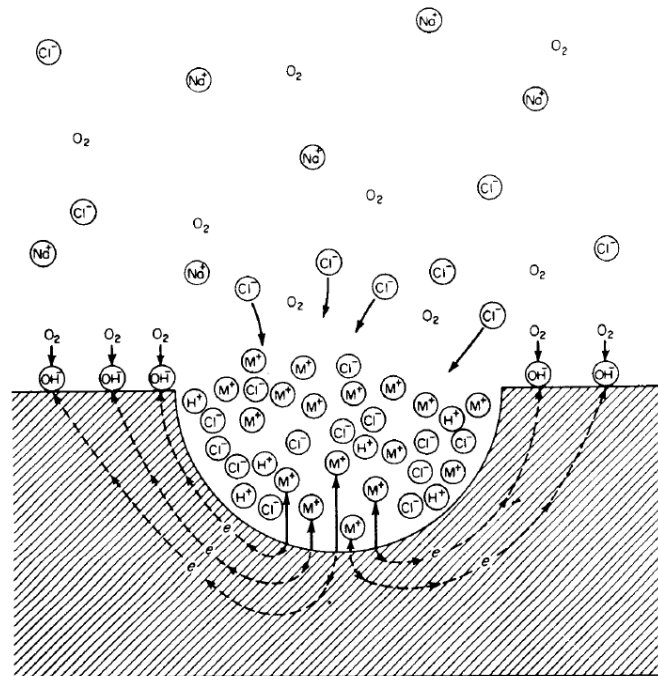


Figura 2.8. Proceso autocatalítico que ocurre en el interior de la picadura [40].

El metal se disuelve en el fondo de la picadura según la Ecuación 2.1 (suponiendo un metal que actúa con valencia uno):



Mientras, en la superficie adyacente tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno. La rápida disolución del metal en el pozo tiende a producir un exceso de carga positiva en esta área, lo que resulta en la migración de iones de cloruro para mantener la electroneutralidad. A su vez, estos iones metálicos reaccionan con las moléculas de agua del medio, mediante la reacción de hidrólisis de los iones metálicos:



Así, en la picadura hay una alta concentración de protones, es decir, un descenso del pH o la formación de una zona de acidificación localizada [42]. Por otra parte, valores bajos de pH hacen que los óxidos que pasivan a los metales dejen de ser estables [45]. La reacción de los cationes metálicos formando hidróxidos del metal que pueden cubrir la picadura favorecen la corrosión, porque impiden o dificultan el intercambio de iones, llevando a condiciones más ácidas y agresivas en el interior de la picadura [19].

El aluminio puro es mucho más resistente a las picaduras que el metal conteniendo impurezas y las aleaciones, particularmente las que contienen cobre [38]. En general, para ciertas aleaciones de aluminio, es aceptable la iniciación del picado. Esto es debido a que, si bien aparecen inicialmente numerosas picaduras, el óxido presente es aislante, por lo que tendrá una baja actividad catódica. Por lo tanto, la velocidad de corrosión estará bajo control catódico. Sin embargo, si la reacción catódica puede ocurrir en un metal diferente debido a la presencia de cobre en la superficie de aluminio, por ejemplo, la velocidad de corrosión puede ser muy alta. Por lo tanto, la naturaleza de los elementos de aleación es muy importante [19]. En general, cuanto más homogénea es una superficie metálica, mejor es la resistencia de las películas pasivas sobre esa superficie a las picaduras [38].

2.3.4 Características Electroquímicas del Aluminio y sus Aleaciones: Corrosión

El aluminio en general, tiene una excelente resistencia a la corrosión lo que le permite mantenerse en servicio durante años sin necesidad de mantenimiento en atmósferas naturales, aguas dulces, agua de mar, diferentes tipos de suelos, en contacto con sustancias químicas y con la mayoría de los alimentos [2].

Este buen comportamiento frente a la corrosión en una gran variedad de medios se debe a su capacidad de formar sobre su superficie, una película de óxido [2,6-8,11-16,21,50,51].

La película de óxido natural e incoloro que forma el aluminio en el aire a temperatura ambiente está formada por dos capas superpuestas, como puede verse en la Figura 2.9, con un espesor total entre 4 y 10 nm [3,52].

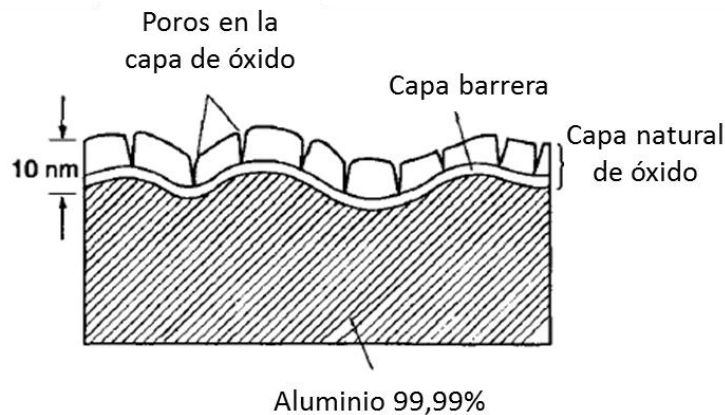


Figura 2.9. Esquema de la película de óxido pasivo que se forma sobre el aluminio [2].

Inicialmente, el aluminio forma una capa de óxido de aluminio de unos pocos nanómetros de espesor, principalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (boehmita), Esta primera capa compacta y amorfa, en contacto con el metal, suele denominarse barrera, debido a sus propiedades dieléctricas. Se formará a cualquier

temperatura tan pronto como el líquido o metal sólido entre en contacto con el aire o un medio oxidante; la temperatura actúa solo sobre el espesor final. Se forma muy rápidamente, en unos pocos milisegundos [2,3,19].

Cubriendo la capa de barrera hay una capa externa de óxido hidratado más gruesa, menos compacta y porosa. [2,19]. Esta segunda capa crece sobre la primera, por reacción con el ambiente exterior, probablemente por la hidratación y su espesor final dependerá de las condiciones fisicoquímicas (humedad relativa y temperatura) que favorecen el crecimiento de la película [2].

Las reacciones relacionadas que ocurren dentro de la película pasiva cuando entran en contacto con la humedad o el agua son las siguientes [19]:



De acuerdo a Volkan et al [19] la composición probable de la capa externa es una mezcla de Al_2O_3 y Al_2O_3 hidratado, principalmente en forma de $Al(OH)_3$ amorfo o $\alpha-Al(OH)_3$ (bayerita). Este recubrimiento exterior de $AlOOH-Al(OH)_3$ es coloidal y poroso con poca resistencia a la corrosión y propiedades cohesivas. La capa interna por otro lado se compone principalmente de Al_2O_3 y pequeñas cantidades de óxido de aluminio hidratado, principalmente en forma de $AlOOH$ (bohemia). Este recubrimiento interno de $Al_2O_3-AlOOH$ es continuo y resistente a la corrosión. A temperaturas más bajas, la forma predominante producida por la corrosión es la bayerita, mientras que a temperaturas más altas, es la bohemita [2].

La película natural se puede visualizar como el resultado de un equilibrio dinámico entre fuerzas opuestas: unas tendiendo a formar la capa de barrera compacta y aquellas tendiendo a romperla. Si las fuerzas destructivas están ausentes, como en el aire seco, la película natural consistirá solo en la capa de barrera y se formará rápidamente hasta el espesor límite. Si las fuerzas destructivas son demasiado fuertes, el óxido se hidratará más rápido de lo que se forma, y quedará poca barrera [2].

De acuerdo a Bessone et al.[53] la película pasiva de aluminio se formará por reacciones que tendrán lugar en las interfases metal/película y película/solución. La primera interfase estará poco influenciadas por el tipo de electrolito, mientras que la interfase película/solución está fuertemente afectado por el tipo de anión presente en la solución, que decidirá la estabilidad química del compuesto formado y el pH local. Ambas reacciones, a su vez, establecen el espesor de la película.

En general, las características estructurales del óxido dependerán de la composición del material, de la presencia y distribución de micro y macro-defectos (poros, inclusiones, tamaño y forma de las fases secundarias) de la estructura cristalina y del grado de no cristalinidad del óxido [15].

Como todos los metales pasivos, el aluminio es propenso a la corrosión por picaduras en medios acuosos cercanos a la neutralidad. De acuerdo a Vargel [3], en estas condiciones, la corrosión localizada depende más de la cantidad de aniones agresivos presentes que de las variaciones en el valor de pH del medio acuoso.

Para el aluminio, la corrosión por picadura es más comúnmente producida por los iones haluro, siendo el cloruro el que se encuentra con mayor facilidad. Estos aniones agresivos inducen a la ruptura de la película pasiva y pueden resultar en fallas catastróficas del material [7,8,12,15,21,50]. El picado del aluminio en soluciones conteniendo haluros, en presencia de oxígeno, ocurre debido a que el metal se polariza fácilmente hasta alcanzar su potencial de picado. En relación a esto, Szklarska-Smialowska [15] señaló que en soluciones de cloruro, las películas

pasivas de aluminio mostraron una disminución de la resistencia, a potenciales mucho más bajos que el potencial de picado. No se evidenció este debilitamiento en soluciones conteniendo sulfatos, lo que permite asociarlo a la adsorción/absorción de los iones cloruro (Cl^-). El deterioro de las propiedades de la película pasiva a potenciales más bajos que el potencial de picado permite una ruptura en la película pasiva y produce picaduras metaestables. De acuerdo a Pride et al. [54], el crecimiento estable de las picaduras ocurrirá cuando se alcance una corriente dentro de la picadura, i_{pit} , tal que, $i_{pit}/r_{pit} > 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ (siendo r_{pit} el radio de la picadura). De acuerdo a Davis [2], en ausencia de oxígeno disuelto u otro reactivo catódico, el aluminio no sufre corrosión por picado.

Chen et al. [11] señalan que la iniciación del picado del aluminio involucra tres etapas consecutivas: adsorción de los iones haluros en el óxido que cubre la superficie, la reacción química de los iones haluros adsorbidos con iones aluminio en el film de óxido y el adelgazamiento del óxido por la disolución de los complejos formados. Es una adsorción competitiva entre los iones haluros y las moléculas de agua o iones hidroxilos, el primero tiende a la depasivación, mientras que el segundo tiende a pasivar la superficie del aluminio. La etapa de reacción química también afecta el picado y es fuertemente dependiente de la estabilidad de los complejos formados entre el aluminio y los iones haluros. La fuerza de los enlaces reportada fue $\text{Al-Cl} > \text{Al-Br} > \text{Al-I}$. El incremento del potencial de picado considerando los aniones presentes en las soluciones; cloruro, (Cl^-), bromuro, (Br^-), y yoduro, (I^-), es $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, siguiendo el orden decreciente de las fuerzas de enlaces Al-X.

Bohni et al. [55] desarrollaron una serie de ensayos experimentales para la influencia de una película de óxido en el potencial de picado, y cuál es el rol de los iones Cl^- en dicho proceso. Los resultados obtenidos les permitieron respaldar el mecanismo de absorción competitiva entre el Cl^- y el oxígeno sobre la superficie del metal.

Szklarska-Smialowska [15] realizó una revisión de trabajos relacionados al proceso de picado en aluminio, concluyendo que la película pasiva del aluminio y de sus aleaciones exhibe propiedades semiconductoras, resultado de la composición no estequiométrica y de las inhomogeneidades locales de la estructura. Debido a esta falta de homogeneidad de la superficie, la adsorción de Cl^- se produce en sitios localizados. Señaló que las propiedades físicas y químicas de la película pasiva influirán principalmente en la iniciación del picado, pero que desempeñan un papel secundario en el crecimiento de las picaduras.

Por otro lado, Jinlong et al. [56] estudiaron el comportamiento electroquímico de una aleación de aluminio 2024 en una solución 3,5% NaCl. Señalaron que la presencia y las subestructuras en aleaciones base aluminio, inhiben la formación del óxido de aluminio, deteriorando su resistencia a la corrosión.

Zhou et al. [57] mencionan que la susceptibilidad de las aleaciones de aluminio a la corrosión por picadura y otras formas de corrosión localizada está asociada con la naturaleza electroquímica de las fases intermetálicas. Por lo tanto, su comportamiento frente a la corrosión a menudo se correlaciona con la diferencia de potencial entre la matriz y los compuestos intermetálicos presentes en la aleación. Alexopoulos et al. [58] también mencionaron que la corrosión localizada en las aleaciones base aluminio se inicia en lugares donde la presencia de fases intermetálicas es evidente. De acuerdo a Szklarska-Smialowska [15] los intermetálicos debilitan la película pasiva y actúan como sitios de nucleación de picaduras. Los intermetálicos catódicos producen una celda galvánica con una matriz de aluminio y actúan como un cátodo para la reducción de oxígeno.

En cambio, Zhanga et al. [59] al estudiar el comportamiento frente a la corrosión de una aleación base aluminio en una solución de NaCl, encontraron que los límites de granos fueron más susceptibles de sufrir corrosión que la zona con presencia de precipitados.

Banu et al. [12] mencionaron que en soluciones corrosivas de pH entre 4 y 9, el aluminio y sus aleaciones tienden a cubrirse por un delgado óxido adherente que le otorga al metal y a las aleaciones, buena resistencia a la corrosión. En dichas soluciones la película es ligeramente soluble, dependiendo del pH. Señalaron que los elementos aleantes, los tratamientos de envejecimientos y las impurezas inducen la formación de precipitados intermetálicos en la matriz de la aleación, que por la exposición del material a ambientes corrosivos específicos produce fuertes ataques localizados como picado. Esto es debido a que los aniones Cl^- inducen la disolución local de la película pasiva protectora y consecuentemente, la destrucción local y la falla del material.

Sin embargo, Zhou et al. [57] también sugirieron que los productos de corrosión aíslan del electrolito a los grandes defectos de corrosión y minimizan los procesos electroquímicos. La acumulación de productos de corrosión dentro de los defectos se percibe como la “curación” de los defectos de corrosión y contribuye, con la película de óxido formada en las superficies de la muestra.

El desarrollo de aleaciones de aluminio ligeras con mayor resistencia y mejor resistencia a la corrosión del ambiente es un tema prioritario en los avances tecnológicos en Ciencias de los Materiales. Por ello debemos comprender cuál es la importancia de los factores que afectan el mecanismo de la corrosión de las aleaciones base aluminio en diferentes medios. Entre las aleaciones de alta resistencia que se producen actualmente, resultan de interés para esta Tesis Doctoral las aleaciones Al-Cu, e inicialmente se pretende evaluar su comportamiento en soluciones de NaCl.

2.3.5 Parámetros que Afectan la Susceptibilidad a la Corrosión de Aleaciones Base Aluminio en NaCl

Los parámetros que pueden afectar la susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en soluciones acuosas son varios. En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se estudió como afectan ciertos parámetros, el comportamiento de las aleaciones Al-Cu en solución de NaCl. Los parámetros considerados fueron:

- contenido de soluto en las aleaciones,
- concentración de iones agresivos en la solución
- estructuras de solidificación.

Por lo tanto, a continuación, se presentan una revisión de los resultados reportados en la bibliografía, referentes a los tópicos mencionados.

➤ Influencia del contenido de cobre en las aleaciones.

La adición de cobre a las aleaciones de aluminio se realiza con el objetivo de mejorar su resistencia mecánica. No obstante, existe discusión respecto a cómo puede afectar esto al comportamiento de las aleaciones frente a la corrosión.

Los elementos de aleación pueden modificar el potencial del aluminio en ambas direcciones. Es aceptado que la adición de cobre a las aleaciones de aluminio aumenta su potencial de corrosión hacia valores más nobles [2,3]. Sin embargo, existen variados resultados respecto a cómo participa el cobre en el proceso de corrosión, como afecta el potencial de picado de las aleaciones y cómo intervienen los intermetálicos.

Liu et al. [21] examinaron la corrosión de aleaciones Al-Cu conteniendo hasta 6,7% Cu en solución 0,1 M de hidróxido de sodio a 293 K. Encontraron que durante la inmersión de las aleaciones en la solución 0,1 M hidróxido de sodio, se observó enriquecimiento de cobre en una delgada película de 2 nm de espesor, situada inmediatamente debajo de la película superficial de alúmina amorfa. Luego de alcanzado el enriquecimiento suficiente, el cobre se incorporó en el

producto de corrosión como una capa de nanopartículas del metal de cobre. Concluyeron que la presencia de cobre en el producto de la corrosión acelera el proceso de corrosión mediante la prestación catódica de sitios adicionales. Dado que la tasa de acumulación de cobre en la aleación se incrementa para las aleaciones más concentradas, la velocidad de corrosión promedio se incrementa al aumentar la concentración de cobre en la aleación. Para estos autores, la corrosión procede con la pérdida de especies de aluminio al hidróxido de sodio, mientras que el cobre es principalmente retenido en la capa de productos de corrosión

Scully et al. [60] evaluaron el comportamiento frente a la corrosión de delgadas películas de aluminio y Al-Cu, entre otras, depositadas por pulverización catódica en soluciones ácidas diluidas de ácido sulfhídrico. Observaron el fenómeno de picado metaestable en los ensayos de potencial de circuito abierto. Estas picaduras, de $1\mu\text{m}$ de diámetro se repasivaron rápidamente. Sin embargo, hallaron que durante la polarización potencioestática a altos potenciales anódicos, se formaron rápidamente picaduras de mayor tamaño. Sugirieron que la limitación en el picado metaestable en los ensayos de potencial de circuito abierto se debe a la incapacidad de los sitios catódicos de apoyar el crecimiento continuo de la picadura una vez que el óxido cubre la misma y diluye el ambiente concentrado de la picadura. Así, la fase intermetálica θ , (correspondiente al Al_2Cu) tiene dos funciones: 1) genera potenciales suficientes para promover la iniciación del picado metaestable y 2) soporta las reacciones catódicas para sostener el crecimiento de las picaduras. Postulan que el cobre elemental encontrado en el óxido de aluminio que cubre la fase θ mejora la conductividad electrónica y la velocidad de las reacciones catódicas en la interfase óxido/solución, respecto al aluminio puro.

Adeline et al. [61] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión de tres tipos de compuestos intermetálicos Al_2Cu , AlCu , Al_4Cu_9 , en un medio de cloruro ácido empleando técnicas electroquímica, y lo compararon con el comportamiento de los metales puros. Encontraron que el cobre presentó los menores valores de corrientes de corrosión. Considerando los intermetálicos, el Al_4Cu_9 presentó la mayor velocidad de corrosión, seguido del Al_2Cu , y por último el AlCu . Propusieron una explicación de este comportamiento a partir de la clasificación de los metales en la serie galvánica electroquímica, donde el aluminio presenta el potencial más negativo, por lo que se corroe preferentemente al cobre. Observaron que la susceptibilidad a la corrosión de las diferentes partículas intermetálicas depende principalmente del número de átomos de aluminio en la fórmula empírica.

Zhou et al. [57] investigaron la corrosión y los comportamientos electroquímicos de la aleación Al-Zn-Mg-Cu 7A09 en NaCl al 3,5% usando técnicas complementarias tales como microscopía electrónica de barrido, microscopía metalográfica y mediciones electroquímicas. Luego de las pruebas de inmersión encontraron evidencias de corrosión por picaduras sobre y alrededor de las partículas intermetálicas, además de corrosión intergranular. Postularon que la disolución preferencial de la zona anodizada empobrecida en cobre, a lo largo de los límites de grano es la posible causa de corrosión intergranular.

Engler et al. [62] estudiaron la influencia de la adición del cobre en las propiedades y el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Al-Mg. Encontraron que una adición 0,33% de cobre en la aleación AA 5023 causó sólo una resistencia marginalmente inferior a la corrosión por picado.

Banu et al. [12] al estudiar el comportamiento electroquímico de tres aleaciones base aluminio con diferente contenido de cobre, (entre 2 y 4,1% en peso de cobre) y otros aleantes, concluyeron que el potencial de picado aumenta al disminuir el contenido de cobre. Por otro lado, Muller et al. [49] al estudiar el efecto del contenido de soluto en el potencial de picado de las aleaciones Al-Cu en solución 1 M NaCl, concluyeron que la presencia de cobre disuelto en una matriz de aluminio, incrementa el potencial de picado de las aleaciones. Este incremento es casi

lineal al aumentar el contenido de cobre, hasta alcanzar el 5% Cu. Para contenidos de cobre, mayores, no hay un efecto evidente sobre el potencial de picado. Esto se debe a que al superar el límite de solubilidad del cobre en el aluminio, se formará un sistema de dos fases compuesto por la solución sólida de Al-Cu y el intermetálico Al₂Cu. Encontraron también que el aumento en el potencial de picaduras se veía limitado por la solubilidad del cobre en el aluminio. Nuevamente, al igual que Liu et al. [21], señalaron enriquecimiento de cobre dentro de las picaduras.

En adición a lo anterior, Kim et al. [63] también reportaron que el agregado de cobre a las aleaciones de aluminio aumenta el potencial de picado, siempre que el cobre se retenga en solución sólida y la densidad de los sitios heterogéneos de iniciación de picaduras sea baja. Reportan que este efecto de ennoblecimiento disminuye o desaparece al trabajar con electrodos de área grande (0,01 cm²). Así también, en soluciones conteniendo percloratos, ClO₄⁻, como iones agresivos, Amin et al. [8] reportaron que la velocidad de iniciación de las picaduras disminuyó con el aumento del contenido de cobre en las aleaciones.

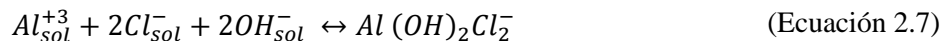
Ares et al. [9] señalaron que la presencia de cobre en las aleaciones Al-Cu, las hace susceptibles a la corrosión por picado. Sin embargo, las aleaciones con menor contenido de cobre son las más susceptibles a este tipo de corrosión. En oposición a esto, al aumentar el contenido de cobre en aleaciones Al-Cu, Osorio et al. [14] detectaron una mayor susceptibilidad a la acción de la corrosión en solución NaCl.

➤ Influencia de los Iones Agresivos en la Solución

Se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre el papel de los iones haluros y otros iones agresivos sobre la ruptura de la película pasiva protectora del aluminio y sus aleaciones, y como afecta esto a su comportamiento frente a la corrosión. En la bibliografía se reporta que la interacción de los iones Cl⁻ con el material dependerá de las concentraciones del mismo en la solución [6,15,16].

Volkan [19] reportó sobre el efecto de los aniones agresivos en la corrosión. Respecto al aluminio, señaló que los aniones agresivos, como el Cl⁻, pueden sufrir una reacción química con la película pasiva y producir compuestos transitorios solubles, como Al(OH)₂Cl, AlOHC₂ y AlOCl, que se disuelven fácilmente en la solución, una vez que se forman. Por lo tanto, como resultado de estos procesos de adsorción-disolución, la película protectora de óxido se adelgaza localmente, se forman pequeñas picaduras y la tasa de corrosión del aluminio aumenta considerablemente.

De acuerdo a Zhang et al. [64] el aluminio desnudo sin la protección de la capa de óxido sufrirá el ataque de los iones Cl⁻, especialmente en soluciones con altas concentraciones de Cl⁻, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Así también, Zhou et al. [57] señalaron que la degradación del estado pasivo del aluminio y sus aleaciones en un medio con iones Cl⁻ se produce por la interacción entre la película de Al(OH)₃ y los iones Cl⁻ que pueden generar el compuesto AlCl₃ después de la saturación superficial con productos de corrosión en ambientes confinados con Cl⁻, después de un tiempo suficientemente largo. Concluyeron que la presencia de AlCl₃ disminuye las propiedades protectoras de las películas.

Banu et al.[12] buscaron estudiar el comportamiento electroquímico de tres aleaciones de aluminio con diferentes contenidos de cobre, (entre 2 y 4,1% en peso de Cu). Las curvas de

polarización en solución 3,5% NaCl mostraron una región de pasividad y luego un aumento abrupto de la corriente asociado con el inicio del proceso de picado. Señalan que la activación del proceso de disolución de la película anódica en presencia de los iones Cl^- se debe a que los iones generan la formación de complejos con el agua, iones hidroxilos $Al(OH)^{++}$, $Al(OH)^+$, AlO^+ con una alta velocidad de disolución.

Mediante el uso de técnicas analíticas como espectroscopia fotoelectrónica de rayos X [15], se reportó la adsorción de iones Cl^- en películas pasivas de aluminio al potencial de circuito abierto, así como a potenciales anódicos aplicados. En su revisión, Szklarska-Smialowska [15] también señaló que la cantidad de Cl^- adsorbido era una función logarítmica de la concentración de los mismos y aumentaba linealmente con el potencial. En función a los resultados, se concluyó que no hay un umbral para la concentración de Cl^- por debajo del cual no se producirán picaduras.

Vera et al. [6] evaluaron la corrosión por picado sufrida por el aluminio y la aleación Al-6201, utilizando soluciones de diferentes concentraciones de NaCl. Determinaron los potenciales de corrosión E_c y de repasivación E_r y de picado E_p , mediante el empleo de curvas de polarización potenciodinámicas y técnica de raspado. Los resultados mostraron que un aumento en la concentración de Cl^- conlleva a una disminución en los potenciales de corrosión, de picado y de repasivación en ambos materiales. Propusieron expresiones para la dependencia del E_p con la concentración de Cl^- .

Para el aluminio, la ecuación propuesta fue [6]:

$$E_{p(ECS)} = -0,739 - 0,045 \log Cl^- \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

Mientras que para la aleación Al-6201, la correlación presentada fue [6]:

$$E_{p(ECS)} = -0,724 - 0,049 \log Cl^- \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Estas ecuaciones, permitieron inferir que el efecto de la concentración de Cl^- sobre el potencial de picado no difirió demasiado entre el material puro y la aleación.

De manera similar, para Scully et al. [65] la relación entre el potencial de picado y la concentración de Cl^- para el aluminio es:

$$E_{p(Hg/Hg_2SO_4)} = -1,120 - 0,121 \log Cl^- \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Bohni et al. [55] estudiaron los factores ambientales que afectan el potencial de picado del aluminio. Los datos que obtuvieron se ajustaron a la siguiente ecuación:

$$E_{p(ENH)} = -0,124 \log Cl^- - 0,504 \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

Aunque resaltaron que los valores obtenidos por esta expresión fueron ligeramente más nobles que los valores de estado estable. Señalaron que las picaduras solo podrían ocurrir en condiciones donde la pasividad se descompone localmente, como en una grieta debido a la falta de oxígeno y a altas concentraciones de Cl^- , o por disminución del pH causado por la acumulación de $AlCl_3$.

➤ Influencia de la Estructura de Solidificación en la Resistencia a la Corrosión

Debido al importante papel que juegan las estructuras de solidificación en cuanto al comportamiento de los materiales frente a la corrosión, existen varios trabajos que estudien la influencia del tipo de grano en el proceso de corrosión, para diferentes sistemas de aleación.

Méndez et al. [66] evaluaron cómo afectan las diferentes estructuras de granos a la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones Sn-Zn. Encontraron que las muestras con granos equiaxiales

presentaron diferentes comportamientos electroquímicos al aumentar el porcentaje de soluto en las aleaciones. Sin embargo, las zonas de granos columnares no presentaron esta dependencia con la composición.

Ares et al. [67] estudiaron el comportamiento de las aleaciones Zn-Al y correlacionaron parámetros electroquímicos con parámetros estructurales, esto es, el tamaño de grano y el espaciado dendrítico secundario. Encontraron que cuando ambos parámetros aumentaban, la resistencia de transferencia de carga también. En un trabajo posterior, Ares et al. [68] señalaron que la resistencia a la corrosión es una función compleja de la composición, la macroestructura y la microestructura, debido a que estos parámetros determinan las características de protección de las películas que se forman sobre ellas. Encontraron que debido a que los granos columnares tienen menos límites e imperfecciones de grano que los granos equiaxiales, mostraron mejores valores de resistencia a la transferencia de carga. Concluyeron que lo que realmente afecta el comportamiento frente a la corrosión es la forma en que se distribuye el aluminio en la aleación, es decir, qué fases están presentes en la microestructura solidificada y cómo se distribuyen, y no la cantidad de aluminio presente en la aleación.

Osorio et al. también estudiaron la influencia de diferentes morfologías macroestructurales sobre aleaciones Zn-Al [69] y sobre los materiales puros [27]. Al evaluar las muestras de zinc y aluminio [27] relacionaron no solamente la influencia de los distintos tipos de granos, columnares y equiaxiales, sino que también evaluaron cómo afecta el tamaño de los mismos al proceso de corrosión. Encontraron que la resistencia a la corrosión fue mayor para los granos equiaxiales que para los granos columnares, así como, para los granos gruesos respecto a los granos finos. En cambio, al estudiar el comportamiento de las aleaciones Osorio et al. [69], señalaron una gran similitud en el comportamiento frente a la corrosión de los granos columnares y equiaxiales. Concluyeron que los factores que afectan a la resistencia frente a la corrosión son la disposición de las dendritas, la distribución de soluto, y el comportamiento electroquímico anódico o catódico de cada componente de la aleación.

Estos resultados previos permiten concluir que la combinación de factores estructurales así como la composición de las aleaciones, afectan fuertemente el comportamiento frente a la corrosión.

Queiroz et al. [70] estudiaron el comportamiento de una aleación Al-Cu, conteniendo otros aleantes en una solución conteniendo iones Cl⁻. Señalaron que durante las primeras horas del proceso de corrosión, el comportamiento electroquímico de la aleación, evidenció la actividad cerca y/o dentro de las partículas intermetálicas. Pero a medida que aumentó el tiempo de exposición la respuesta electroquímica de la aleación en masa dominó la respuesta de polarización de las partículas.

Ares et al. [5] estudiaron la relación entre los parámetros electroquímicos y el tipo de estructura, esto es, granos columnares, equiaxiales o con TCE, de aleaciones Al-Cu en soluciones de NaCl (Al-2%Cu, Al-4%Cu, Al-10%Cu, Al-20%Cu, Al-33,2%Cu). Reportaron que la zona de granos columnares presentó los mayores valores de corriente de disolución, aunque existe una combinación resistencia/estructura que afecta de manera diferente a la resistencia a la corrosión de cada aleación. Los estudios realizados por estos autores, les permitieron concluir que la variable microestructural con mayor influencia sobre la resistencia a la corrosión de estas aleaciones es el espaciado dendrítico secundario [9].

Este último resultado resalta la importancia de los factores microestructurales en el comportamiento de las aleaciones Al-Cu, frente a la corrosión. Como ya se describió anteriormente en el apartado 2.2.3, la microestructura de estas aleaciones será un sistema de dos fases: la fase α , rica en aluminio, y la fase θ , correspondiente al intermetálico Al₂Cu.

De acuerdo a Osorio et al. [7] la microestructura de las aleaciones hipoeutécticas puede jugar un rol muy importante en el comportamiento mecánico y frente a la corrosión de las aleaciones Al-Cu. Analizaron la influencia de las partículas Al_2Cu asociadas a la separación de los brazos dendríticos en la resistencia a la corrosión generalizada para aleaciones Al-Cu hipoeutécticas (Al-5%Cu, Al-10%Cu y Al-15%Cu) en solución de ácido sulfúrico. Señalaron que la aleación con mayor contenido de cobre, tendría una presencia más expresiva de las partículas intermetálicas Al_2Cu en la región interdendrítica y esto podría ser responsable de su menor resistencia a la corrosión. A pesar de esto el espesor de las dendritas demostró ser más influyente sobre la resistencia a la corrosión que el aumento de la fracción de Al_2Cu debido al mayor contenido de cobre en las aleaciones. En un trabajo posterior, al estudiar las mismas aleaciones en una solución de NaCl, Osorio et al. [14] encontraron que la disminución del espaciamiento de los brazos dendríticos debido al incremento en el contenido de cobre, está acompañado por un refinamiento del espaciamiento eutéctico de la región interdendrítica. A pesar de que la fracción de intermetálico Al_2Cu se incrementa al aumentar el contenido de cobre, las partículas están más distribuidas en la mezcla eutéctica. La fase α de la mezcla eutéctica, α_E , envolverá a las partículas de Al_2Cu actuando como una protección contra la corrosión. Postularon que espaciamientos dendríticos pequeños, que conllevan a pequeños espaciamientos eutécticos, proporcionan una distribución más extensa de la barrera de protección. Encontraron que la fase α de la región dendrítica estaba preservada, con la corrosión ocurriendo en la región interdendrítica, más específicamente en las partículas Al_2Cu de la mezcla eutéctica.

En otro trabajo, Osorio et al. [22] evaluaron el comportamiento electroquímico de una aleación Al-4,5%Cu solidificada bajo condiciones de flujo de calor en estado no estacionario. Encontraron que la muestra de Al_2Cu tiene un potencial de corrosión más noble que el aluminio puro. Sin embargo, la partícula Al_2Cu presentó valores de densidad de corriente mucho más altos que el aluminio puro, lo que indica mayor susceptibilidad a la acción de la corrosión. Como dicho intermetálico está presente en la región interdendrítica, los autores esperan que la degradación sea más rápida que en la matriz rica en aluminio. Señalan que debido a las diferentes características electroquímicas entre las fases de la mezcla eutéctica, es decir entre la fase α_E y las partículas Al_2Cu , la aleación puede ser susceptible a una forma localizada de corrosión. Para α_E el comportamiento frente a la corrosión puede depender de la estabilidad electroquímica de la película pasiva. Por otro lado, el intermetálico presenta diferentes características de la película en la superficie, en comparación con α_E y puede presentar un comportamiento anódico o catódico respecto a este.

En relación a esto, Scully et al. [71] estudiaron el comportamiento electroquímico del intermetálico Al_2Cu y otros intermetálicos, en relación al aluminio puro en soluciones buffer inertes y, en ciertos casos, soluciones diluidas de haluros, a temperatura ambiente. También encontraron que el intermetálico Al_2Cu , presentó potenciales de circuito abierto más positivo que el aluminio puro. Esto demostró la formación de una cupla galvánica entre los intermetálicos y la fase α constituida principalmente por aluminio puro, donde ésta última actúa como ánodo. Además hallaron que el Al_2Cu soporta las reacciones galvánicas de transferencia de electrones a mejores tasas que el aluminio puro, debido a la presencia del cobre metálico en la película de óxido rica en aluminio. Birbilis et al. [20] mencionan que esta capacidad de las partículas intermetálicas para sostener eficientemente las reacciones catódicas permite esperar que la matriz adyacente a las mismas se corroa debido a la polarización proporcionada por el intermetálico.

Así mismo, Osorio et al. [72] estudiaron el efecto de diferentes intermetálicos en la corrosión por picado de aleaciones fundidas. Resaltaron que las aleaciones caracterizadas por disposiciones lamelares presentan relaciones de área de fase intermetálica/fase rica en solvente, más altas. Una proporción de área mayor se asocia con una distribución más homogénea de los intermetálicos laminares en la matriz. Concluyeron que aunque las láminas intermetálicas y de fase α constituyen

parejas galvánicas, las microestructuras finas proporcionan un "efecto envolvente" que modifica la relación de área cátodo/ánodo entre estas fases, minimizando los efectos galvánicos y mejorando la resistencia a la corrosión.

De manera adicional, Ralston et al. [73] estudiaron muestras de aleaciones base aluminio envejecidas durante varios tiempos a temperaturas elevadas para revelar el comportamiento de la corrosión a medida que la microestructura se desarrolla a partir de una solución sólida homogénea. El objetivo fue cuantificar el tamaño de la característica microestructural crítica que es capaz de desencadenar los eventos de picado. Se basaron en la premisa de que cualquier partícula de segunda fase en aleaciones de aluminio ricas en elementos de aleación en relación con la matriz circundante, dará lugar a interacciones microgalvánicas que pueden causar la corrosión de la partícula, o la corrosión de la matriz circundante. Establecieron que un cambio de tamaño en las partículas intermetálicas puede ser importante en términos de distribución de la carga anódica neta durante las pruebas potencioestáticas. Consideraron que el aumento de la fracción del intermetálico absorbe la mayor parte de la carga anódica, y por lo tanto, puede reaccionar en masa. Concluyeron que, probablemente existe un ancho o tamaño máximo crítico para precipitados en aleaciones base aluminio por debajo de los cuales los precipitados de la segunda fase dejan de actuar como entidades electroquímicas distintas. Se especula que el óxido de la matriz podría ser capaz de puentear "pequeños" precipitados.

2.4. BIODIESEL

El gradual reemplazo de los combustibles fósiles por otras formas de energía es un tema de absoluta actualidad, debido al agotamiento de las reservas petroquímicas así como también la toma de conciencia por preservar el medio ambiente [74–77]. Las mayores perspectivas para el futuro están puestas en diversas fuentes de energía como el hidrógeno, la energía eólica, la geotérmica, los biocombustibles [74,76].

El biodiesel, como fuente de energía ecológicamente correcta, resulta de gran interés ya que además de disminuir las emisiones de gases generadores del efecto invernadero, reduce las emisiones de otros gases contaminantes, y puede funcionar como un factor de desarrollo para varias industrias, generando además seguridad energética dentro del país, reduciendo las importaciones de aceite diésel [76,78–85]. Al mismo tiempo, el biodiesel posee también algunas características desfavorables, como inestabilidad oxidativa, propiedades pobres como disolvente a bajas temperaturas, menor proporción de energía y torques más bajos que el diésel de petróleo [86]. Un aspecto de gran importancia es la compatibilidad del biocombustible con los materiales que comúnmente se hallan en contacto con los combustibles convencionales. Deberán considerarse las mejores alternativas para lograr el adecuado manejo del biodiesel.

2.4.1 Características del Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible obtenido a partir de aceites vegetales a través del proceso de transesterificación, y actualmente es considerado uno de los principales candidatos entre las alternativas combustibles para el reemplazo del diésel de petróleo.

La reacción de transesterificación consiste en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido se transforma sucesivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina, liberando en cada etapa un mol de éster metílico [77].

Existe una gran variedad de aceites vegetales y grasas animales que pueden utilizarse como insumo en la fabricación de biodiesel. Entre ellas, valen mencionarse los aceites de soja, de canola, de jatropha, de palma, de girasol, las grasas animales, los aceites de cocina usados, los aceites provenientes de fuentes alternativas, como microalgas, entre muchos otros [77,87].

El biocombustible derivado de estas fuentes puede definirse como un estermonoalquílico de cadena larga de ácidos grasos. La cantidad y el tipo de ácidos grasos saturados y no saturados que contendrá el biodiesel dependerá de la materia prima utilizada para su producción [87]. Los ácidos grasos insaturados con dobles enlaces en su estructura lo hacen más susceptible a la oxidación [86,88].

Las similitudes del biodiesel y el diésel de petróleo en cuanto a ciertas propiedades (viscosidad, densidad, número de cetanos, eficiencia de reacción y cambios de fase) hacen posible que este biocombustible sea considerado como un sustituto directo de los combustibles fósiles [77,78,88]. El biodiesel puede ser usado en los motores diésel modernos en su forma pura o mezclados con diésel de petróleo y son numerosos los autores que reportaron resultados relacionados al uso del biodiesel y sus mezclas en motores diésel [78–86,89–99].

Sin embargo, el biodiesel presenta también algunas características desfavorables, como inestabilidad oxidativa, propiedades pobres como disolvente a bajas temperaturas, menor proporción de energía y torques más bajos que el diésel de petróleo [92,96]. Algunos autores han reportado la formación de gomas y sedimentos en las pruebas de uso en motores [86,91–93,95]

Hasseb et al. [86] señalaron que las características inherentes del biodiesel han sido causa de numerosos problemas operacionales incluyendo incompatibilidad de materiales, varios depósitos en los motores, coquización del inyector, taponamiento del filtro, adhesión de los anillos del pistón. De acuerdo con esto, Sorate et al. [91], mencionan que durante el uso o almacenamiento del biodiesel pueden generarse gomas y sedimentos. En las pruebas de motores a largo plazo, el biodiesel tiende a contribuir a la formación de depósitos en el motor, la degradación de los aceites lubricantes y el taponamiento de los filtros de combustible [92].

En una prueba de larga duración, Dhar et al. [92] encontraron depósitos de carbono en la parte superior del pistón, en la cabeza del cilindro y en la punta del inyector en un motor alimentado por biodiesel de Karanja. A pesar de esto, no se observaron problemas operativos durante las 250 horas de prueba en el motor alimentado por biodiesel en comparación con el alimentado con diésel. Labeckas et al. [94] evaluaron comparativamente un motor diésel de inyección directa funcionando con diésel y con aceite de colza prensado en frío. Señalaron que la coquización de las boquillas de los inyectores dependerá del modo de funcionamiento del motor.

En relación a los depósitos, Geller et al. [93] estudiaron los efectos del almacenamiento sobre las propiedades físicas de biodiesel obtenido a partir de grasa animal y sus mezclas con diésel de petróleo. Las muestras se almacenaron durante un año, en condiciones controladas de laboratorio así como en un ambiente exterior. Encontraron que hasta el 15% de los biocombustibles almacenados se convirtieron en sedimentos durante el almacenamiento. A mayor concentración del biocarburante, mayor fue la concentración de los sedimentos. Si bien la estratificación de las mezclas también fue evidente, señalan que las mismas se eliminan con la homogeneización previa a la utilización del combustible. Además, efectuaron mediciones mensuales de viscosidad y gravedad específica, determinando leves disminuciones en la viscosidad para las muestras con mayor contenido de biodiesel. De acuerdo al trabajo realizado por Anirudh Gautam et al. [95] las propiedades físicas del biodiesel, como la densidad, la viscosidad, el módulo de compresibilidad y la tensión superficial dependerán de la temperatura en la que se emplea el combustible.

Los trabajos revisados evidencian el amplio número de variables que pueden modificarse y que afectan a la eficiencia de los motores. Considerando las múltiples materias primas, las diferentes mezclas que es posible realizar, y las variables asociadas a la combustión y a la eficiencia del motor, resulta de gran complejidad concluir cuáles son las condiciones adecuadas para la utilización del biodiesel en los motores diésel. Yunus Khan et al. [99] al evaluar el efecto del biodiesel sobre diferentes variables concluyeron que, solamente el uso de controladores

electrónicos podrá ayudar a manejar el gran número de variables del motor que afectan el rendimiento y la operación del mismo, para lograr maximizarlo con las menores emisiones.

M. Mofijuret al. [87] realizaron una recopilación de los trabajos señalando, entre otros factores, la importancia de la compatibilidad de los materiales y la durabilidad de los motores utilizando biodiesel. Indicaron que los investigadores no están centrándose en pruebas de este tipo debido a los mayores costos y dificultades que conllevan en comparación con los ensayos necesarios para evaluar la potencia del motor y las emisiones generadas.

2.4.2 Corrosividad del Biodiesel

El comportamiento frente a la corrosión que presentan los materiales que transportan diésel de petróleo ha sido suficientemente estudiado. Así también, la compatibilidad del biodiesel con los materiales de uso común en la industria de los combustibles ha estado estudiándose en los últimos años [86,87,91–95,100–108].

La literatura reporta que el diésel de origen vegetal es más corrosivo que el diésel mineral [86,91,101–107,109,110]. Sin embargo, algunos autores consideran que no existen pruebas de si la medida de esta corrosión está dentro de los límites establecidos para los materiales utilizados en la industria automotriz [86,91].

La degradación del biodiesel por oxidación da lugar a la generación de ácidos orgánicos de cadena corta, como el ácido fórmico, el ácido acético. Algunos autores consideran que la presencia de estos ácidos podría ser la responsable de aumentar la corrosividad del combustible [103,111–114]. Según Fazal et al. [113] el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido linolénico, presentes en el biodiesel, inducen la fácil formación de compuestos peróxidos.

La estabilidad oxidativa del biodiesel es un proceso muy complejo que está influenciado por varios factores, incluyendo la composición del combustible, así como por las condiciones de almacenamiento. Las investigaciones señalan que el contenido de agua y la exposición al aire son dos factores importantes que afectan la degradación del biodiesel. El biodiesel es más higroscópico que el diésel convencional, y en la bibliografía se reporta que debido a la presencia de impurezas y agua, la corrosión natural del biodiesel se incrementa [110,111,113].

De acuerdo a Deyab et al. [108], el principal inconveniente del biodiesel es su alta sensibilidad a la degradación durante el almacenamiento. Señalaron que los productos de degradación incluyen gomas insolubles, ácidos orgánicos y aldehídos y contaminación del agua. Consideran que estos materiales son los principales factores que causan la corrosión de los recipientes.

Sorate et al. [91] resaltaron que cuando el biodiesel es almacenado por un largo tiempo, puede absorber más agua, que a su vez conduce a la hidrólisis de los enlaces éster y por lo tanto a la formación de ácidos grasos libres. Estos ácidos grasos libres pueden estar presentes como resultado de reacciones de transesterificación incompletas. Además de esto, la autooxidación del biodiesel también puede aumentar sus características corrosivas. Los valores de pH caen y la actividad microbiológica responsable de la degradación, se incrementa. Con las reacciones de degradación bióticas, las propiedades del biodiesel también cambian, en particular, el potencial de corrosión en la interface material/combustible aumenta.

En oposición a esto, Chandran et al. [115] tras evaluar las propiedades de biodiesel de palma luego de su empleo en el funcionamiento de un motor diésel, encontraron que factores como el contenido de ácidos o de agua así como la oxidación del biodiesel, no afectaron el funcionamiento del motor. Señalaron entonces, que la conductividad y el contenido de oxígeno disuelto se relacionan con el deterioro del biocombustible, y con su corrosividad [116]. Norouzi et al [117], reportaron que los

factores que mayor influencia tienen sobre la corrosividad del biodiesel son la presencia de oxígeno disuelto y el agua absorbida.

La revisión realizada indica que aún no están claros los factores que generan la corrosividad del biodiesel por lo que los estudios sistemáticos de corrosión en este biocombustible son aún deficientes en gran medida.

2.4.3 Compatibilidad de los Materiales con el Biodiesel

Tanto en su proceso de producción y almacenamiento, así como durante su circulación en un sistema de combustible de un motor diésel típico, el biocombustible estará en contacto con una gran variedad de materiales metálicos y no metálicos. Entre los materiales metálicos es posible mencionar los materiales ferrosos como los aceros y el hierro fundido. Entre los materiales no ferrosos se mencionan las aleaciones base aluminio y base cobre [86,117,118].

Hasseb et al.[86] presentaron una revisión en cuanto a la compatibilidad del biodiesel con partes de automotores. Concluyeron que entre las aleaciones ferrosas y las no-ferrosas, las primeras son más resistentes al ataque en biodiesel.

Sin embargo, de acuerdo a lo reportados por otros autores, los resultados de la compatibilidad de las aleaciones ferrosas con biodiesel resultan muy variados.

Estudios de acero al carbono en biodiesel de soja y biodiesel de girasol [102,119] demostraron la compatibilidad de los mismos. Por otro lado, Cursaru et al. [105] encontraron que la degradación del acero al carbono templado en biodiesel de girasol aumenta al incrementarse la temperatura. Kovács et al. [120] mostraron que el biodiesel de calidad estándar no produjo efectos de corrosión significativos en tanques de almacenamiento de acero al carbono en condiciones operativas normales.

Los trabajos que evaluaron diferentes aceros inoxidable en biodiesel producidos a partir de aceites de soja y de palma [107,121–124] señalaron que los mismos no son susceptibles a sufrir corrosión en dichos medios. Sin embargo, de acuerdo a Pérez-Quiróz et al. [77], el acero inoxidable 439 presenta tendencia a corroerse en biodiesel.

Hu et al. [125] compararon los efectos corrosivos del biodiesel de colza en acero dulce y en acero inoxidable, indicando que la corrosión fue más severa sobre el acero dulce. Jin et al. [109] encontraron que el biodiesel de palma ocasionó picado sobre el acero dulce ASTM 1045, y el ataque se incrementó con la temperatura y el tiempo de exposición. El efecto de la temperatura sobre el acero al carbono también fue reportado por Fazal et al. [126]. Encontraron que luego del ensayo el contenido de agua y los productos de oxidación también aumentaron. Deyab et al. [108] realizaron estudios electroquímicos para investigar la corrosión de acero al carbono en el biodiesel almacenado. Los resultados mostraron que al aumentar el tiempo de almacenamiento del biodiesel aumenta la tasa de corrosión del acero al carbono. David et al. [119] en cambio, reportaron que tanto el acero galvanizado como un acero al carbono son compatibles con el biodiesel de soja, de acuerdo a la norma ASTM G31-72.

Luciano [104] evaluó el potencial corrosivo de biodiesel proveniente del aceite de soja, de mezclas de diésel y 5% biodiesel, y en diésel en estado puro en contacto con el acero al carbono. Los resultados indicaron que el proceso de corrosión del acero al carbono es selectivo y termodinámicamente favorable en contacto con todas las muestras de combustible, pero la velocidad de reacción es muy lenta. La presencia del biodiesel en el diésel aumentó su potencial corrosivo.

En cuanto a las aleaciones no ferrosas, también se pueden mencionar resultados variados. La diversidad en los resultados podría deberse a que, como se menciona en la literatura, la interacción entre los metales y los biocombustibles dependerá del origen de estos últimos [77,102,112,114].

Geller et al. [93] llevaron a cabo un estudio de corrosión con aleaciones ferrosas y no ferrosas, empleando cupones inmersos en las mezclas con 20% y 80% de biocombustibles durante 10 meses. Utilizaron cupones de cobre, acero al carbono, latón, hierro fundido y acero inoxidable 316. Las muestras se almacenaron en un horno controlado a 38°C, empleando la norma ASTM G21-72. Los resultados mostraron que ni el acero al carbono ni el acero inoxidable mostraron pérdida de peso en los medios estudiados, mientras que, el cobre, el latón y el hierro fundido fueron afectados.

Ganduglia et al. [118] mencionaron que ciertos metales como el cobre, plomo, estaño, zinc, y sus aleaciones aceleran el proceso de degradación oxidativa del biodiesel, por lo que el mismo no puede almacenarse en sistemas que contengan estos metales por largos períodos. Meenakshi et al. [114], reportaron que el contacto de estos metales con el biodiesel, produce geles insolubles y sales. Aun así, concluyeron que la mayor susceptibilidad de los materiales, cobre, zinc y bronce, frente a la corrosión dependerá del origen del biodiesel.

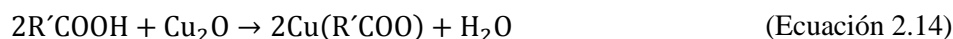
Son varios los trabajos que evalúan comparativamente la resistencia a la corrosión del aluminio, el cobre y otros materiales metálicos, en biodiesel de diferentes orígenes.

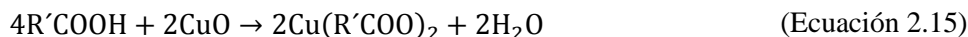
Thangavelu et al. [127] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión del acero suave, el cobre y el aluminio en un biocombustible constituido por una mezcla de biodiesel, diésel y etanol. Encontraron que el aluminio fue el más resistente a la corrosión, mientras que el cobre presentó la menor resistencia, tanto a temperatura ambiente como a 60°C.

Un grupo de investigación de la Universidad de Malaya realizó varios trabajos evaluando el comportamiento frente a la corrosión de diversos materiales en biodiesel de palma [106,107,113,126,128,129]. Por un lado, encontraron que el cobre y el aluminio fueron susceptibles al ataque por biodiesel, en cambio el acero inoxidable no lo fue [107]. Al estudiar comparativamente cobre puro comercial y bronce con plomo, hallaron que el cobre fue más susceptible a sufrir corrosión en el biocombustible empleado [128]. En otro trabajo [129], analizaron la corrosión de metales livianos, como ser el aluminio y el magnesio. Encontraron que el magnesio presentó una velocidad de corrosión mucho mayor que el aluminio, notándose cambios morfológicos y la presencia de picaduras en la superficie del magnesio expuesta al biodiesel, lo que no ocurrió en el aluminio, que presentó claras “líneas de molienda” en su superficie. Los estudios de rayos X no detectaron óxidos ni productos de corrosión.

Hu et al.[125] estudiaron los efectos del biodiesel de aceite de colza y del metanol en las propiedades frente a la corrosión del cobre, aluminio y aleaciones ferrosas. Concluyeron que los materiales más susceptibles fueron el cobre y el acero al carbono. Reportaron evidencias de sales orgánicas sobre el cobre y el aluminio. El cobre mostró la formación de una película de material blanco sobre su superficie mientras que la probeta de aluminio se volvió ligeramente oscura. Encontraron iones en el biodiesel, productos de la oxidación de los metales, así como depósitos orgánicos, que podrían ser óxidos o sales de ácidos orgánicos. Postularon que el óxido que se forma naturalmente sobre el aluminio podría protegerlo del ataque corrosivo.

Debido a la reactividad del cobre frente a los ácidos orgánicos, suponen que las siguientes reacciones tendrían lugar durante el proceso de corrosión [125]:





Concluyeron que los compuestos del cobre catalizan la descomposición del biodiesel.

Cursaru et al. [105] aportaron resultados similares para el cobre en biodiesel de girasol. Propusieron un mecanismo similar para el proceso de corrosión. En adición, señalaron que el Cu_2O es una especie inestable y se transforma rápidamente en CuO o puede reaccionar con el oxígeno disuelto o el CO_2 de la atmósfera y formar $CuCO_3$. Mencionan también que en presencia de oxígeno disuelto y agua en el biodiesel, el cobre puede formar $Cu(OH)_2$. Sin embargo, indicaron que la superficie del aluminio expuesta al biodiesel no mostró ataque, indicando que el aluminio es compatible con el biodiesel de girasol.

De acuerdo a Norouzi et al. [117] consideraron que el cobre y el aluminio son los principales materiales usados en la fabricación de los motores. Por ello estudiaron su comportamiento frente a la corrosión en contacto con diferentes mezclas de biodiesel de colza [101,117]. Encontraron que el proceso de corrosión del cobre fue mucho más rápido que el del aluminio. Adjudicaron esto a la formación de películas de productos de corrosión y su disolución en el biodiesel con una velocidad más rápida en la superficie del cobre. Asimismo, el cobre actuó como un catalizador para la oxidación del biocombustible. Coinciden con Hu et al. y Cursaru et al. [105,125] en que la oxidación del cobre se da mediante las reacciones mencionadas en las ecuaciones 2.12 a 2.15.

Encontraron que los productos de corrosión del aluminio con el biodiesel se transformaron en $Al(OH)_3$ de color blanco en presencia de H_2O . La generación de esta capa protectora de óxido se realiza mediante la formación de oxihidróxido de aluminio cristalino al comienzo del proceso. La presencia de oxígeno en el combustible también resultó en la formación de otra película de óxido Al_2O_3 . Suponen que el Al_2O_3 , por ser una película muy fuerte, no puede romperse fácilmente con los ácidos del biodiesel, y actúa como protección. Sin embargo la película de oxihidróxido no es tan fuerte y puede ser penetrada fácilmente por los ácidos [101].

Fazal et al. [107] estudiaron el mecanismo de corrosión del cobre en biodiesel de palma encontrando que después de un tiempo de inmersión, la formación de compuestos oxigenados en la superficie del cobre redujo las tasas de corrosión.

Pérez-Quiroz et al. [77] efectuaron pruebas de inmersión y pérdida de peso, para evaluar el comportamiento frente a la corrosión del aluminio y del acero inoxidable 439 en contacto con biodiesel. Los resultados indicaron que los materiales presentan tendencia a corroerse, pero no aportan información del mecanismo de corrosión.

Savita Kaul et al. [112] llevaron a cabo un estudio sistemático del comportamiento corrosivo del biodiesel de aceites no comestibles en piezas metálicas de un motor diésel constituidas por una aleación de aluminio. Encontraron que el biodiesel proveniente de aceite de Salvadora causó corrosión sobre las piezas, mientras que los provenientes de aceites de Karanja y Mahua no lo hicieron.

Díaz- Ballote et al. [130] evaluaron el comportamiento frente a la corrosión del aluminio expuesto a biodiesel con diferentes niveles de contaminantes e impurezas, mediante técnicas electroquímicas convencionales. Se encontró que el comportamiento del aluminio en biodiesel contaminado con álcalis es similar al comportamiento corrosivo del biodiesel en soluciones acuosas alcalinas.

La diversidad de los resultados permite concluir que el nivel de ataque de los materiales dependerá de muchos parámetros, y que aún se requieren estudios de compatibilidad del biodiesel con el aluminio, el cobre y las aleaciones de Al-Cu.

2.6. REFERENCIAS

- [1] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1990. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [2] J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, 1999.
- [3] C. Vargel, Corrosion of Aluminium, Elsevier, 2004.
- [4] G.E. Totten, S. MacKenzie, Handbook of Aluminum, 2003.
- [5] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.M. Méndez, C.E. Schvezov, Corrosión electroquímica de las aleaciones Al-Cu en solución de cloruro de sodio, in: An. Del 11° Congr. Binacional Metal. Y Mater., 2011.
- [6] R. Vera, R. Schrebler, G. Layana, F. Orellana, A. Olgúin, Corrosión por picaduras del aluminio y de la aleación Al-6201 en soluciones de NaCl, Rev. Metal. Madrid. 34 (1998) 268–273. doi:10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.793.
- [7] W.R. Osório, J.E. Spinelli, C.M.A. Freire, M.B. Cardona, A. Garcia, The roles of Al₂Cu and of dendritic refinement on surface corrosion resistance of hypoeutectic Al-Cu alloys immersed in H₂SO₄, J. Alloys Compd. 443 (2007) 87–93. doi:10.1016/j.jallcom.2006.10.010.
- [8] M.A. Amin, S.S. Abd El Rehim, S.O. Moussa, A.S. Ellithy, Pitting corrosion of Al and Al-Cu alloys by ClO₄⁻ ions in neutral sulphate solutions, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5644–5652. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.010.
- [9] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.E. Schvezov, S.F. Gueijman, Relationship between structure and properties of Al-Cu alloys, in: Shape Cast. 4th Int. Symp. TMS (The Miner. Met. Mater. Soc., 2011: pp. 207–214.
- [10] J.R. Davis, Introduction, in: Corros. Alum. Alum. Alloy., 1999: pp. 1–24. doi:10.1361.
- [11] L. Chen, N. Myung, P.T.A. Sumodjo, K. Nobe, Comparative electrodisolution and localized corrosion study of 2024Al in halide media, Electrochim. Acta. 44 (1999) 2751–2764. doi:10.1016/S0013-4686(98)00397-1.
- [12] A. Banu, M. Marcu, O. Radovici, C. Pirvu, M. Vasilescu, Electrodisolution studies of three aluminum alloys in acid, neutral and alkaline solutions, Rev. Roum. Chim. 51 (2006) 193–198.
- [13] M. Aravind, P. Yu, M.Y. Yau, D.H.L. Ng, Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering, Mater. Sci. Eng. A. 380 (2004) 384–393. doi:10.1016/j.msea.2004.04.013.
- [14] W.R. Osório, L.C. Peixoto, R. Garcia, A. Garcia, Corrosion behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys in H₂SO₄ and NaCl solutions, Acta Metall. Sin. (English Lett. 22 (2009) 241–246.
- [15] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, in: Corros. Sci., 1999: pp. 1743–1767. doi:10.1016/j.corsci.2011.11.010.
- [16] J. Idrac, P. Skeldon, Y. Liu, T. Hashimoto, G. Mankowski, G. Thompson, et al., Morphology, composition and structure of anodic films on Al-Cu alloys, Passiv. Met. Semicond. Prop. Thin Oxide Layers. 42 (2006) 167–172. doi:10.1016/S0010-938X(99)00063-3.
- [17] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 9 Metallography and Microstructures,

2004.

- [18] D. Féron, Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater, 2007.
- [19] C. Volkan, A.-N. Bayan, Corrosion Chemistry, Scrivener, 2011.
- [20] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140–B151. doi:10.1149/1.1869984.
- [21] Y. Liu, M.A. Arenas, S.J. Garcia-Vergara, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, et al., Behaviour of copper during alkaline corrosion of Al-Cu alloys, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1475–1480. doi:10.1016/j.corsci.2008.01.021.
- [22] W.R. Osório, J.E. Spinelli, I.L. Ferreira, A. Garcia, The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3265–3273. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.004.
- [23] S.A. David, J.M. Vitek, Correlation between solidification parameters and weld microstructures, *Int. Mater. Rev.* 34 (1989) 213–245. doi:10.1179/imr.1989.34.1.213.
- [24] M. Prates de Campos Filho, G.J. Davies, Solidificação e fundição de metais e suas ligas, 1978.
- [25] F.C. Campbell, Fundamentals of Solidification, in: *Phase Diagrams—Understanding the Basics*, 2012: pp. 429–446.
- [26] C. Morando, O. Fornaro, Morphology and phase formation during the solidification of Al-Cu-Si and Al-Ag-Cu ternary eutectic system, *Mater. Res.* 21 (2018) 1–11.
- [27] W.R. Osorio, M. Freire, A. Garcia, The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings, *Mater. Sci. Eng. A.* 402 (2005) 22–32. doi:10.1016/j.msea.2005.02.094.
- [28] W. Kurz, D.J. Fisher, Fundamentals of solidification, 1984.
- [29] Y. Li, N. Mangelinck-Noel, G. Zimmermann, L. Sturz, H. Nguyen-Thi, Effect of solidification conditions and surface pores on the microstructure and columnar-to-equiaxed transition in solidification under microgravity, *J. Alloys Compd.* 749 (2018) 344–354.
- [30] H. Jung, N. Mangelinck-Noel, H. Nguyen-Thi, B. Billiab, Columnar to equiaxed transition during directional solidification in refined Al-based alloys, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 739–746.
- [31] A.E. Ares, C.E. Schvezov, Solidification parameters during the columnar-to-equiaxed transition in lead-tin alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 1611–1625.
- [32] A.E. Ares, C.E. Schvezov, Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of aluminum-zinc and zinc-aluminum alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 38 (2007) 1485–1499.
- [33] A.E. Ares, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, An experimental investigation of the columnar-to-equiaxed grain transition in aluminumcopper hypoeutectic and eutectic alloys, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 2154–2170. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.04.040.
- [34] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 15 Casting, 1992.
- [35] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams, 1992.
- [36] W.D. Callister, J. Wiley, Materials Science and Engineering, 7th ed., 2007.
- [37] G.S. Frankel, D. Landolt, Fundamentals of Corrosion, (n.d.).

- [38] L. Shreir, Corrosion, 1963.
- [39] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, 2003.
- [40] M. Fontana, Corrosion Engineering, 1987.
- [41] R.C. Alkire, Advances in Electrochemical Science and Engineering Volume 8, 2002.
- [42] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Degradación de materiales. Corrosión, 2006.
- [43] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2003.
- [44] J.R. Galvele, Pitting Corrosion, Treatise Mater. Sci. Technol. 23 (1983) 1–57. doi:10.1016/B978-0-12-633670-2.50006-1.
- [45] R. Carranza, G. Duffo, S. Farina, Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales, 2010.
- [46] R. Carranza, Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión. Instituto Sábato. UNSAM-CNEA, 2009.
- [47] B.N. Popov, Passivity, in: Corros. Engineering .Principles Solved Probl., 2015.
- [48] N. Zadorozne, Corrosión bajo tensión de aleaciones Ni-Cr-Mo, 2015.
- [49] I.L. Muller, J.R. Galvele, Pitting potential of high purity binary aluminium alloys-I. AlCu alloys. Pitting and intergranular corrosion, Corros. Sci. 17 (1977) 179–193. doi:10.1016/0010-938X(77)90044-0.
- [50] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J. Pérez-Mariscal, M.A. Rodríguez-Chacón, Estudio mediante E I S de la respuesta electroquímica de la aleación AA5083 frente a señales D G anódicas, Rev. Metal. Madrid. 34 (1998) 37–41.
- [51] R. Orozco-Cruz, R. Galván-Martínez, E.A. Martínez, I. Fernández-Gómez, La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al estudio de degradación de aleaciones de aluminio en solución salina, in: XXV Congr. LA Soc. Mex. ELECTROQUÍMICA, 2010: pp. 693 – 703.
- [52] H.-J. Oh, K.-W. Jang, C.-S. Chi, Impedance Characteristics of Oxide Layers on Aluminium, Bull. Korean Chem. Soc. 20 (1999) 1340 – 1344.
- [53] J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz, An EIS study of aluminium barrier type oxide films formed in different media, Electrochim. Acta. 37 (1992) 2283–2290.
- [54] S.T. Pride, J.R. Scully, J.L. Hudson, Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 3028–3040.
- [55] H. Böhni, H.H. Uhlig, Environmental Factors Affecting the Critical Pitting Potential of Aluminum, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 906. doi:10.1149/1.2412167.
- [56] L. Jinlong, T.D. If, L. Hongyun, Investigation of microstructure and corrosion behavior of burnished aluminum alloy by TEM , EWF , XPS and EIS techniques, Mater. Res. Bull. 83 (2016) 148–154. doi:10.1016/j.materresbull.2016.05.013.
- [57] K. Zhou, B. Wang, Y. Zhao, J. Liu, Corrosion and electrochemical behaviors of 7A09 Al–Zn–Mg–Cu alloy in chloride aqueous solution, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 2509–2515. doi:10.1016/S1003-6326(15)63869-9.
- [58] N.D. Alexopoulos, C. Charalampidou, P. Skarvelis, S.K. Kourkoulis, Synergy of corrosion-

- induced micro-cracking and hydrogen embrittlement on the structural integrity of aluminium alloy, *Eval. Program Plann.* 121 (2017) 32–42. doi:10.1016/j.corsci.2017.03.001.
- [59] X. Zhang, X. Zhou, T. Hashimoto, J. Lindsay, O. Ciuca, C. Luo, et al., The influence of grain structure on the corrosion behaviour of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy, *Eval. Program Plann.* 116 (2017) 14–21. doi:10.1016/j.corsci.2016.12.005.
- [60] J.R. Scully, D.E. Peebles, A.D. Romig, D.R. Frear, C.R. Hills, Metallurgical Factors Influencing the Corrosion of Aluminum , Al-Cu , and Al-Si Alloy Thin Films in Dilute Hydrofluoric Solution, *Metall. Trans. A.* 23 (1992) 2641–2655.
- [61] A.B.Y. Lim, W. Jian, O. Yauw, B. Chylak, C. Lip, Z. Chen, Evaluation of the corrosion performance of Cu – Al intermetallic compounds and the effect of Pd addition, *Microelectron. Reliab.* 56 (2016) 155–161. doi:10.1016/j.microrel.2015.10.012.
- [62] O. Engler, C.D. Marioara, T. Hentschel, H.J. Brinkman, Influence of copper additions on materials properties and corrosion behaviour of Al–Mg alloy sheet, *J. Alloys Compd.* 710 (2017) 650–662. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.298.
- [63] Y. Kim, R.G. Buchheit, P.G. Kotula, Effect of alloyed Cu on localized corrosion susceptibility of Al – Cu solid solution alloys — Surface characterization by XPS and STEM, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7367–7375. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.069.
- [64] K. Zhang, W. Yang, B. Xu, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, et al., Inhibitory effect of konjac glucomanan on pitting corrosion of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution, *J. Colloid Interface Sci.* 517 (2018) 52–60.
- [65] J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit, D.E. Peeblest, Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys, *Corros. Alum. Alum. Alloy.* 35 (1993) 185–195.
- [66] C. Méndez, V. Scheiber, R. Rozicki, A. Kociubczyk, A. Ares, Electrochemical behavior of Sn-Zn alloys with different grain structures in chloride-containing solutions, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 1084–1096.
- [67] A.E. Ares, L.M. Gassa, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, Correlation between thermal parameters, structures, dendritic spacing and corrosion behavior of Zn-Al alloys with columnar to equiaxed transition, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 1355–1361. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.11.169.
- [68] A.E. Ares, L.M. Gassa, Corrosion susceptibility of Zn-Al alloys with different grains and dendritic microstructures in Nacl solutions, *Corros. Sci.* 59 (2012) 290–306. doi:10.1016/j.corsci.2012.03.015.
- [69] W.R. Osório, C.M. Freire, A. Garcia, The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 179–191. doi:10.1016/j.jallcom.2005.01.035.
- [70] F.M. Queiroz, M. Magnani, I. Costa, H.G. de Melo, Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2646–2657.
- [71] J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit, D.E. Peeblest, Electrochemical characteristics of the Al₂%Cu, Al₃%Ta and Al₃%Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys, *Corros. Sci.* 35 (1993) 185–195.
- [72] W.R. Osório, C.M. Freire, R. Caram, A. Garcia, The role of Cu-based intermetallics on the pitting corrosion behavior of Sn – Cu , Ti – Cu and Al – Cu alloys, *Electrochim. Acta.* 77 (2012) 189–197. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.106.

- [73] K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, *Scr. Mater.* 63 (2010) 1201–1204. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.08.035.
- [74] J. Adámoli, R. Ginzburg, S. Torrella, L. Adámoli, BIOCOMBUSTIBLES: perspectivas ambientales en la Región Chaqueña, in: *BIOENERGÍA 2006 Av. Y Perspect. Selección Present. Corresp. Al Simp. Int. BIOENERGÍA*, 2006: pp. 129–146.
- [75] E.L. Ploschuk, L.B. Windauer, Desarrollo de cultivos no tradicionales para la producción de biodiesel , in: *BIOENERGÍA 2006 Av. Y Perspect. Selección Present. Corresp. Al Simp. Int. BIOENERGÍAavances Y Perspect. 2006.*, 2006: pp. 69–81.
- [76] G. Botta, H. Rosatto, M. Tourn, E. Soza, D. Rivero, S. Stadler, et al., BIODIESEL . Desempeño en un motor de tractor agrícola, in: *BIOENERGÍA 2006 Av. Y Perspect. Selección Present. Corresp. Al Simp. Int. BIOENERGÍA*, 2006: pp. 1–14.
- [77] J.T. Pérez-Quiroz, N.L. Araujo-Arreola, A.I. Torres-Murillo, J. Porcayo-Calderón, M. Rendón-belmonte, J. Terán-Guillen, et al., Corrosión y degradación de materiales por bio-combustibles, *OmniaScience.* (2013) 69–85.
- [78] A.A. Elshaib, M.M. Kamal, A.A. Elahwany, Performance of a diésel engine fueled by waste cooking oil biodiesel , *J. Energy Inst.* 87 (2014) 11–17. doi:10.1016/j.joei.2014.02.001.
- [79] S. Bari, Performance, combustion and emission tests of a metro-bus running on biodiesel - ULSD blended (B20) fuel, *Appl. Energy.* 124 (2014) 35–43. doi:10.1016/j.apenergy.2014.03.007.
- [80] S. Bari, I. Saad, Performance and emissions of a compression ignition (CI) engine run with biodiesel using guide vanes at varied vane angles, *Fuel.* 143 (2015) 217–228. doi:10.1016/j.fuel.2014.11.050.
- [81] E. Öztürk, Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diésel engine fuelled with canola oil-hazelnut soapstock biodiesel mixture, *Fuel Process. Technol.* 129 (2015) 183–191. doi:10.1016/j.fuproc.2014.09.016.
- [82] A.K. Agarwal, A. Dhar, J.G. Gupta, W. Il Kim, K. Choi, C.S. Lee, et al., Effect of fuel injection pressure and injection timing of Karanja biodiesel blends on fuel spray, engine performance, emissions and combustion characteristics, *Energy Convers. Manag.* 91 (2015) 302–314. doi:10.1016/j.enconman.2014.12.004.
- [83] A. Dhar, A.K. Agarwal, Experimental investigations of the effect of pilot injection on performance, emissions and combustion characteristics of Karanja biodiesel fuelled CRDI engine, *Energy Convers. Manag.* 93 (2015) 357–366. doi:10.1016/j.enconman.2014.12.090.
- [84] A. Dhar, A.K. Agarwal, Effect of Karanja biodiesel blends on particulate emissions from a transportation engine, *Fuel.* 141 (2015) 154–163. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.124.
- [85] R. Prakash, R.K. Singh, S. Murugan, Experimental investigation on a diésel engine fueled with bio-oil derived from waste wood-biodiesel emulsions, *Energy.* 55 (2013) 610–618. doi:10.1016/j.energy.2013.03.085.
- [86] A.S.M.A. Haseeb, M.A. Fazal, M.I. Jahirul, H.H. Masjuki, Compatibility of automotive materials in biodiesel : A review, *Fuel.* 90 (2011) 922–931. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.042.
- [87] M. Mofijur, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, A.E. Atabani, M. Shahabuddin, S.M. Palash, et al., Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics , engine durability and materials compatibility : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 28 (2013) 441–455. doi:10.1016/j.rser.2013.07.051.

- [88] R. Prakash, R.K. Singh, S. Murugan, Experimental studies on combustion, performance and emission characteristics of diesel engine using different biodiesel bio oil emulsions, *J. Energy Inst.* 88 (2015) 64–75. doi:10.1016/j.joei.2014.04.005.
- [89] D. Subramaniam, A. Murugesan, A. Avinash, A. Kumaravel, Bio-diesel production and its engine characteristics - An expatiated view, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 361–370. doi:10.1016/j.rser.2013.02.002.
- [90] Y. Lee, K.Y. Huh, Numerical study on spray and combustion characteristics of diesel and soy-based biodiesel in a CI engine, *Fuel*. 113 (2013) 537–545. doi:10.1016/j.fuel.2013.05.106.
- [91] K.A. Sorate, P. V. Bhale, Biodiesel properties and automotive system compatibility issues, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2014) 777–798. doi:10.1016/j.rser.2014.08.079.
- [92] A. Dhar, A.K. Agarwal, Effect of Karanja biodiesel blend on engine wear in a diesel engine, *Fuel*. 134 (2014) 81–89. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.039.
- [93] D.P. Geller, T.T. Adams, J.W. Goodrum, J. Pendergrass, Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity, *Fuel*. 87 (2008) 92–102. doi:10.1016/j.fuel.2007.03.043.
- [94] G. Labeckas, S. Slavinskas, Performance of direct-injection off-road diesel engine on rapeseed oil, *Renew. Energy*. 31 (2006) 849–863. doi:10.1016/j.renene.2005.05.009.
- [95] A. Gautam, A.K. Agarwal, Determination of important biodiesel properties based on fuel temperature correlations for application in a locomotive engine, *Fuel*. 142 (2015) 289–302. doi:10.1016/j.fuel.2014.10.032.
- [96] H.K. Rashedul, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, A.M. Ashraful, S.M. Ashrafur Rahman, S.A. Shahir, The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine, *Energy Convers. Manag.* 88 (2014) 348–364. doi:10.1016/j.enconman.2014.08.034.
- [97] A.M. Ashraful, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, H.K. Rashedul, H. Sajjad, M.J. Abedin, Influence of anti-corrosion additive on the performance, emission and engine component wear characteristics of an IDI diesel engine fueled with palm biodiesel, *Energy Convers. Manag.* 87 (2014) 48–57. doi:10.1016/j.enconman.2014.06.093.
- [98] M.M. Roy, W. Wang, M. Alawi, Performance and emissions of a diesel engine fueled by biodiesel -diesel, biodiesel -diesel -additive and kerosene-biodiesel blends, *Energy Convers. Manag.* 84 (2014) 164–173. doi:10.1016/j.enconman.2014.04.033.
- [99] T.M. Yunus Khan, I.A. Badruddin, A. Badarudin, N.R. Banapurmath, N.J. Salman Ahmed, G.A. Qadir, et al., Effects of engine variables and heat transfer on the performance of biodiesel fueled IC engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 682–691. doi:10.1016/j.rser.2015.01.025.
- [100] M. Sgroi, G. Bollito, G. Saracco, S. Specchia, BIOFEAT: Biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit: Study of the feed system, *J. Power Sources*. 149 (2005) 8–14. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.059.
- [101] S. Norouzi, F. Eslami, M.L. Wyszynski, A. Tsolakis, Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 204–210. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.016.
- [102] M.M. Maru, M.M. Lucchese, C. Legnani, W.G. Quirino, A. Balbo, I.B. Aranha, et al., Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009)

1175–1182. doi:10.1016/j.fuproc.2009.05.014.

- [103] B. Singh, J. Korstad, Y.C. Sharma, A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3401–3408. doi:10.1016/j.rser.2012.02.042.
- [104] M.A. Luciano, Avaliação da corrosão do aço carbono ASTM A-36 quando em contato com biodiesel de variadas matrizes e diésel aditivado com 5% de biodiesel, (2011).
- [105] D.L. Cursaru, G. Brănoiu, I. Ramadan, F. Miculescu, Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel, *Ind. Crops Prod.* 54 (2014) 149–158. doi:10.1016/j.indcrop.2014.01.032.
- [106] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Degradation of automotive materials in palm biodiesel, *Energy.* 40 (2012) 76–83. doi:10.1016/j.energy.2012.02.026.
- [107] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Comparative corrosive characteristics of petroleum diésel and palm biodiesel for automotive materials, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1308–1315. doi:10.1016/j.fuproc.2010.04.016.
- [108] M.A. Deyab, S.T. Keera, On corrosion and corrosion inhibition of carbon steel in stored biodiesel : electrochemical (AC and DC) studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68 (2016) 187–191. doi:10.1016/j.jtice.2016.08.035.
- [109] D. Jin, X. Zhou, P. Wu, L. Jiang, H. Ge, Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel, *Renew. Energy.* 81 (2015) 457–463. doi:10.1016/j.renene.2015.03.022.
- [110] A.A. Amaya, O.E. Piamba, J.J. Olaya, ESTUDIO DE LOS EFECTOS CORROSIVOS DEL DIÉSEL Y BIODIESEL SOBRE UNA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS, *Rev. Latinoam. Metal. Y Mater.* 34 (2014) 289–295.
- [111] T. Tsuchiya, H. Shiotani, S. Goto, G. Sugiyama, A. Maeda, Japanese Standards for Diésel Fuel Containing 5% fame blended Diésel Fuels and Its Impact on Corrosion, *SAE Tech. Pap.* (2006). doi:10.4271/2006-01-3303.
- [112] S. Kaul, R.C. Saxena, A. Kumar, M.S. Negi, A.K. Bhatnagar, H.B. Goyal, et al., Corrosion behaviour of biodiesel from seed oils of Indian origin on diésel engine parts, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 303–307.
- [113] M.A. Fazal, B.S. Sazzad, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Inhibition study of additives towards the corrosion of ferrous metal in palm biodiesel, *Energy Convers. Manag.* 122 (2016) 290–297.
- [114] H.N. Meenakshi, Comparison on the corrosion rates of copper, zinc and brass in Pongamia and Jatropha biodiesel, *Anisha Anand, Shyamal, R Sharatha, R.* 24 (2017) 417–423.
- [115] D. Chandran, H.K. Ng, L.L.N. Harrison, S. Gan, Y.M. Choo, Physico-chemical properties changes of palm biodiesel fuel under diésel engine operation, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 3 (2015) 151.
- [116] D. Chandran, H.K. Ng, L.L.N. Harrison, S. Gan, Y.M. Choo, Investigation of the effects of palm biodiesel dissolved oxygen and conductivity on metal corrosion and elastomer degradation under novel immersion method, *Appl. Therm. Eng.* 104 (2016) 294–308.
- [117] S. Norouzi, K. Hazeri, M. Wyszynski, T. Athanasios, Investigation on the effects of temperature, dissolved oxygen and water on corrosion behaviour of aluminium and copper exposed to diésel -type liquid fuels, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 220–231.
- [118] F.G. Ganduglia, *Manual de biocombustibles*, 2009.

- [119] D.M. Fernandes, R.H.O. Montes, E.S. Almeida, A.N. Nascimento, P. V. Oliveira, E.M. Richter, et al., Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels, *Fuel*. 107 (2013) 609–614. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.010.
- [120] A. Kovács, J. Tóth, G. Isaák, I. Keresztényi, Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel , *Fuel Process. Technol.* 134 (2015) 59–64. doi:10.1016/j.fuproc.2015.01.014.
- [121] E.F.D.E. Miranda, Comportamento quanto à corrosão de aços inoxidáveis na produção do biodiesel , Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2009.
- [122] A.S. Román, M.S. Barrientos, F. Harms, C.M. Méndez, A.E. Ares, Resistencia corrosión de acero inoxidable AISI 304L en biodiesel de soja, *An. AFA*. 27 (2016) 14–18.
- [123] A.S. Roman, C.M. Mendez, A.E. Ares, Corrosión de un acero inoxidable austenítico en biodiesel , *An. AFA*. 26 (2015) 128–134.
- [124] A.S. Román, C.M. Méndez, A.E. Ares, Corrosion Resistance of Stainless Steels in Biodiesel , in: *Shape Cast. 6th Int. Symp. TMS (The Miner. Met. Mater. Soc. 2016, 2016: pp. 109–116.*
- [125] E. Hu, Y. Xu, X. Hu, L. Pan, S. Jiang, Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol, *Renew. Energy*. 37 (2012) 371–378. doi:10.1016/j.renene.2011.07.010.
- [126] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Effect of temperature on the corrosion behaviour of mild steel upon exposure to palm biodiesel , *Energy*. 36 (2011).
- [127] S.K. Thangavelu, A.S. Ahmed, F.N. Ani, Impact of metals on corrosive behavior of biodiesel -diésel -ethanol (BDE) alternative fuel, *Renew. Energy*. 94 (2016) 1–9.
- [128] A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, L.J. Ann, M.A. Fazal, Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel , *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 329–334. doi:10.1016/j.fuproc.2009.11.004.
- [129] K. V. Chew, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, M.A. Fazal, M. Gupta, Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel : A comparative evaluation, *Energy*. 57 (2013) 478–483. doi:10.1016/j.energy.2013.04.067.
- [130] L. Díaz- Ballote, J.F. López- Sansores, L. Maldonado-López, L.F. Garfias-Mesias, Corrosion behavior of aluminium exposed to a biodiesel , *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 41–44.

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES

Se trabajó con probetas de aleaciones base aluminio hipoeutécticas, con las siguientes composiciones: Al-1% Cu, Al-4,5% Cu y Al-15% Cu, y con una aleación de composición eutéctica Al-33,2% Cu. Las mismas se obtuvieron por solidificación direccional ascendente en un horno cilíndrico a resistencias, de disposición vertical [1].

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA SOLIDIFICADA

3.2.1 Revelado de la Macroestructura

Para evidenciar si las probetas estudiadas presentaron el fenómeno de transición de estructura columnar a equiaxial (TCE), se realizó el revelado de la macroestructura. Para ello se desbastaron las probetas utilizando papeles de CSi desde granulometría #60 hasta #1200. El ataque químico se realizó a temperatura ambiente, por un tiempo aproximado de entre 5 y 20 minutos (dependiendo de la composición de la aleación), empleándose dos soluciones diferentes [2,3]:

- una solución de 15 ml HF; 4,5 ml HNO₃; 9 ml HCl y 271,5 ml H₂O; para las probetas con contenido de cobre menor al 10%
- una solución de 320 ml HCl; 160 ml HNO₃ y 20 ml HF, para las aleaciones con un contenido de cobre mayor al 10%.

De esta manera fue posible identificar en cada una de ellas, a través de la observación visual, una zona de granos columnares, una zona donde coexisten los granos columnares y los granos equiaxiales, denominada TCE, y una zona de granos equiaxiales.

3.2.2 Revelado de la Microestructura

Para el análisis de las microestructuras, las probetas se lijaron con papeles de CSi hasta granulometría #1200 y se pulieron con alúmina de 0,3 micrones hasta un acabado espejular. Luego, se realizó un ataque químico a temperatura ambiente con una solución de 2,5 ml HNO₃; 1,5 ml HCl; 1 ml HF y 95 ml H₂O [2,4] durante diferentes períodos de tiempo, dependiendo de la composición de la probeta y hasta alcanzar el revelado de la microestructura:

- 5 segundos para Al-1%Cu;
- 15 segundos para Al-4,5%Cu,
- 35 segundos para Al-15%Cu
- 10 segundos para Al-33,2% Cu.

3.2.3 Medición del espaciamiento dendrítico secundario y del espaciamiento lamelar

Empleando un microscopio óptico (MO) y con la ayuda del programa de procesamiento de imágenes TSVIEW, se obtuvieron los valores de los espaciamientos dendríticos secundarios, λ_2 , para las aleaciones hipoeutécticas, y los valores del espaciamiento lamelar, λ , de acuerdo a la norma ASTM E112-96. Específicamente, en el desarrollo del trabajo se emplea el Método de Intersección Lineal [5]. En la Figura 3.1 se ejemplifica cómo se desarrolló el método para la determinación de los valores de λ_2 (Figura 3.1 a) y los valores de λ , (Figura 3.1 b).

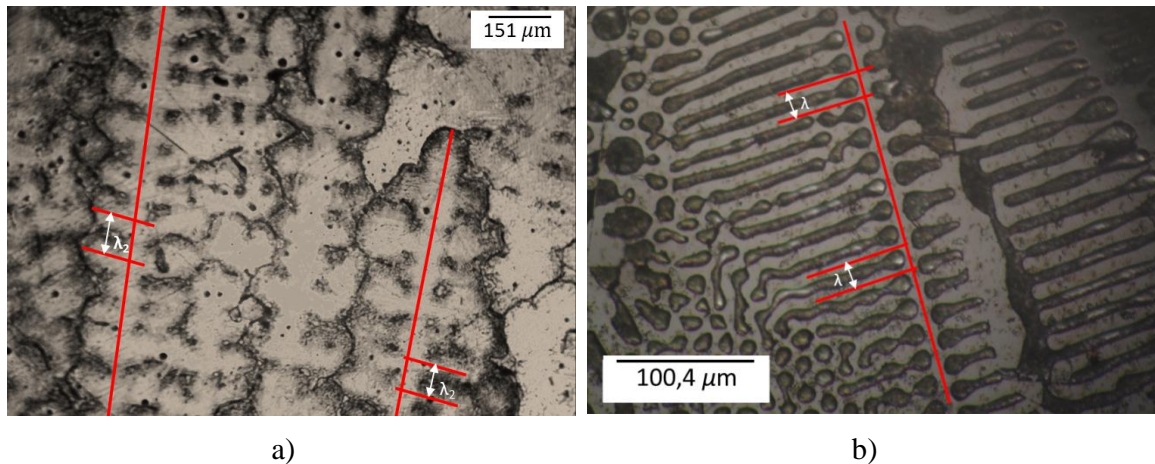


Figura 3.1. Desarrollo del Método de Intersección Lineal para la medición de λ_2 y λ .

3.2.4 Determinación del Porcentaje de Fases

Empleando un microscopio óptico (MO) y con la ayuda del programa de procesamiento de imágenes TSVIEW, se determinaron los porcentajes de fase α (en la matriz dendrítica), en cada muestra hipoeutéctica, utilizando el método de intersección lineal [5].

3.3 OBTENCIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO

Las probetas evidenciaron la transición de estructura de granos de columnar a equiaxial. Las mismas se cortaron longitudinalmente para obtener los electrodos de trabajo con las tres estructuras de granos presentes: columnar, C, equiaxial, E, y con transición de estructura columnar a equiaxial, TCE. Los electrodos se prepararon desbastándolos hasta papel de CSi #1200, se limpiaron con agua desmineralizada y luego se secaron mediante flujo natural de aire.

3.4 MEDIOS PARA ENSAYOS

En la primera parte del trabajo de Tesis, se realizaron los ensayos electroquímicos en soluciones de NaCl con tres concentraciones diferentes: 0,1 M, 0,5 M y 1 M.

En la segunda etapa del trabajo experimental, se trabajó con biodiesel de origen industrial producido a partir de aceite de soja. El mismo se obtuvo como una donación de la empresa "BioNogoya", perteneciente al grupo Bolzán, ubicada en la provincia de Entre Ríos, Argentina. En la Tabla 3.1 se presenta la composición del biodiesel, provista por la empresa BioNogoyá.

El grupo Bolzán cuenta con una planta de elaboración que produce Biodiesel, a base de aceite de soja, como materia prima principal. La producción de Biodiesel es de operación continua. La planta cuenta con un Laboratorio de Análisis, dotado de tecnología apropiada para realizar los distintos tests inherentes, con seguridad operativa. Esta planta se encuentra actualmente habilitada para proveer de biodiesel al corte Nacional, con una producción anual de 10800 toneladas.

Tabla 3.1 Composición del biodiesel empleado.

	Métodos	Biodiesel BioNogoyá
Contenido de esteres	EN 14103:2011	99,10
Esteres Metílico del ácido linolénico		8,20
Densidad a 15° C	ASTM D-1298-12b	885,90
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D-445-12	4,01
Punto de inflamación	ASTM D93-13e1	167,00
Contaminación Total	EN 12662:1998	10,50
Contenido de agua	ASTM D-4928-12	0,04
Contenido de monoglicéridos	UNE EN 14105:2003	0,65
Contenido de diglicéridos	UNE EN 14105:2003	0,19
Contenido de triglicéridos	UNE EN 14105:2003	0,03
Glicerina libre	UNE EN 14105:2003	0,01
Glicerina total	UNE EN 14105:2003	0,21
Índice de acidez	ASTM D-664-11a	0,27
Estabilidad a la oxidación a 110°C	EN 14112:2003	9,90
Punto de enturbiamiento	ASTM D-2500-11	1,00

3.5 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

➤ Curvas de Polarización Potenciodinámica

A la gráfica de la densidad de corriente en función del sobrepotencial se la denomina curva de polarización. Si un metal se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el metal y la solución, pero no habrá un pasaje neto en ninguna de las dos direcciones. Sin embargo, al circular una corriente neta el potencial del metal varía, observándose un sobrepotencial. Este sobrepotencial, que puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor, es el que define el comportamiento del metal. Cuando el sobrepotencial es positivo circulará por la interfase metal-solución una corriente positiva, y el metal se corroerá. Midiendo la corriente que circula a cada sobrepotencial se obtiene una curva de polarización anódica [6].

La polarización potenciodinámica es ampliamente utilizada para determinar el comportamiento frente a la corrosión de los metales y aleaciones en función del potencial en entornos de interés [6]. Estas curvas se obtienen variando el potencial a una velocidad constante y registrando simultáneamente la variación de la corriente anódica [6]. Representan una relación de potencial, E/Densidad de corriente, i , que permite obtener información respecto al comportamiento del material. En la Figura 3.2 se presenta una curva de polarización potenciodinámica genérica.

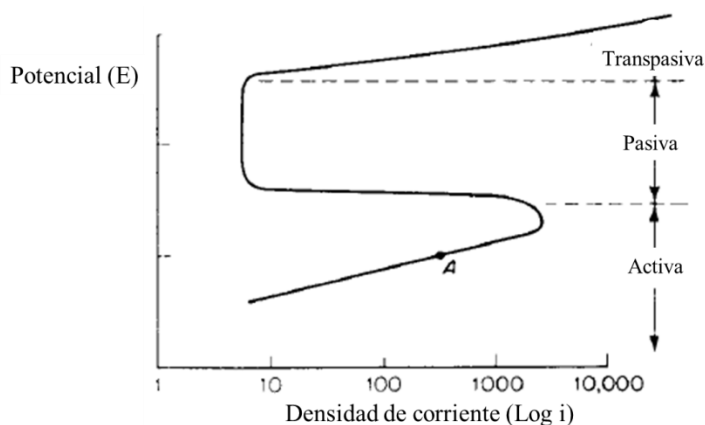


Figura 3.2. Curva de polarización genérica de un metal [7]

Para un sobrepotencial pequeño, al cumplirse la ley de Tafel, se suele observar una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente. A sobrepotenciales mayores comienzan a influir otros factores (difusión de productos o de reactantes, acumulación de productos de corrosión, formación de óxido, etc.), la relación lineal deja de cumplirse el metal y se disuelve en forma activa. Si se sigue subiendo el potencial, se observa en algunos casos que la corriente presenta un cambio brusco. En tales condiciones la corriente de disolución puede disminuir cuatro, cinco o más órdenes de magnitud, y aparecerá lo que se conoce como pasividad. Sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución. Las propiedades de esta película definen el comportamiento que presentará el metal a potenciales más altos. En ciertas soluciones, por encima de un determinado potencial, la película pasiva puede perder estabilidad. Esto ocurre en general en forma localizada y produce un aumento sustancial en la velocidad de disolución del metal. Es el fenómeno conocido como picado, y este potencial se conoce como potencial de picado, E_p . Cuanto más noble es este potencial, obtenido a una velocidad de barrido fija, la aleación utilizada es menos susceptible a la iniciación de esta forma de corrosión localizada por picado [8].

➤ Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito [9]. Una multitud de procesos microscópicos fundamentales tienen lugar a lo largo de la celda cuando se la estimula eléctricamente y, en conjunto, conducen a la respuesta eléctrica global [10].

La EIE utiliza pequeñas señales periódicas para perturbar la superficie de un electrodo y medir una respuesta electroquímica que puede analizarse para obtener información sobre los mecanismos de corrosión y la cinética de la corrosión [11].

El procedimiento experimental más común implica aplicar una señal de potencial al electrodo y medir la respuesta de la corriente a diferentes frecuencias. Las señales de voltaje y corriente están relacionadas por la impedancia de manera análoga a la ley de Ohm [11]:

$$z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

El término $z(\omega)$ se conoce como impedancia y explica la relación entre las amplitudes de las señales de voltaje y corriente, así como el cambio de fase entre ellas.

De esta manera, el equipo empleado, procesa las medidas de potencial- tiempo y corriente- tiempo, dando como resultado valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia para cada valor de frecuencia es lo que se conoce como “espectros de impedancias”.

El análisis de la información generada por la técnica de EIE puede realizarse a partir de las gráficas, o mediante el ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos equivalentes. En general, la celda electroquímica puede ser considerada como la impedancia de una pequeña excitación sinusoidal. Por lo tanto, es posible representar su comportamiento por un circuito equivalente de resistencias y condensadores por los que pasa la misma corriente con la misma amplitud y el mismo ángulo de fase que en la celda real bajo una excitación dada [12].

3.5.1 Ensayos Electroquímicos en NaCl

➤ Curvas de Polarización Potenciodinámicas Cíclicas en NaCl

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica cíclica, siguiendo la Norma G61 - 86[13], empleando un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600®.

Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos de vidrio Pyrex® (ASTM G-5), con una lámina de platino como contraelectrodo y con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) ($V_{ECS} = 0,244V_{ENH}$). En la Figura 3.3 se presenta el sistema experimental empleado. La celda está provista de un sistema para burbujeo de gas inerte en caso de que se necesite eliminar la presencia de oxígeno de la solución. La circulación gaseosa puede mantenerse por encima del nivel del líquido previamente desoxigenado durante la ejecución del experimento, para asegurar una atmósfera controlada sobre la solución pero sin alterar el régimen hidrodinámico. Además, posee un capilar de Luggin cuya función es minimizar la caída óhmica entre el electrodo de referencia y la superficie del electrodo de trabajo. La distancia máxima de acercamiento del capilar de Luggin está determinada por la no interferencia en la distribución de corriente sobre la superficie del electrodo de trabajo [8].

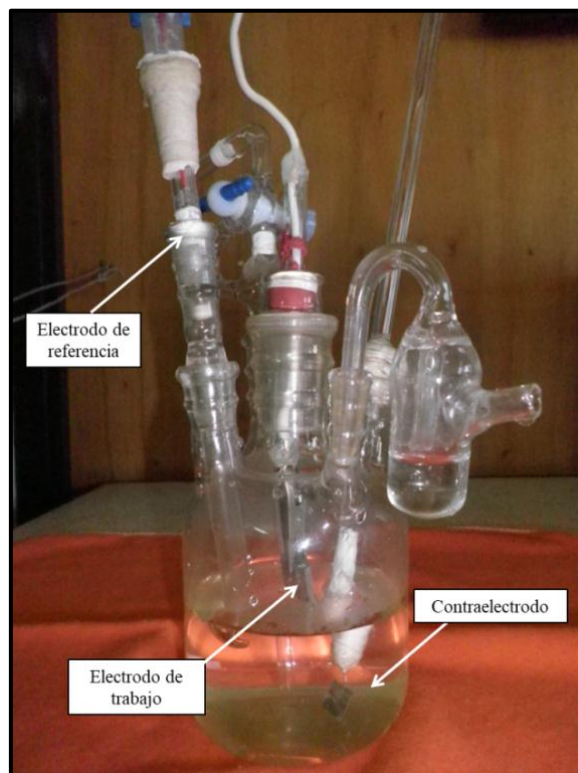


Figura 3.13. Celda electroquímica empleada para las medidas electroquímicas en el extracto en NaCl.

Como electrolito se empleó una solución de NaCl, con tres concentraciones diferentes: 0,1 M NaCl, 0,5 M NaCl y 1 M NaCl. De manera previa a cada experiencia, se removió el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 10 minutos. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

El barrido de las curvas se realizó a una velocidad de 0,16 m/s. Primeramente, se realizaron las medidas en las soluciones más concentradas. Se inició desde un potencial 300 mV menor al potencial de circuito abierto, hacia potenciales más anódicos. La inversión del sentido de la polarización se realizó al alcanzar los 100 mA/cm². Debido a las condiciones menos agresivas de la solución 0,1 M, al realizar los ensayos en dicha solución se alcanzaron valores muy altos de potencial, cercanos a la evolución de oxígeno, por lo tanto se decidió invertir las curvas antes de lo previsto, a 50 mA/cm², continuando hasta alcanzar nuevamente el potencial de corrosión, E_c , o hasta cerrar el ciclo de histéresis.

La superficie de los electrodos se observó antes y después de las curvas de polarización con microscopio óptico metalográfico Nikon Epiphot y microscopios electrónicos de barrido. El microscopio Nikon pertenece al laboratorio del ProMyF y los equipos de microscopía

electrónica de barrido pertenecen a la Universidad Nacional del Nordeste (SEM Joel 5800LV) y a la Comisión Nacional de Energía Atómica (SEM Fei Quanta 200). Además, se realizaron análisis de espectroscopía dispersiva en energía (EDS) mediante el detector de rayos X del SEM Fei Quanta 200 de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

➤ Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en NaCl

Las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se realizaron mediante un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 300[®]. Antes de cada experiencia, se removió el oxígeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 10 minutos. Se efectuó un período de estabilización de 600 segundos para determinar el potencial de circuito abierto y se trabajó con una amplitud de potencial de 10 mV alrededor de este valor [14]. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Los resultados experimentales obtenidos se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente utilizando el método de mínimos cuadrados no lineales [15]. Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, entre otros) que dan la misma respuesta, a todos los valores de frecuencia, que la celda en estudio.

El empleo de los circuitos equivalentes implica que se estimen los valores de los parámetros que lo constituyen, se simule la respuesta que se obtendría con dicho circuito y se la compare con los datos experimentales [16]. El circuito equivalente debe reproducir los espectros de impedancia medidos.

3.5.2 Ensayos Electroquímicos en Biodiesel

➤ Obtención del Extracto Acuoso

Para la obtención de la solución utilizada para las medidas electroquímicas, se empleó un biodiesel de origen industrial producido a partir de aceite de soja. Debido a la alta resistividad del mismo, se realizó una extracción acuosa para obtener la fracción iónica acuosa del biocombustible, que genera el proceso de corrosión [17]. Se midieron 50 ml de biodiesel y 100 ml de agua desionizada (Figura 3.4), se mezclaron durante 10 minutos para formar una emulsión (Figura 3.5 a), y se dejaron reposar durante 20 horas en una ampolla de decantación [17] (Figura 3.5 b). Luego de transcurrido este tiempo, se extrajo la fase acuosa que se utilizó como medio para los ensayos electroquímicos, manteniéndolo naturalmente aireado y a temperatura ambiente.

A dicho extracto se le realizaron medidas de pH, conductividad y concentración de Cl^- al extracto obtenido, a temperatura ambiente (25°). La conductividad y el pH se midieron a través de un medidor de conductividad ADWA AD8000, ajustado a los estándares de la norma ASTM D 11252. Estas medidas se realizaron por triplicado.

Los iones Cl^- se cuantificaron midiendo la turbidez del medio agregando nitrato de plata 0,01N (AgNO_3) en cantidades determinadas y comparando estas mediciones con una curva calibrada con estándares [18]. Para ello se utilizó un turbidímetro marca HANNA[®]HI 98703.

➤ Curvas de Polarización Potenciodinámicas Cíclicas en Biodiesel

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de vidrio Pyrex[®] de tres electrodos (ASTM G-5), empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino (Figura 3.6).

Se realizaron las curvas de polarización potenciodinámica cíclicas, iniciando el barrido a 300 mV por debajo potencial de circuito abierto para luego aumentar el potencial en el sentido anódico a una velocidad de 0,16 mV/s. Cuando la corriente alcanzó el valor de 5 mA/cm², se

invirtió el sentido de la polarización, finalizando la medida al alcanzar nuevamente el potencial de circuito abierto.

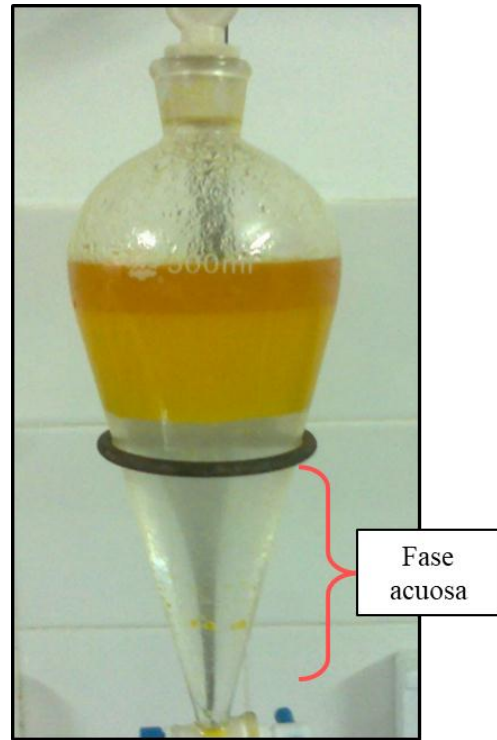
La superficie de los electrodos se observó antes y después de las curvas de polarización con un microscopio óptico metalográfico Nikon Epiphot y con un microscopio electrónico de barrido Fei Quanta 200 a la Comisión Nacional de Energía Atómica. Además, se realizaron análisis EDS mediante el SEM Fei Quanta 200 de la Comisión Nacional de Energía Atómica.



Figura 3.4. Sistema formado por 50 ml de biodiesel y 100 ml de agua desionizada



a)



b)

Figura 3.5. a) Emulsión formada luego de 10 minutos de agitación, b) Fases separadas luego de 20 horas de reposo.

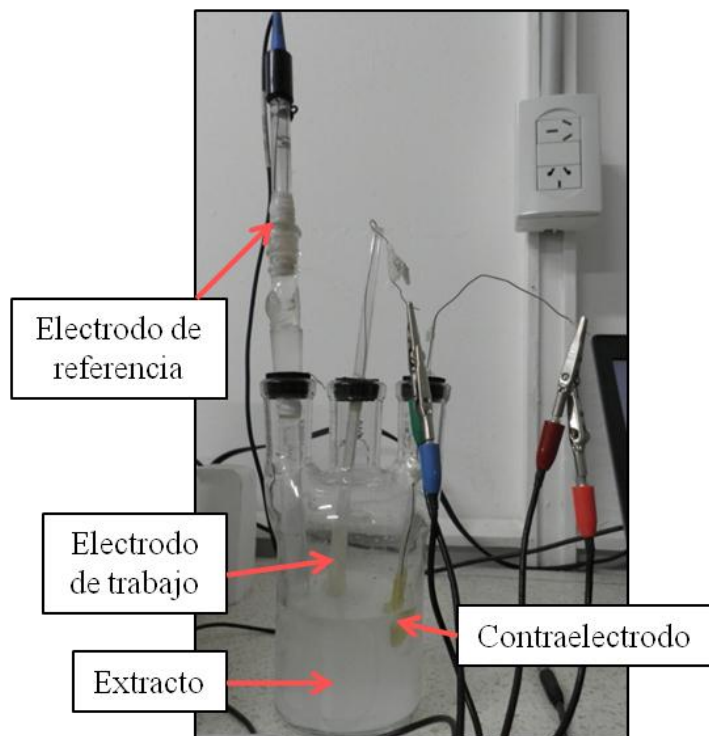


Figura 3.6. Celda electroquímica empleada para las medidas electroquímicas en el extracto acuoso de biodiesel.

➤ Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Biodiesel

Se efectuaron también medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) empleando un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 300[®]. Se realizó un período inicial de estabilización del sistema de 600 segundos para determinar el potencial de circuito abierto y se trabajó con una amplitud de potencial de 10 mV alrededor de este. Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales [15]

➤ Medidas de Velocidad de Corrosión

Las medidas de velocidad de corrosión, V_c , se realizaron por dos métodos diferentes y se compararon los resultados obtenidos. Las técnicas electroquímicas aplicadas para el cálculo se basan en la ecuación de Stern-Geary [19], que relaciona la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , con la resistencia a la polarización, R_p para reacciones sencillas, controladas por la transferencia de carga (Ecuación 3.1)

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, y R_p se obtuvo por el Método de Polarización Lineal.

Para la determinación de las pendientes de Tafel, se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica en un entorno reducido de potenciales, esto es 30 mV alrededor de E_c , tanto en zonas catódicas como anódicas. De acuerdo al Método de Polarización Lineal [19], R_p puede gráficamente obtenerse como la tangente a la curva de polarización en E_c , (Ecuación 3.3)

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_c} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Aplicando la ley de Faraday, (Ecuación. 3.4) [6], se convirtió la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} en la velocidad de penetración del material V_c , expresada en mm/año. PM es el peso molecular del material, n es el número de electrones intercambiado, D es la densidad del material y F es la constante de Faraday.

$$V_{c\,pol} = \frac{PM}{nDF} i_{corr} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

3.6 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Es habitual que la velocidad de corrosión de un metal en un medio corrosivo se evalúe realizando ensayos de pérdida de peso [20]. La desventaja de esta técnica es que demanda largos tiempos de exposición en el sistema corrosivo y no permite la obtención de una velocidad de corrosión instantánea.

Los ensayos gravimétricos se realizan de acuerdo con el estándar ASTM G31-72. Esta prueba de corrosión por inmersión, está diseñada para investigar principalmente la corrosión generalizada. El tiempo total de inmersión de la muestra, a temperatura ambiente se evalúa en función de la respuesta inicial del material en el ensayo. Los tiempos cortos de prueba pueden dar resultados engañosos en aleaciones que formen films pasivos. Por lo que pueden precisarse de tiempos prolongados de prueba para permitir la ruptura del film pasivo y un subsecuente ataque más realista. Sin embargo, no debe continuarse la prueba si el tamaño de la muestra se reduce drásticamente.

3.6.1 Ensayos gravimétricos en Biodiesel

Los ensayos gravimétricos se realizaron siguiendo la norma ASTM G31-72[21].



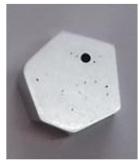
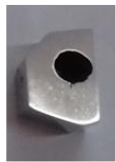






Los electrodos de trabajo utilizados pueden verse en la Figura 3.7. Los mismos corresponden a probetas de las zonas columnar (C) y equiaxial (E) de las aleaciones Al-Cu: Al-1%Cu, Al-4,5% Cu, Al-15% Cu y Al-33,2% Cu (porcentajes en peso), así como probetas de los metales puros: aluminio y cobre, de granos equiaxiales. Los mismos se desengrasaron con agua desmineralizada y detergente, se enjuagaron con alcohol y se secaron con flujo de aire. Luego se pesaron en una balanza analítica con una precisión de 0,0001 g. Para realizar la inmersión, las muestras se sujetaron con hilos de Nylon y se colocaron en el interior de recipientes de vidrio que contenían el biodiesel puro, garantizando que los materiales quedaran totalmente sumergidos en el medio (Figura 3.8).

Luego de transcurridos 56 días de exposición, se extrajeron las muestras y se examinaron las mismas en búsqueda de depósitos, productos de corrosión o presencia de picado. Para la limpieza de las piezas se utilizó agua desmineralizada y detergente para eliminar el material graso, luego los materiales se colocaron en vasos de precipitados con alcohol y se llevaron a ultrasonido por 5 minutos con el fin de eliminar productos que pudieran quedar adheridos a la superficie, afectando el peso final. Se secaron con flujo de aire y se pesaron nuevamente con la balanza analítica, para determinar la variación de peso. La velocidad de corrosión, $V_{c_{grav}}$, en mm/año, se calculó a partir de la Ecuación 3.5. [22,23]

$$V_{c_{grav}} = \frac{K.W}{A.T.D} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

donde:

- W es la masa perdida en g,
- A es el área de los materiales en cm^2 ,
- T es el tiempo de exposición en horas,
- D es la densidad del material en g/cm^3 ,
- K es una constante para unificar unidades, igual a 87600 h.mm/año.cm.

Probetas de granos columnares					
Al	Al-1% Cu	Al-4,5% Cu	Al-15% Cu	Al-33,2% Cu	Cu
X					X
Probetas de granos equiaxiales					
Al	Al-1% Cu	Al-4,5% Cu	Al-15% Cu	Al-33,2% Cu	Cu
					

2 cm

Figura 3.7. Probetas utilizadas para los ensayos de pérdida de peso

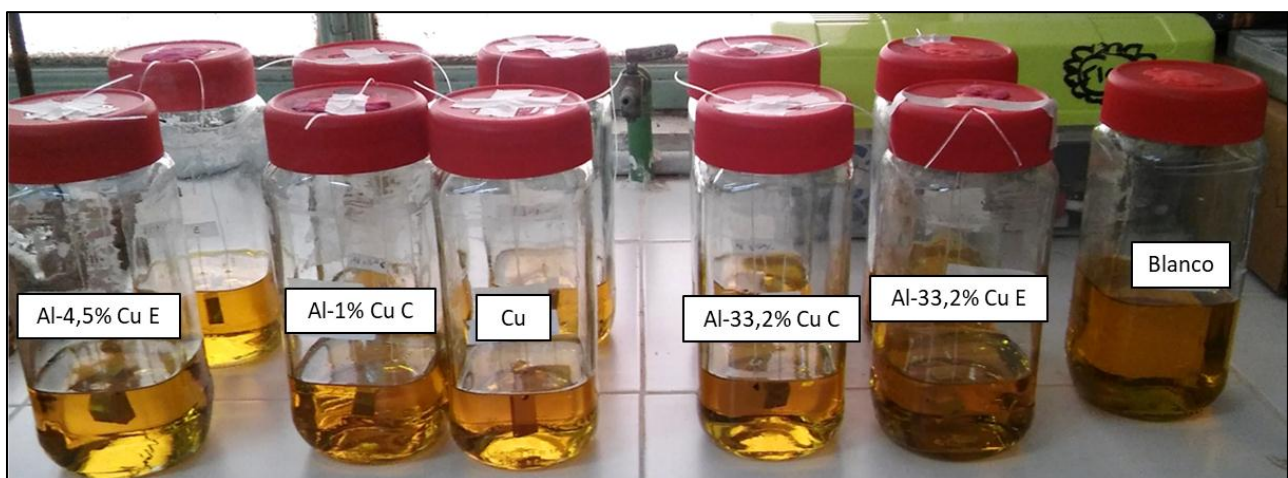


Figura 3.8. Recipientes conteniendo las muestras sumergidas en biodiesel puro.

3.7 ENSAYOS METALGRÁFICOS

La metalografía consiste en el examen y la determinación de la constitución y la estructura subyacente de (o las relaciones espaciales entre) los constituyentes en metales, aleaciones y materiales. El examen de la estructura puede realizarse en una amplia gama de escalas de longitud o niveles de ampliación, que van desde un examen visual o de baja magnificación (aproximadamente 20 X) a las ampliaciones de más de 1000000X con microscopios electrónicos. La metalografía también puede incluir el examen de la estructura cristalina mediante técnicas tales como la difracción de rayos X [2].

La metalografía óptica (MO), una de las tres categorías de metalografía, implica el examen de materiales utilizando la luz visible para proporcionar una imagen ampliada de la microestructura y macroestructura. En la segunda categoría, en la Microscopía Electrónica de Barrido, MEB (o Scanning Electron Microscope, SEM) la superficie de la muestra es bombardeada con un haz de electrones para proporcionar información para producir una imagen. Por último, la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) consiste en pasar un haz de electrones a través de un espécimen muy delgado y analizar el haz transmitido para obtener información estructural [24].

La microscopía óptica y, ocasionalmente, la MEB se utilizan para caracterizar la estructura mediante la revelación de los límites de grano, los límites de fase, la distribución de inclusión y la evidencia de deformación mecánica. La microscopía electrónica de barrido también se utiliza para caracterizar superficies de fractura, circuitos integrados, productos de corrosión y otras superficies rugosas, especialmente cuando se desea un microanálisis elemental de pequeñas características [24].

En esta Tesis Doctoral en cuestión, resultarán de interés la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido.

Se empleó la microscopía óptica para obtener las micrografías empleadas en la medición de los espaciamientos dendríticos y lamelares. La microscopía MEB, para la observación de las superficies luego de los ensayos de corrosión.

3.8 REFERENCIAS

- [1] C.M. Rodríguez, Relación entre la microestructura y la microdureza de las aleaciones Al-Cu solidificadas direccionalmente, 2013.
- [2] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 9 Metallography and Microstructures, 2004.
- [3] G. Petzow, Metallographic Etching, 2nd ed., USA, 2008.
- [4] G. Vander Voort, Metallography Principles and Practice, USA, 2007.
- [5] ASTM International, ASTM E 112-96(2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, (2004) 1–26. http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/bbs/upload/9943ASTM_standard__E_112_standard_test_methods_for_determining_average_grain_size.pdf.
- [6] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Degradación de materiales. Corrosión, 2006.
- [7] M. Fontana, Corrosion Engineering, 1987.
- [8] C.M. Méndez, CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS 13CrNiMo DE BAJO CONTENIDO DE CARBONO DE USO EN LAS INDUSTRIAS DE GAS Y PETRÓLEO, 2013.
- [9] U. Morales, E. López, C. Otálara, Aspectos básicos en la interpretación de Diagramas de Impedancia Electroquímica, Dyna. 77 (2010) 13–19.
- [10] R.J. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in: Impedance Spectrosc., 2005: pp. 1–26.
- [11] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, 2003.
- [12] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2000.
- [13] ASTM G 59-78 (1984) Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, in: Annu. B. ASTM Stand. 1987, 1987: pp. 335–344.
- [14] W.R. Osório, J.E. Spinelli, I.L. Ferreira, A. Garcia, The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy, Electrochim. Acta. 52 (2007) 3265–3273. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.004.
- [15] B. Boukamp, Equivalent Circuit, 1989.
- [16] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2005.
- [17] Si.V. Rayo, Evaluación del fenómeno de corrosión en el reactor de Hidrosulfuración del diesel, 2007.
- [18] G.R. Kramer, C.M. Mendez, A.E. Ares, Evaluation of Corrosion Resistance of Commercial Aluminum Alloys in Ethanol Solutions, Mater. Res. 26 (2018) 1–12.
- [19] W.J. Lorenz, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, Corros. Sci. 21 (1981) 647–672.
- [20] M.B. Valcarce, M. Vázquez, R.S. Sánchez, Determinación de la velocidad de corrosión de latón al aluminio en agua potable, in: Congr. CONAMET/SAM 2004, 2004: pp. 1–6.
- [21] ASTM International, ASTM G31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.
- [22] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Degradation of automotive materials in

- palm biodiesel, *Energy*. 40 (2012) 76–83. doi:10.1016/j.energy.2012.02.026.
- [23] D.L. Cursaru, G. Brănoiu, I. Ramadan, F. Miculescu, Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel, *Ind. Crops Prod.* 54 (2014) 149–158. doi:10.1016/j.indcrop.2014.01.032.
- [24] M.R. Louthan, Optical Metallography, in: *ASM Handbook*, Vol. 10 Mater. Charact., 1986: pp. 299–308.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. IDENTIFICACIÓN DE LA MACROESTRUCTURA

Como ya mencionó anteriormente la macroestructura de piezas de fundición, puede presentarse en forma de granos completamente columnares o totalmente equiaxiales, dependiendo de la composición química de la aleación y de las condiciones de solidificación, existiendo una forma estructural más compleja que se compone de las dos zonas estructurales (columnar y equiaxial). Cuando esto ocurre, en las probetas es posible determinar una zona de transición de estructura columnar a equiaxial (TCE).

Las aleaciones estudiadas presentaron el proceso de transición de estructura columnar a equiaxial, pudiéndose identificar las tres zonas de granos, como puede verse en la Figura 4.1

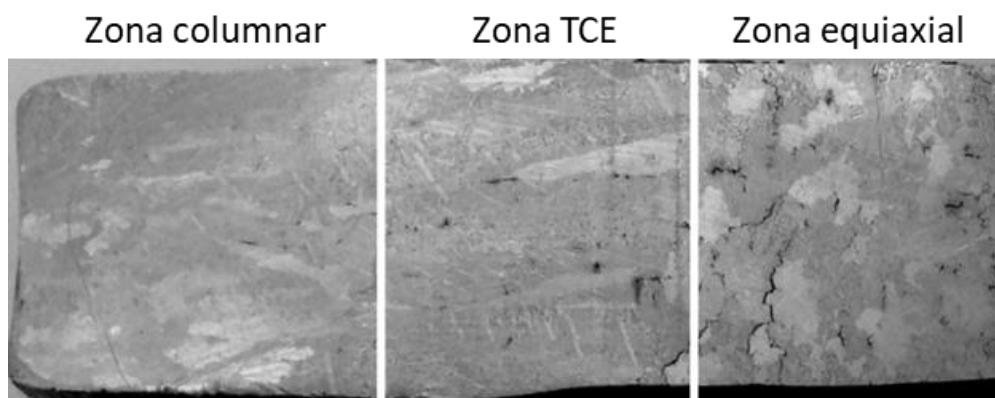


Figura 4.1. Macroestructura de aleación Al-4,5% Cu.

4.2. ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA

4.2.1. Análisis del Diagrama de Fases

En general, las aleaciones Al-Cu pueden desarrollar diferentes morfologías, las mismas van desde una solución sólida monofásica hasta una estructura polifásica. La aparición de estas diferentes morfologías va a depender de la concentración de cobre, de la solubilidad del cobre y de cómo se forman estas fases durante el proceso de solidificación [1].

En la Figura 4.2 a), se presenta una porción del diagrama de fases Al-Cu [2] (hasta alrededor del 50% de cobre) que resulta de interés en función a la composición de las aleaciones estudiadas. En dicho diagrama es posible identificar dos regiones monofásicas. La fase α , corresponde a la solución sólida rica en aluminio, que contiene cobre como soluto en una concentración menor al 0,1%. La fase θ corresponde al intermetálico Al_2Cu , con una composición de entre 52,5 % y 53,7% de cobre [2,3]. Las fases α y θ coexisten para todas las composiciones entre la línea de solvus y el campo monofásico θ , a temperaturas por debajo de la temperatura eutéctica (548,2°C). Por lo tanto, las composiciones de las aleaciones estudiadas determinan diferentes estructuras de solidificación.

Las aleaciones Al-1% Cu solidifica en la región comprendida entre el límite de solubilidad del cobre a temperatura ambiente, (0,1% Cu) y la solubilidad máxima a la temperatura eutéctica. Por debajo de 600°C se forma la fase α , que se enriquece en cobre a medida se enfría. Al cruzar la línea de solvus, se supera la solubilidad sólida, lo que da como resultado la formación de pequeñas partículas de fase θ . Con el enfriamiento continuo, estas partículas crecerán en tamaño debido a que la fracción de masa de la fase θ aumenta ligeramente

con la disminución de la temperatura [4]. La fase α constituirá entonces la matriz dendrítica [5,6], solidificando θ en la región interdendrítica, como puede verse en la Figura 4.2 a).

A partir del diagrama de fases, cabe esperar que la fracción de fase α disminuya a medida que aumente el contenido de cobre en las aleaciones. Para una solidificación de no equilibrio es posible calcular la fracción de fase α presente en cada aleación, a partir de la ecuación de Scheil (Ecuación 4.1) [7,8].

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

donde:

C_s : concentración de soluto en el sólido

k_0 : coeficiente de distribución de soluto

C_0 : concentración de la aleación

f_s : fracción de sólido, que corresponde a la fase α

Para las aleaciones de composición hipoeutéctica Al-Cu, se reporta un valor del coeficiente de distribución de equilibrio igual a $k_0 = 0,17$ [1,6]. De acuerdo a lo que se observa en el diagrama de fases, la máxima solubilidad del cobre en aluminio es igual a 5,65%, [4,6].

De esta manera, las fracciones de fase α estimadas para las aleaciones hipoeutécticas fueron:

- Para Al-1% Cu, $f_s = 98\%$
- Para Al-4,5% Cu, $f_s = 91\%$
- Para Al-15% Cu, $f_s = 61,6\%$

La aleación Al-4,5% Cu, entonces solidificará de manera similar a lo descrito para el Al-1% Cu, pero presentará una mayor fracción de intermetálico (fase θ), a costa de la fase α .

La solidificación de Al-15% Cu ocurre atravesando la isoterma que indica la transformación eutéctica $L \rightarrow \alpha$ y θ . La estructura eutéctica que resulta de esta transformación consiste en capas alternas de fases α y θ que se forman simultáneamente durante la transformación [4]. Por lo tanto la microestructura del Al-15% Cu (Figura 4.2 b) consiste en la matriz dendrítica rica en α , envuelta en la estructura eutéctica que constituye la región interdendrítica [1,5,6,9].

La microestructura de la aleación Al-33,2% Cu (Figura 4.2 c), estará constituida por dos fases de solución sólida (α_E , rica en aluminio y la fase intermetálica Al_2Cu) que se disponen en forma de lamelas.

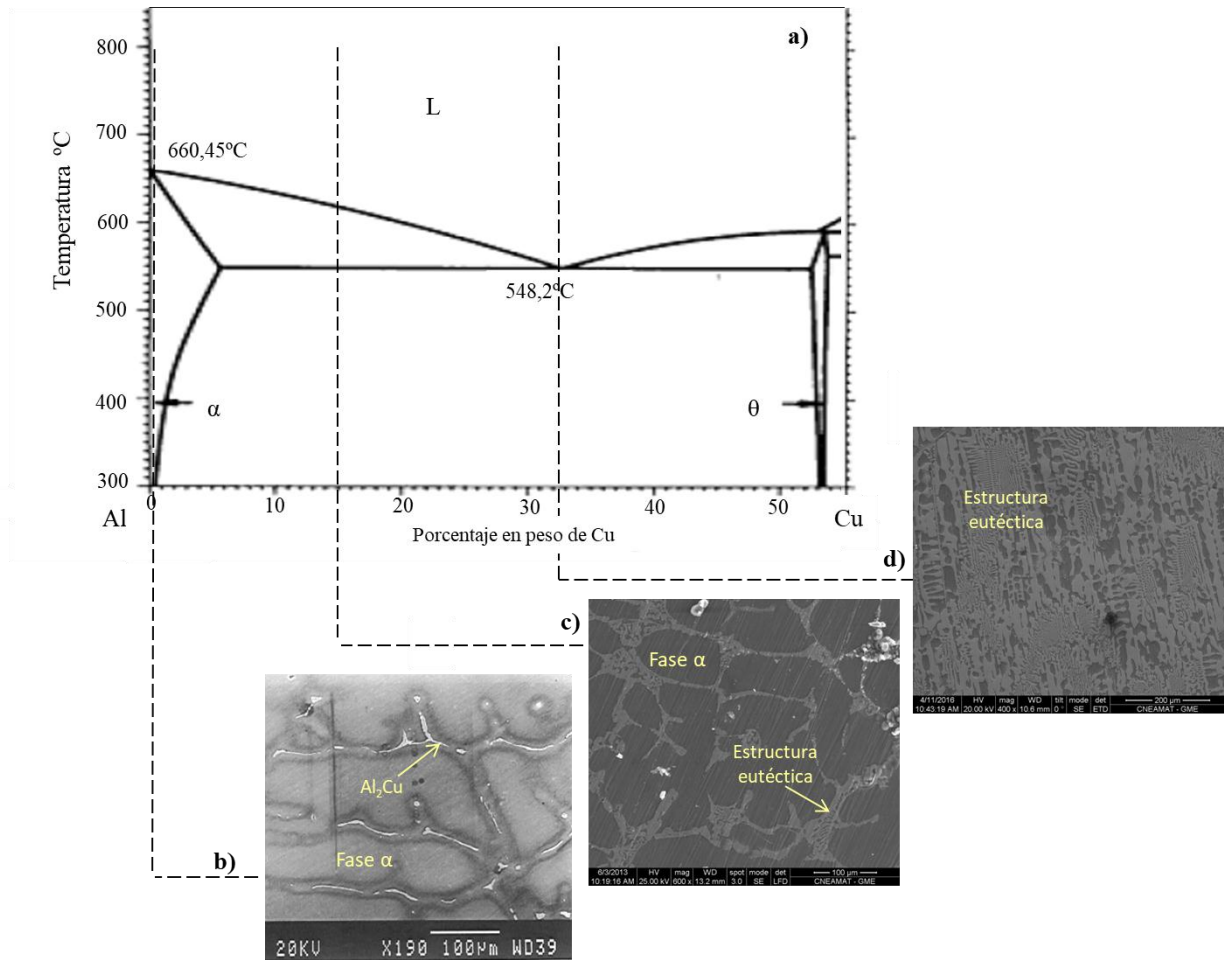


Figura 4.2. a) Porción del diagrama de fases Al-Cu [2]. Micrografías de las aleaciones: b) Al-1%Cu, c) Al-15%Cu, d). Al-33,2% Cu indicando las diferentes fases.

4.2.2. Micrografías de las Aleaciones Al-Cu

En la Figura 4.3 se presentan las micrografías de las tres zonas de las aleaciones hipoeutéticas estudiadas.

En las micrografías se pueden observar las fases presentes (la solución sólida α y la fase intermetálica Al_2Cu), así como la estructura eutética. Las dos fases características de la aleación Al-Cu son: la solución sólida α rica en aluminio en la región dendrítica, la fase intermetálica Al_2Cu en la zona interdendrítica de las aleaciones Al-1% Cu y Al-4,5% Cu, Figura 4.3 a) y 4.6.b); y ambas fases constituyendo la región interdendrítica en la aleación Al-15% Cu.

En la Tabla 4.1 pueden verse los porcentajes de fase α (matriz dendrítica) medidos por el método de intersección lineal. Los valores obtenidos indican que no hay cambios en los porcentajes de fases presentes respecto a las distintas zonas de granos, para cada muestra. Como se espera de acuerdo a lo calculado por la ecuación de Scheil (Ecuación 4.1), pareciera que el incremento del contenido de cobre en las aleaciones, aumenta la fracción de fase θ presente, pero aún predomina la fracción de fase α (Figura 4.4).

En la Figura 4.5 se presentan las micrografías de las tres zonas de la aleación eutética Al-33,2% Cu, donde se observan las lamelas eutéticas. En la Figura 4.5.c) además, se observa el fenómeno de eutético anómalo. Se ha demostrado que esta microestructura es producto de la nucleación y crecimiento independiente de las dos fases eutéticas durante la solidificación rápida y el crecimiento eutético durante la solidificación lenta [10].

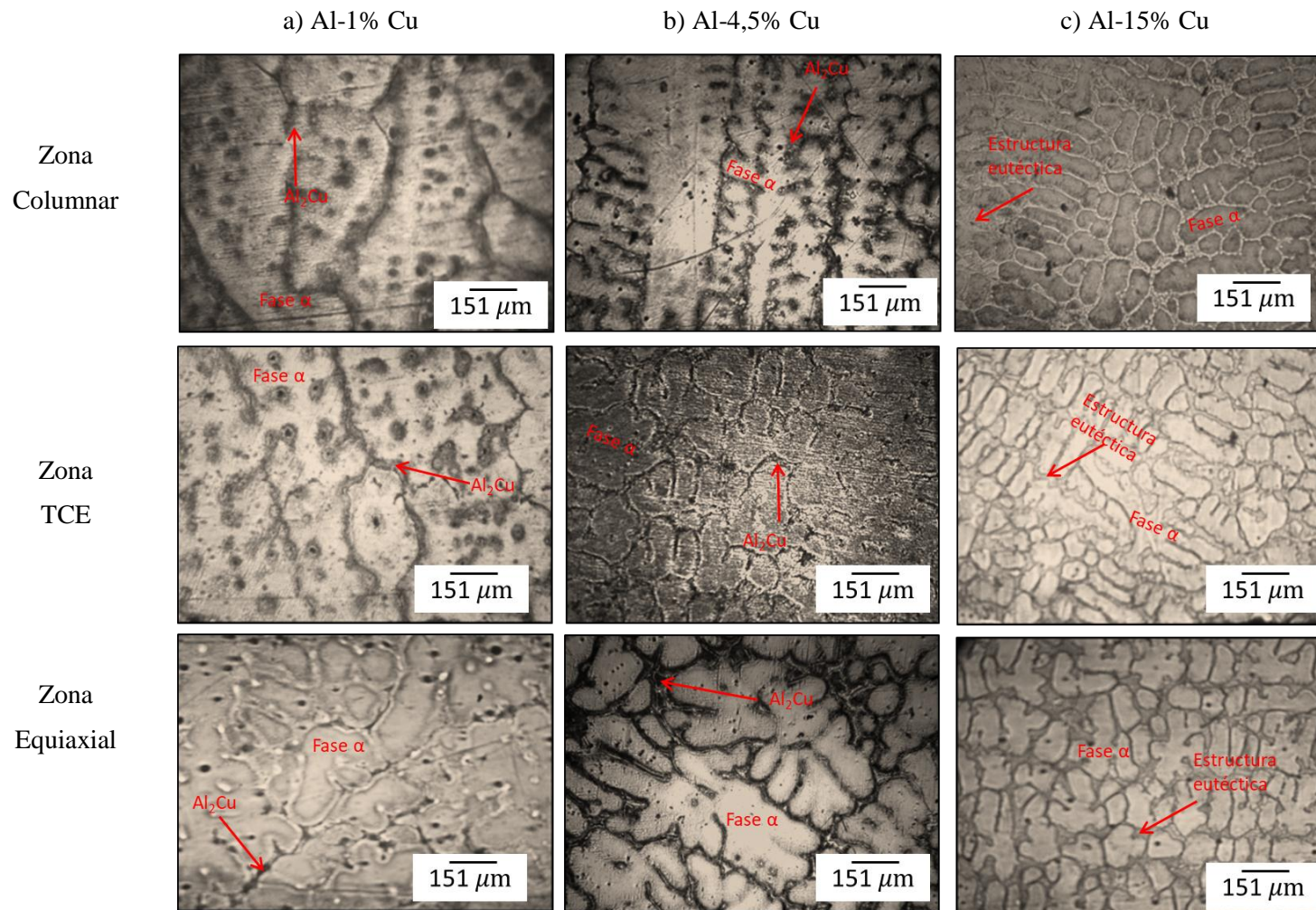


Figura 4.3. Micrografías de las aleaciones de composición hipoeutéctica: a) Al-1% Cu, b) Al-4,5% Cu, c) Al-15% Cu.

Tabla 4.1. Valores medios de los porcentajes de fase α en las aleaciones hipoeutéticas estudiadas.

Zona de la Probeta	Al-1% Cu	Al-4,5% Cu	Al-15% Cu
Columnar	92,95%	85,32%	69,90%
Equiaxial	87,65%	82,06%	74,82%

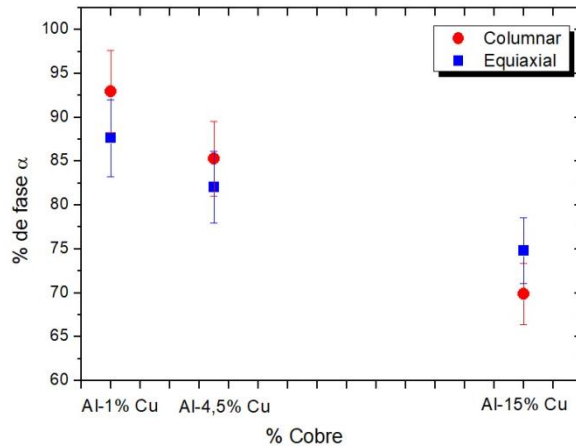


Figura 4.4. Valores medios de fase α (matriz dendrítica) medidos para cada aleación hipoeutética.

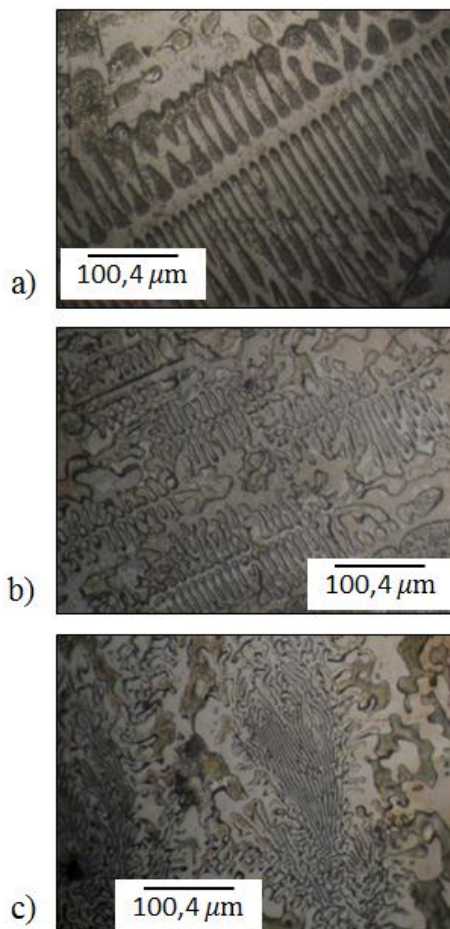


Figura 4.5. Micrografías de la aleación Al-33,2% Cu. a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

4.2.1. Espaciamiento Dendrítico

Se determinaron los espaciamentos dendríticos secundarios λ_2 de las aleaciones hipoeutécticas, y el espaciamiento lamelar λ , de la aleación de composición eutéctica.

Cada una de las medidas corresponden a un promedio de quince mediciones efectuadas a distancias equiespaciadas de 1cm, en la longitud de la probeta, utilizando el método de intercepción lineal.

➤ Espaciamiento Dendrítico Secundario λ_2

Los espaciamentos dendríticos secundarios obtenidos a partir de las micrografías fueron graficados como una función de la distancia desde la base de la probeta (Figura 4.6). En la Tabla 4.2 se presentan los valores medios obtenidos de λ_2 para cada una de las aleaciones hipoeutécticas en cada una de las zonas. Se encontró que λ_2 aumenta con la distancia desde la base, esto es desde la zona columnar a la equiaxial. Rocha et al. [11] indicaron que el espaciamiento dendrítico secundario disminuye al aumentar la velocidad de enfriamiento para una composición de aleación dada. Ares et al. [12] mencionaron que las velocidades de enfriamiento son más altas durante el crecimiento columnar que el equiaxial. Esto explicaría los mayores valores de λ_2 para la zona de granos columnares. Además, se observa λ_2 disminuye al aumentar el contenido de cobre en la aleación. Este resultado está de acuerdo con lo esperado a partir del análisis del diagrama de fases de la Figura 4.2. Del análisis de las micrografías, se observa que al aumentar el contenido de cobre en las muestras, la región interdendrítica crece. Esto trae como consecuencia una disminución λ_2 . Los resultados mencionados son coincidentes con los presentados por otros autores [13–15]

En la Figura 4.7 se presentan los valores medios de λ_2 de las aleaciones hipoeutécticas de las zonas de granos columnar y equiaxial para evaluarlos comparativamente. Si bien en la Tabla 4.2, puede verse que para todas las aleaciones hipoeutécticas λ_2 es mayor para la estructura de granos equiaxiales, en la Figura 4.7 puede verse que los valores λ_2 para las dos estructuras de granos de la aleación Al-4,5% Cu y Al-15% Cu no son significativamente diferentes. El comportamiento de la zona TCE es más difícil de evaluar debido a que la porción de uno u otro tipo de grano (columnar o equiaxial) puede variar para cada muestra.

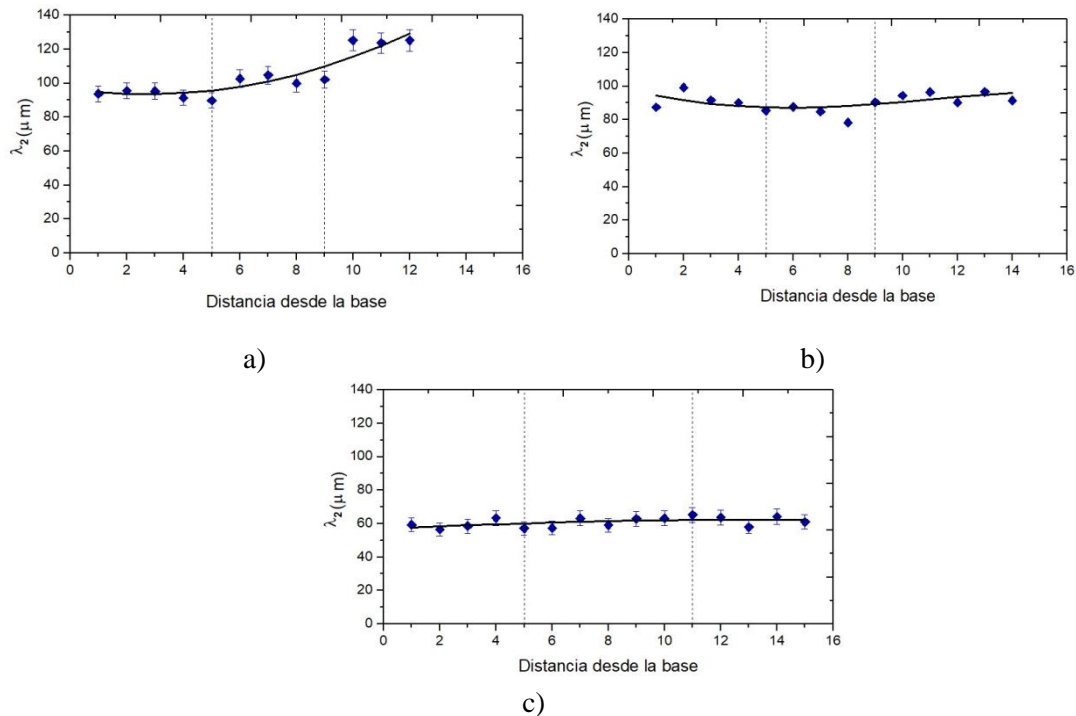


Figura 4.6. Variación del espaciamiento dendrítico secundario en función de la distancia desde la base. a) Al-1%Cu, b) Al-4,5%Cu, c) Al-15%Cu.

Tabla 4.2. Valores Medios de λ_2 , en cada una de las zonas, de las aleaciones hipoeutécticas.

Zona de la Probeta	Al-1% Cu (μm)	Al-4,5% Cu (μm)	Al-15% Cu (μm)
Columnar	93,23	90,89	59,04
TCE	102,46	85,35	61,21
Equiaxial	124,78	93,74	62,50

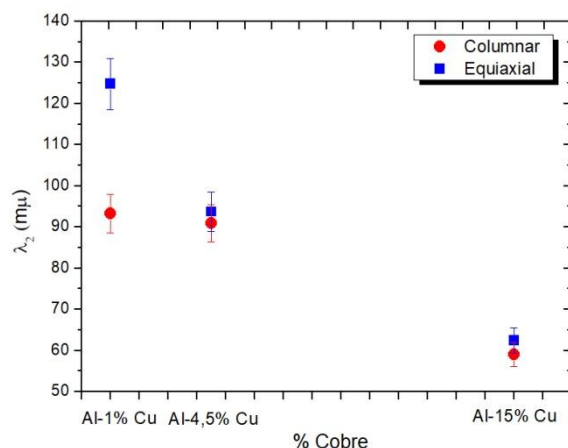


Figura 4.7. Valores promedio de λ_2 para las aleaciones hipoeutécticas.

➤ Espaciamiento Lamelar λ

Los valores de espaciamiento lamelar de la aleación Al-33,2% Cu obtenidos a partir de las micrografías fueron graficados como una función de la distancia desde la base de la probeta (Figura 4.8) y en la Tabla 4.3, se presentan los valores medios de λ obtenidos para cada una de las zonas de la aleación eutéctica. En este caso, la tendencia en los valores de λ se invirtió. Esto podría deberse a un efecto de pérdida de calor por la parte superior del sistema, ocurrido durante la solidificación.

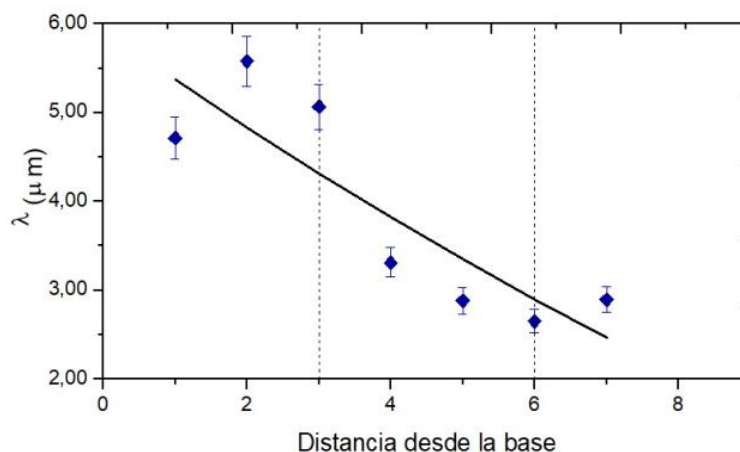


Figura 4.8. Variación del espaciamiento lamelar en función de la distancia desde la base para la aleación Al-33,2% Cu.

Tabla 4.3. Valores Medios de λ , en cada una de las zonas para Al-33,2%Cu.

Al-33,2% Cu (μm)	Zona Columnar	Zona TCE	Zona equiaxial
		5,12	3,10

4.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS CÍCLICAS EN NaCl

➤ En Función a la Composición de las Aleaciones

En la Figura 4.9 se presentan las curvas de polarizaciones obtenidas en solución 0,1M NaCl para todas las aleaciones estudiadas en comparación con aluminio puro. Con el objetivo de realizar la comparación con una muestra de aluminio puro comercial (granos equiaxiales), las gráficas corresponden a las zonas de granos equiaxiales.

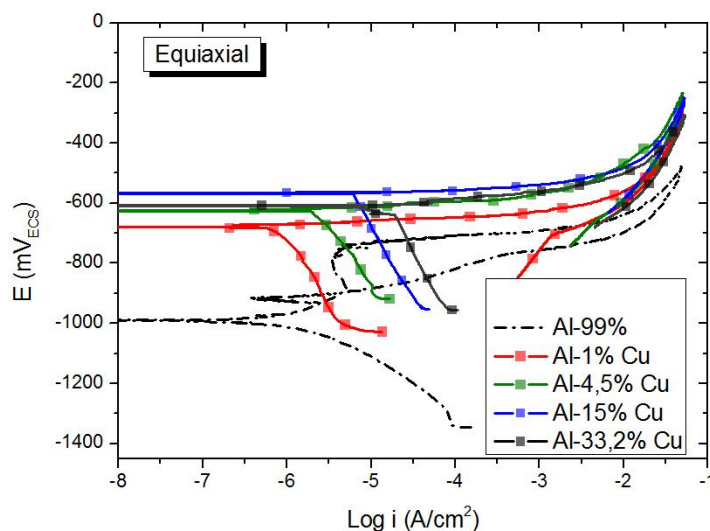


Figura 4.9. Curvas potenciodinámicas en solución 0,1M NaCl, para granos equiaxiales.

Se evidencia una clara diferencia en el comportamiento de las aleaciones respecto al material puro. El Al-99% presenta un potencial de corrosión, E_c , muy bajo, igual a -988 mV, luego del cuál presenta una región de pasividad de alrededor de 140 mV, hasta alcanzar un potencial de picado, E_p , igual a -760 mV. Presenta un potencial de repasivación igual a -898 mV. La forma de la gráfica indicaría una pasivación de película gruesa, es decir, no se evidencia transición activo/pasiva Este resultado es coincidente con lo reportado por Kelly [16] para aluminio en agua.

En la Tabla 4.4 se presentan los potenciales de corrosión de las aleaciones estudiadas en las diferentes concentraciones de solución NaCl.

Tabla 4.4. Potenciales de corrosión de las aleaciones en las tres soluciones estudiadas.

	E_c (mV)											
	Al-1%Cu			Al-4,5%Cu			Al-15%Cu			Al-33,2%Cu		
	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L
Columnar	-703	-820	-829	-612	-645	-657	-567	-672	-720	-575	-664	-673
TCE	-717	-833	-863	-643	-738	-691	-604	-639	-660	-569	-680	-662
Equiaxial	-678	-854	-998	-625	-657	-673	-567	-640	-646	-608	-669	-680

Las aleaciones Al-Cu presentan potenciales de E_c , más nobles que el E_p del aluminio puro. Sin embargo, luego de alcanzar este valor, todas las aleaciones muestran una disolución directa del material, indicando que el potencial de equilibrio de las mismas con el medio corresponde a una situación de inestabilidad del material.

Para las aleaciones hipoeutécticas se observa que el aumento de contenido de cobre, desplaza el potencial de corrosión a valores más nobles. Esto es coincidente con lo reportado por otros autores para aleaciones de aluminio conteniendo cobre [17,18]. Osorio et al.[13] determinaron los potenciales de corrosión de aluminio y Al_2Cu , encontrando que el intermetálico Al_2Cu presenta un potencial de corrosión más noble respecto al aluminio puro. Es importante recordar que la distribución de las fases α y θ (Al_2Cu) para la aleación Al-33,2% Cu, es completamente diferente respecto a la disposición que presentan las aleaciones hipoeutécticas. Esto permitiría explicar que esta aleación no siga la tendencia esperada.

En la Figura 4.9 se observa que al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones, la rama catódica de las curvas se desplaza hacia mayores valores de corrientes, manteniendo la misma pendiente. Scully et al. [19] estudiaron comparativamente la polarización catódica de aluminio y Al_2Cu . Encontraron que el intermetálico Al_2Cu permite las reacciones de transferencia de electrones a mayores velocidades que el aluminio puro. Esto explica el corrimiento de las curvas hacia mayores valores de corriente, al aumentar el contenido de cobre en las mismas. Como consecuencia de esto se evidencia un incremento de la densidad de corrosión, al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones. Osorio et al. [13] reportó que las partículas Al_2Cu presentan mayor densidad de corrosión que el aluminio puro. Esto explicaría el comportamiento evidenciado en la Figura 4.9.

Para Al 99% se observa que la rama catódica se encuentra desplazada hacia menores valores de corriente respecto a las aleaciones. Sin embargo, es evidente un cambio en la pendiente debido al agregado de cobre. Los resultados reportados por Scully et al. [19] no señalan diferencias en las pendientes de la región catódica entre aluminio puro y Al_2Cu . La marcada diferencia entre las pendientes que puede verse en la Figura 4.9 podría deberse a que en las aleaciones, existe un efecto combinado del aluminio presente en la matriz dendrítica, y la fase intermetálica Al_2Cu , presente en la región interdendrítica. Esto indicaría un cambio en las reacciones catódicas que se están llevando a cabo que podría estar asociado a la presencia del intermetálico, Al_2Cu .

La tendencia de las ramas catódicas de las curvas a desplazarse a hacia valores menos nobles al incrementarse el contenido de cobre que se señaló en la Figura 4.9, se manifiesta también en todas las aleaciones de la zona de granos columnares en solución 0,1 M NaCl (Figura 4.10 a). La zona de granos TCE en solución 0,1 M NaCl, presenta esta misma tendencia para las aleaciones hipoeutécticas (Figura 4.10 b). En las soluciones más concentradas, la tendencia se cumple para las tres diferentes zonas de granos (Figura 4.11 y Figura 4.12).

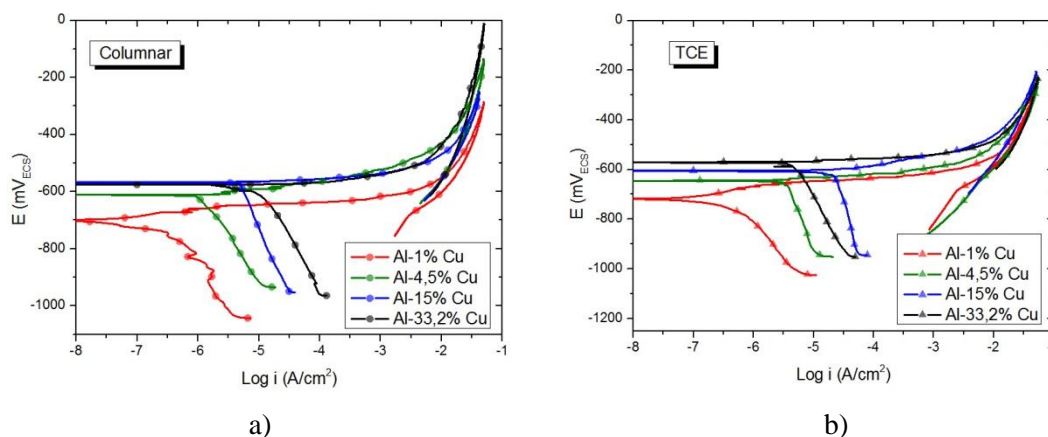


Figura 4.10. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución 0,1 M NaCl. a) Zona columnar, b) Zona TCE.

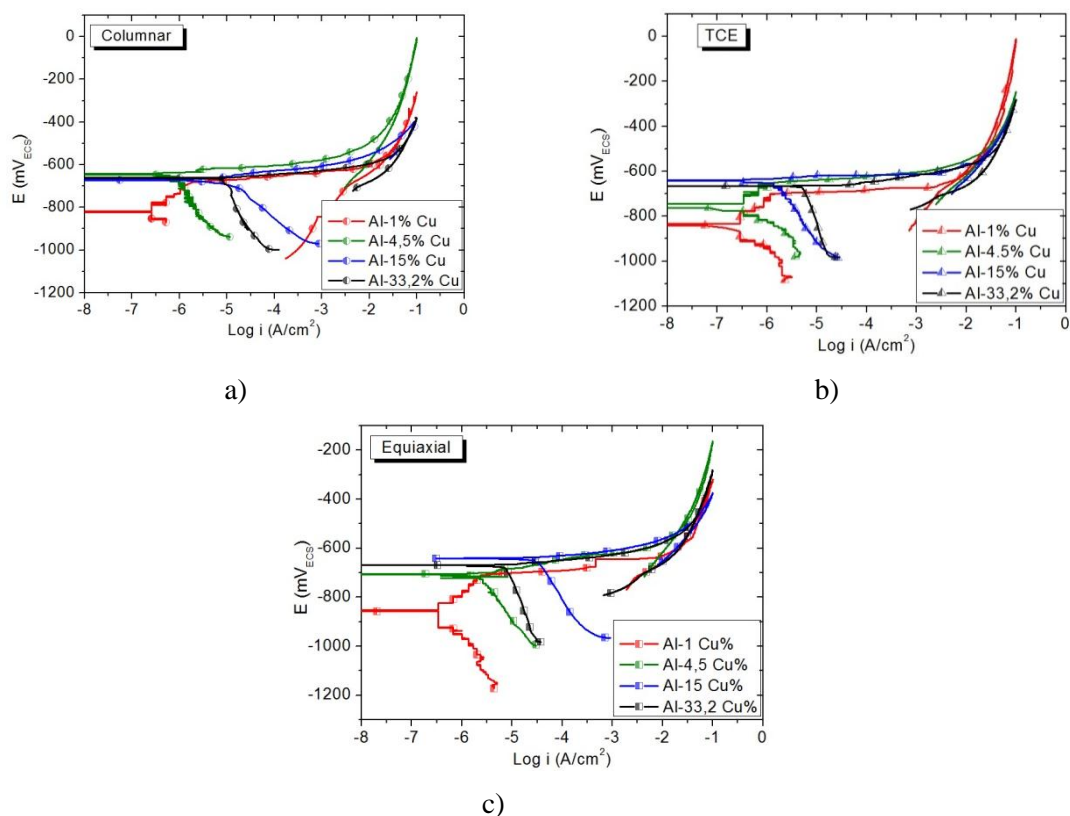


Figura 4.11. Curvas potenciodinámicas en solución 0,5 M NaCl. a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

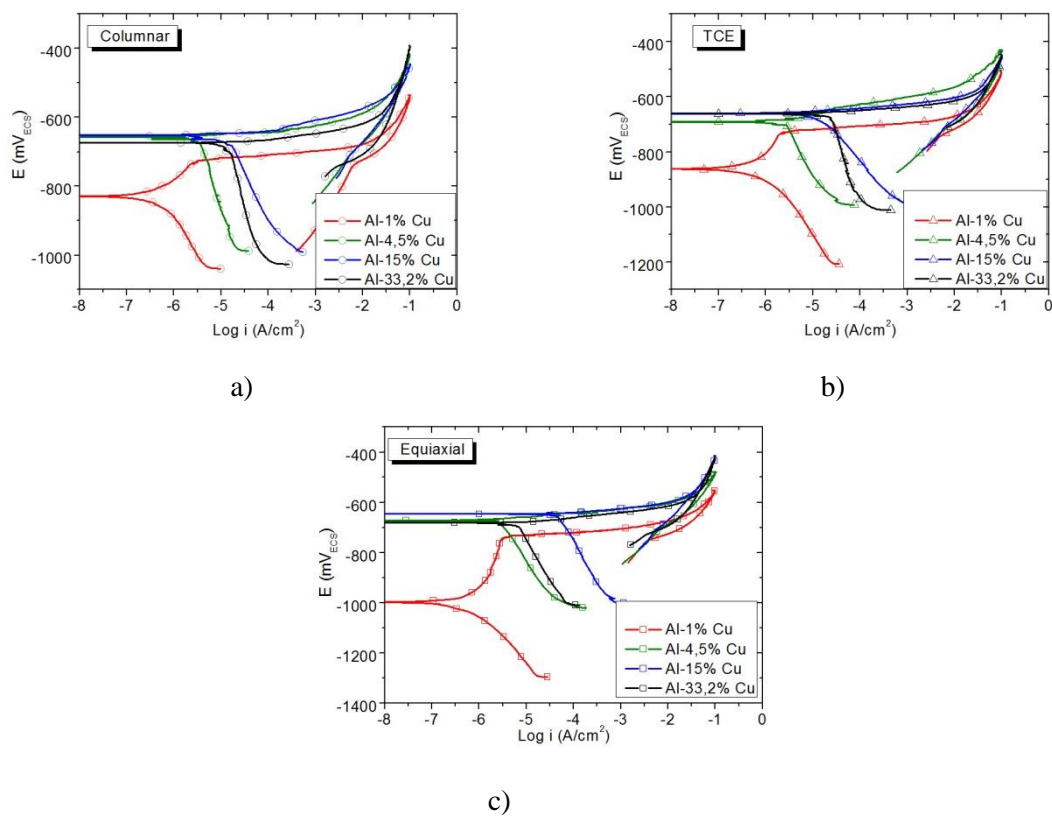


Figura 4.11. Curvas potenciodinámicas en solución 1M NaCl. a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

El E_p se define claramente solo para la aleación Al-1% Cu en las soluciones 0,5 M y 1 M NaCl. En las demás curvas, el E_p estaría indicado por la disolución del material, y coincidiría con el E_c . En las Figuras 4.9, 4.10, entonces, puede verse que el E_p aumenta al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones hipoeutécticas. Para las soluciones más concentradas, se observa que el aumento de E_p se da solamente entre las aleaciones Al-1% Cu y Al-4,5% Cu. Muller et al. [20] estudiaron el efecto del contenido de soluto en el E_p de las aleaciones Al-Cu en solución 1 M NaCl. Concluyeron que la presencia de cobre disuelto en una matriz de aluminio, incrementa el E_p de las aleaciones, siempre que el cobre se retenga en solución sólida. Esto es hasta alcanzar el límite de solubilidad del cobre a temperatura ambiente, igual a 5,65% Cu [4,6]. Esto se debe a que al superar el límite de solubilidad del cobre en aluminio, se forma un sistema de dos fases compuesto por la solución sólida de Al-Cu y el intermetálico Al_2Cu . Kim et al. [17] reportaron resultados similares. Consideraron que el aumento del E_p asociado al agregado de cobre a las aleaciones de aluminio, modifica la probabilidad de desarrollar picaduras estables, y lleva a la introducción de sitios de iniciación de picaduras.

➤ En Función a la Estructura de Granos

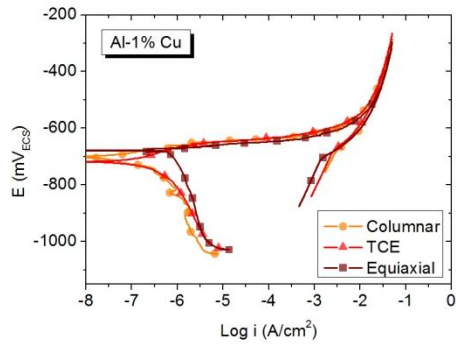
En la Figura 4.11 se presentan las curvas de polarización para las cuatro aleaciones en función a su estructura de granos, en solución 0,1 M NaCl. En todas se evidencia un comportamiento similar. Luego de alcanzar el potencial E_c , la corriente aumenta abruptamente indicando la disolución directa del material. Al evaluar los E_c , no se observan diferencias significativas. De acuerdo a Ralston et al. [21], el E_c de una aleación está determinado por la composición del material, y no depende de su estructura.

En la Figura 4.12, se presentan las curvas obtenidas en solución 0,5 M. Para la aleación Al-1% Cu (Figura 4.12. a), en cada una de las zonas analizadas, se observó una zona de pasivación, donde las corrientes bajas permanecieron prácticamente constantes en un intervalo de 100 mV. A partir de allí, se observa un rápido incremento de la corriente y una rápida disolución del material. En el caso de Al-4,5% Cu (Figura 4.12. b), sólo se observó pasivación en la zona TCE, iniciándose el aumento de la velocidad de disolución de la probeta a un E_p de -672 mV. Las aleaciones Al-5% Cu y Al-33,2% Cu (Figuras 4.12. c y 4.12 d) mostraron un comportamiento similar al evidenciado en la solución 0,1 M NaCl, disolviéndose luego de alcanzar el potencial de corrosión.

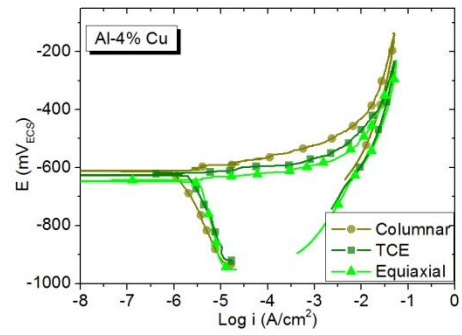
En la Figura 4.13. se presentan las curvas obtenidas en solución 1 M NaCl, observándose la disolución del material luego de alcanzar el E_c , para las aleaciones Al-4,5% Cu, Al-15% Cu y Al-33,2% Cu. Las formas de estas curvas de polarización son similares a las reportadas por otros autores para aleaciones base aluminio en soluciones de NaCl [22,23]. La aleación Al-1% Cu muestra una región de pasivación que crece desde la base de la probeta, esto es, desde la zona columnar hacia la zona equiaxial.

Para cada aleación, en las diferentes soluciones, en general se observa que el potencial al que se diluyen las muestras o E_p , no varía en función al tipo de granos (Figura 4. 11 a 4.13). De acuerdo a Zhou et al. [23] el valor del potencial de picado sólo depende de la composición de película pasiva. En función a esto, podría decirse que la composición de la película pasiva para las diferentes aleaciones Al-Cu no depende del tipo de grano.

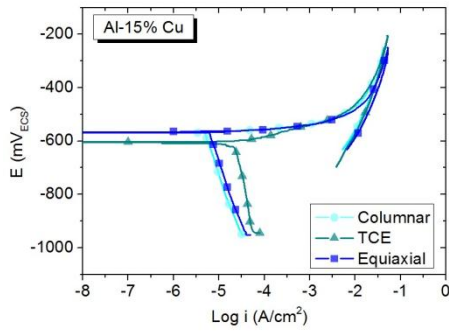
Al evaluar los E_c de manera comparativa para las diferentes zonas de granos en las soluciones más concentradas, para las cuatro aleaciones en las tres soluciones, se observa que la tendencia antes mencionada para la solución 0,1 M NaCl se mantiene. No existe diferencia significativa entre los E_c para una misma composición de la aleación, en función a las diferentes estructuras de granos. La excepción corresponde a la zona equiaxial de la aleación Al-1% Cu en solución 1 M NaCl (Figura 4.13 a). El comportamiento de esta muestra se analiza a continuación.



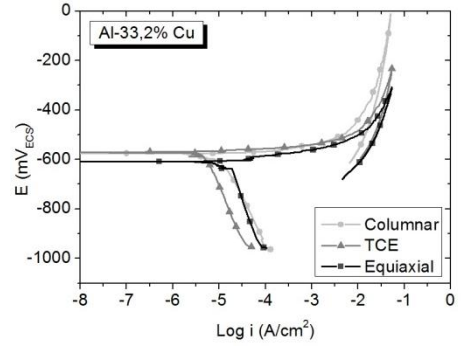
a)



b)

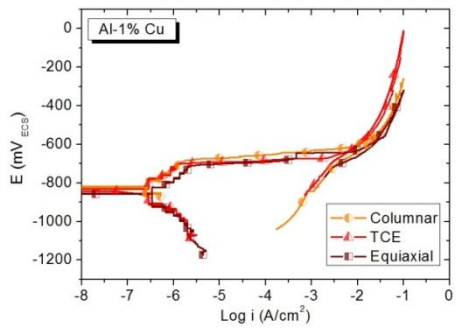


c)

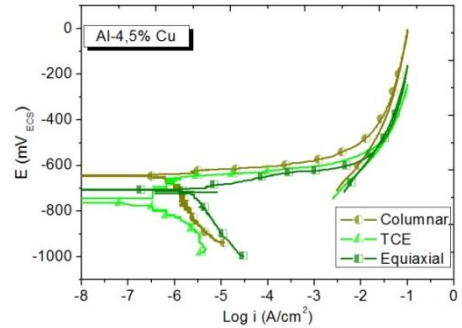


d)

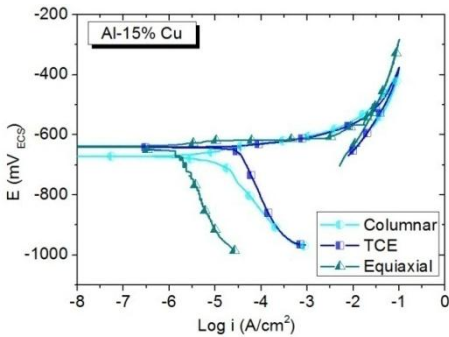
Figura 4.11 Curvas potenciodinámicas en solución 0,1 M NaCl. a) Al-1% Cu, b) Al-4,5% Cu, c) Al-15%Cu, d) Al-33,2% Cu.



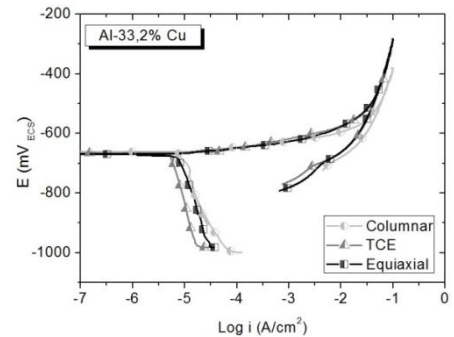
a)



b)



c)



d)

Figura 4.12. Curvas potenciodinámicas en solución 0,5 M NaCl. a) Al-1% Cu, b) Al-4,5% Cu, c) Al-15%Cu, d) Al-33,2% Cu.

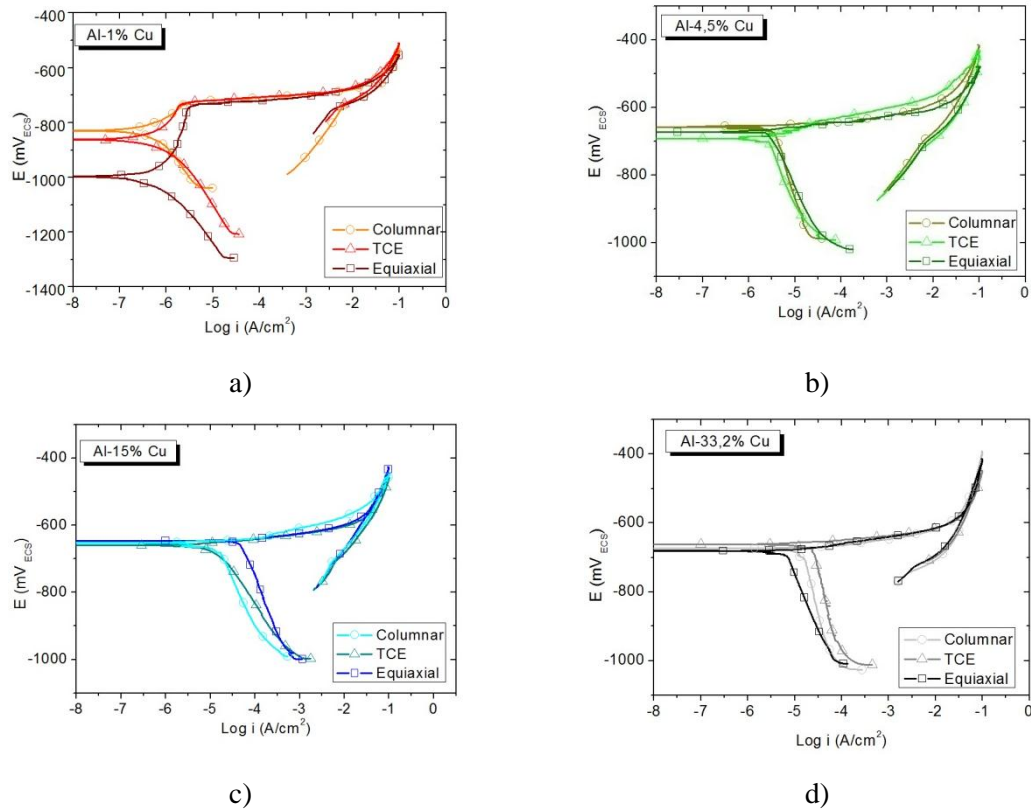


Figura 4.13. Curvas potenciodinámicas en solución 1 M NaCl. a) Al-1% Cu, b) Al-4,5% Cu, c) Al-15%Cu, d) Al-33,2% Cu.

➤ En Función a la Concentración de la Solución

En la Figura 4.14 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las tres estructuras de granos de Al-1% Cu en las diferentes concentraciones de NaCl estudiadas. Se observa que el aumento de la concentración de Cl⁻ disminuye ligeramente el potencial al que se disuelven de las aleaciones. Se observó esta tendencia para las tres estructuras de granos evaluadas. Esta tendencia también fue reportada por Zaid et al. [24]. Los potenciales observados son coincidentes con los que resultan al aplicar ecuaciones que indican una relación logarítmica entre el potencial de picado del aluminio [19,25,26] o sus aleaciones [26], y la concentración de Cl⁻ en la solución.

El incremento de la concentración Cl⁻ modifica el potencial E_c de la zona equiaxial de la aleación Al-1% Cu, desplazándolo a valores menos nobles (Figura 4.14. c). Resulta entonces que: $E_{C_{1M}} < E_{C_{0,5M}} < E_{C_{0,1M}}$. Sin embargo, este efecto pareciera resultar favorable, debido a que el desplazamiento del E_c hacia menores valores, permite al material desplegar una región en la que la corriente permanece relativamente constante con valores de corriente alrededor de $3\mu A/cm^2$. A diferencia de esto, el comportamiento de Al-1% Cu en la solución de 0,1 M NaCl, si bien presenta el valor más noble de E_c , indica una disolución directa del material a dicho potencial. Esta tendencia se mantiene para la zona equiaxial de Al-4,5% Cu (Figura 4.15. c).

Por lo tanto, pareciera que el aumento de la concentración de Cl⁻ sobre la aleación Al-1% Cu actúa de manera favorable, ya que si bien desplaza el E_c y el potencial de picado, E_p , a valores más bajos, la mayor diferencia entre estos genera una zona de la curva en la cual el material permanece más estable. Para la zona columnar y la zona TCE, de la aleación Al-1% Cu (Figura 4.14 a) y b) se cumple que $E_{C_{1M}} = E_{C_{0,5M}} < E_{C_{0,1M}}$. Esta tendencia se mantiene para la zona columnar de Al-4,5% Cu (Figura 4.15 a) y para los diferentes tipos de granos de las aleaciones Al-15% Cu (Figura 4.16) y Al-33,2% Cu (Figura 4.17).

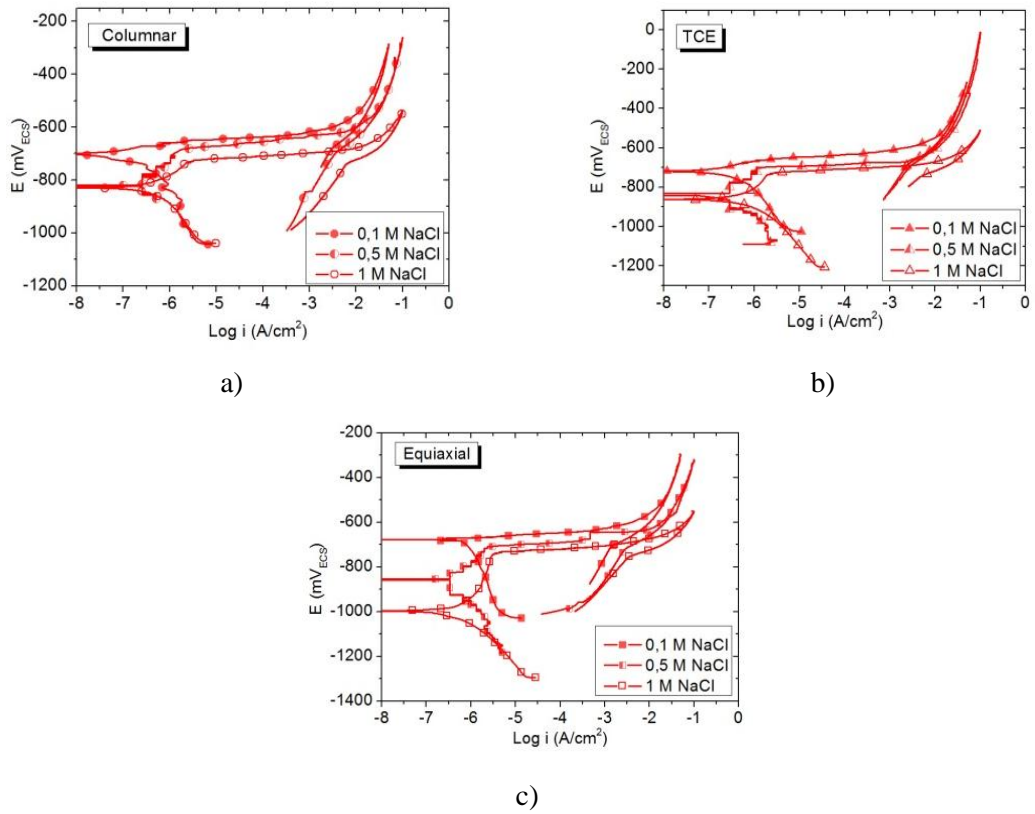


Figura 4.14. Curvas potenciodinámicas de Al-1% Cu a) Zona Columnar, b) Zona TCE, C) Zona equiaxial.

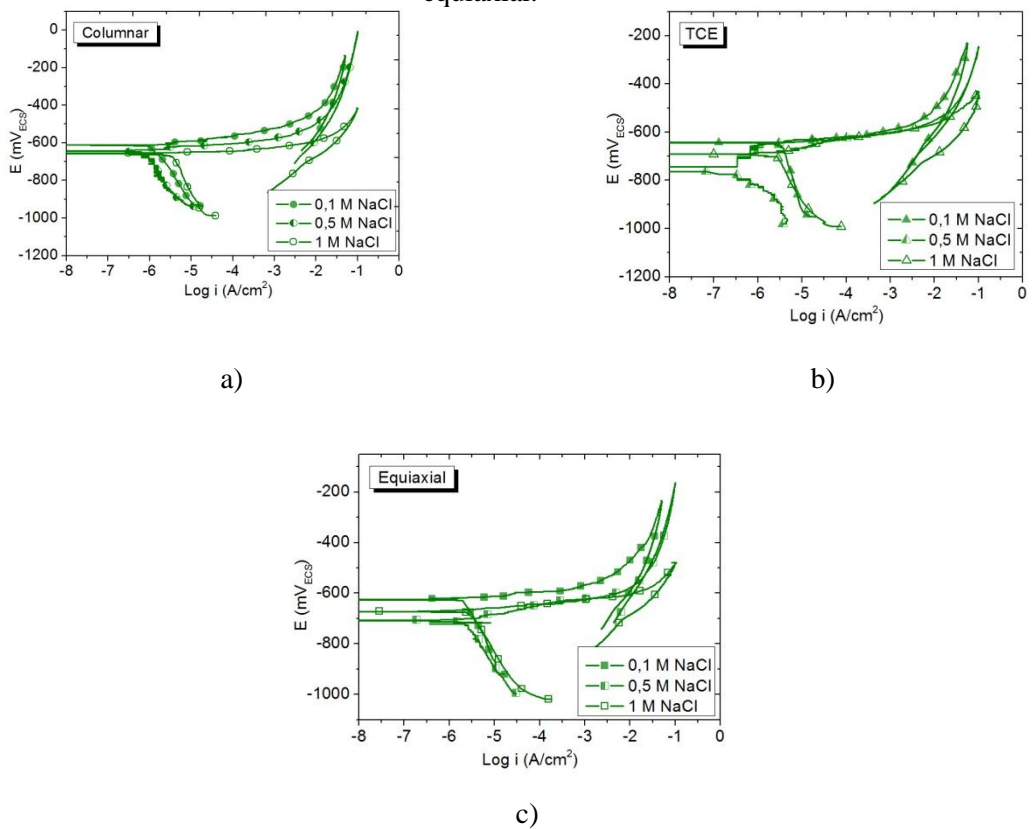
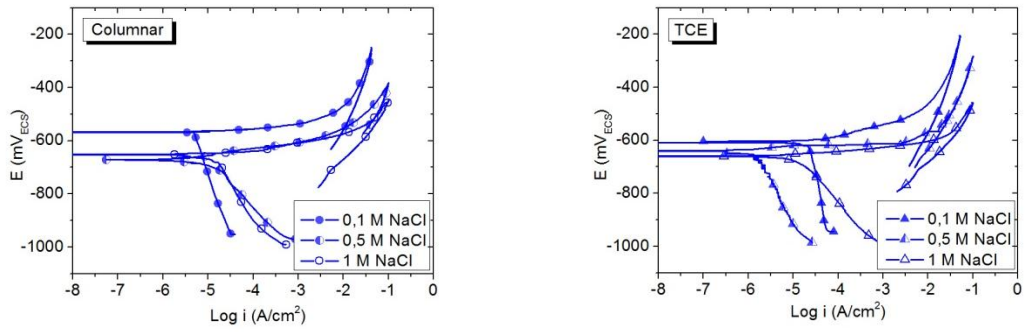
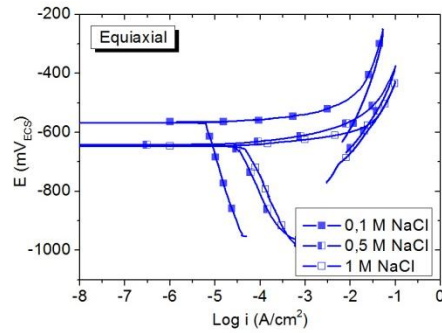


Figura 4.15. Curvas potenciodinámicas de Al-4,5% Cu a) Zona Columnar, b) Zona TCE, C) Zona equiaxial.



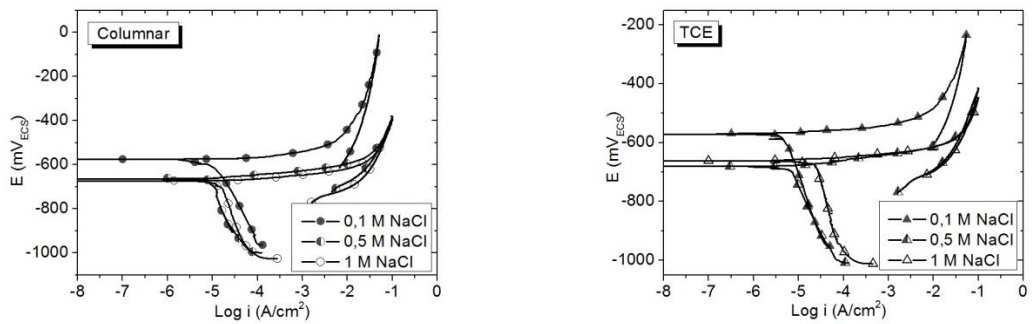
a)

b)



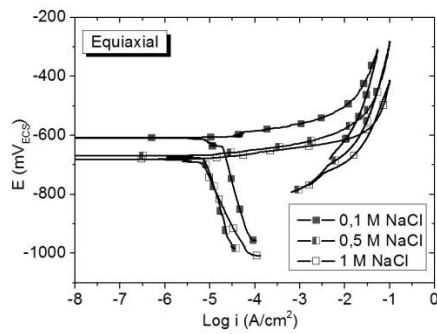
c)

Figura 4.16. Curvas potenciodinámicas de Al-15% Cu a) Zona Columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.



a)

b)



c)

Figura 4.17. Curvas potenciodinámicas de Al-33,2% Cu a) Zona Columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

En la Figura 4.18 a 4.20 se presentan las micrografías obtenidas con MO de las aleaciones hipoeutécticas luego de las curvas de polarización en solución 0,1 M NaCl. En las Figuras 4.21 a 4.26 se presentan las imágenes obtenidas al observar las aleaciones en el MEB luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl. Y en las Figuras 4.27 a 4.30 se muestran las micrografías MEB de las aleaciones luego del ensayo en solución 1 M NaCl.

La observación de las micrografías evidencia que todas las aleaciones sufren corrosión localizada en las tres concentraciones de solución.

El ataque localizado ocurre en todos los casos, sobre la fase α , rica en aluminio, y con menor E_c , que las partículas intermetálicas Al_2Cu . Sin embargo, al observar las micrografías, podemos determinar tres regiones donde ocurrirá la corrosión.

- Para las aleaciones hipoeutécticas, en las tres soluciones, se evidencia la aparición de picaduras por disolución del material, en la matriz dendrítica, rica en aluminio. Esto se ejemplifica claramente en las Figuras 4.18 a 4.20 obtenidas en MO, con mayores aumentos.

- En la región interdendrítica es posible observar que la región adyacente a la fase intermetálica Al_2Cu , es afectada por la corrosión. La disolución preferencial alrededor de las partículas intermetálicas Al_2Cu puede apreciarse en detalle en las figuras 4.20 c) e i), 4.25 b), d) y f), 4.23, 4.25 a) y b), 4.27, 4.28 b) y d) y 4.29. Esto está en acuerdo con el mecanismo de corrosión localizada relacionado con la cupla galvánica que se forma entre la fase Al_2Cu y el metal que la rodea. Además, tal como ha reportado Vieira et al. [27], existen fragmentos de Al_2Cu que se liberan debido a la disolución de la fase α que los envolvía, y estos se depositan en la superficie del metal. En la Figuras 4.23, 4.25 a) y b), 4.29 f) y 4.30 se evidencian pequeños fragmentos, depositados en la superficie que corresponden a partículas intermetálicas Al_2Cu . En la Figura 4.29 f) se observan claramente fragmentos que se están desprendiendo entre las lamelas de la región interdendrítica.

- Para las aleaciones que presentan lamelas eutécticas en su microestructura, (Al-15% Cu y Al-33,2% Cu), la fase α dentro de la estructura eutéctica, esto es, α_E , se ve afectada.

En las figuras 4.27 f) y 4.28 e), se observan restos de una película gruesa de producto de corrosión, que contiene microfisuras, similar a la presentada por Zhou et al.[23] al estudiar el comportamiento de una aleación base aluminio en solución 3,5% NaCl.

Es importante señalar que, a medida aumenta la concentración de cobre en las aleaciones hipoeutécticas (como ya mencionamos crece la región interdendrítica, debido a que aumenta la fracción de fase θ), la presencia de picaduras en la matriz dendrítica pareciera menor. Esto es porque toma importancia la corrosión en la región interdendrítica, adyacente a las partículas Al_2Cu y sobre la fase α_E .

En la Figura 4.31 se presenta el análisis de la composición de la muestra de Al-4,5% Cu, zona equiaxial, luego de los ensayos de polarización en solución 0,5 M NaCl. En el espectro de la Figura 4.31 b) aparecen las líneas de aluminio y cobre, lo que confirma la presencia de la partícula intermetálica Al_2Cu . La presencia de oxígeno indica la oxidación de la muestra. La detección del pico k del Silicio se debe a la utilización del detector de Si(Li). La Figura 4.31 c) indica la composición de la región dendrítica, rica en aluminio. De manera cualitativa, la menor intensidad del pico de cobre puede asociarse al menor contenido de este elemento en la región dendrítica.

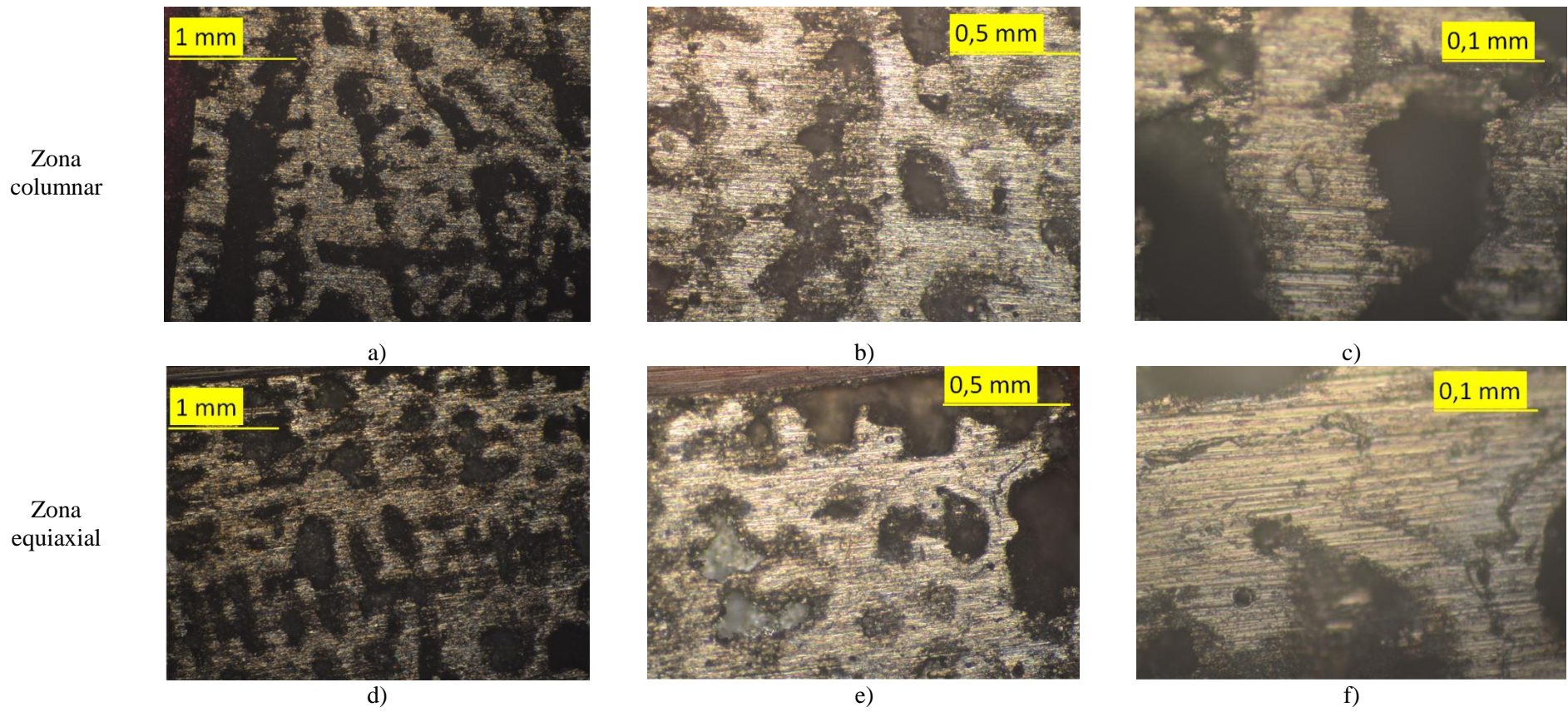


Figura 4.18. Micrografías de Al-1% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,1 M NaCl. Zona columnar: a) 5X, b) 10X, c) 40X, Zona equiaxial: d) 5X, e) 10X, f) 40X.

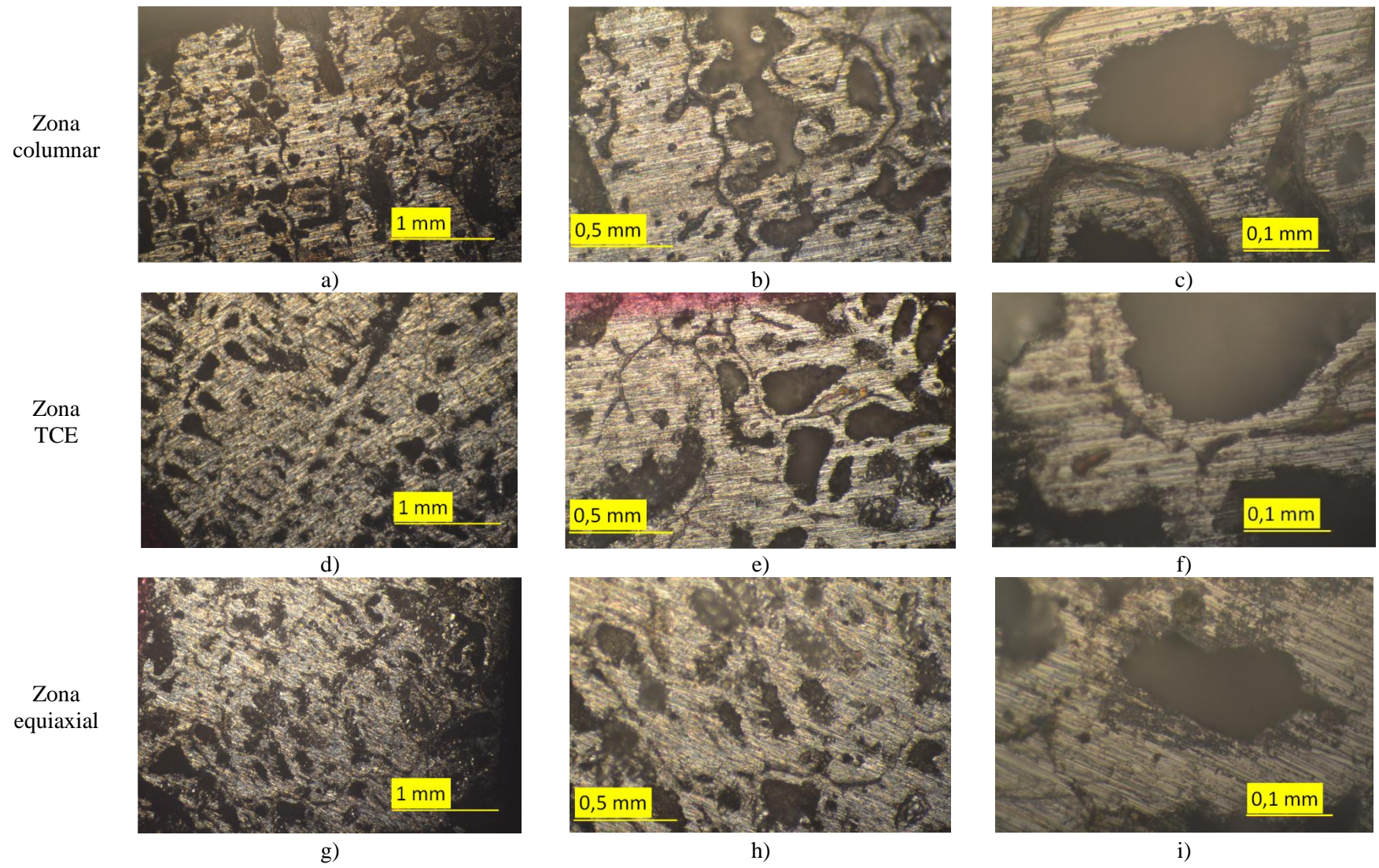
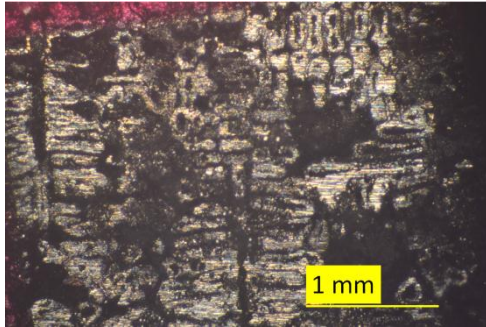
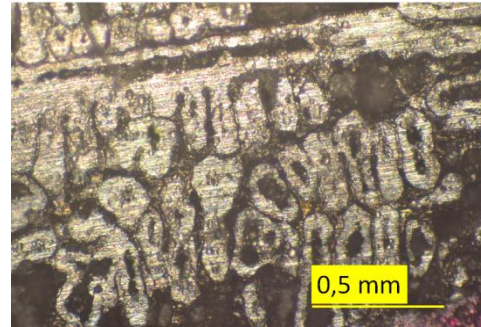


Figura 4.19. Micrografías de Al-4,5% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,1 M NaCl. Zona columnar: a) 5X, b) 10X, c) 40X, Zona TCE: d) 5X, e) 10X, f) 40X, Zona equiaxial: g) 5X, h) 10X, i) 40X.

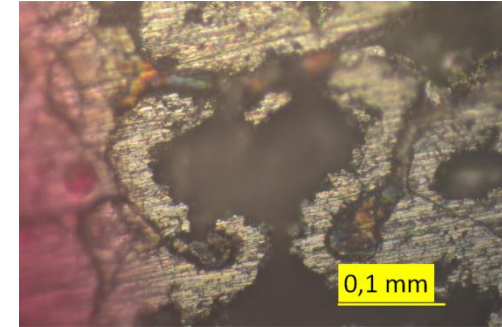
Zona
columnar



a)

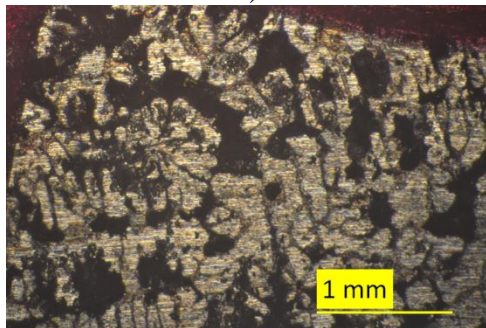


b)

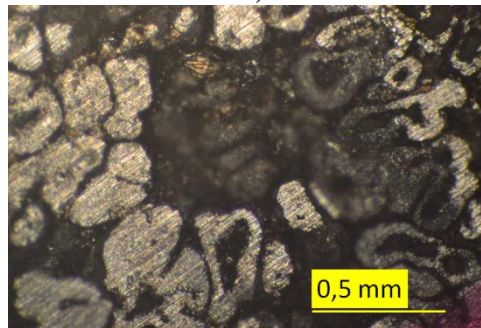


c)

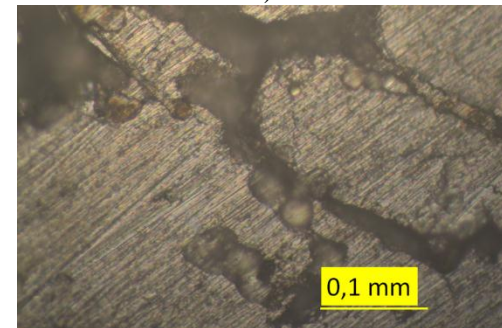
Zona
TCE



d)

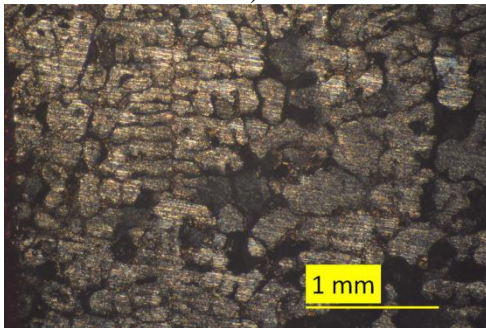


e)

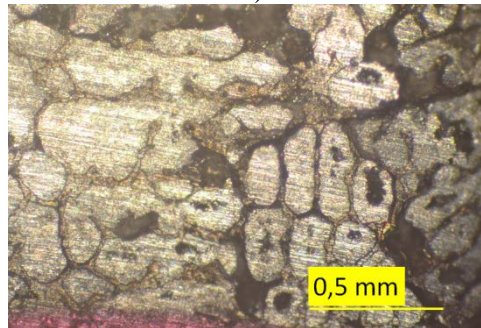


f)

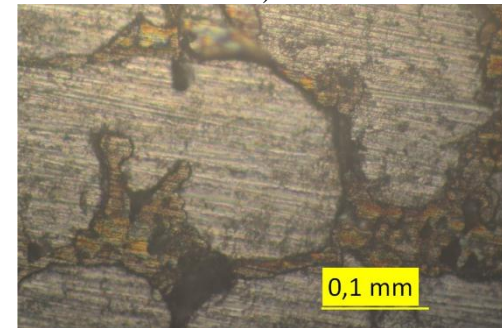
Zona
equiaxial



g)



h)



i)

Figura 4.20. Micrografías de Al-15% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,1 M NaCl. Zona columnar: a) 5X, b) 10X, c) 40X, Zona TCE: d) 5X, e) 10X, f) 40X, Zona equiaxial: g) 5X, h) 10X, i) 40X.

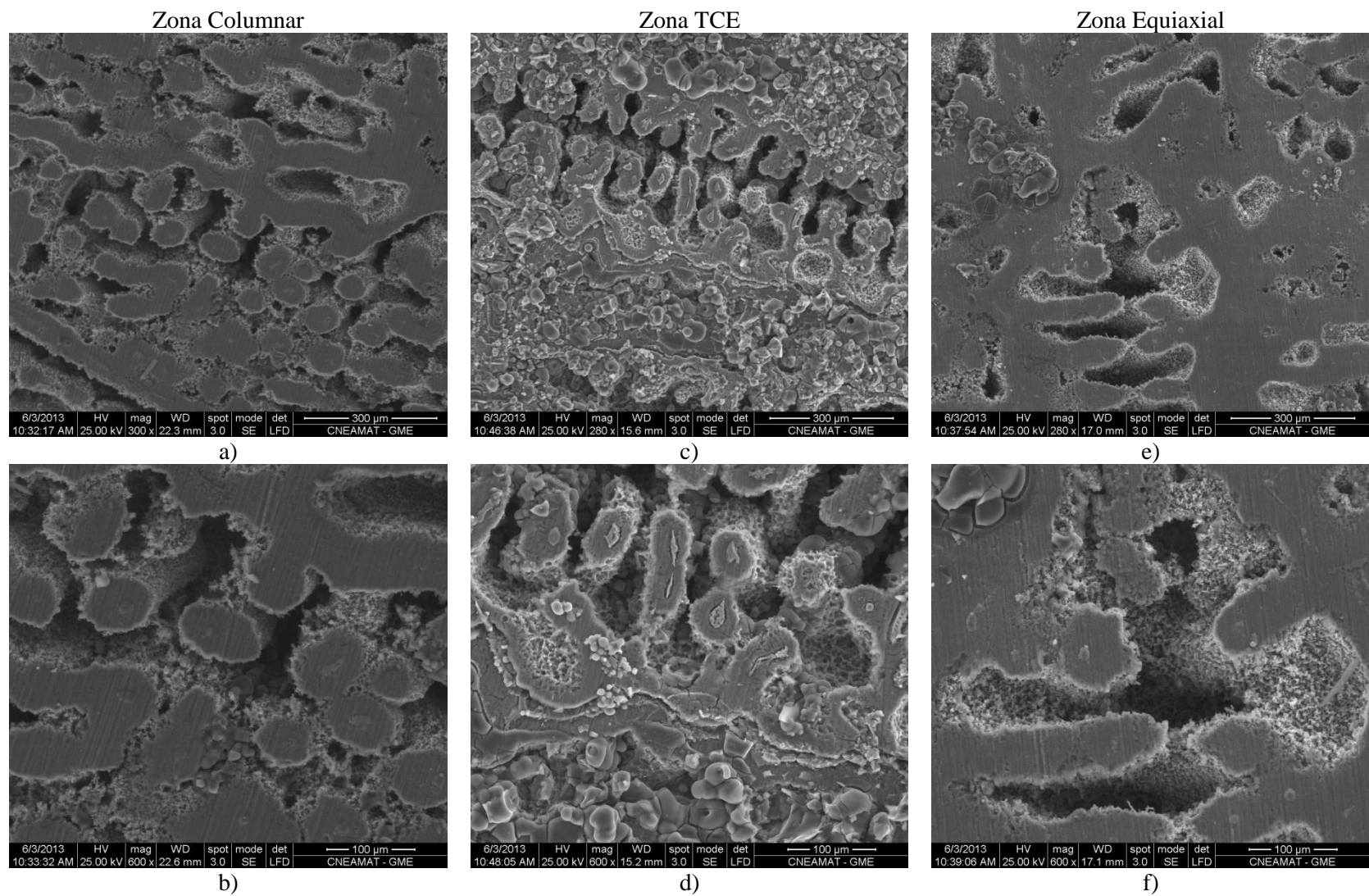


Figura 4.21. Micrografías MEB de Al-1% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl. Zona columnar: a) 300X, b) 600X, Zona TCE: c) 280X, d) 600X, Zona equiaxial: e) 280X, f) 600X.

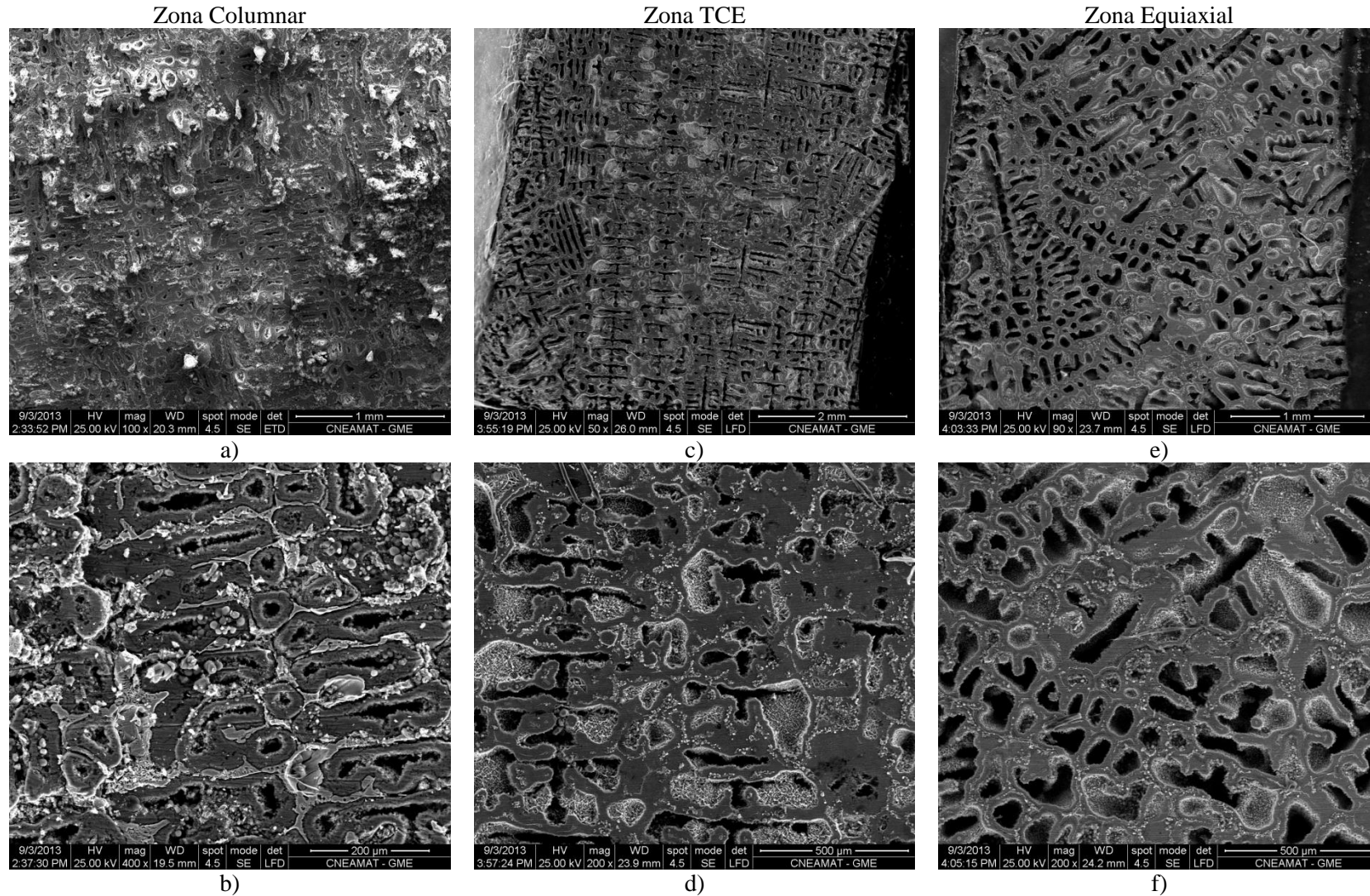


Figura 4.22. Micrografías MEB de Al-4,5% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl. Zona columnar: a) 100X, b) 50X, Zona TCE: c) 50X, d) 200X, Zona equiaxial: e) 90X, f) 200X.

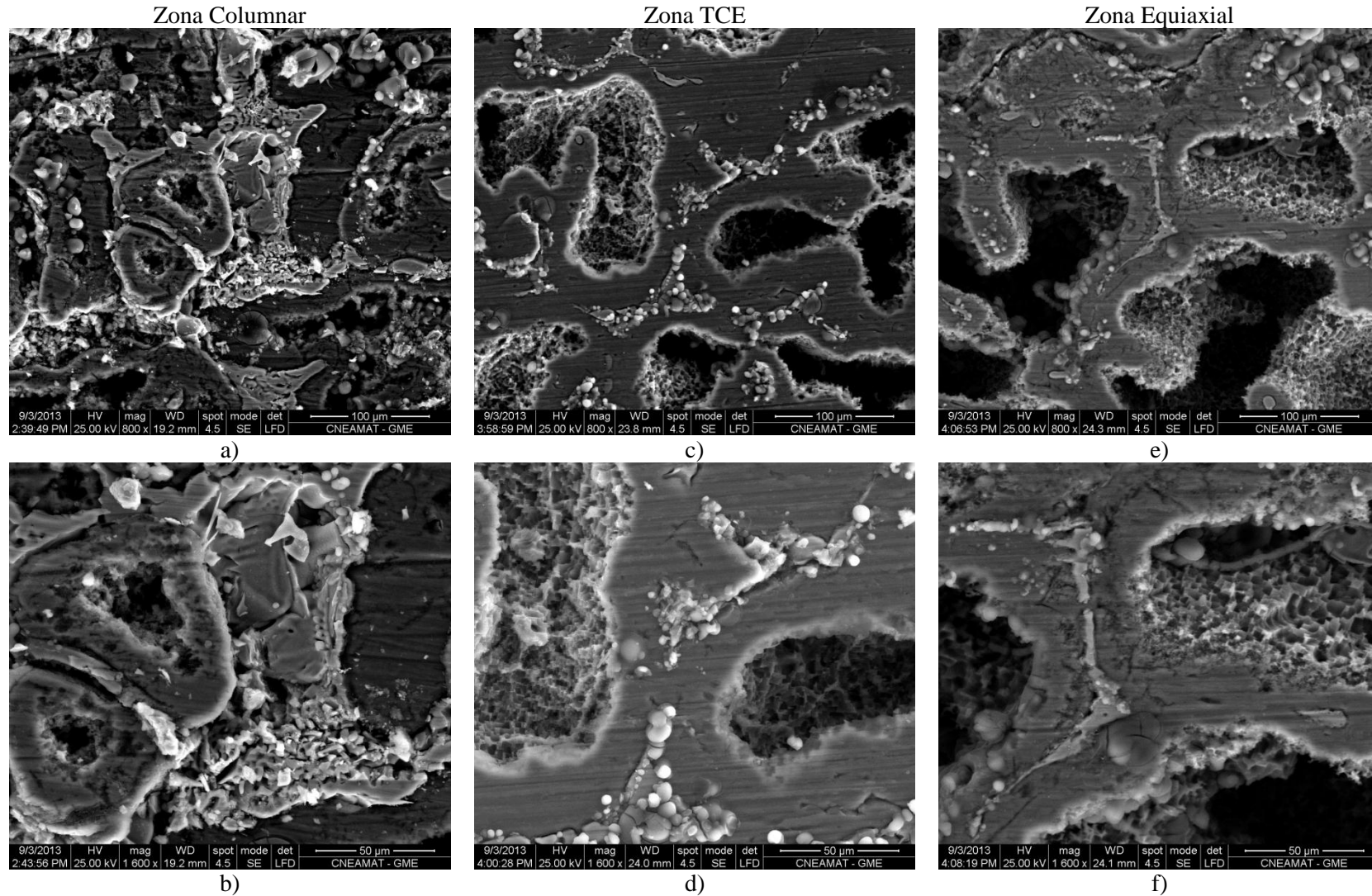


Figura 4.23. Micrografías de Al-4,5% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl. Zona columnar: a) 800X, b) 1600X, Zona TCE: c) 800X, d) 1600X, Zona equiaxial: e) 800X, f) 1600X.

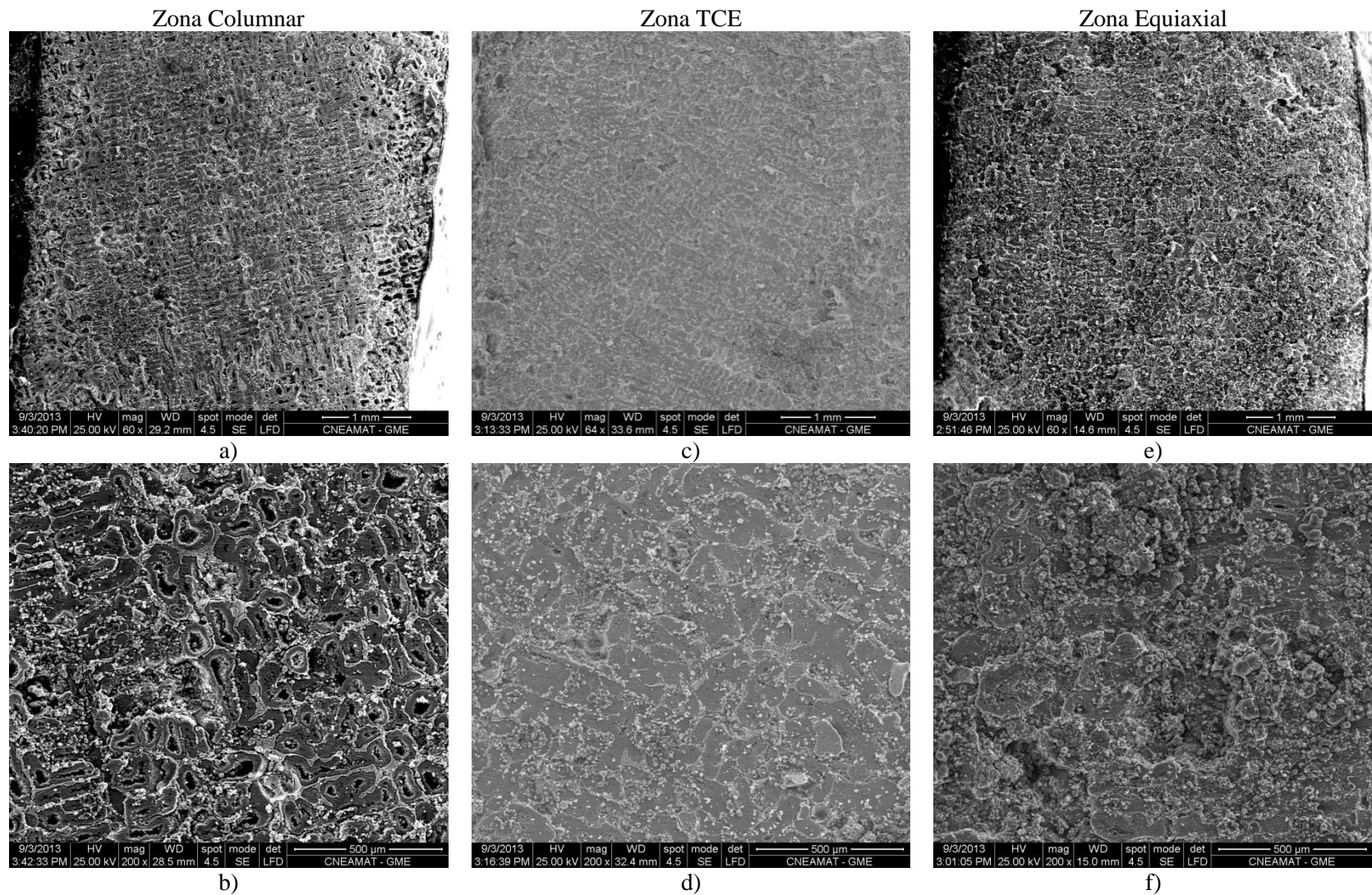


Figura 4.24. Micrografías de Al-15% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl. Zona columnar: a) 60X, b) 200X, Zona TCE: c) 64X, d) 200X, Zona equiaxial: e) 60X, f) 200X.

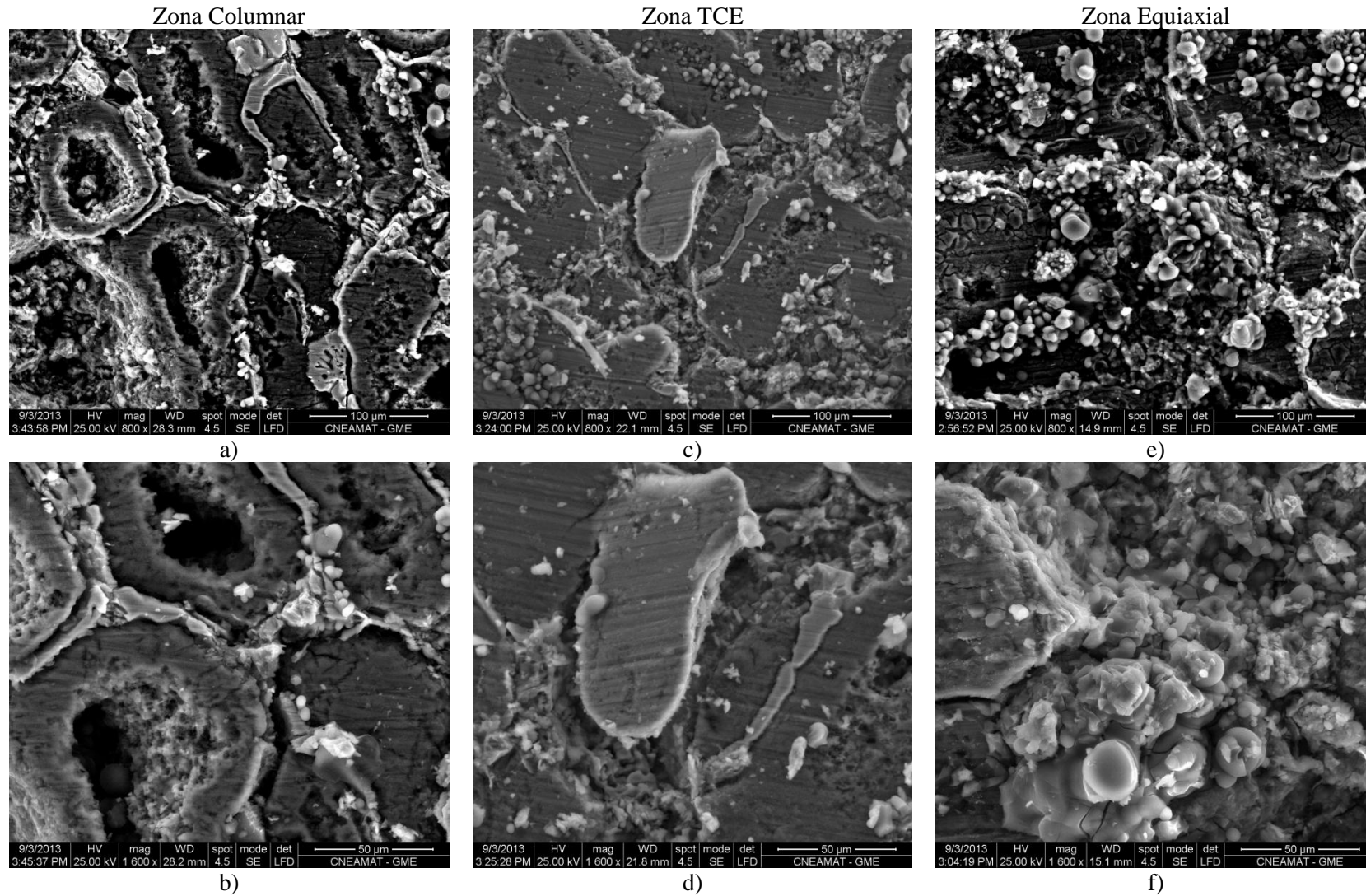


Figura 4.25. Micrografías de Al-15% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl. Zona columnar: a) 800X, b) 1600X, Zona TCE: c) 800X, d) 1600X, Zona equiaxial: e) 800X, f) 1600.

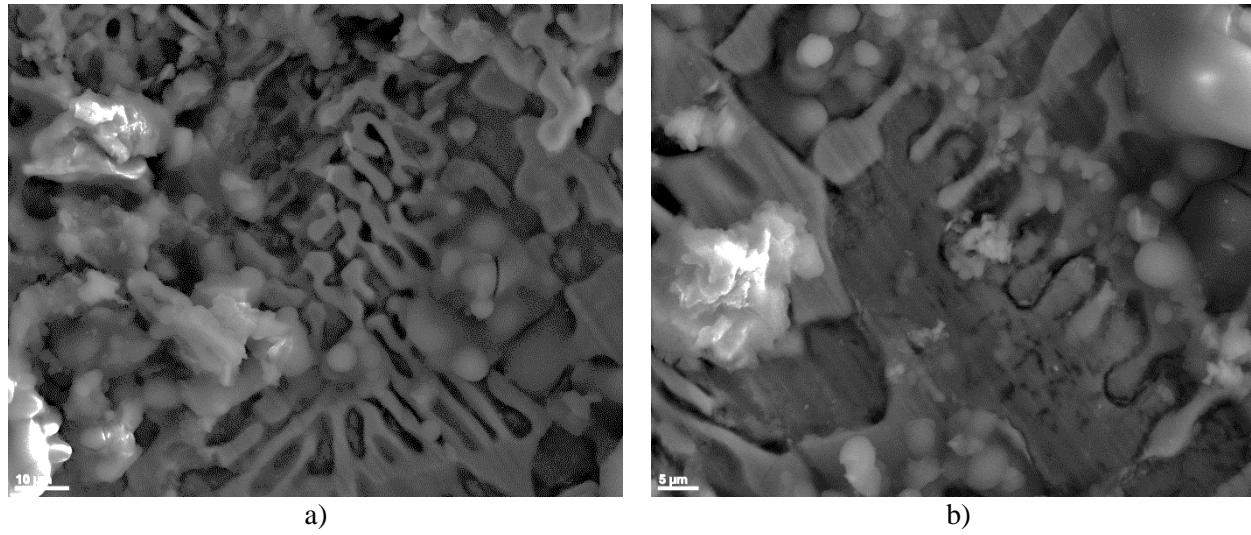


Figura 4.26. Micrografías de Al-33,2% Cu luego de las curvas de polarización en solución 0,5M NaCl 1500X. a) Zona TCE, b) Zona equiaxial.

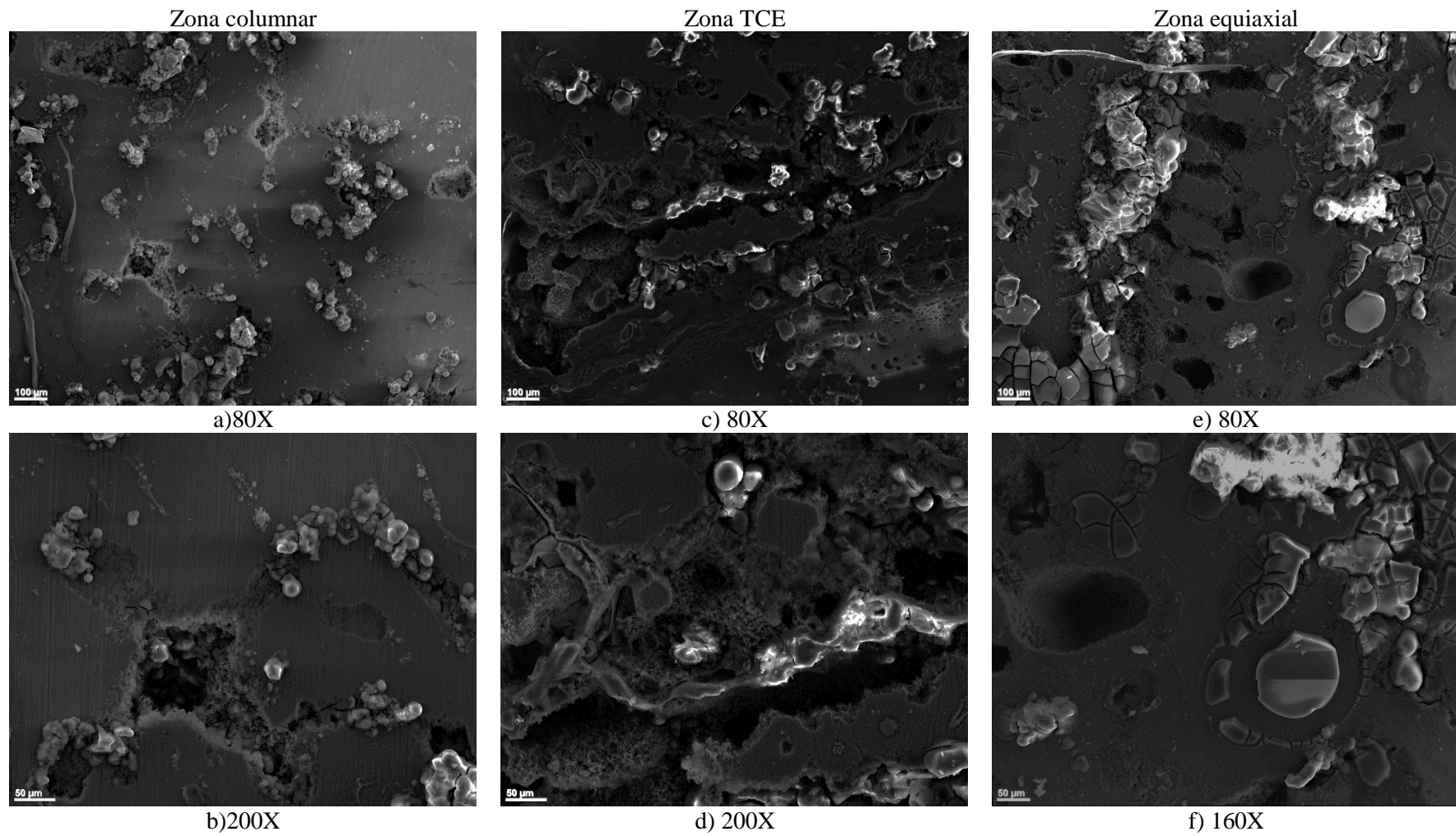
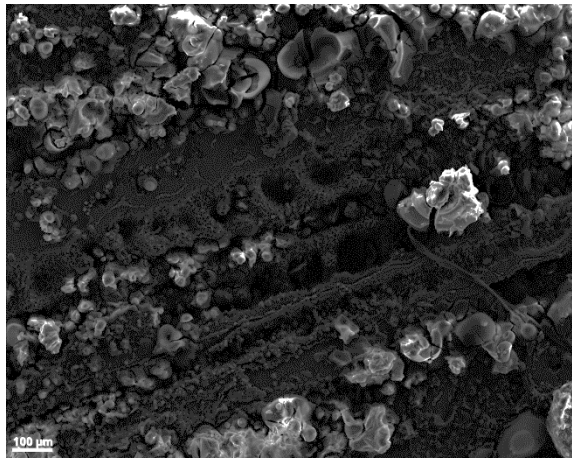
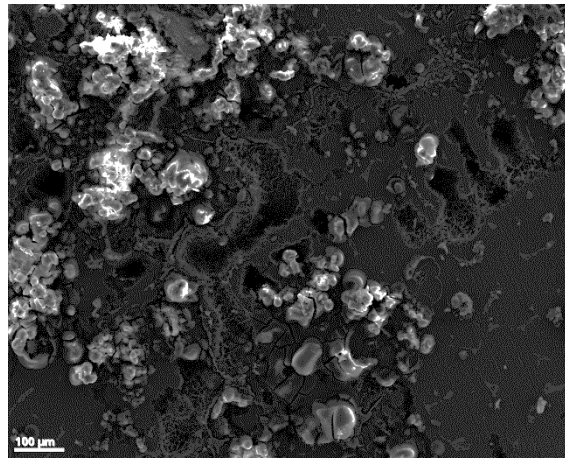


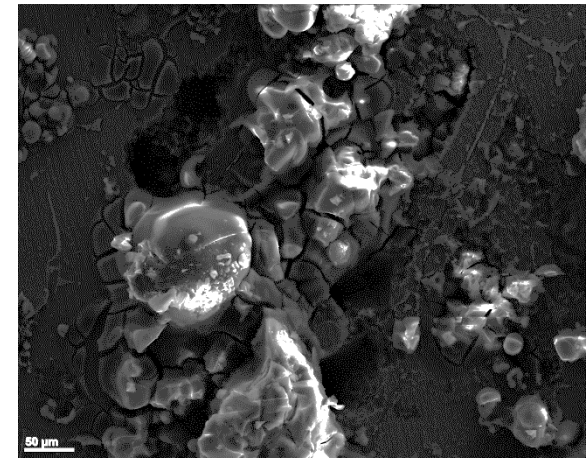
Figura 4.27. Micrografías de Al-1% Cu luego de las curvas de polarización en solución 1M NaCl. Zona columnar: a) 80X, b) 200X; Zona TCE: c) 80X, d) 200X; Zona equiaxial: e) 80X, f) 160X.



a) C 80X



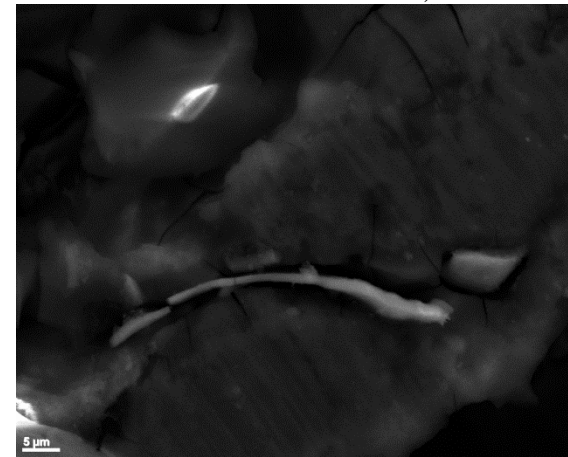
c) T 100X



e) E 200X

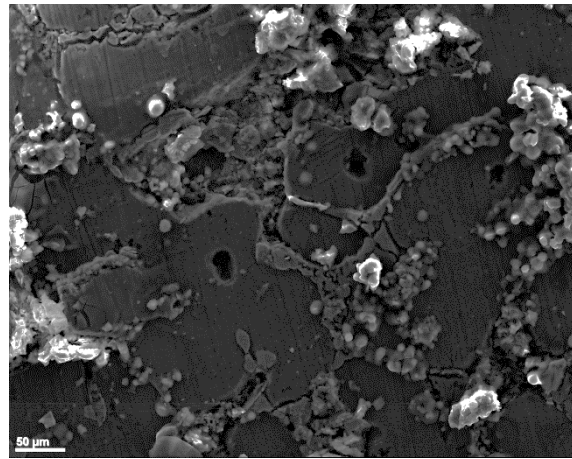


b) C 600X

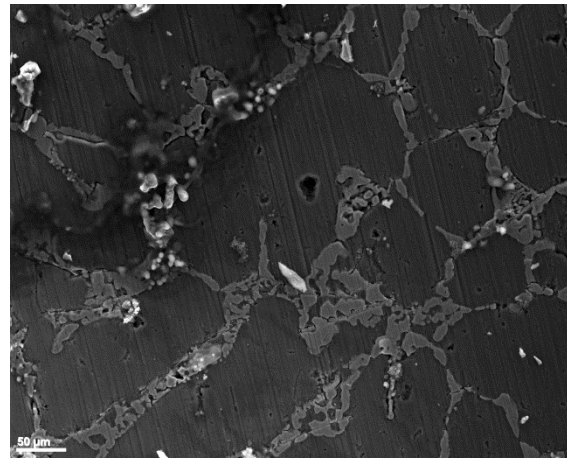


d) C 1500

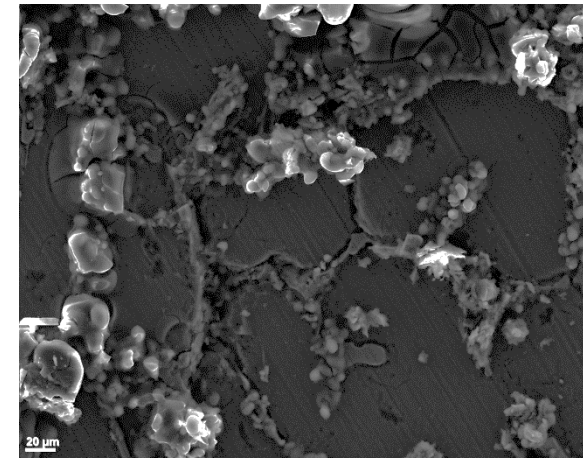
Figura 4.28. Micrografías de Al-4,5% Cu luego de las curvas de polarización en solución 1 M NaCl. a) Zona columnar 80X, b) Zona TCE 100X, c) Zona equiaxial 200X, d) Zona columnar 1500X, e) Zona columnar 1500X.



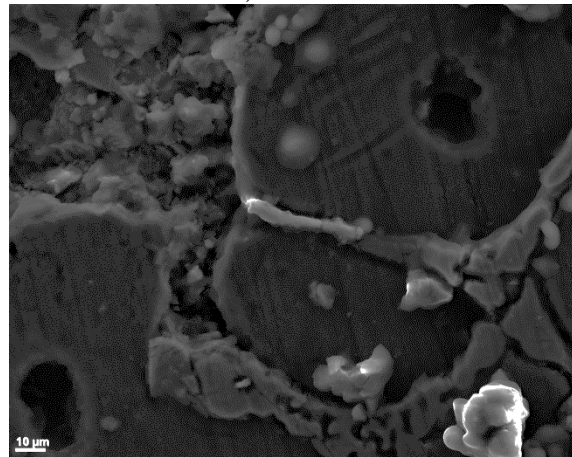
a) C 200X



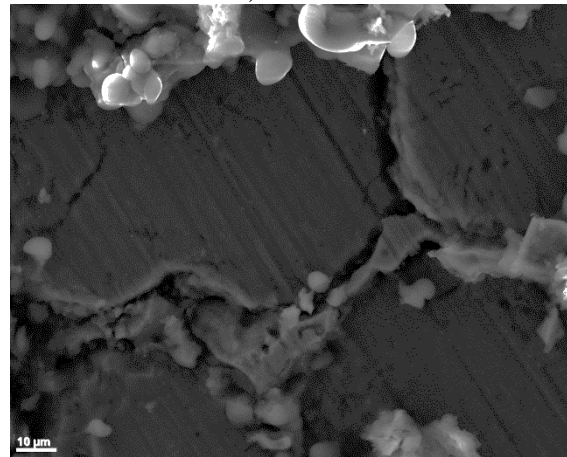
b) T 200X



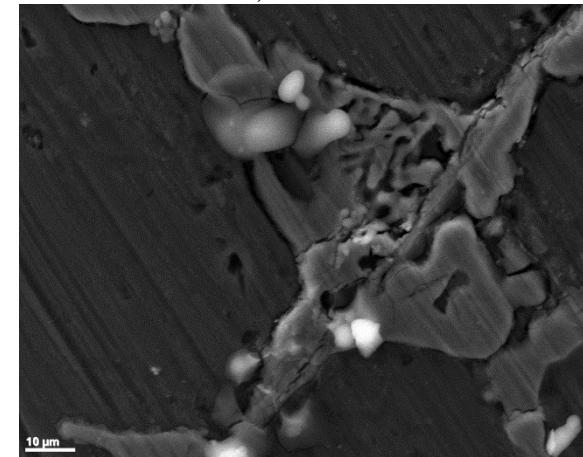
c) E 300X



d) T 600X



e) E 800X



f) E 1000X

Figura 4.29. Micrografías de Al-15% Cu luego de las curvas de polarización en solución 1 M NaCl. a) Zona columnar 200X, b) Zona TCE 200X, c) Zona equiaxial 300X, d) Zona TCE 600X, e) Zona equiaxial 800X, f) Zona equiaxial 1000X.

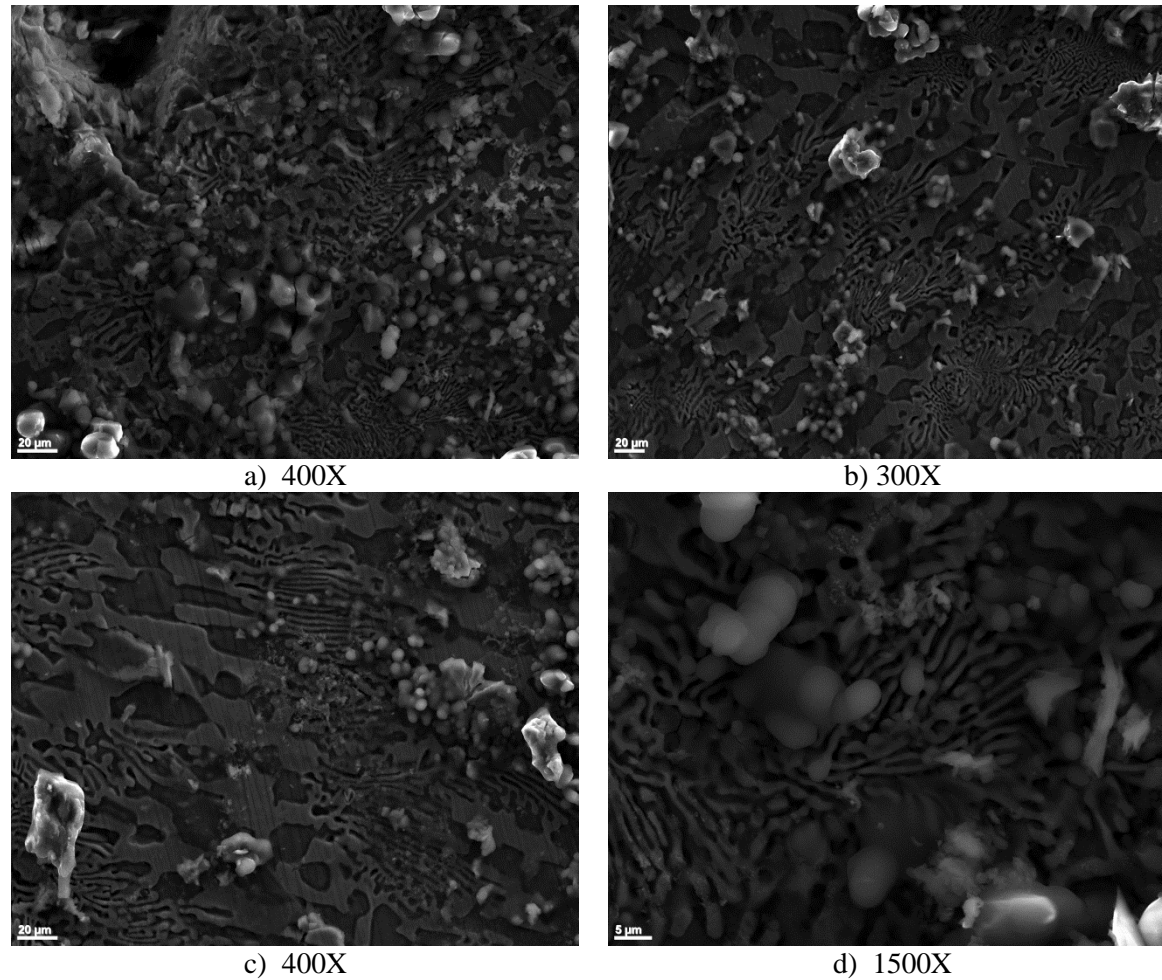


Figura 4.30. Micrografías de Al-33,2% Cu luego de las curvas de polarización en solución 1M NaCl. a) Zona columnar 400X, b) Zona TCE 300X, c) Zona equiaxial 400X, d) Zona columnar 1500X.

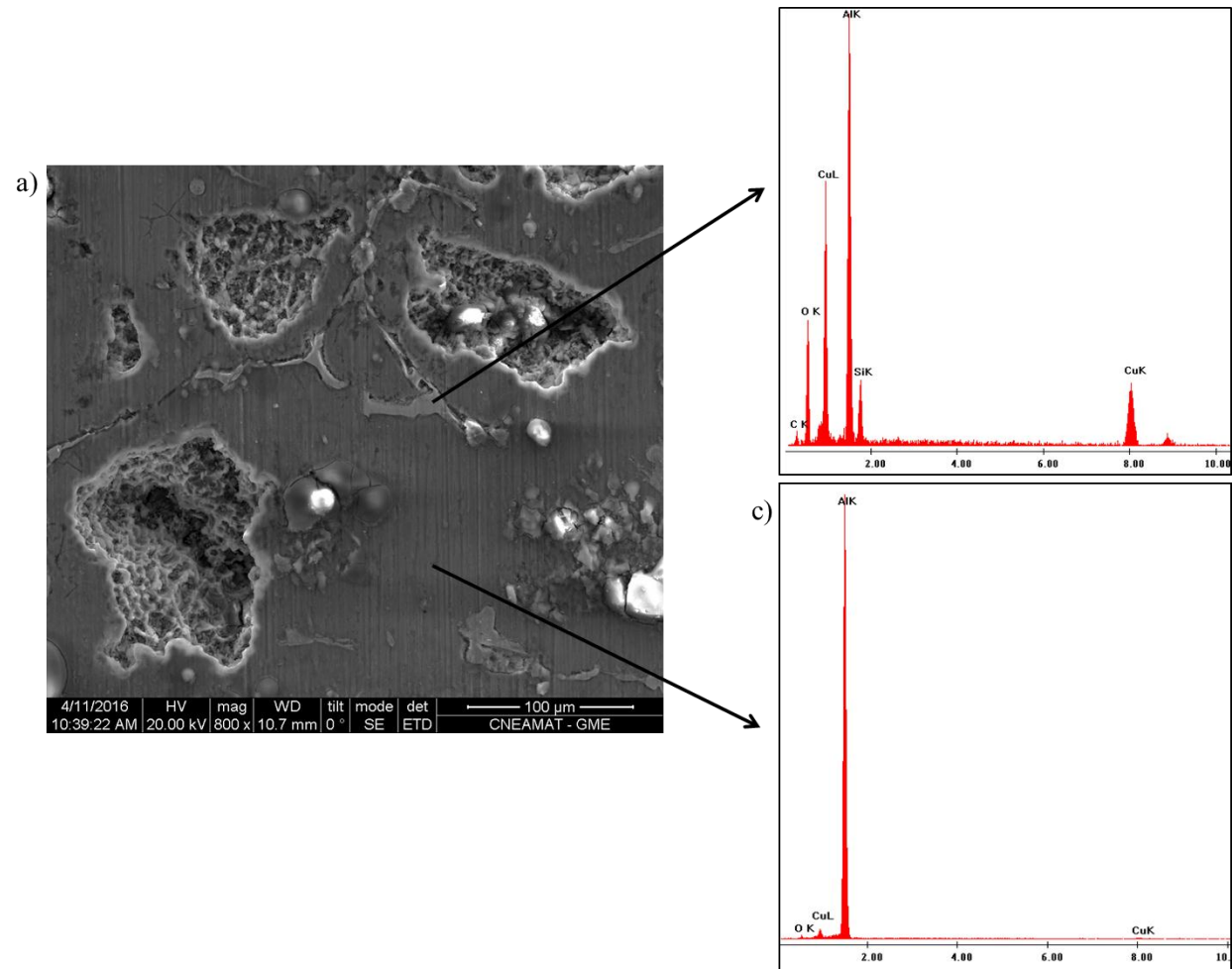


Figura 4.31. Figura 4.47. Análisis de la superficie de Al-4,5% Cu luego de la curva potenciodinámica en solución 0,5M NaCl a) Micrografía MEB 800X, b) Análisis EDS en la región interdendrítica, c) Análisis EDS sobre la matriz dendrítica.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN NaCl

La espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica que se utiliza en estudios de corrosión, basada en la aplicación de una señal de corriente alterna sobre el electrodo. Permite obtener como respuesta un espectro de impedancias, el cual se interpreta a través de circuitos eléctricos equivalentes [28]

➤ En Función a la Composición de las Aleaciones

En la Figuras 4.32 a 4.34 se presentan los espectros de impedancia en función al tipo de estructura de grano, para todas las aleaciones en las tres soluciones. La Figura 4.32 corresponde a la zona de granos columnares, la Figura 4.33, a la zona TCE y la Figura 4.34 a la zona equiaxial. Para todas las estructuras de granos, en el diagrama de Nyquist se evidencia a altas y medias frecuencias un semicírculo capacitivo. El diámetro de dicho semicírculo está relacionado con la resistencia a la corrosión [12]. Puede verse que al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones, este arco capacitivo disminuye, indicando una disminución de la resistencia a la corrosión [29,30]. Siendo R , la resistencia a la corrosión de las aleaciones, podemos decir que $R_{Al-1\%Cu} > R_{Al-4,5\%Cu} > R_{Al-15\%Cu} > R_{Al-33,2\%Cu}$. Este comportamiento se observó en las tres soluciones estudiadas, para las tres estructuras de granos y es coincidente con lo reportado por otros autores para aleaciones Al-Cu [6,9,31]. Por lo tanto, el incremento del contenido de cobre, asociado al aumento de la presencia del intermetálico Al_2Cu y a una disminución del λ_2 , resulta en una mayor susceptibilidad a la corrosión en las aleaciones estudiadas.

Las aleaciones equiaxiales Al-15%Cu y Al-33,2%Cu presentan además, un bucle inductivo a bajas frecuencias, en todas las concentraciones de NaCl (Figura 4.34). La aparición de este bucle inductivo puede atribuirse a una reacción faradaica que involucra especies intermedias adsorbidas [32–34].

De acuerdo a lo reportado por diferentes autores, la presencia de un arco inductivo se relaciona con un proceso de degradación del material. De acuerdo a Zhou et al. [23], el comportamiento inductivo se promueve por el debilitamiento de la capa de óxido de aluminio debido a la disolución anódica de la aleación de aluminio. Wang et al. [35] asocian la presencia del arco inductivo a bajas frecuencias, con el proceso de nucleación de picaduras, mientras que varios autores lo relacionan con un proceso activo de picado [29,34,36,37]. Arrabal et al. [37] señalan que la nucleación activa de picaduras alrededor de las partículas intermetálicas involucra la absorción y posterior desprendimiento de burbujas de hidrógeno.

La observación de las probetas luego de los ensayos de EIE no evidenció picado, por lo que se considera que la presencia del bucle inductivo a bajas frecuencias estaría asociada a la adsorción de los iones Cl^- , que tiene lugar en el proceso de nucleación del picado [38]. Para una misma solución, se evidencia que el arco inductivo de la aleación Al-33,2%Cu es de menor diámetro que el correspondiente a Al-15%Cu (Figura 4.34, c y d). Esta tendencia se observa para las tres soluciones estudiadas. Es importante señalar que las composiciones Al-15%Cu y Al-33,2%Cu solidifican por debajo de la línea eutéctica (Figura 4.2). Esto implica que la aleación Al-15%Cu presenta estructura eutéctica en la región interdendrítica mientras que la Al-33,2% Cu corresponde a la composición de la estructura eutéctica.

En la Figuras 4.35-4.37 se presentan los espectros de impedancia en función a la concentración de la solución, para las tres zonas de granos de todas las aleaciones. Para una misma composición de la aleación para la zona de granos columnares (Figura 4.35), se observa que al aumentar la concentración de Cl^- en la solución el diámetro del arco capacitivo disminuye. En general, este resultado también se observa para las aleaciones Al-4,5% Cu, Al-15% Cu y Al-33% C de la zona TCE (Figura 4.36) y la zona equiaxial (Figuras 4.37). La disminución del arco capacitivo presente en el diagrama de Nyquist indica la disminución de la resistencia a la corrosión. Este resultado es coincidente con lo reportado en la bibliografía [29]. Para la aleación Al-1% Cu de la zona equiaxial la tendencia se invierte, aumentando la resistencia a la corrosión al aumentar la concentración de la solución. Este comportamiento es

coincidente con la marcada diferencia de potenciales de corrosión evidenciada en las curvas de polarización. La agresividad del Cl^- disminuye el potencial de corrosión de la aleación a valores pasivos, lo que explicaría la mayor resistencia de la aleación en el medio más agresivo.

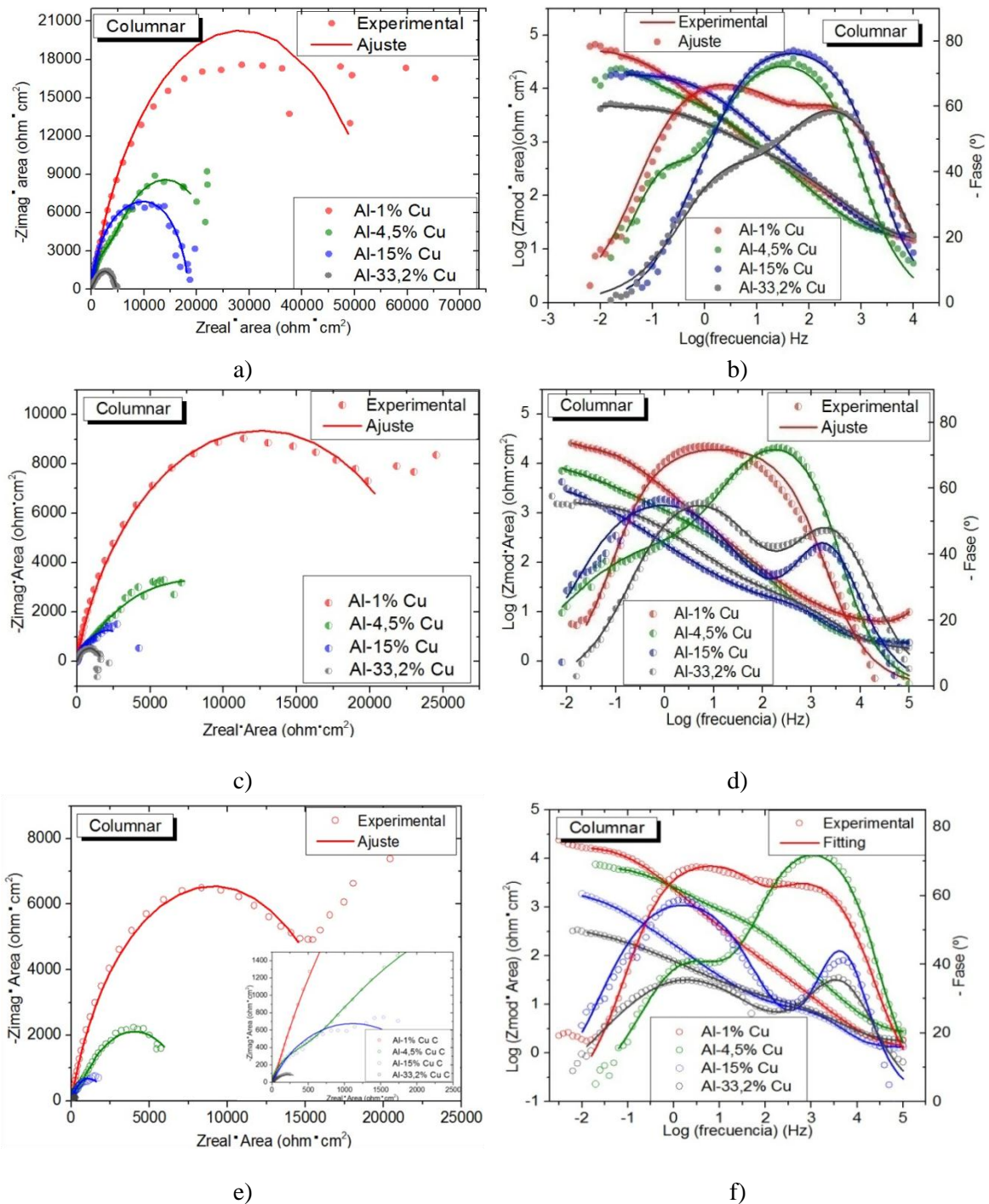


Figura 4.32. Espectros de Impedancia para la zona columnar a) Diagrama de Nyquist en solución 0,1 M NaCl, b) Diagrama de Bode en solución 0,1 M NaCl, c) Diagrama de Nyquist en solución 0,5 M NaCl, d) Diagrama de Bode en solución 0,5 M NaCl, e) Diagrama de Nyquist en solución 1 M NaCl, f) Diagrama de Bode en solución 1 M NaCl.

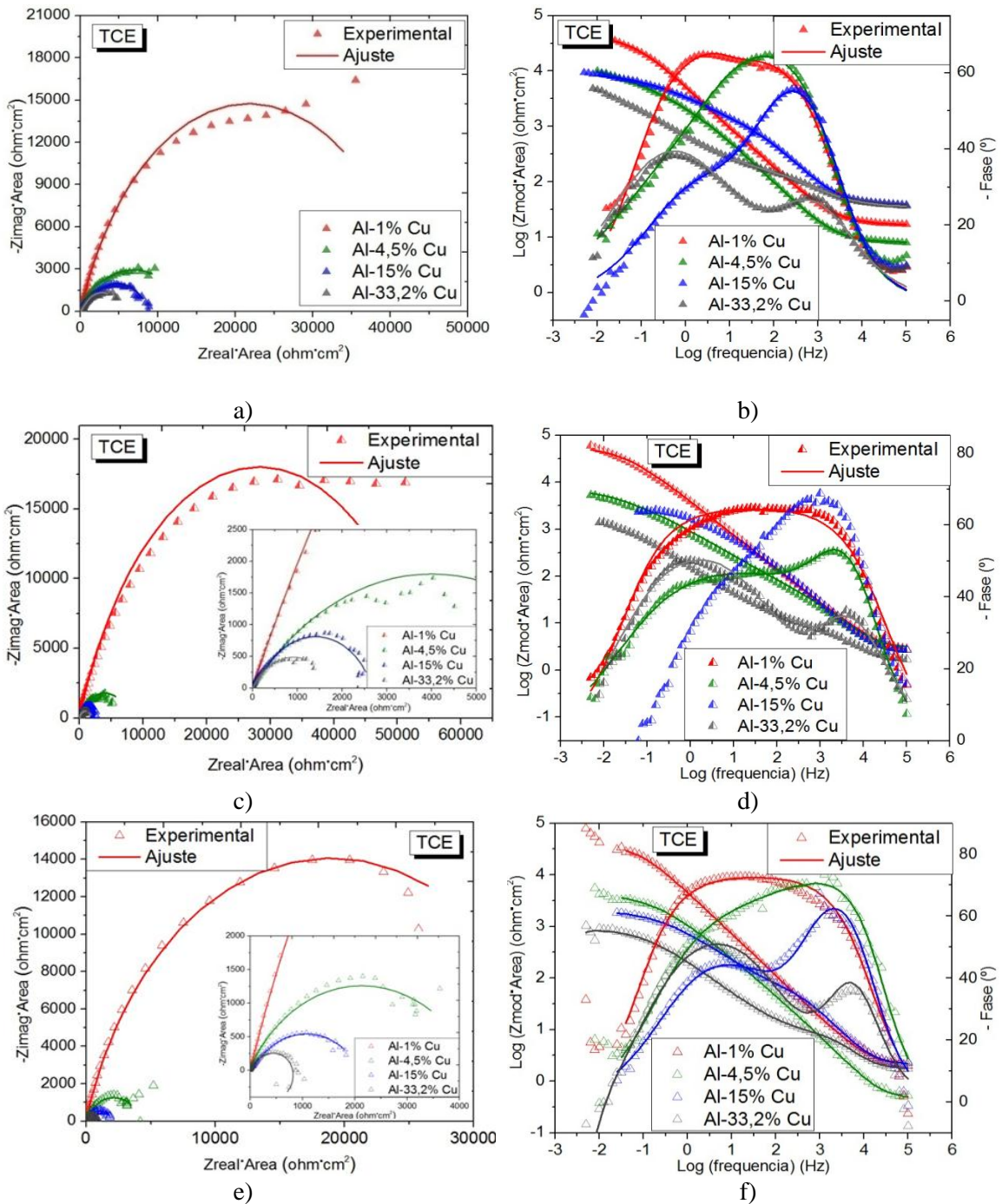


Figura 4.33. Espectros de Impedancia para la zona TCE a) Diagrama de Nyquist en solución 0,1 M NaCl, b) Diagrama de Bode en solución 0,1 M NaCl, c) Diagrama de Nyquist en solución 0,5 M NaCl, d) Diagrama de Bode en solución 0,5 M NaCl, e) Diagrama de Nyquist en solución 1 M NaCl, f) Diagrama de Bode en solución 1 M NaCl.

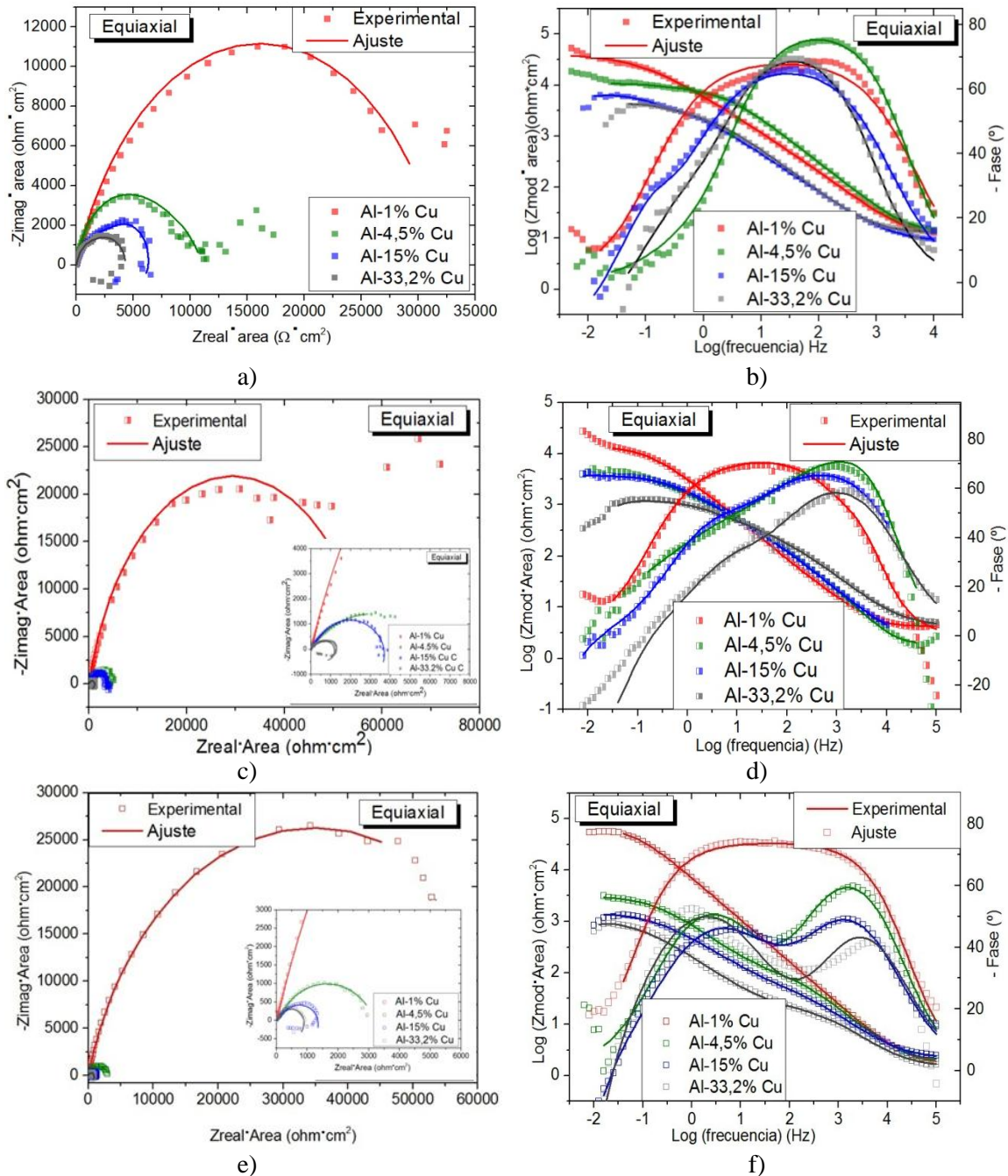


Figura 4.34. Espectros de Impedancia para la zona equiaxial a) Diagrama de Nyquist en solución 0,1 M NaCl, b) Diagrama de Bode en solución 0,1 M NaCl, c) Diagrama de Nyquist en solución 0,5 M NaCl, d) Diagrama de Bode en solución 0,5 M NaCl, e) Diagrama de Nyquist en solución 1 M NaCl, f) Diagrama de Bode en solución 1 M NaCl.

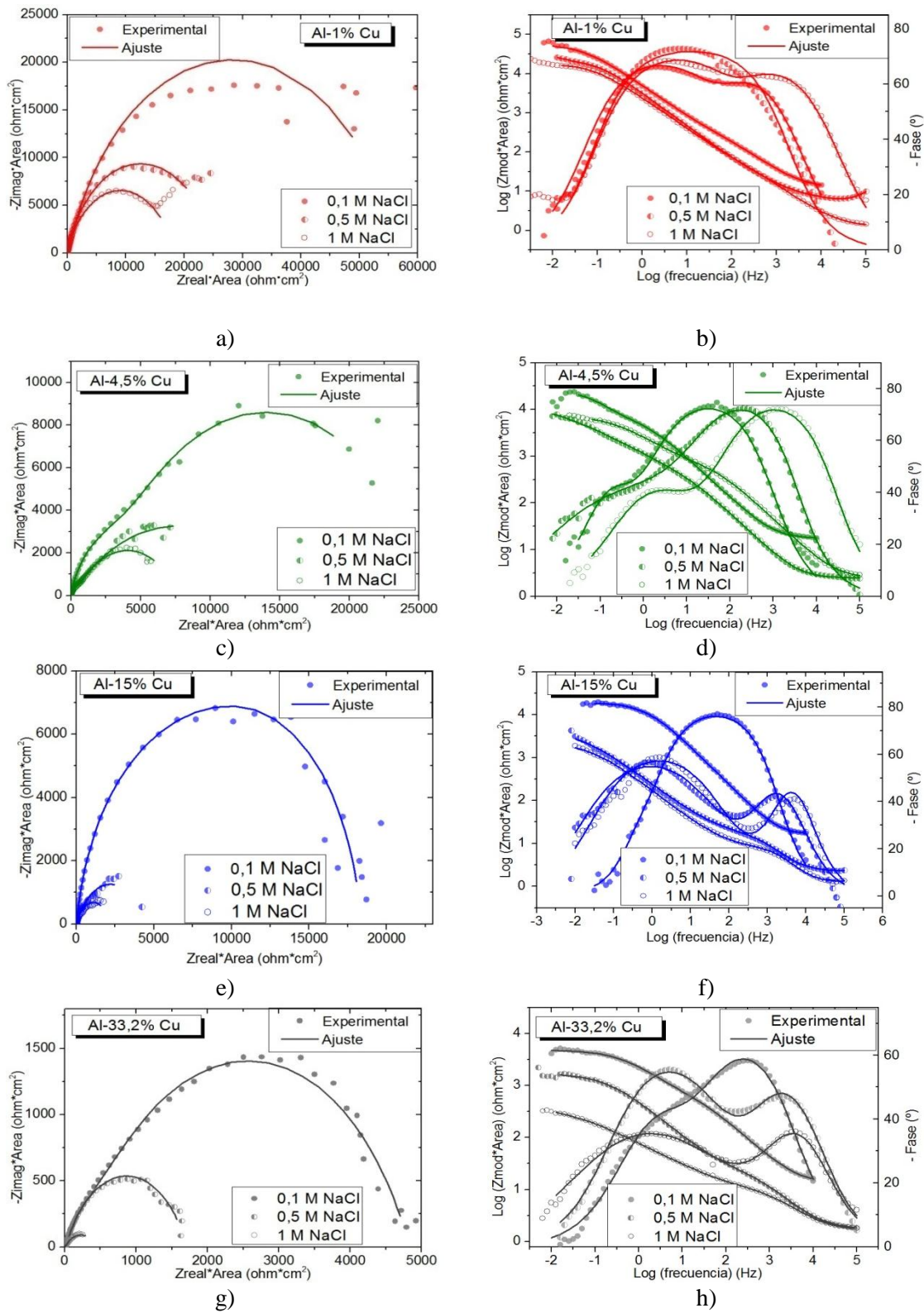
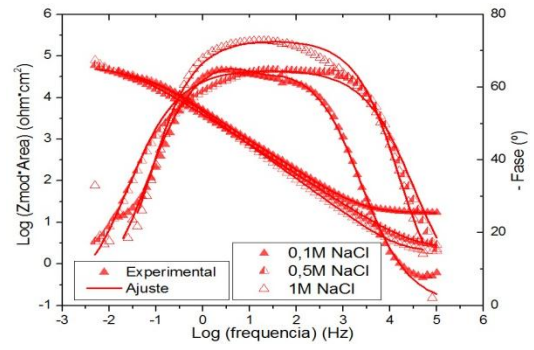
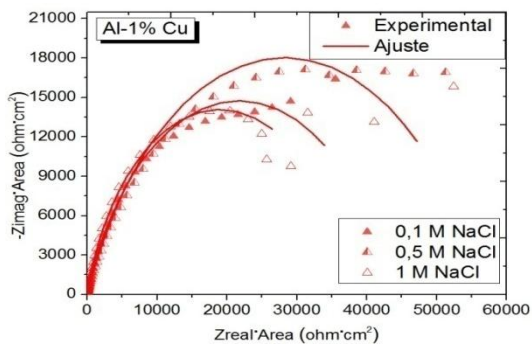
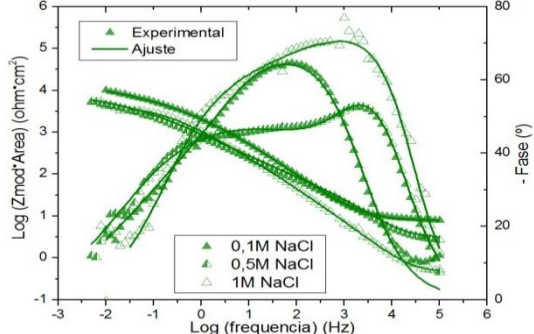
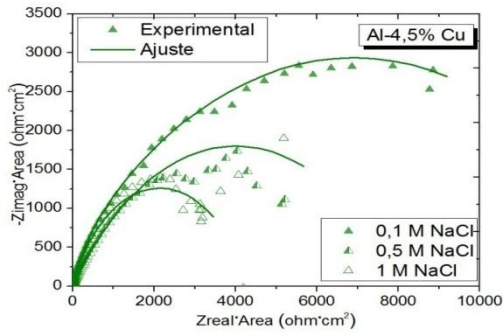


Figura 4.35. Espectros de Impedancia para la zona columnar a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.



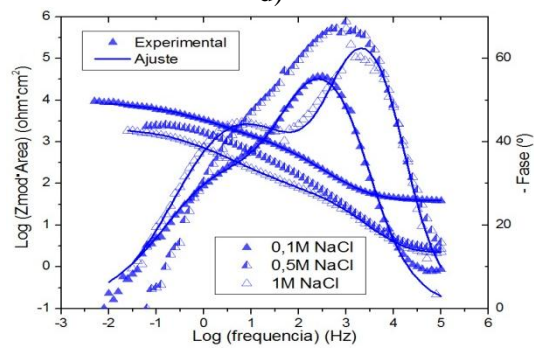
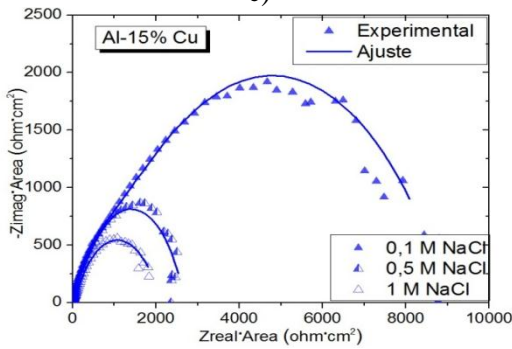
a)

b)



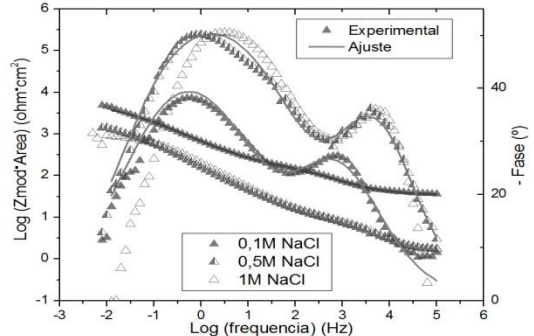
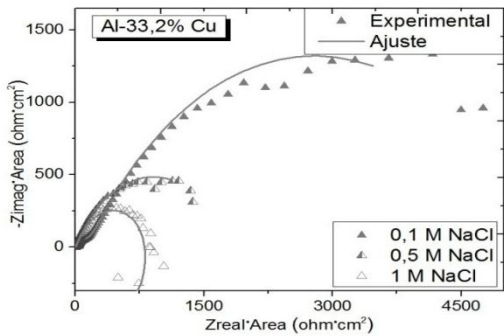
c)

d)



e)

f)



g)

h)

Figura 4.36. Espectros de Impedancia para la zona TCE a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.

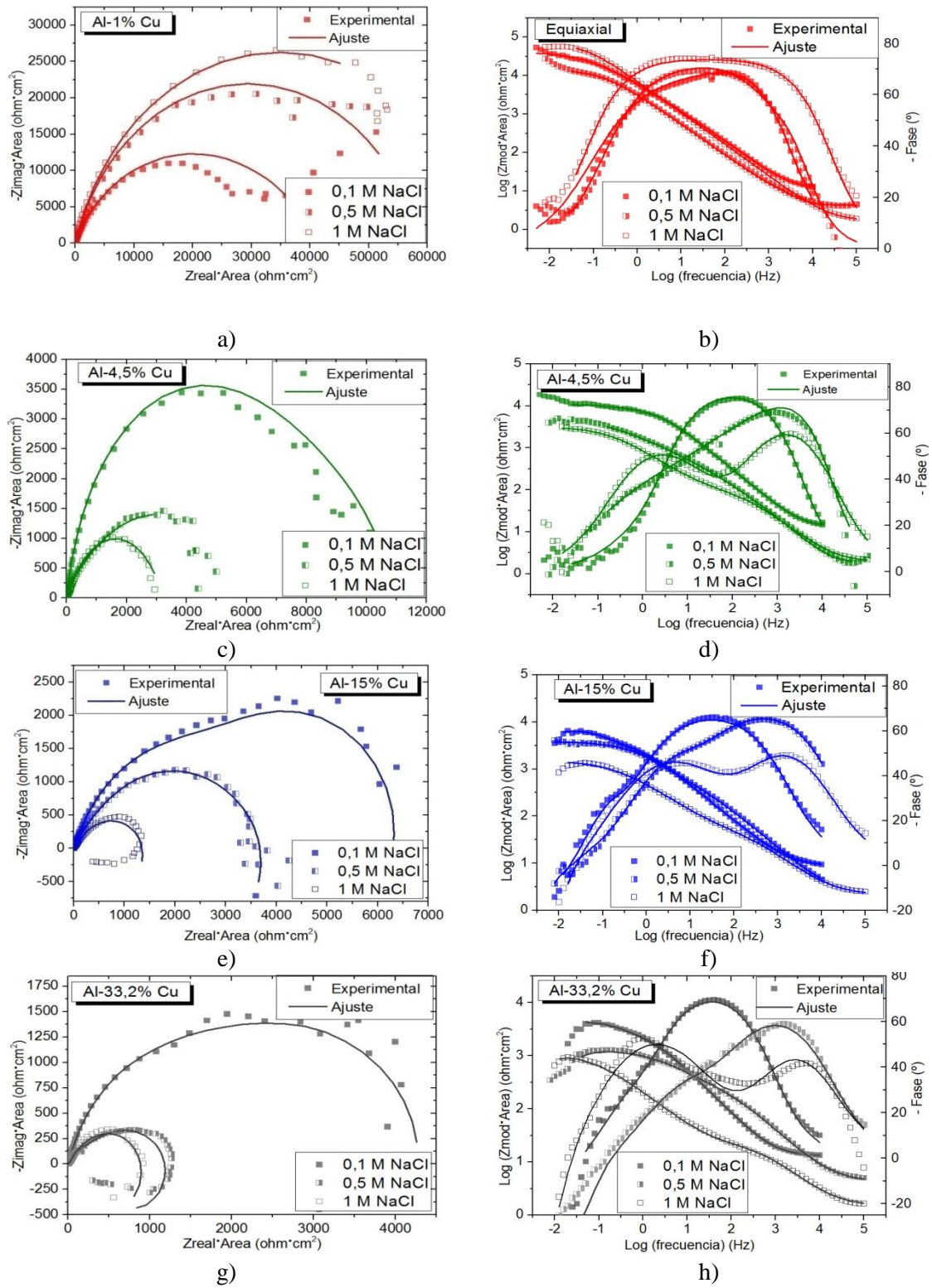


Figura 4.37. Espectros de Impedancia para la zona equiaxial a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.

Para una misma composición de la aleación, se observa que al aumentar la concentración de Cl^- en la solución el diámetro del arco inductivo disminuye (Figura 4.37 e) y g).

Las respuestas de impedancia obtenidas para las cuatro aleaciones en las tres soluciones de diferentes concentraciones de NaCl se simularon mediante los circuitos equivalentes que se muestran en la Figura 4.38. Los espectros de impedancia de la aleación Al-1% Cu en solución 0,5 M y 1 M NaCl , mostraron una sola contribución capacitiva, por lo que se ajustaron con el circuito equivalente de la Figura 4.38 a. Los demás espectros de impedancia presentaron dos contribuciones capacitivas por lo que se ajustaron mediante los circuitos de la Figura 4.38 b y c.

Orazem [32] sugiere el circuito b) de la Figura 4.38, para describir el comportamiento de un electrodo cubierto por una capa porosa inerte. El significado físico de cada uno de los elementos del circuito se describe a continuación. R_Ω representa la resistencia del electrolito; R_1 representa la resistencia a la transferencia de carga a través de la capa barrera mientras que CPE_1 representa el elemento de fase asociado. R_2 corresponde a la resistencia a la transferencia de carga asociada a la capa porosa y CPE_2 es el elemento de fase constante asociado a la capa porosa. El significado de estos elementos ya ha sido reportado anteriormente en la literatura [36,39,40]. El hecho de que no exista una capacidad pura sino un CPE indica que el proceso de transferencia de electrones es heterogéneo, y que no hay uniformidad sobre la superficie (falta de homogeneidad, aspereza, orientación de los bordes y porosidad) [41]. Para extraer el valor de capacitancia del CPE se suele utilizar la fórmula de Brug para estudios en doble capas, adsorción de hidrógeno en metales, evolución de hidrógeno, evolución de oxígeno, electrodos porosos, monocapas autoensambladas, películas de polímeros y películas pasivas [42,43]. La aparición del arco inductivo a bajas frecuencias implica la necesidad de un circuito eléctrico que involucren inductancias (Figura 4.38. c) [23,32,33,35]

Scully et al. [44] han propuesto un circuito para describir superficies heterogéneas que permite el análisis de los procesos anódicos y catódicos separadamente, considerando tres contribuciones capacitivas. Sin embargo, en los espectros experimentales obtenidos en esta Tesis se han evidenciado hasta dos contribuciones capacitivas, lo que limita la posibilidad utilizar dicho circuito eléctrico para los ajustes. Por otro lado, Mansfeld et al. [45,46] proponen un circuito para el picado en aleaciones de aluminio. En dicho circuito se presentan la resistencia y la capacitancia asociadas a la superficie pasiva, y una resistencia y una capacitancia asociados a la picadura activa. Además, el circuito incluye una impedancia de Warburg observada a bajas frecuencias. Al trabajar en la solución de NaCl más concentrada, los diagramas de Bode de las aleaciones con mayor contenido de cobre comienzan a desviarse de diagrama teórico sugerido por los autores [47] por lo cuál tampoco es posible utilizar dicho circuito para el ajuste.

Sin embargo, los modelos seleccionados se consideran adecuados para describir el comportamiento electroquímico del aluminio y sus aleaciones en diferentes soluciones acuosas [9,23,35,36,39].

Los resultados de las medidas de impedancia en aluminio puro realizadas por Fernandes & Ferreira [48] evidenciaron que el comportamiento electroquímico de la interfaz del aluminio en aleaciones acuosas, depende del potencial al que se efectúa la medida de impedancia electroquímica. Considerando que los valores de E_c obtenidos para el Al-1% Cu en las soluciones 0,5 M y 1 M NaCl son muy diferentes a los obtenidos para las demás muestras (Tabla 4.4), esto podría explicar la necesidad de emplear un circuito equivalente diferente para la aleación Al-1% Cu en las soluciones más concentradas (Figura 4.38 a).

Además, de la observación de las curvas de polarización 4.14 a 4.17 es claro que el Al-1% Cu, a diferencia de las demás aleaciones, presenta una región de potenciales constantes, que indica la presencia de una película pasiva, y es el comportamiento de dicha película el que se representa en el circuito equivalente de la Figura 4.38 a). Resulta evidente que la presencia de la película porosa, en esta aleación para las soluciones más concentradas es insignificante.

En concordancia con esto, Chen et al. [29] indicaron que a los potenciales en los que prevalece la pasividad, el Al2024 presentó un espectro de impedancia con un solo arco capacitivo. Los espectros de impedancia de las demás aleaciones estudiadas, que poseen E_c más nobles, presentan dos contribuciones capacitivas asociadas a la película porosa y a la película barrera.

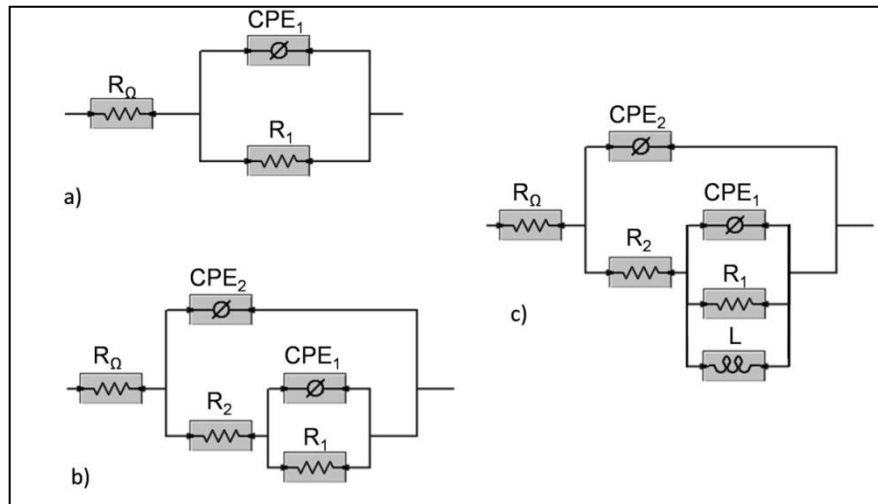


Figura 4.38. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los datos experimentales.

Los parámetros de ajuste de impedancia correspondientes a las aleaciones estudiadas se presentan en la Tabla 4.5.

La impedancia se define de acuerdo a la Ecuación 4.2 [37,41,49]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega^n)]^{-1} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

donde Q es el parámetro CPE, j es número imaginario, $\omega = 2\pi f$, es la frecuencia angular y n es el exponente de CPE que varía entre 0 (resistencia pura) y 1 (capacitor puro). Para transformar los CPE en valores de capacitancias se aplicó la Ecuación 4.3 [32,49]:

$$C = Q^{1/n} \cdot R^{(1-n)/n} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

siendo C la capacitancia y R su resistencia respectiva.

Los valores de R_1 son mayores a los valores de R_2 , indicando que la resistencia a la corrosión es provista por la capa barrera [39]. Este resultado se cumple para las tres soluciones evaluadas, y es coincidente con los valores reportados por varios estudios de EIE de aluminio y sus aleaciones [36,39,48,50].

A medida aumenta la condición de agresividad del medio, es decir, el contenido de Cl^- , el aumento de los valores de CPE_1 y la disminución de los valores de n_1 de las aleaciones con mayor contenido de cobre indican un aumento de la porosidad de la capa, que comienza a comportarse como un electrodo poroso [32,51]. Orazem [32] indica que el comportamiento de un electrodo poroso se evidencia por valores de ángulos de fase de 45° a altas frecuencias.

En las Figuras 4.39 a 4.41 se presentan los espectros de impedancia de las aleaciones en función a su estructura de granos. En la Figura 4.39 se muestran los resultados en solución 0,1 M NaCl, en la Figura 4.40, los resultados en solución 0,5 M NaCl y en la Figura 4.41, los resultados en solución 1 M NaCl.

Para las cuatro composiciones evaluadas en solución 0,1 M NaCl, y para las aleaciones Al-4,5% Cu, Al-15% Cu y Al-33,2% Cu en solución 0,5 M y 1 M NaCl se observa que la zona de granos columnares presenta mayor resistencia que la zona de granos equiaxiales. De acuerdo a lo observado en la Figura 4.7, en este estudio no se encontraron diferencias significativas en

los valores de λ_2 entre las zonas de granos columnares y equiaxiales de las aleaciones Al-4,5% Cu y Al-15% Cu. (La Figura 4.4 muestra que no hay diferencia en los porcentajes de fase α (rica en Al) y fase θ (Al_2Cu) entre las zonas de granos columnares y la zona de granos equiaxiales). Por lo tanto, es posible concluir que para un determinado contenido de Cu, a iguales valores de λ_2 , la zona de granos columnares presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión. Este comportamiento puede atribuirse a la diferente morfología de distribución de la región interdendrítica respecto a la fase α que puede evidenciarse en la zona de granos columnares con respecto a la zona de granos equiaxiales. La morfología que presentan los granos equiaxiales promueve la aparición de la matriz periférica, favoreciendo la distribución de la fase α adyacente a la región interdendrítica. En la Figura 4.43 a) se presenta un esquema de la diferente distribución de fases generada por los distintos tipos de granos para igual λ_2 .

Para la aleación Al-1% Cu en soluciones 0,5 M y 1 M NaCl, en cambio, se observó que la zona de granos equiaxiales presentó mayor resistencia que la zona de granos columnares. Esto es coincidente con el desplazamiento de las curvas de polarización hacia menores valores de corrientes para las soluciones más concentradas, evidenciado en la Figura 4.5 c). Para la zona de granos equiaxial de Al-1% Cu, como ya se mencionó, el λ_2 es mayor para la zona equiaxial que para la zona columnar (Figura 4.4), lo que generaría un menor área de contacto de fase α con la fase θ (Al_2Cu), como se esquematizó en la Figura 4.43 b). Esto se manifiesta en las soluciones más concentradas, resultando en una mayor resistencia a la corrosión para la zona equiaxial.

Por lo tanto, se puede concluir que la morfología microestructural que disminuya las áreas perimetral (de contacto) entre la fase α y el intermetálico Al_2Cu , favorecerá la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu.

Tabla 4.5.a) Parámetros de Ajuste de Impedancia.

	Zona	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_1	C_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	Circuito
Al-1% Cu 0,1M NaCl	Columnar	11,25	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,80	$9,05 \cdot 10^2$	$3,62 \cdot 10^{-1}$	$4,89 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^5$	0,86	$1,52 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	16,58	$4,47 \cdot 10^{-5}$	0,75	$7,99 \cdot 10^3$	$5,27 \cdot 10^{-1}$	$3,40 \cdot 10^4$	$2,06 \cdot 10^{-6}$	1,00	$2,06 \cdot 10^0$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	12,71	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,83	$4,32 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$3,15 \cdot 10^4$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,71	$1,28 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 b)
Al-4,5% Cu 0,1M NaCl	Columnar	17,22	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,86	$7,35 \cdot 10^3$	$2,32 \cdot 10^{-1}$	$1,74 \cdot 10^4$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	0,86	$1,08 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	8,01	$6,64 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,90 \cdot 10^3$	$7,10 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,46	$4,67 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	7,98	$3,51 \cdot 10^{-5}$	0,77	$1,12 \cdot 10^3$	$2,48 \cdot 10^{-1}$	$5,71 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,69	$1,20 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
Al-15% Cu 0,1M NaCl	Columnar	15,86	$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,87	$1,01 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^4$	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,97	$6,67 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	17,95	$2,36 \cdot 10^{-5}$	0,79	$5,60 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$3,64 \cdot 10^3$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	0,54	$1,84 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	8,58	$8,68 \cdot 10^{-5}$	0,77	$3,95 \cdot 10^3$	$4,70 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^3$	$5,82 \cdot 10^{-4}$	0,54	$1,40 \cdot 10^3$	$2,13 \cdot 10^4$	Fig.4.38 c)
Al-33,2% Cu 0,1M NaCl	Columnar	12,90	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,79	$8,71 \cdot 10^2$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$3,95 \cdot 10^3$	$8,82 \cdot 10^{-5}$	0,69	$5,44 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	13,23	$1,76 \cdot 10^{-4}$	0,64	$6,26 \cdot 10^1$	$1,55 \cdot 10^0$	$2,00 \cdot 10^3$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	0,59	$8,72 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	6,54	$2,35 \cdot 10^{-6}$	0,75	$7,14 \cdot 10^1$	$1,85 \cdot 10^0$	$1,48 \cdot 10^3$	$8,08 \cdot 10^{-4}$	0,69	$7,89 \cdot 10^1$	$9,18 \cdot 10^4$	Fig.4.38 c)
Al-1% Cu 0,5M NaCl	Columnar	6,77	-	-	-	-	$2,51 \cdot 10^4$	$6,96 \cdot 10^{-5}$	0,82	$1,10 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 a)
	TCE	2,21	-	-	-	-	$5,65 \cdot 10^4$	$6,63 \cdot 10^{-5}$	0,72	$5,39 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 a)
	Equiaxial	1,34	-	-	-	-	$5,87 \cdot 10^4$	$4,36 \cdot 10^{-5}$	0,82	$1,63 \cdot 10^3$	-	Fig.4.38 a)
Al-4,5% Cu 0,5M NaCl	Columnar	2,47	$5,44 \cdot 10^{-5}$	0,88	$4,41 \cdot 10^2$	$1,93 \cdot 10^0$	$1,49 \cdot 10^4$	$3,30 \cdot 10^{-4}$	0,50	$1,15 \cdot 10^3$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	2,54	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,38 \cdot 10^1$	$7,77 \cdot 10^{-1}$	$6,88 \cdot 10^3$	$6,28 \cdot 10^{-6}$	0,53	$2,12 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	1,89	$6,63 \cdot 10^{-6}$	0,99	$1,24 \cdot 10^1$	$1,35 \cdot 10^0$	$6,40 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,51	$2,69 \cdot 10^3$	-	Fig.4.38 b)
Al-15% Cu 0,5M NaCl	Columnar	2,26	$5,69 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,71 \cdot 10^1$	$3,15 \cdot 10^0$	$4,32 \cdot 10^3$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	0,66	$7,94 \cdot 10^0$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	2,41	$2,40 \cdot 10^{-5}$	0,84	$4,74 \cdot 10^2$	$4,88 \cdot 10^{-1}$	$2,21 \cdot 10^3$	$9,10 \cdot 10^{-5}$	0,69	$8,43 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 a)
	Equiaxial	2,06	$4,67 \cdot 10^{-5}$	0,79	$6,61 \cdot 10^2$	$8,69 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^3$	$8,92 \cdot 10^{-5}$	0,67	$2,83 \cdot 10^3$	$2,81 \cdot 10^5$	Fig.4.38 b)

Continuación Tabla 4.5. Parámetros de Ajuste de Impedancia.

	Zona	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_1	C_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	Circuito
Al-33,2% Cu 0,5M NaCl	Columnar	1,73	$7,95 \cdot 10^{-5}$	0,79	$2,80 \cdot 10^1$	$3,89 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	0,71	$5,60 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	1,71	$1,50 \cdot 10^{-4}$	0,70	$1,22 \cdot 10^1$	$4,87 \cdot 10^0$	$2,16 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,62	$3,49 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	4,25	$3,01 \cdot 10^{-5}$	0,77	$3,55 \cdot 10^2$	$5,70 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^2$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	0,65	$1,35 \cdot 10^2$	$3,60 \cdot 10^3$	Fig.4.38 c)
Al-1% Cu 1M NaCl	Columnar	1,22	-	-	-	-	$1,68 \cdot 10^4$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	0,84	$3,57 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 a)
	TCE	1,52	-	-	-	-	$5,15 \cdot 10^4$	$8,33 \cdot 10^{-5}$	0,75	$8,81 \cdot 10^1$	-	Fig.4.38 a)
	Equiaxial	1,69	-	-	-	-	$6,97 \cdot 10^4$	$3,04 \cdot 10^{-5}$	0,82	$2,21 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 a)
Al-4,5% Cu 1M NaCl	Columnar	2,49	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,87	$7,29 \cdot 10^2$	$8,95 \cdot 10^{-1}$	$6,93 \cdot 10^3$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,66	$2,32 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	0,48	$1,27 \cdot 10^{-5}$	1,00	$1,17 \cdot 10^0$	$7,92 \cdot 10^{-1}$	$4,20 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	0,65	$6,86 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	1,88	$4,12 \cdot 10^{-5}$	0,81	$1,12 \cdot 10^2$	$3,33 \cdot 10^0$	$2,58 \cdot 10^3$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	0,71	$3,61 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
Al-15% Cu 1M NaCl	Columnar	0,70	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,94	$7,13 \cdot 10^0$	$1,11 \cdot 10^1$	$2,22 \cdot 10^3$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	0,70	$5,23 \cdot 10^2$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	1,60	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,90	$4,80 \cdot 10^1$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^3$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	0,60	$1,00 \cdot 10^4$	-	Fig.4.38 b)
	Equiaxial	1,49	$1,57 \cdot 10^{-4}$	0,73	$4,41 \cdot 10^1$	$1,11 \cdot 10^1$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,57 \cdot 10^{-4}$	0,65	$1,39 \cdot 10^3$	$3,13 \cdot 10^4$	Fig.4.38 c)
Al-33,2% Cu 1M NaCl	Columnar	1,64	$9,39 \cdot 10^{-5}$	0,79	$8,53 \cdot 10^0$	$4,30 \cdot 10^0$	$4,31 \cdot 10^2$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	0,50	$1,28 \cdot 10^3$	-	Fig.4.38 b)
	TCE	1,74	$2,39 \cdot 10^{-5}$	0,90	$7,31 \cdot 10^0$	$1,26 \cdot 10^0$	$9,00 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	0,66	$5,60 \cdot 10^1$	$4,86 \cdot 10^4$	Fig.4.38 c)
	Equiaxial	1,46	$1,80 \cdot 10^{-6}$	0,74	$2,15 \cdot 10^1$	$4,93 \cdot 10^0$	$1,01 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,69	$3,49 \cdot 10^1$	$1,92 \cdot 10^4$	Fig.4.38 c)

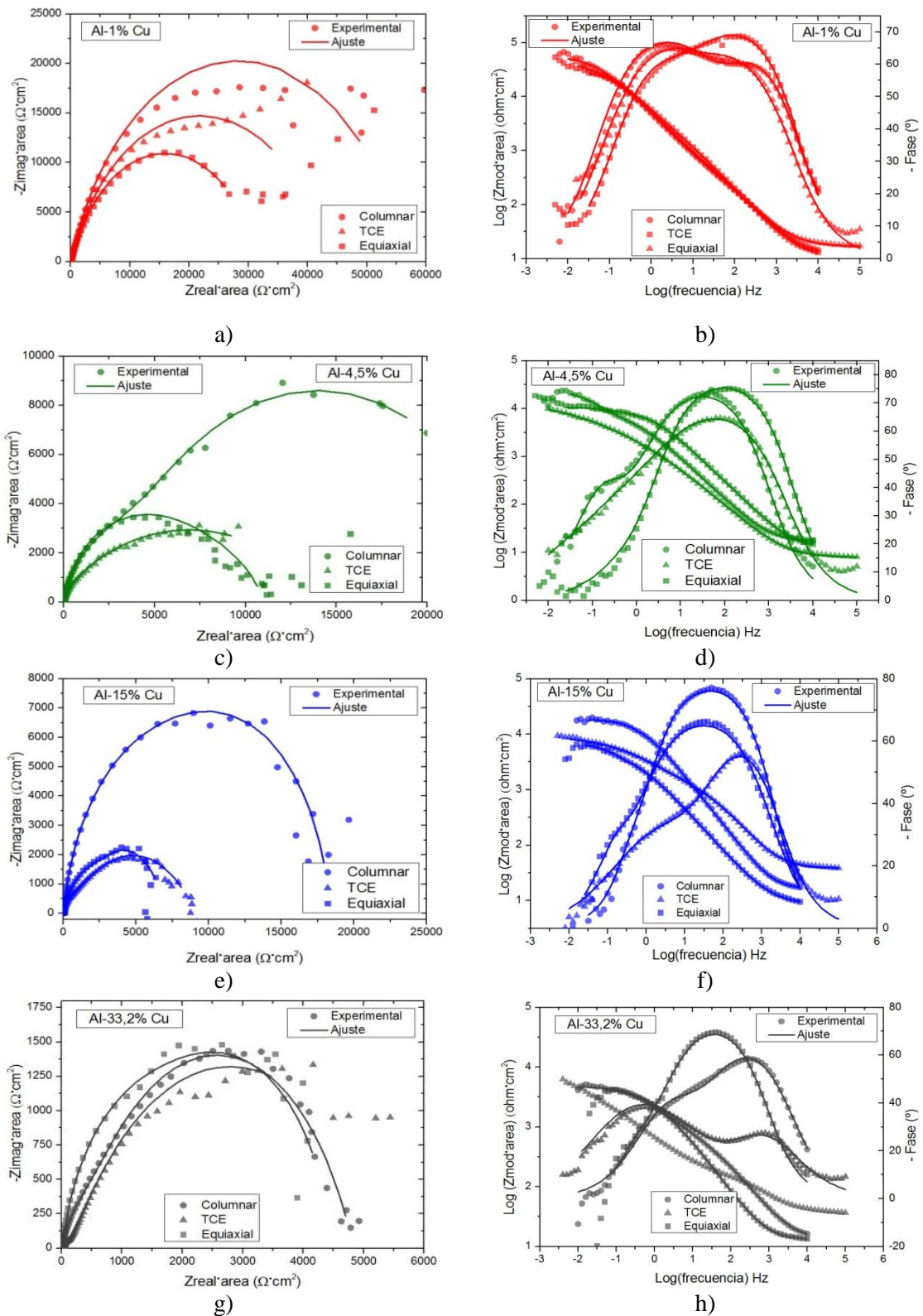


Figura 4.39. Espectros de Impedancia en solución 0,1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.

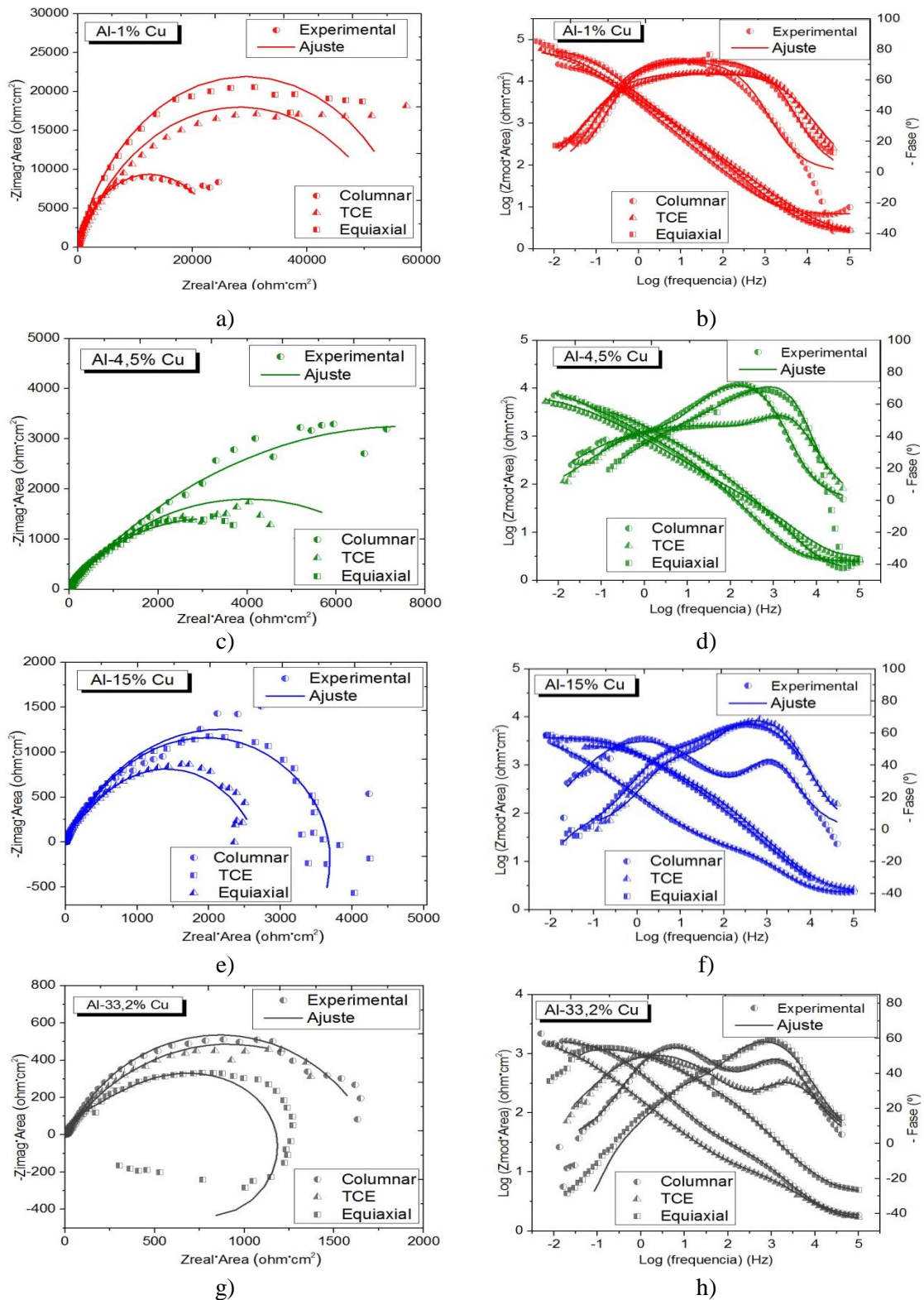


Figura 4.40. Espectros de Impedancia en solución 0,5 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.

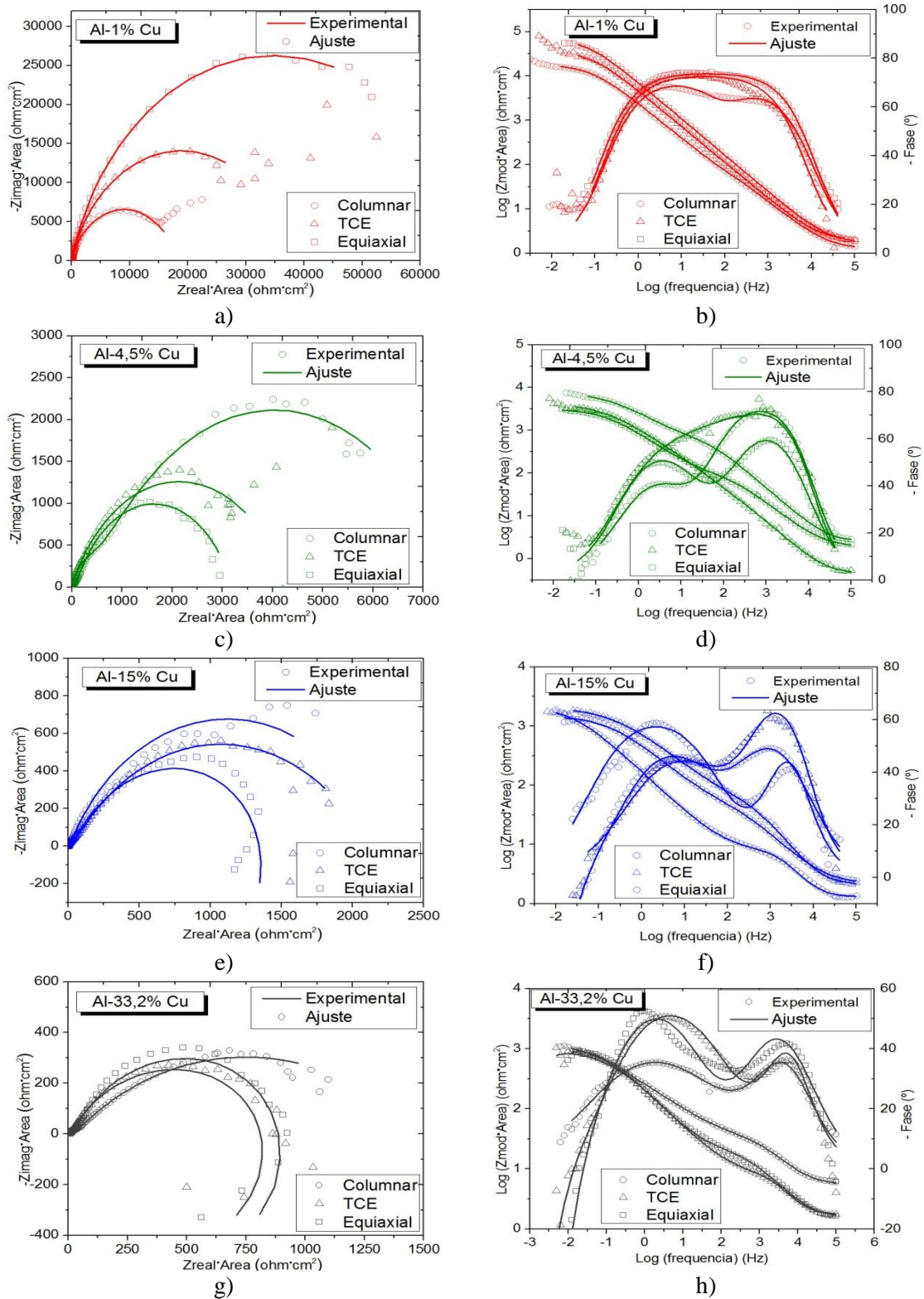


Figura 4.41. Espectros de Impedancia en solución 1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.

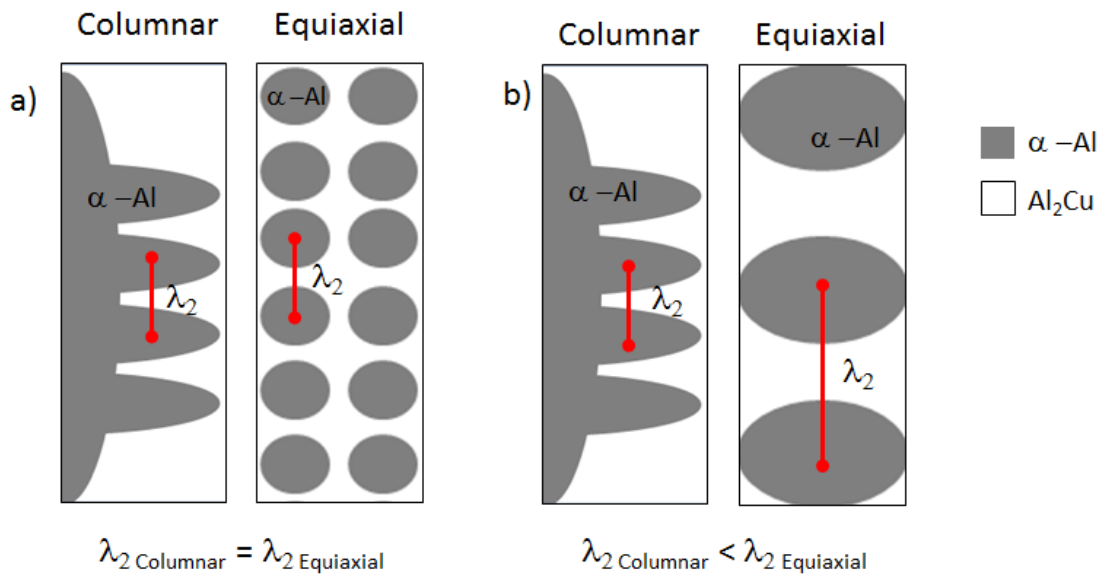


Figura 4.42. Diferente distribución de fases generada por los distintos tipos de granos. a) Igual λ_2 , b) Diferente λ_2 .

4.5. ANÁLISIS DEL EXTRACTO ACUOSO DE BIODIESEL

Se realizaron medidas de conductividad, pH y contenido de Cl^- al extracto acuoso de biodiesel obtenido:

El valor promedio de pH medido fue de 5,84.

La conductividad promedio fue de 64,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un valor mucho más elevado que el correspondiente a la conductividad eléctrica del agua pura a 25°C, igual a 0,05501 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [52].

La concentración de Cl^- medida fue mayor a 10 ppm.

En la Figura 4.43 se presenta una curva de la aleación Al-4,5% Cu obtenida en agua destilada, en comparación con la curva obtenida en el extracto acuoso. Puede observarse que las corrientes alcanzadas en el medio de poca conductividad son muy bajas. Esto permite concluir que el método de extracción logró extraer la fracción iónica acuosa del biodiesel [53].

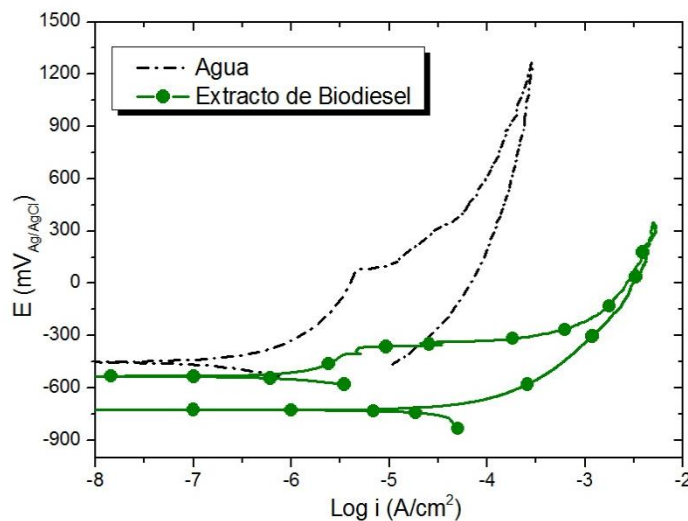


Figura 4.43. Comparación de las curvas potenciodinámicas obtenidas en agua y en el extracto acuoso de biodiesel.

4.6. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS CÍCLICAS EN BIODIESEL

➤ En Función a la Composición de las Aleaciones

En la Figura 4.44 se presentan las curvas de polarización obtenidas en biodiesel, para las cuatro aleaciones estudiadas. Los valores de potenciales críticos, esto es, potencial de corrosión, E_c , potencial de picado, E_p y potencial de repasivación, E_r , pueden verse en la Tabla 4.6.

En la Figura 4.44. a) puede verse la curvas obtenidas para Al-1% Cu. Las tres zonas de granos, luego de alcanzar el potencial E_c , presentan una región activa de aumento progresivo de la corriente hasta alcanzar la región de pasividad (corriente constante en $0,3\mu\text{A}$, por lo tanto puedo hablar de pasividad), de aproximadamente 500 mV. Las curvas no presentan un pico de transición activo/pasivo [54].

Se observa que la zona columnar presenta el E_c , más noble, igual a -933mV , así como el mayor valor de potencial de picado, E_p , igual a $-375,3\text{mV}$. La zona de granos equiaxiales, si bien presenta el menor valor de E_c , igual a -1095mV , presenta un E_p , igual a -425mV , lo que le da una región de pasividad mayor, de aproximadamente unos 670 mV. La zona TCE presenta un E_c intermedio, pero su E_p es el más bajo, por lo que la región pasiva es menor, igual a -475mV . Las tres muestras presentan el mismo, E_r , aproximadamente igual a -890mV .

En la Figura 4.44. b) se presentan las curvas de polarización de Al-4,5% Cu en biodiesel. A diferencia de lo observado para Al-1% Cu, la región comprendida entre el potencial E_c y el E_p , no es de pasividad propiamente dicha ya que los valores de corriente no permanecen constantes. Se observa una ligera pendiente, indicando un comportamiento activo. Sin embargo, es posible identificar un brusco cambio de pendiente al E_p , que indica el aumento de la velocidad de disolución del material. Las zonas columnar y TCE presentan prácticamente el mismo E_c , igual a -530mV . Sin embargo, la zona columnar presenta un E_p más alto, igual a -407mV , lo que genera una región ΔE mayor a la correspondiente a la zona TCE, de aproximadamente 120 mV. La zona de granos equiaxiales se comporta de manera similar a lo señalado para la aleación Al-1% Cu. Presenta el E_c más bajo pero el E_p más noble, generando el mayor rango de ΔE para la aleación Al-4,5% Cu.

En la Figura 4.44. c) y d), se presentan las curvas de polarización de las aleaciones Al-15% Cu y Al-33,2% Cu. Al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones, la zona de pasividad de las curvas disminuye, de manera de que es difícil identificar una región de pasividad o un E_p para la aleación Al-15% Cu. La aleación Al-33,2% Cu se disuelve luego de alcanzar el potencial de corrosión. Para ambas composiciones se observa que no hay diferencia en los valores de E_c en función a las diferentes estructuras de granos. Considerando que estas dos composiciones de aleaciones que presentan la estructura eutéctica en su microestructura, es posible pensar que la disposición lamelar de las fases α y θ , actúa de manera desfavorable para las aleaciones en biodiesel, afectando la pasividad.

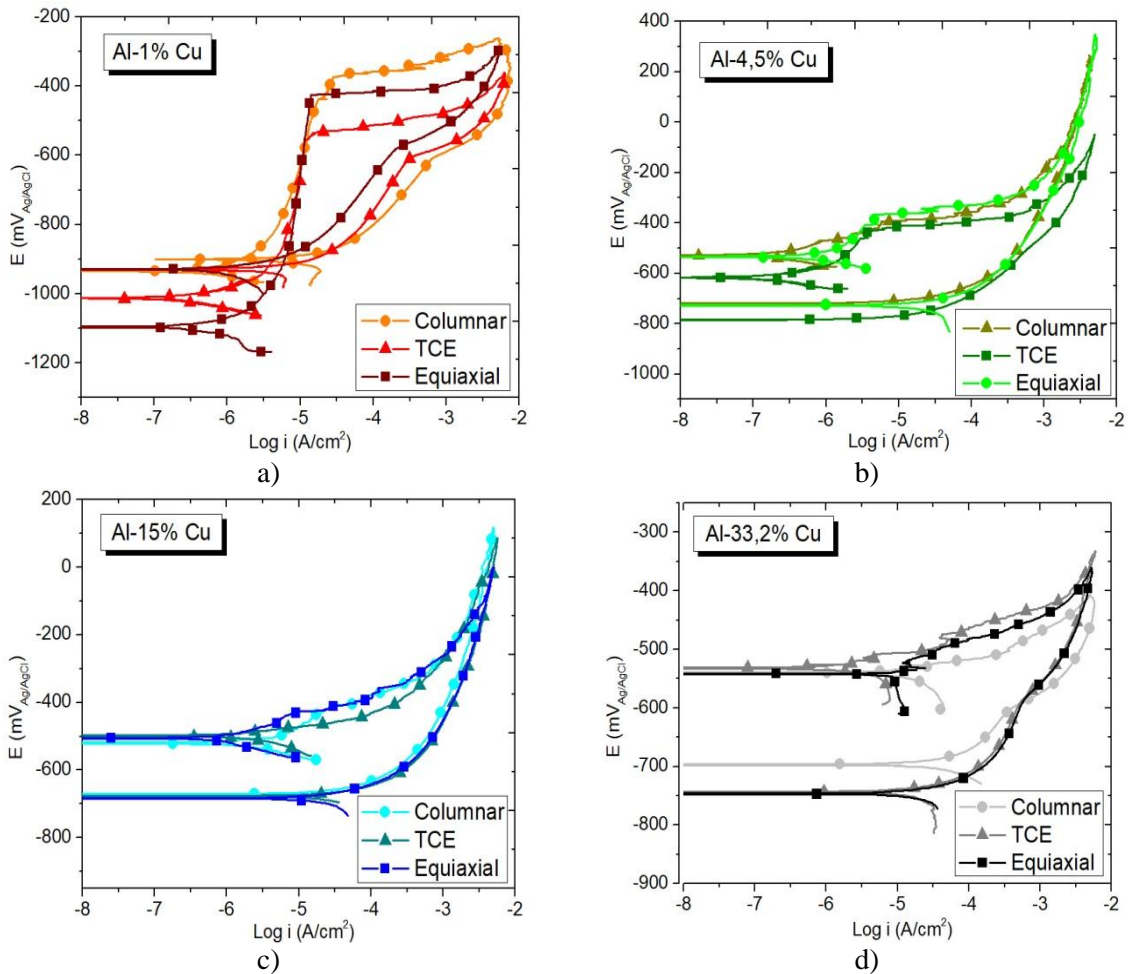


Figura 4.44. Curvas potenciodinámicas en biodiesel, a) Al-1% Cu, b) Al-4,5% Cu, c) Al-15% Cu, d) Al-33,2% Cu.

Tabla 4.6. Potenciales de corrosión y de picado para las aleaciones estudiadas en biodiesel.

	Potenciales críticos (mV)							
	Al-1% Cu		Al-4,5% Cu		Al-15% Cu		Al-33,2% Cu	
	E _c	E _p	E _c	E _p	E _c	E _p	E _c	E _p
Columnar	-933	-375	-531	-407	-519	-	-540	-
TCE	-1012	-537	-528	-472	-508	-	-530	-
Equiaxial	-1095	-425	-616	-458	-499	-	-541	-

➤ En Función a la Estructura de Granos

En la Figura 4.45 se muestran las curvas potenciodinámicas en función a las diferentes zonas de granos evaluadas y en la Figura 4.46, se muestran los E_c para las aleaciones estudiadas.

Para las cuatro composiciones evaluadas se evidencia que el comportamiento de la aleación Al-1% Cu, es marcadamente diferente. Al evaluar comparativamente a las aleaciones Al-4,5% Cu, Al-15% Cu y Al-33,2% Cu, pareciera evidente que al aumentar el contenido de cobre en las mismas, las aleaciones presentan un comportamiento más susceptible, tendiente a la

disolución del material. De acuerdo a los trabajos que evalúan por métodos gravimétricos distintos materiales en diferentes tipos de biodiesel, en general el cobre es un material muy susceptible a sufrir corrosión en estos medios, a diferencia del comportamiento evidenciado para el aluminio [55]. Esto podría explicar el hecho de que al aumentar la concentración de cobre en las aleaciones, aumente la tendencia de las mismas a disolverse, desapareciendo la pasivación.

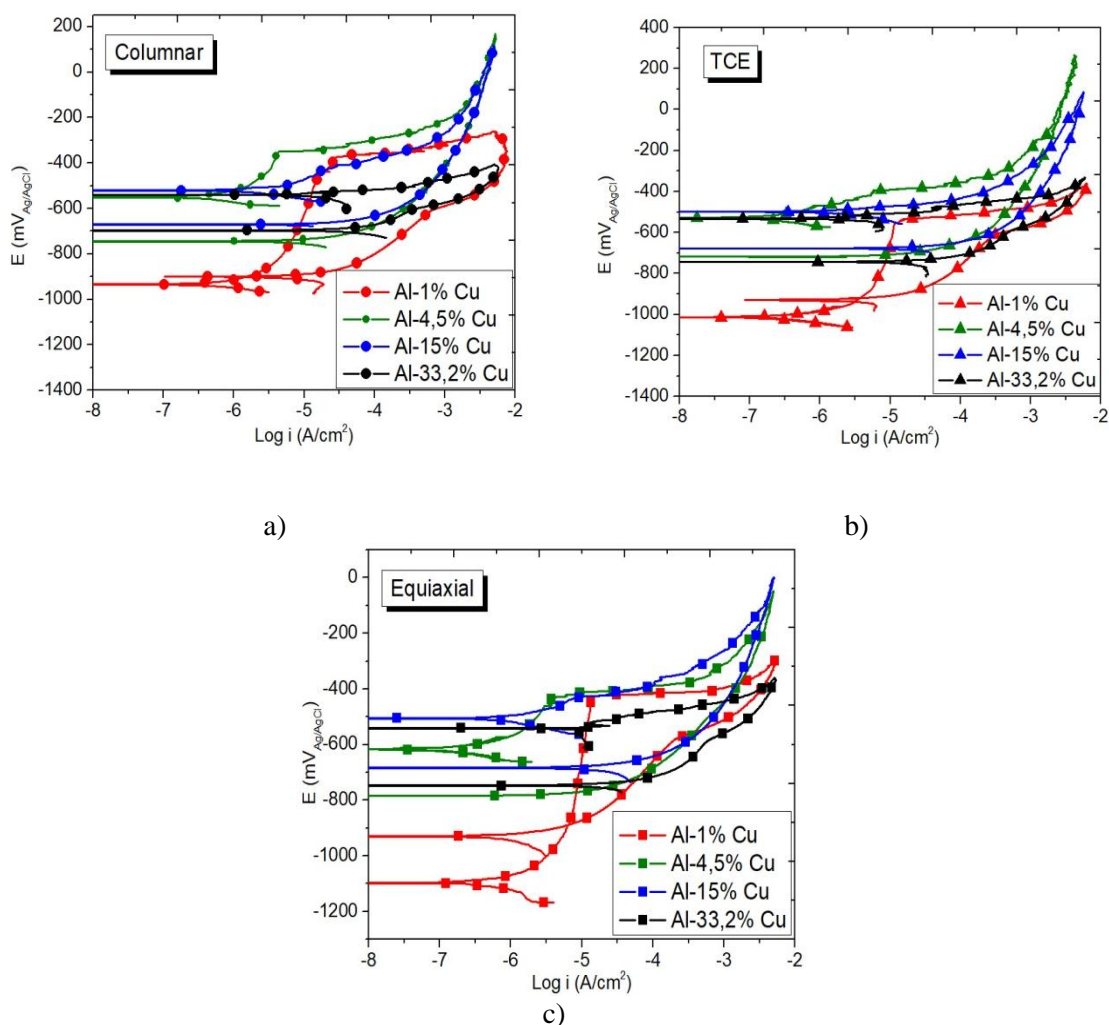


Figura 4.45. Curvas potenciodinámicas en biodiesel, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

En la Figura 4.46 se observa que para las aleaciones Al-1%Cu y Al-4,5% Cu el E_c disminuye desde la zona columnar a la equiaxial. Para las aleaciones Al-15%Cu y Al-33,2% Cu, no se evidencia diferencia en los E_c para las diferentes estructuras. Nuevamente, esto es coincidente con lo reportado por Ralston et al.[21] para las aleaciones base aluminio en soluciones acuosas. El potencial de corrosión no es una función de la estructura de las aleaciones, sino de la composición de las mismas.

Los valores de E_c para la aleación Al-1% Cu son los valores más bajos (alrededor de -1000 mV), manteniéndose prácticamente constantes (entre 500 y 600 mV) para las demás aleaciones.

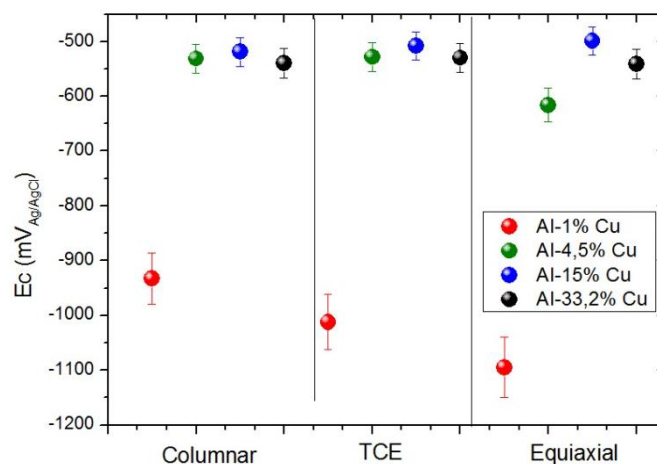


Figura 4.46. Potenciales de corrosión de las aleaciones en biodiesel.

En la Figura 4.47 se muestran las micrografías de las superficies de los materiales luego de las curvas de polarización. Nuevamente, se evidencia corrosión localizada en las cuatro aleaciones y pueden identificarse las tres regiones mencionadas durante el análisis de la corrosión en NaCl.

En las micrografías de Al-1% Cu solamente se evidencia corrosión en la matriz dendrítica correspondiente a la fase α .

En las micrografías de Al-4,5%Cu se observa corrosión localizada en la zona interdendrítica y se evidencia picado en la matriz dendrítica, aunque pareciera haber menos área dendrítica afectada por la corrosión, respecto al Al-1% Cu.

En las micrografías de Al-15% Cu, en cambio, la corrosión pareciera localizarse mayormente en la zona interdendrítica, siendo muy poco frecuente la presencia de picado en la región dendrítica.

La aleación Al-33,2% Cu presenta la superficie más afectada. De acuerdo a lo reportado por Fazal et al. [56], los diferentes colores observados pueden corresponder a la formación de óxidos de cobre sobre la superficie del metal. La coloración rojiza podría asociarse a Cu_2O .

En las Figuras 4.48 y 4.49 se presentan micrografías MEB y análisis EDS de Al-1% Cu luego de los ensayos de corrosión. En la Figura 4.48 a) se evidencian las picaduras de gran tamaño observadas sobre la superficie del Al-1% Cu, y la Figura 4.48 c) indica que esta se encuentra en la matriz rica en aluminio. En la Figura 4.49 a), con mayor aumento revela la presencia de unos depósitos extraños sobre la superficie de la aleación. Uno de ellos puede verse con mayor detalle en la Figura 4.49 b). Los elementos identificados en el análisis EDS que se presenta en la Figura 4.49 c) corresponden a residuos (trazas del material polimérico con el que se recubrían los electrodos para generar un área expuesta controlada en los ensayos).

En las Figuras 4.50 y 4.51 se presentan micrografías MEB y análisis EDS de Al-4,5% Cu luego de los ensayos de corrosión. En la Figura 4.50, nuevamente se evidencian las picaduras presentes en la matriz dendrítica, rica en α . En la Figura 4.51 b) se observa la disolución localizada alrededor de las partículas intermetálicas Al_2Cu . La Figura 4.51 c) indica la composición de la partícula intermetálica. Además, se evidencia la presencia de oxígeno, indicando de la oxidación del metal [56]. Aparecen marcados los picos correspondientes a las líneas L y K del cobre. Comparando los espectros de la Figura 4.51 c) y d) de manera cualitativa, se evidencia que en la matriz dendrítica, (Figura 4.51 d) la concentración de cobre es menor, ya que la intensidad del pico de la línea L del cobre es insignificante, respecto a la Figura 4.51 c)

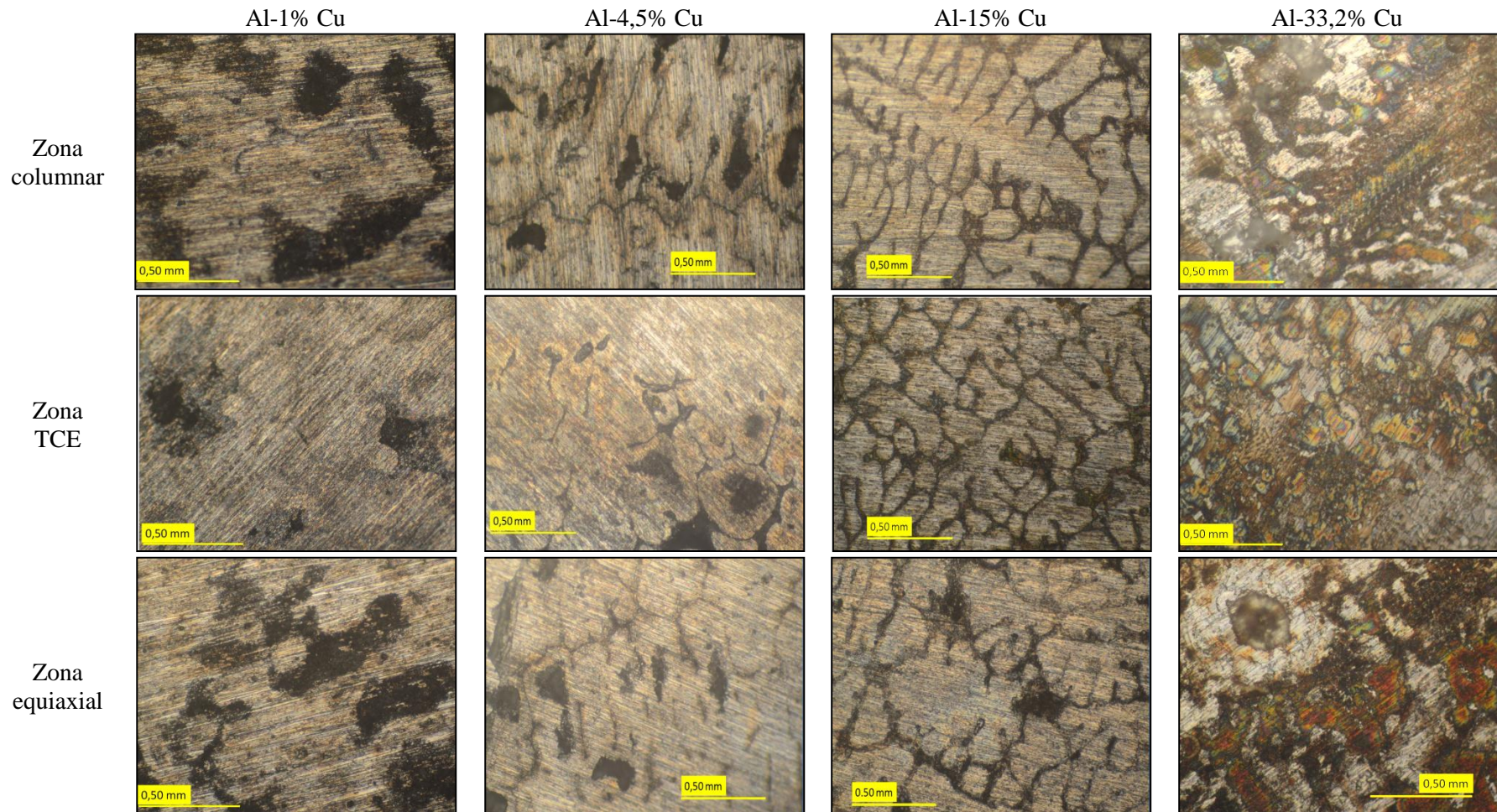


Figura 4.47. Micrografías de las aleaciones luego de las curvas de polarización en biodiesel.

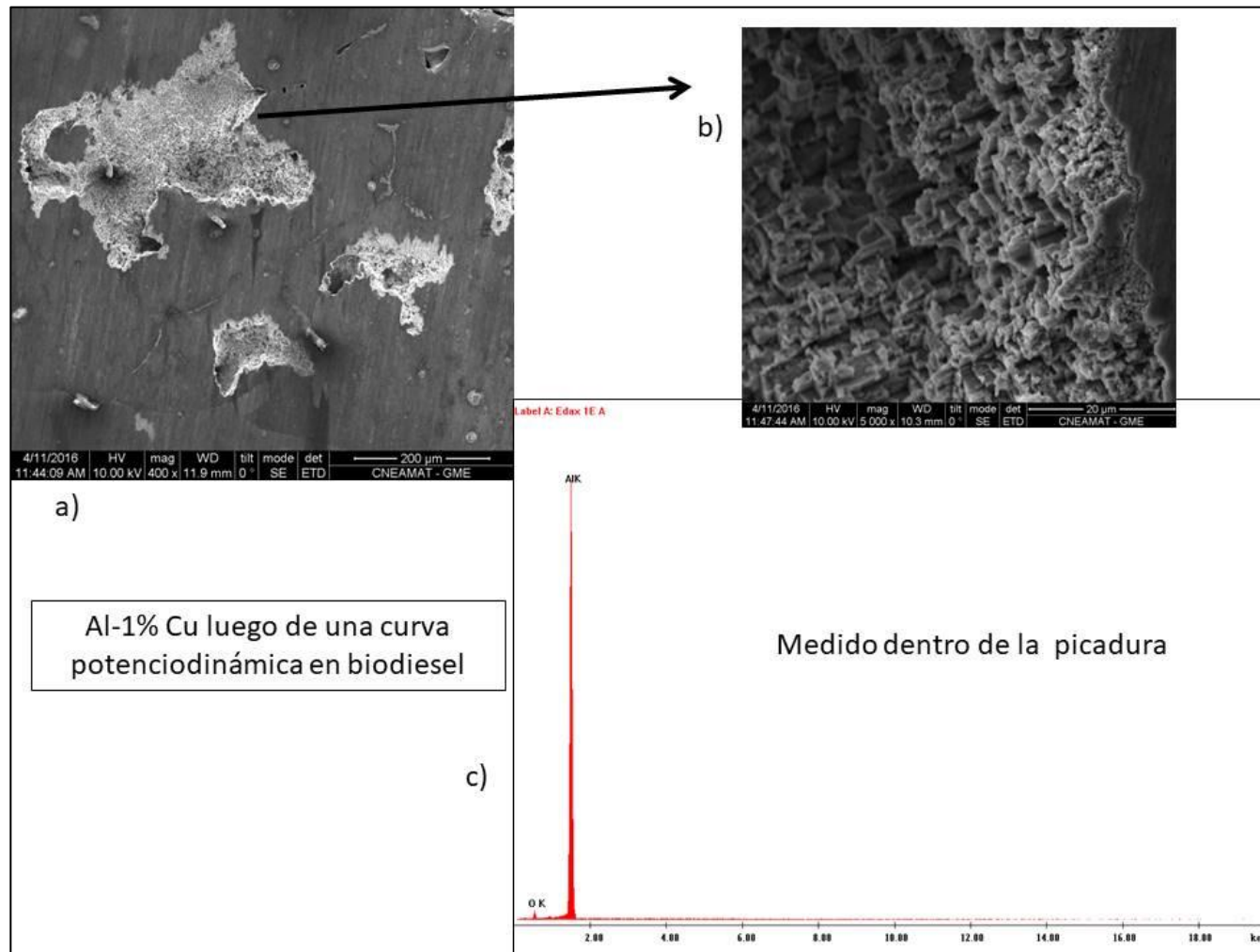


Figura 4.48. Análisis de la superficie de Al-1% Cu luego de la curva potenciodinámica en biodiesel. a) Micrografía MEB 400X, b) Micrografía MEB 1000X, c) Análisis EDS dentro de la picadura.

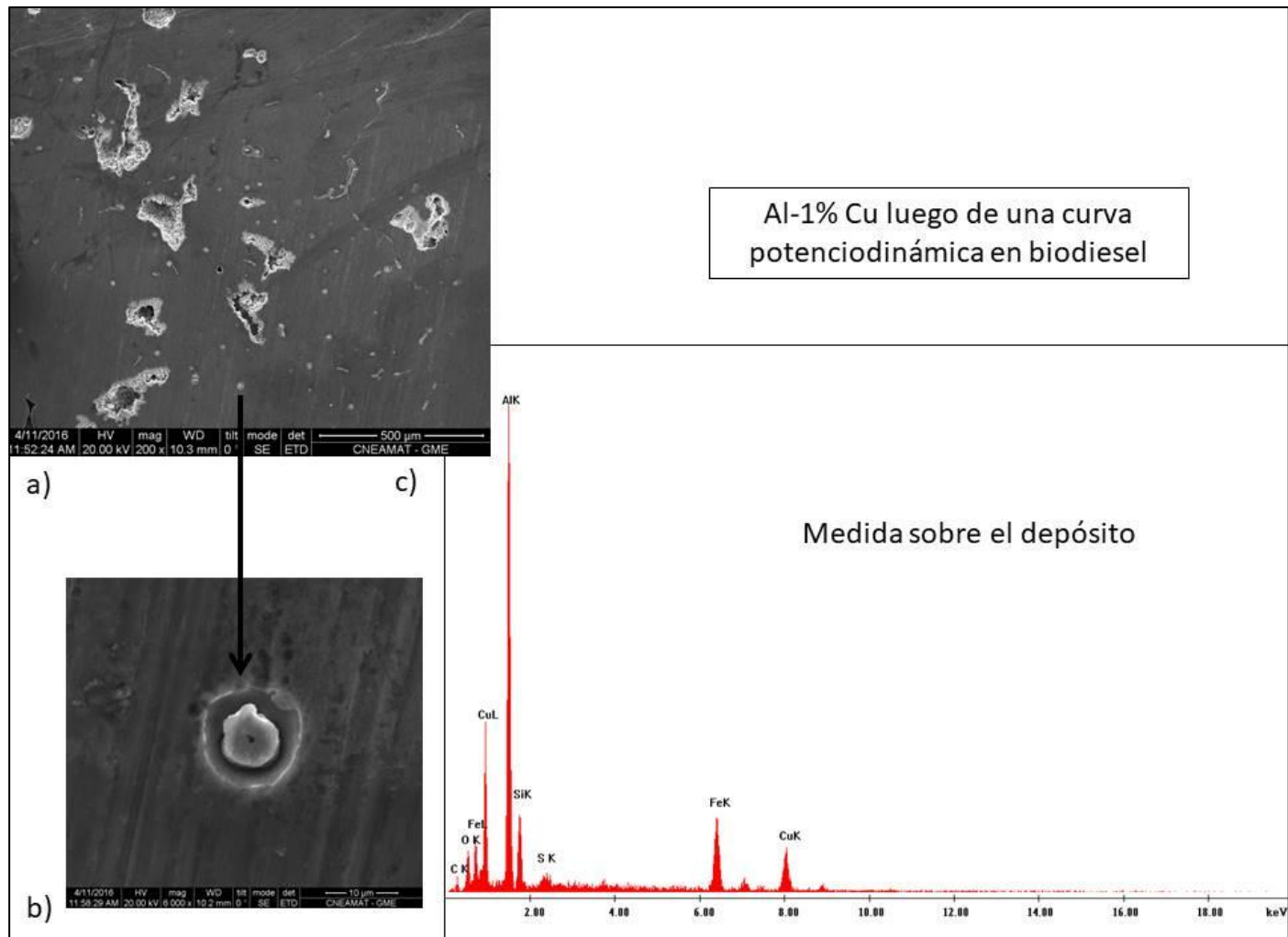


Figura 4.49. Análisis de la superficie de Al-1% Cu luego de la curva potenciodinámica en biodiesel. a) Micrografía MEB 200X, b) Micrografía MEB 6000X, c) Análisis EDS de uno de los depósitos observados.

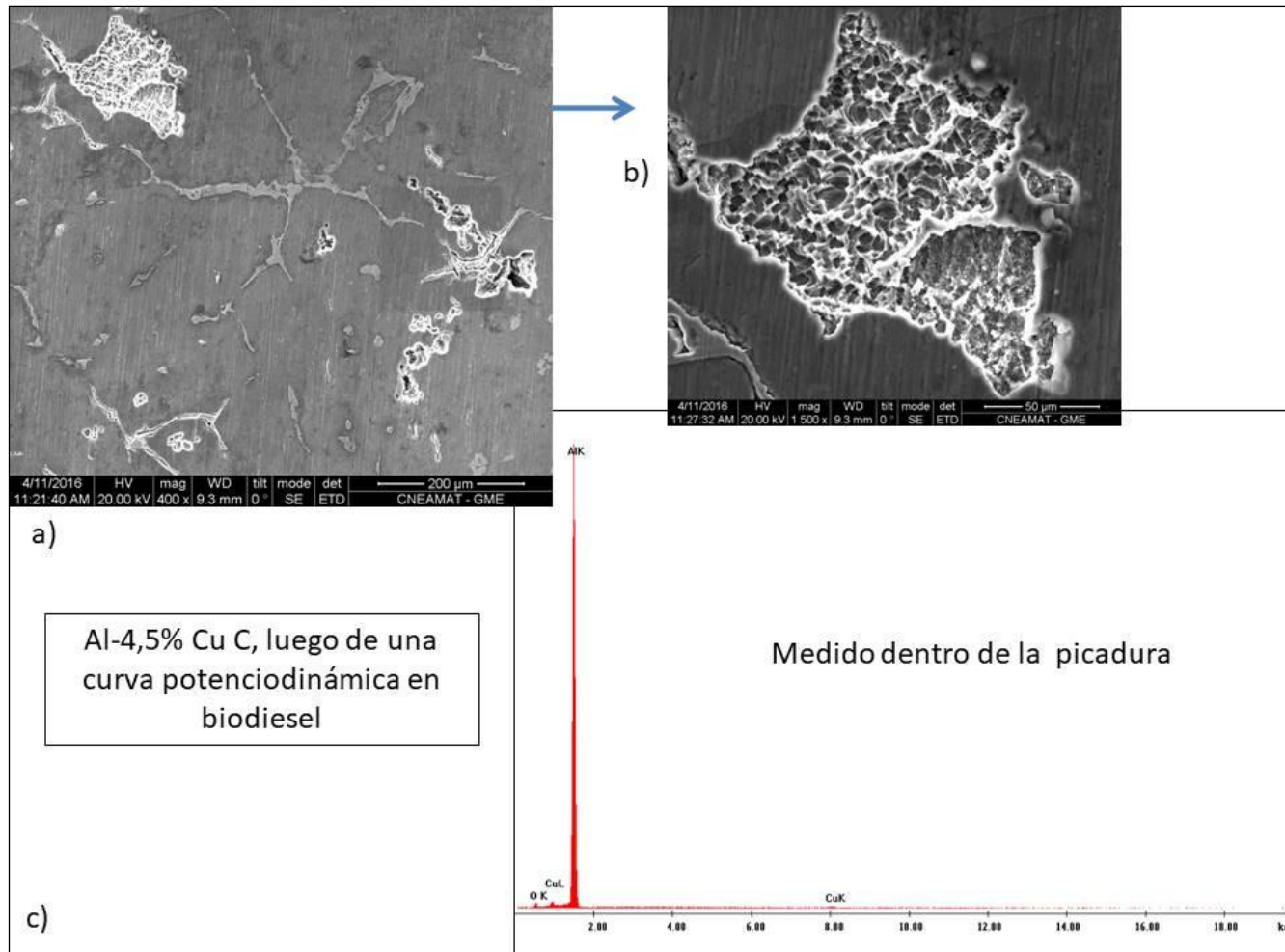


Figura 4.50. Análisis de la superficie de Al-4,5% Cu luego de la curva potenciódinámica en biodiesel. a) Micrografía MEB 400X, b) Micrografía MEB 4000X, c) Análisis EDS dentro de la picadura.

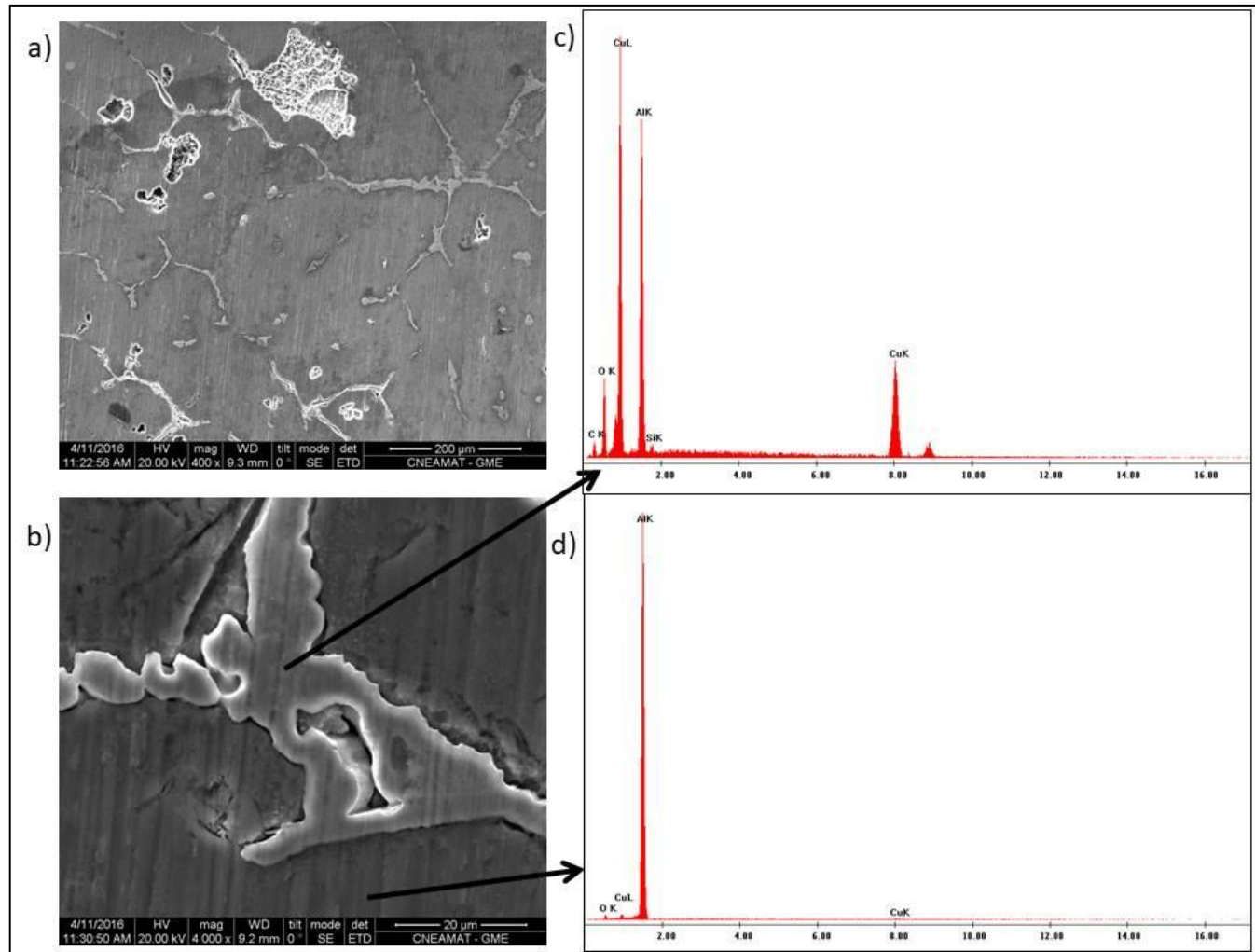


Figura 4.51. Análisis de la superficie de Al-4,5% Cu luego de la curva potenciodinámica en biodiesel. a) Micrografía MEB 400X, b) Micrografía MEB 4000X, c) Análisis EDS de la región interdendrítica (Al₂Cu), d) Análisis EDS de la región dendrítica (fase).

4.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN BIODIESEL

➤ En Función a la Estructura de Granos

En la Figura 4.52 se presentan los espectros de Impedancia obtenidos para las cuatro aleaciones en biodiesel, en función a la composición de las mismas. Los espectros muestran claramente la presencia de dos constantes de tiempo [41]. Estos resultados se simularon con el circuito de Voigt que se muestra en la Figura 4.53. En la Tabla 4.6 se presentan los valores resultantes del ajuste.

R_{Ω} , es la resistencia asociada al electrolito, R_1 y R_2 corresponden a las resistencias de la capa barrera interior y la capa porosa exterior y, respectivamente. CPE_1 y CPE_2 son elementos de fase constante atribuidos a la capa barrera y a la capa porosa [33,57,58]. Vargel [59] menciona que el comportamiento electroquímico del aluminio está determinado por la presencia de estas dos capas. La capa barrera, más compacta está en contacto directo con el metal, y se forma de manera instantánea cuando el material entra en contacto con un medio oxidante. La capa porosa crece sobre la primera, por reacción con el ambiente exterior [33]. De la misma manera que para las medidas efectuadas en NaCl, se convirtieron los valores de CPE a C, a partir de la Ecuación 4.3 [32,49]

Para todas las muestras, se observa que R_1 es mayor a R_2 , lo que indica que la capa barrera es la que cumple la función de protección.

Para las aleaciones hipoeutécticas, que solidifican por debajo del punto de máxima solubilidad del Cu, se observa que (Al-1% Cu y Al-4,5% Cu), al aumentar el contenido de cobre, el n de la capa barrera y de la capa porosa aumenta. Pareciera que el aumento de cobre vuelve más compacta a las capas. Sin embargo, para Al-15% Cu, el valor de n de la capa barrera disminuye hasta casi 0,5, mientras que aumenta el valor n de la capa porosa. Para las aleaciones hipoeutécticas, entonces, el aumento de cobre se manifiesta en la capa porosa, volviéndola, en general, más compacta. Sin embargo, la aleación Al-15%Cu, a diferencia de las otras dos, presenta la estructura eutéctica rodeando a la matriz dendrítica rica en aluminio. Esta estructura pareciera resultar desfavorable a la capa barrera.

Para la aleación Al-33,2% Cu, los valores de n para la capa barrera son muy próximos a 1, indicando un comportamiento muy próximo al capacitivo.

Para una misma composición de la aleación, comparando los valores de las resistencias para las zonas de granos columnares y equiaxiales, se observa que:

Para la aleación Al-1% Cu, la zona columnar presenta los mayores valores de R_1 y R_2 .

Para Al-4,5% Cu y Al-15% Cu, los mayores valores de R_1 y R_2 corresponden a la zona de granos equiaxiales.

La zona equiaxial de la aleación Al-33,2% Cu, presenta el mayor valor de R_b , mientras que la resistencia de la capa porosa presenta el mismo valores para las zonas de granos columnares y equiaxiales.

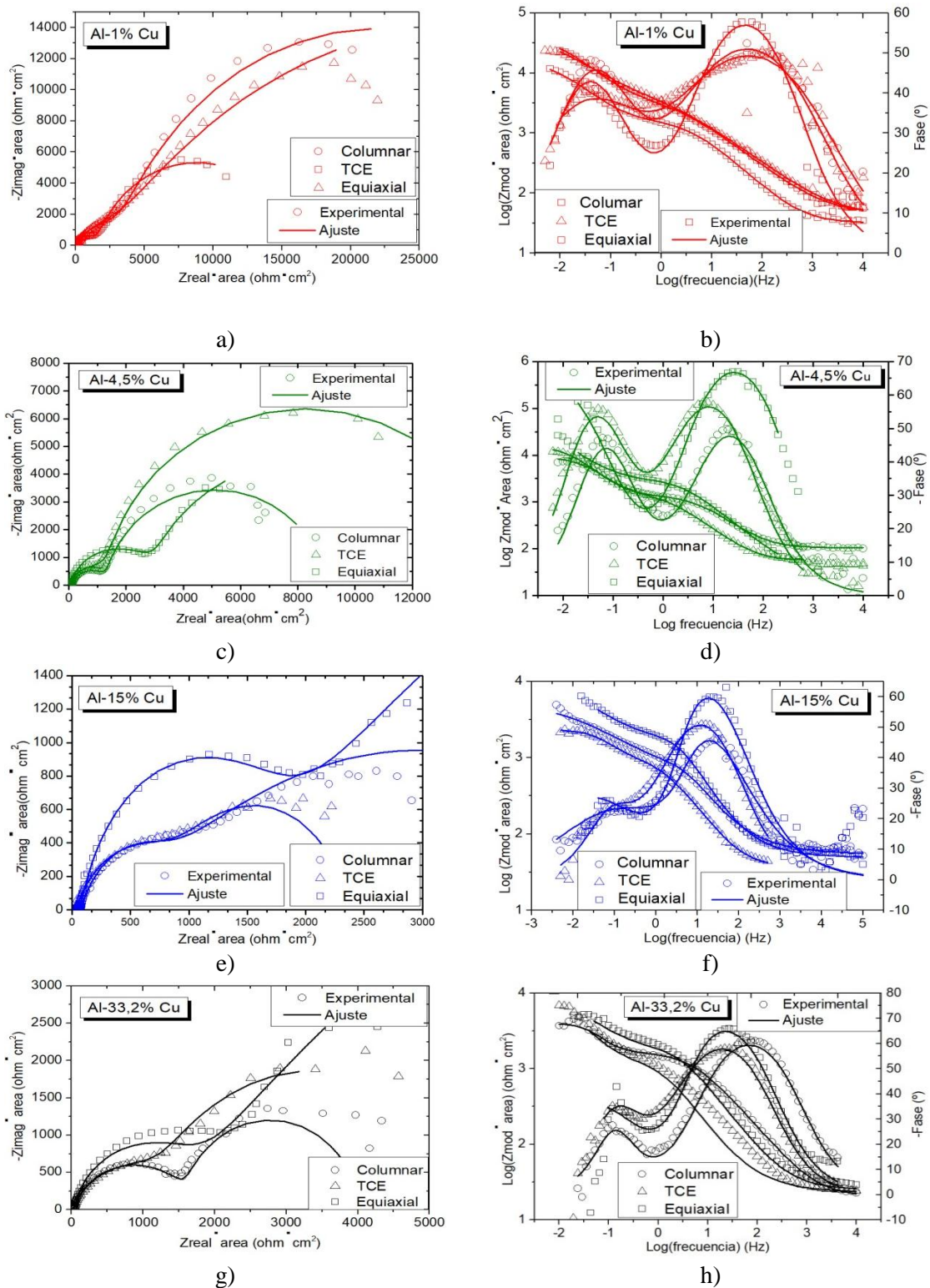


Figura 4.52. Espectros de Impedancia en biodiesel M a) Diagrama de Nyquist de Al-1% Cu, b) Diagrama de Bode de Al-1% Cu, c) Diagrama de Nyquist de Al-4,5% Cu, d) Diagrama de Bode de Al-4,5% Cu, e) Diagrama de Nyquist de Al-15% Cu, f) Diagrama de Bode de Al-15% Cu, g) Diagrama de Nyquist de Al-33,2% Cu, h) Diagrama de Bode de Al-33,2% Cu.

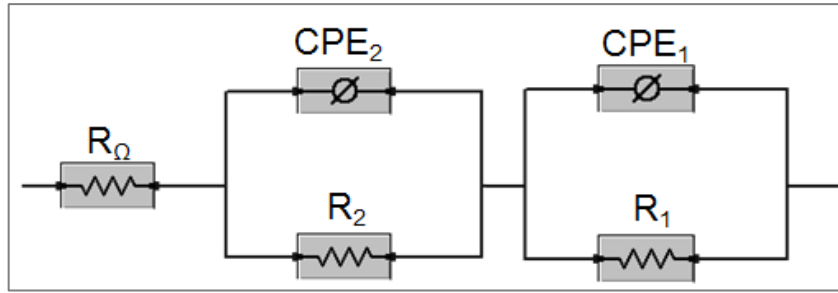


Figura 4.53. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales.

➤ En Función a la Composición de las Aleaciones

En la Figura 4.54 se presentan los espectros de impedancia obtenidos para las cuatro aleaciones en biodiesel, en función a las diferentes estructuras de granos.

Al evaluar la zona columnar, (Figura 4.54 a y b) se observa que al aumentar el contenido de cobre, disminuye la resistencia de la capa barrera, para todas las aleaciones. En cambio, la resistencia de la capa porosa disminuye para las aleaciones hipoeutécticas.

Para la zona TCE, (Figura 4.54 c y d) se observa que al aumentar el contenido de cobre, las resistencias de la capa barrera y la capa porosa disminuyen para las aleaciones hipoeutécticas.

Analizando la zona equiaxial, se observa que los valores de resistencia de la capa barrera son del mismo orden para las cuatro aleaciones, siendo mayor la resistencia de Al-33,2%. A diferencia de lo señalado para las otras estructuras, los Diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para las estructuras equiaxiales (Figura 4.54 e y f), presentan la misma forma para las cuatro composiciones de aleaciones. Esto podría deberse a la uniformidad de la estructura equiaxial. Pareciera que el contenido de cobre no afecta el comportamiento de la estructura equiaxial. Los Diagramas de Bode (Figura 4.54 f) para todas las aleaciones, muestra claramente una gran contribución capacitiva a altas frecuencias, y una contribución mucho menor a bajas frecuencias

Tabla 4.6 Parámetros del ajuste de Impedancia.

	Zona	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^{-n} \text{cm}^{-2}$)	n_2	C_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^{-n} \text{cm}^{-2}$)	n_1	C_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Al-1%Cu	Columnar	38,40	$3,24 \cdot 10^3$	$9,10 \cdot 10^{-5}$	0,68	$6,12 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^4$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	0,84	$5,12 \cdot 10^1$
	TCE	41,49	$2,65 \cdot 10^3$	$7,01 \cdot 10^{-5}$	0,64	$8,00 \cdot 10^2$	$5,38 \cdot 10^4$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	0,63	$2,72 \cdot 10^1$
	Equiaxial	31,50	$1,47 \cdot 10^3$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	0,79	$2,51 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^4$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	0,80	$1,48 \cdot 10^1$
Al-4,5%Cu	Columnar	104,16	$1,20 \cdot 10^3$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	0,83	$8,23 \cdot 10^2$	$7,61 \cdot 10^3$	$7,33 \cdot 10^{-4}$	0,94	$2,70 \cdot 10^1$
	TCE	55,38	$1,26 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,83	$9,01 \cdot 10^2$	$1,40 \cdot 10^4$	$7,75 \cdot 10^{-4}$	0,94	$9,46 \cdot 10^1$
	Equiaxial	32,50	$2,95 \cdot 10^3$	$4,44 \cdot 10^{-4}$	0,85	$1,01 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^4$	$8,10 \cdot 10^{-4}$	0,9	$3,07 \cdot 10^1$
Al-15%Cu	Columnar	54,34	$5,06 \cdot 10^2$	$8,27 \cdot 10^{-5}$	0,90	$2,66 \cdot 10^3$	$4,82 \cdot 10^3$	$7,07 \cdot 10^{-4}$	0,48	$5,81 \cdot 10^1$
	TCE	36,90	$9,11 \cdot 10^2$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	0,76	$5,35 \cdot 10^5$	$1,41 \cdot 10^3$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	0,85	$1,19 \cdot 10^2$
	Equiaxial	48,96	$1,40 \cdot 10^3$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	0,96	$5,02 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^4$	$5,92 \cdot 10^{-4}$	0,52	$3,15 \cdot 10^1$
Al-33,2%Cu	Columnar	20,13	$1,61 \cdot 10^3$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,51 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,99	$1,74 \cdot 10^1$
	TCE	23,40	$1,27 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	0,76	$1,08 \cdot 10^3$	$4,38 \cdot 10^3$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	0,88	$7,33 \cdot 10^1$
	Equiaxial	20,00	$1,60 \cdot 10^3$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,03 \cdot 10^3$	$4,88 \cdot 10^3$	$9,25 \cdot 10^{-4}$	0,94	$2,67 \cdot 10^1$

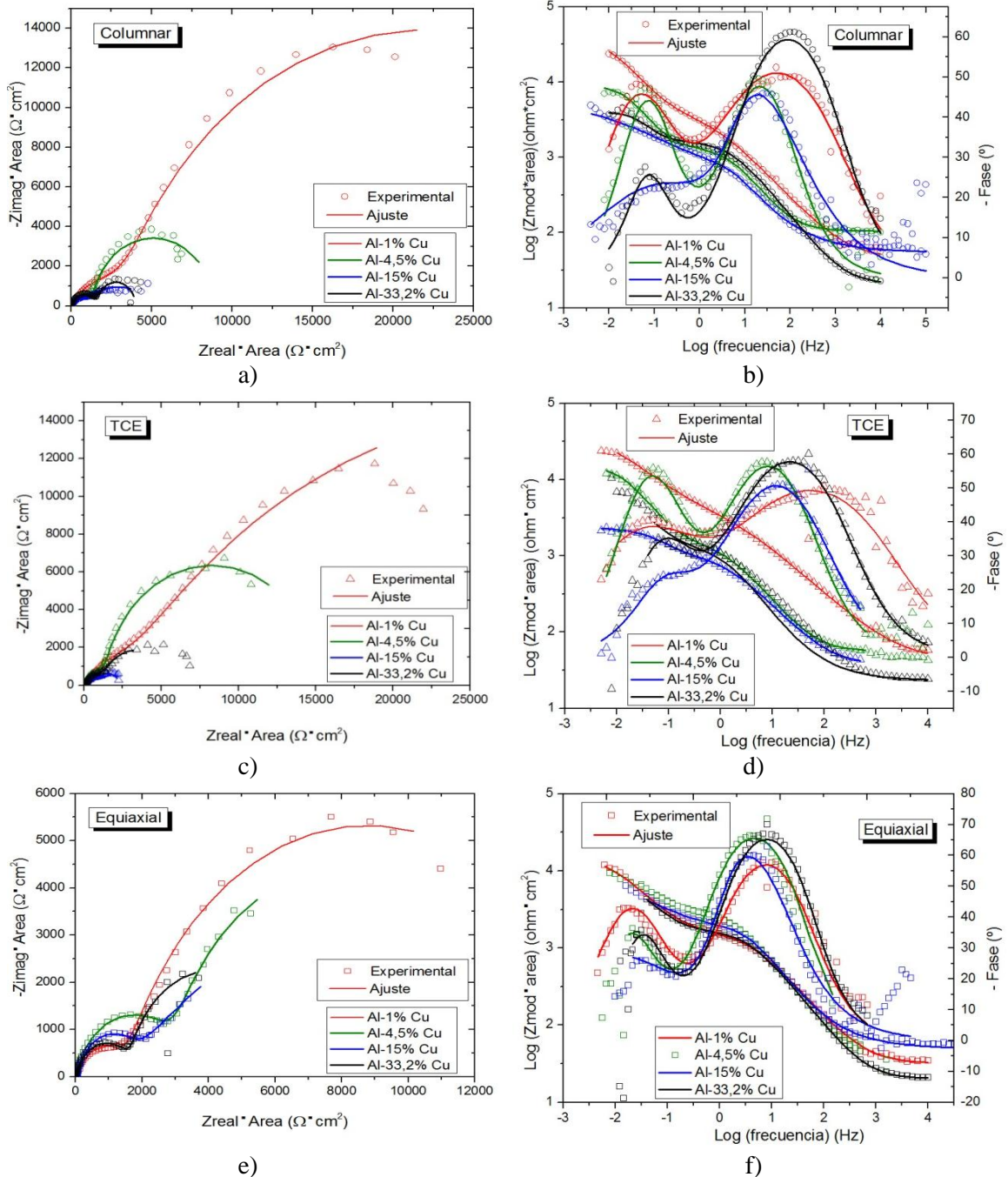


Figura 4.54. Espectros de impedancia en biodiesel. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

4.8. MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Las velocidades de corrosión V_{Cpol} , se calcularon a partir de las pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización. Esta técnica se basa en la ecuación de Stern-Geary [60], que relaciona la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , con la resistencia a la polarización, R_p para reacciones sencillas, controladas por la transferencia de carga. Las pendientes de Tafel se determinan en entorno reducido de potenciales, esto es 30 mV alrededor de E_c , tanto en zonas catódicas como anódicas. Las medidas de velocidades de corrosión instantánea deben ser

consideradas como resultados de un proceso de corrosión uniforme. En el aluminio, la corrosión se produce por picado, en medios neutros, o cercanos a la neutralidad. Por ello, las corrientes de corrosión pueden considerarse como una indicación de la velocidad global de corrosión, pero no aportan información respecto a la morfología de la corrosión, principalmente en cuanto a localización y densidad del picado [59]. Teniendo en cuenta esto, y en función a la forma de las curvas de polarización para las aleaciones obtenidas en biodiesel (Figura 4.44), solamente se realizó el cálculo de las velocidades de corrosión de las aleaciones que en un entorno reducido de potenciales alrededor del E_c , presentaron pasividad, esto es Al-1% Cu y Al-4,5% Cu.

En la Tabla 4.7 se presentan los valores de pendientes de Tafel anódica, b_a , y catódica, b_c , obtenidos, así como los valores de i_{corr} calculados. A partir de estas densidades de corriente se calcularon las velocidades de corrosión V_{cPol} , que se presentan en la Figura 4.55. Estos valores se emplean para respaldar la eficiencia de la metodología [54] comparándolos con las velocidades de corrosión, V_c , obtenidos por métodos gravimétricos que pueden hallarse en la bibliografía, y se resumen en la Tabla 4.8

Tabla 4.7. Valores de pendientes de Tafel y velocidades de corrosión calculadas para las aleaciones.

	Zona	b_a (mV)	b_c (mV)	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^2$)
Al-1% Cu	Columnar	120	90	13,35
	TCE	100	100	6,58
	Equiaxial	120	90	8,54
Al-4,5% Cu	Columnar	120	100	12,27
	TCE	130	100	7,21
	Equiaxial	120	110	4,54

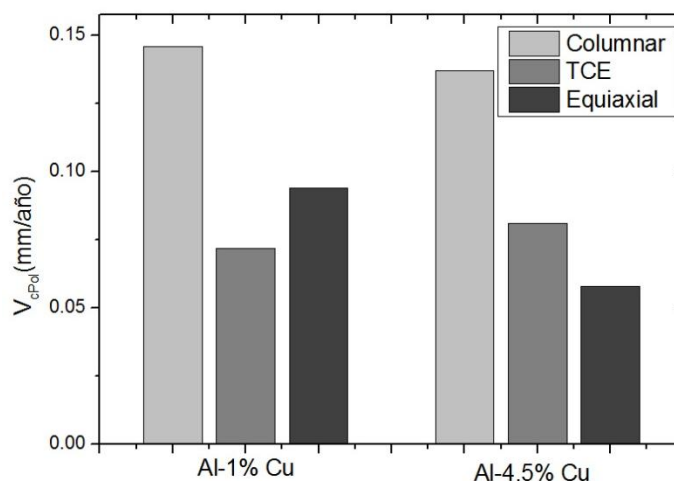


Figura 4.55. Velocidades de corrosión obtenidas por el método de Polarización Lineal.

Las V_{cPol} para el Al-1% Cu fueron 0,146 mm/año, 0,072 mm/año y 0,094 mm/año para las zonas columnar, TCE y equiaxial, respectivamente. Para la aleación Al-4,5% Cu, los valores de V_{cPol} obtenidos fueron 0,137 mm/año, 0,081 mm/año y 0,0508 mm/año para las zonas columnar, TCE y equiaxial, respectivamente. Para ambas aleaciones se cumple que la zona columnar presenta una V_{cPol} un orden de magnitud mayor que la zona de granos equiaxiales. Nuevamente, no es posible determinar una tendencia para la zona TCE.

Los valores obtenidos para la zona columnar de ambas aleaciones son muy similares al reportado por Fazal et al. [61] para aluminio inmerso en biodiesel de palma durante 120 días a temperatura ambiente, igual a 0,1730 mm/año. En dicho ensayo encontraron que la V_c para el cobre fue 0,586 mm/año. Reportaron valores muy similares a estos, en otra investigación realizada durante 120 horas a 80° C en solución con agitación en biodiesel de palma [56]. En la Tabla 4.8 se presentan otros trabajos que, en diferentes condiciones, encontrados valores de V_c para aluminio y cobre del mismo orden que los mencionados [62–65].

Los valores de V_{cPol} de la Figura 4. 55 para las zonas TCE y equiaxial son del orden de los presentados por Kaul et al. [66] para un pistón de una aleación de aluminio evaluado en biodiesel de Jatropa (0,0117 mm/año) y en biodiesel de Salvadora (0,0124 mm/año) durante 300 días a temperatura ambiente. Para el mismo pistón en las mismas condiciones, estos autores presentaron un valor más bajo, 0,0058 mm/año para biodiesel de Karanja y biodiesel de Mahua.

Hu et al. [55] determinaron las V_c por inmersión en biodiesel de colza durante 60 días, a 43°C indicando velocidades de 0,0037 mm/año para el aluminio y 0,0232 mm/año para el cobre.

Varios trabajos [55,62–65] concluyeron que los efectos corrosivos del biodiesel utilizado son más severos sobre el cobre que sobre el aluminio. Esto explicaría que al aumentar el contenido de cobre en las aleaciones, las mismas se vuelvan más susceptibles a sufrir corrosión.

Tabla 4.8. Velocidades de corrosión de aluminio y cobre en biodiesel de diferentes orígenes.

Referencia	Origen del biodiesel	V_c (mm/año)		Tiempo de exposición	Temperatura (°C)
		Aluminio	Cobre		
Fazal et al. [56]	Aceite de palma	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$5,86 \cdot 10^{-1}$	50 días	80
Fazal et al. [61]	Aceite de palma	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$3,93 \cdot 10^{-1}$	120 días	25-30
Kaul et al. [66]*	Aceite de jatropa	$1,17 \cdot 10^{-2}$	-	300 días	15-40
Kaul et al. [66]	Aceite de karaja	$5,80 \cdot 10^{-3}$	-	300 días	15-40
Kaul et al. [66]	Aceite de mahua	$5,80 \cdot 10^{-3}$	-	300 días	15-40
Kaul et al. [66]	Aceite de salvadora	$1,24 \cdot 10^{-2}$	-	300 días	15-40
Hu et al. [55]	Aceite de colza	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$	60 días	43
Haseeb et al. [67]	Aceite de palma	-	$4,20 \cdot 10^{-2}$	110 días	25-30
Haseeb et al. [67]	Aceite de palma	-	$5,30 \cdot 10^{-2}$	35 días	60
Thangavelu et al. [62]	Aceite de palma (mezcla con diesel y etanol)	$6,14 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-1}$	33 días	25-30
Thangavelu et al. [62]	Aceite de palma (mezcla con diesel y etanol)	$2,12 \cdot 10^{-1}$	$2,89 \cdot 10^{-1}$	17 días	60
Cursaru et al. [63]	Aceite de girasol	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$3,24 \cdot 10^{-1}$	12 días	25-30
Cursaru et al. [63]	Aceite de girasol	$3,16 \cdot 10^{-1}$	$6,41 \cdot 10^{-1}$	12 días	60
Chew et al. [64]	Aceite de palma	$1,23 \cdot 10^{-1}$	-	30 días	25-30
Chew et al. [64]	Aceite de palma	$5,27 \cdot 10^{-2}$	-	60 días	25-30
Norouzi et al. [65]	Aceite de colza	$3,50 \cdot 10^{-1}$	$9,30 \cdot 10^{-1}$	25 días	80
Geller et al. [68]	Grasa de aves	-	$1,44 \cdot 10^{-2}$	300 días	38
Chandran et al. [69]	Aceite de palma	-	$1,75 \cdot 10^{-3}$	10 horas	100
Meenakshi et al [70]	Aceite de pongamia	-	$9,40 \cdot 10^{-2}$	4 días	30
Meenakshi et al [70]	Aceite de jathropa	-	$1,60 \cdot 10^{-1}$	4 días	30
Norouzi et al. [71]	Aceite de colza	$3,75 \cdot 10^{-1}$	$9,00 \cdot 10^{-1}$	25 días	80
Norouzi et al. [71]	Aceite de colza	$3,70 \cdot 10^{-1}$	$8,50 \cdot 10^{-1}$	240 días	25
Chandran et al. [72]	Aceite de palma	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$9,29 \cdot 10^{-4}$	22 días	100
Perez Quiroz et al.[73]	Aceite de cocina	$5,00 \cdot 10^{-8}$	-	128 días	25-30

* Los valores de V_c reportados por Kaul et al. [66], corresponden a una aleación base aluminio.

4.9. ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS EN BIODIESEL

Para los ensayos gravimétricos se usaron las muestras correspondientes a las aleaciones de granos columnares y equiaxiales. Además, se emplearon probetas correspondientes a los metales puros: aluminio y cobre, con el objetivo de identificar el comportamiento de cada material en el medio. Para los materiales puros se emplearon probetas de composición comercial, con estructura de granos equiaxiales.

En la Figura 4.55 se presentan los valores de las diferencias de peso obtenidos para todas las muestras. Para las aleaciones de granos equiaxiales, los resultados del método gravimétrico indicaron un aumento del peso de las aleaciones. Esto podría deberse a la formación de un producto de corrosión que permaneció adherido a las muestras [74]. Por este motivo no fue posible realizar los cálculos de la velocidad de corrosión. Los valores mostrados en la Tabla 4.9 corresponden al aumento de peso que experimentaron las aleaciones de granos equiaxiales.

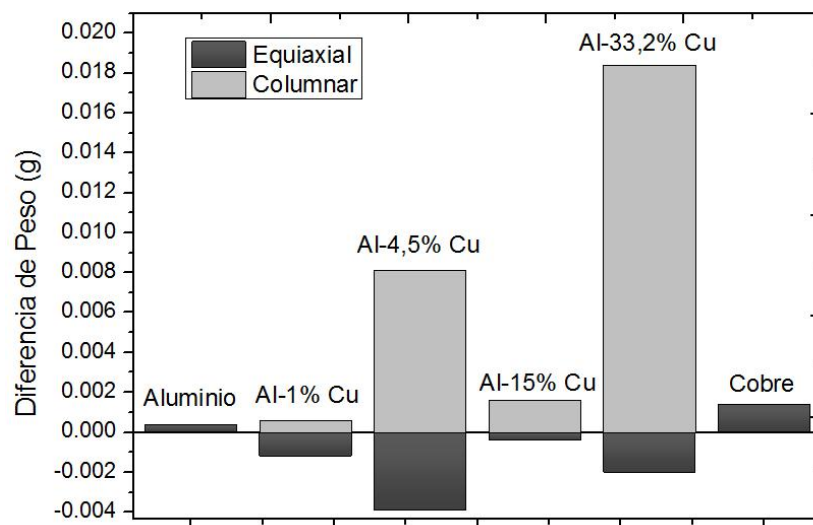


Figura 4.55. Diferencia de peso de las muestras luego de los ensayos gravimétricos.

Tabla 4.9. Valores de las medidas de pérdida de peso.

Aumento de peso de las probetas de granos equiaxiales (g)	
Al-1%Cu	$1,20 \cdot 10^{-3}$
Al-4,5%Cu	$3,90 \cdot 10^{-3}$
Al-15%Cu	$4,00 \cdot 10^{-4}$
Al-33,2%Cu	$2,00 \cdot 10^{-3}$

Los metales puros y las aleaciones correspondientes a la zona de granos columnares, en cambio, presentaron una disminución de peso que permite calcular las velocidades de corrosión por el método gravimétrico, V_{cGrav} . Estos valores se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Velocidades de corrosión de los metales y las aleaciones calculadas por el método gravimétrico.

V _{cGrav} para las muestras de granos columnares (mm/año)	
Aluminio	$4,29 \cdot 10^{-4}$
Al-1%Cu	$1,72 \cdot 10^{-4}$
Al-4,5%Cu	$1,90 \cdot 10^{-3}$
Al-15%Cu	$2,92 \cdot 10^{-4}$
Al-33,2%Cu	$1,06 \cdot 10^{-2}$
Cobre	$5,77 \cdot 10^{-3}$

Al calcular las velocidades de corrosión de los metales vemos una mayor velocidad en el cobre que en el aluminio, siendo el cobre más susceptible al ataque químico. Esto es coincidente con lo reportado por otros autores para biodiesel de diferentes orígenes [55,56,62,63,65,71]. Hasseb et al. [67] estudiaron las características corrosivas del biodiesel de palma sobre cobre y bronce. Encontraron una velocidad de corrosión para el cobre de 0,042 mm/año y señalaron que este valor corresponde a una buena resistencia a la corrosión.

Así mismo, es evidente que la aleación que presenta la mayor velocidad de corrosión es Al-33,2%Cu, esto podría estar relacionado con el alto contenido de cobre en ella [55].

Los valores de V_{cGrav} fueron menores a las obtenidas por métodos electroquímicos y esto puede deberse a que estos últimos aportan un valor de velocidad instantánea, en comparación con la velocidad promediada en el tiempo que se obtiene de los ensayos de pérdida de peso. Los métodos electroquímicos implican una perturbación del sistema con una señal externa, lo que también podría ocasionar un valor mayor de velocidad de corrosión [54].

Además, Fazal et al. [75], al estudiar el mecanismo de corrosión del cobre en biodiesel de palma señalaron que, si bien la corrosión aumenta con el tiempo de inmersión, después de una cierta cantidad de horas, la formación de compuestos oxigenados en la superficie del cobre redujo las tasas de corrosión. Considerando que las aleaciones equiaxiales aumentaron de peso, podría considerarse la formación de compuestos de oxidación sobre la superficie de las muestras que reduzcan las velocidades de corrosión.

Los valores de velocidades de corrosión determinados por métodos electroquímicos y gravimétricos indican que las aleaciones Al-Cu presentan buena resistencia a la corrosión en biodiesel de soja.

Al examinar las muestras luego de ser expuestas al biodiesel se observó a simple vista, (Figura 4.59) que la superficie del cobre resultó ser la más atacada. En el caso del aluminio, la variación en el aspecto fue menor; sin embargo, toda la superficie se volvió ligeramente oscura. Un comportamiento similar fue reportado por Hu et al. [55].

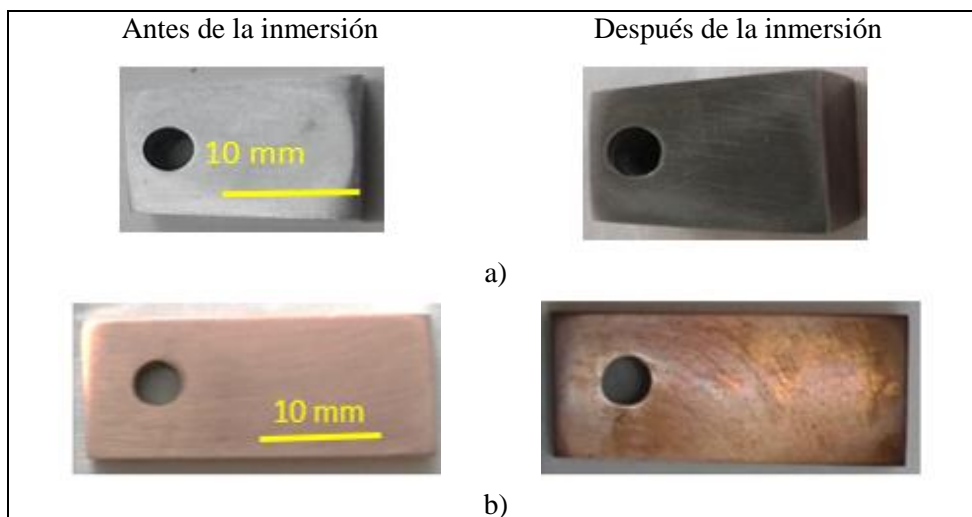


Figura 4.59. Probetas de los materiales puros antes y después de la inmersión: a) Aluminio, b) Cobre.

Al evaluar las muestras de biodiesel donde fueron sumergidos los metales puros, se encontró que la muestra que contuvo al cobre, cambió de coloración respecto al biodiesel original. Esto puede verse en la Figura 4.56. De acuerdo a Hu et al.[55] esto podría deberse a la presencia de iones metálicos liberados en la solución, que aceleran la oxidación del biocombustible. El biodiesel que contuvo al aluminio, no presentó este cambio de coloración (Figura 4.56). Fazal et al. [56] señalaron que los cambios en la coloración del biodiesel pueden deberse a la formación de diferentes tipos de óxidos de cobre dentro de la solución o a la acción de los iones liberados como catalizadores de la reacción de oxidación del biocombustible.

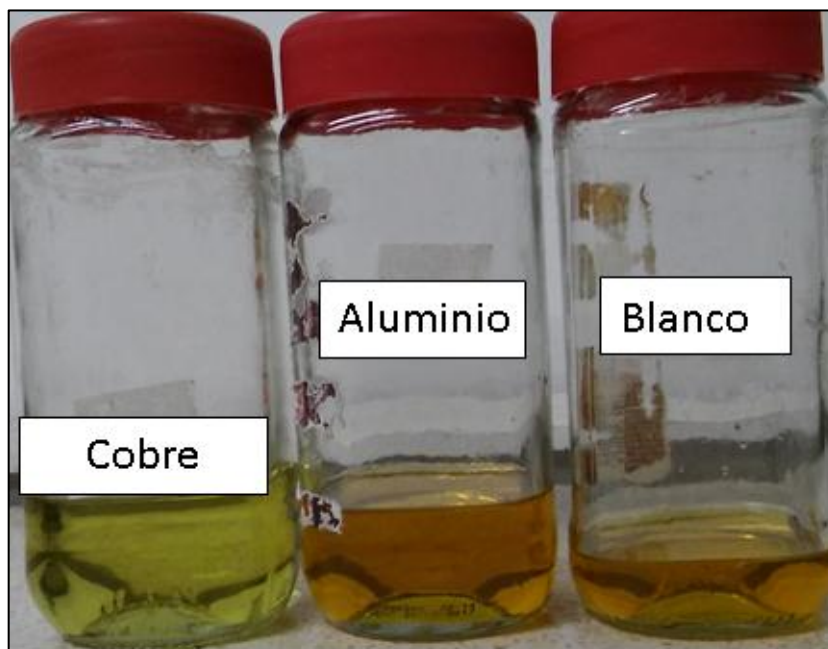


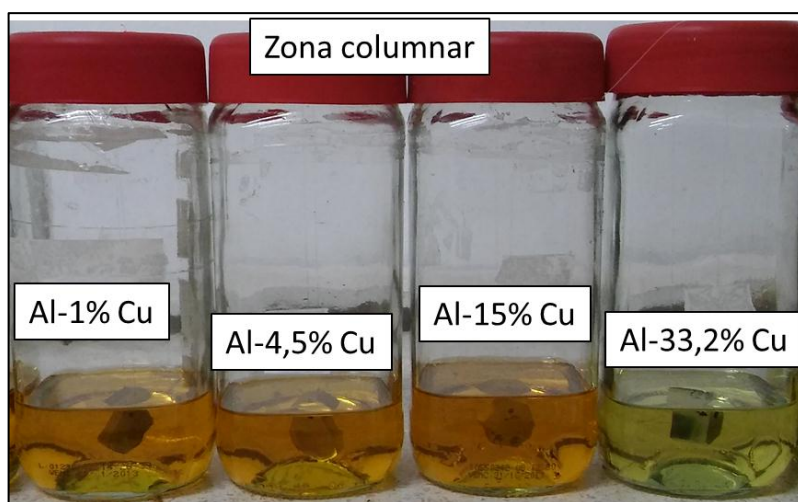
Figura 4.56. Recipientes conteniendo biodiesel después 56 días de inmersión.

En la Figura 4.57 a) se presentan las muestras de biodiesel en donde se sumergieron las aleaciones de la zona de granos columnares. Se observa que la muestra que contenía a la aleación Al-33,2% Cu presentó una coloración amarilla, similar a la observada en el biodiesel que contuvo el cobre. Las muestras de biodiesel que contuvieron a las aleaciones de granos

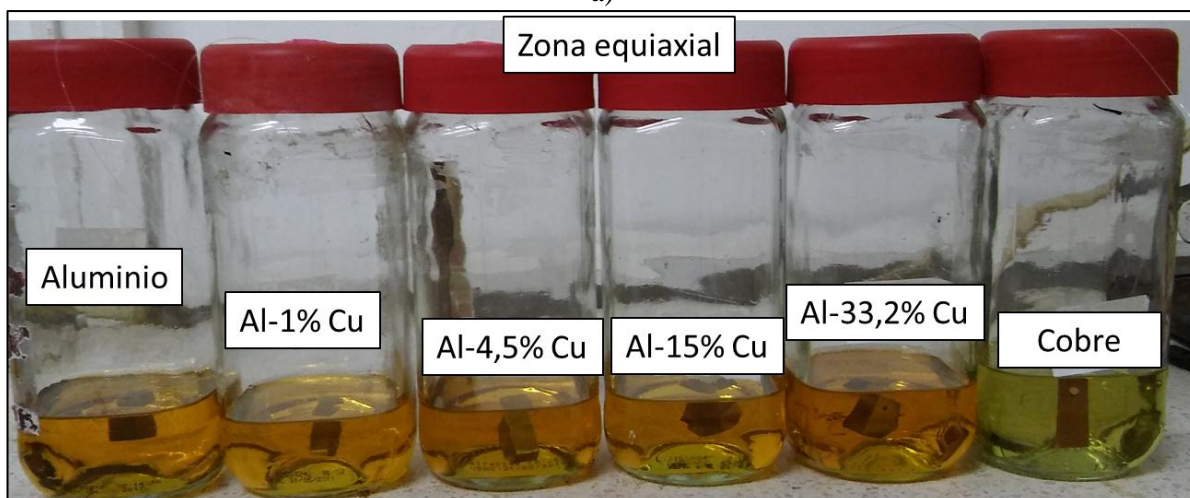
equiaxiales, sin embargo, no mostraron este cambio en la coloración (Figura 4.57 b). Esto permite señalar diferencias en los mecanismos de corrosión del biodiesel, dependiente de la estructura de grano de las aleaciones. Como ya se mencionó, se estima que los productos de corrosión de las aleaciones de granos equiaxiales permanecen adheridos a la superficie de los metales, mientras que las aleaciones de granos columnares liberan productos (iones) al medio, lo que explica la disminución del peso y el cambio de coloración del medio. En la Figura 4.58, se presenta de manera comparativa el biodiesel que contuvo a ambas zonas de granos de la aleación Al-33,2% Cu, respecto a las muestras de biocombustibles que contuvieron a los metales puros. Puede verse que el comportamiento de la zona equiaxial fue similar al del aluminio puro, mientras que la zona columnar se comportó como el cobre puro.

Se recomienda efectuar futuros ensayos de Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) sobre las muestras metálicas luego de ensayos gravimétricos para poder determinar si existen productos de corrosión adheridos y sus características.

En cuanto al comportamiento del biodiesel en contacto con los metales, es posible concluir que al aumentar la concentración de cobre en la muestra inmersa en el biocombustible, se acelera el proceso de oxidación del mismo. Por lo tanto, se sugiere no emplear contenedores de aleaciones que contengan cobre para el almacenamiento de biodiesel, o tener especial cuidado al considerar los tiempos de oxidación.



a)



b)

Figura 4.57. Aspecto del biodiesel después de 56 días de inmersión; a) recipientes que contuvieron muestras columnares, b) recipientes que contuvieron muestras equiaxiales.

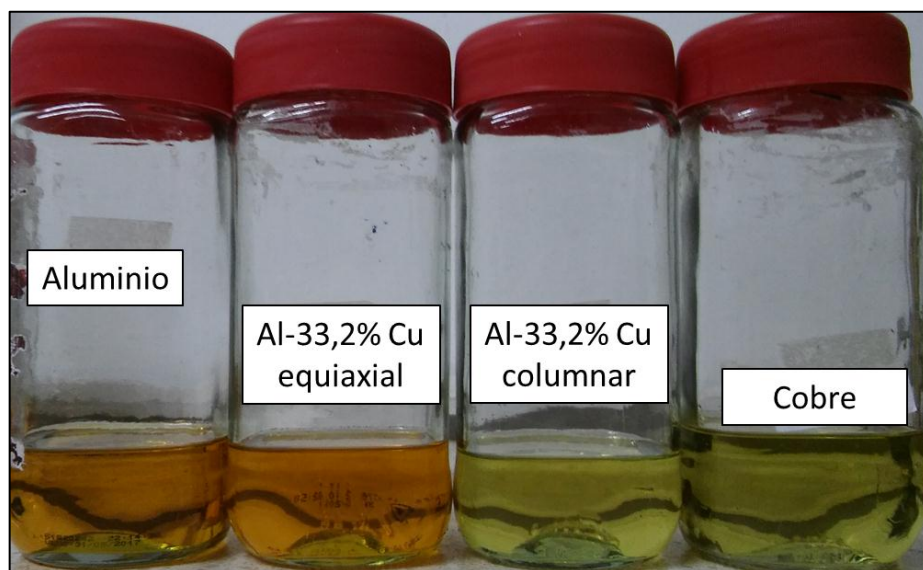


Figura 4.58. Biodiesel que contuvo a la aleación Al-33,2% Cu (ambas zonas de granos).

4.10. REFERENCIAS

- [1] C.M. Rodríguez, Relación entre la microestructura y la microdureza de las aleaciones Al-Cu solidificadas direccionalmente, 2013.
- [2] ASM International, ASM HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams, 1992.
- [3] M. Aravind, P. Yu, M.Y. Yau, D.H.L. Ng, Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 380 (2004) 384–393. doi:10.1016/j.msea.2004.04.013.
- [4] W.D. Callister, J. Wiley, *Materials Science and Engineering*, 7th ed., 2007.
- [5] A.S. Román, C.M. Méndez, A.E. Ares, Corrosion Resistance of Al-Cu Alloys in Function of the Microstructure, *Mater. Sci. Forum.* 786 (2014) 100–107. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.100.
- [6] W.R. Osório, J.E. Spinelli, C.M.A. Freire, M.B. Cardona, A. Garcia, The roles of Al₂Cu and of dendritic refinement on surface corrosion resistance of hypoeutectic Al-Cu alloys immersed in H₂SO₄, *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 87–93. doi:10.1016/j.jallcom.2006.10.010.
- [7] M. Prates de Campos Filho, G.J. Davies, *Solidificação e fundicao de metais e suas ligas*, 1978.
- [8] W.R. Osório, C.M. Freire, A. Garcia, The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 179–191. doi:10.1016/j.jallcom.2005.01.035.
- [9] W.R. Osório, L.C. Peixoto, R. Garcia, A. Garcia, Corrosion behavior of hypoeutectic Al-Cu alloys in H₂SO₄ and NaCl solutions, *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 22 (2009) 241–246.
- [10] X.R. Liu, C.D. Cao, B. Wei, Microstructure evolution and solidification kinetics of undercooled Co-Ge eutectic alloys, *Scr. Mater.* 46 (2002) 13–18.
- [11] O. Rocha, C. Siqueira, A. Garcia, Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 995–1006.
- [12] A.E. Ares, L.M. Gassa, Corrosion susceptibility of Zn-Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions, *Corros. Sci.* 59 (2012) 290–306. doi:10.1016/j.corsci.2012.03.015.
- [13] W.R. Osório, J.E. Spinelli, I.L. Ferreira, A. Garcia, The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3265–3273. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.004.
- [14] A.E. Ares, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, An experimental investigation of the columnar-to-equiaxed grain transition in aluminumcopper hypoeutectic and eutectic alloys, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 2154–2170. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.04.040.
- [15] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.M. Méndez, C.E. Schvezov, Corrosión electroquímica de las aleaciones Al-Cu en solución de cloruro de sodio, in: *An. Del 11° Congr. Binacional Metal. Y Mater.*, 2011.
- [16] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, n.d.
- [17] Y. Kim, R.G. Buchheit, P.G. Kotula, Effect of alloyed Cu on localized corrosion susceptibility of Al – Cu solid solution alloys — Surface characterization by XPS and STEM, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7367–7375. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.069.
- [18] J. Idrac, P. Skeldon, Y. Liu, T. Hashimoto, G. Mankowski, G. Thompson, et al.,

- Morphology, composition and structure of anodic films on Al-Cu alloys, *Passiv. Met. Semicond. Prop. Thin Oxide Layers*. 42 (2006) 167–172. doi:10.1016/S0010-938X(99)00063-3.
- [19] J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit, D.E. Peeblest, Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys, *Corros. Alum. Alum. Alloy*. 35 (1993) 185–195.
- [20] I.L. Muller, J.R. Galvele, Pitting potential of high purity binary aluminium alloys-I. AlCu alloys. Pitting and intergranular corrosion, *Corros. Sci.* 17 (1977) 179–193. doi:10.1016/0010-938X(77)90044-0.
- [21] K.D. Ralston, N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, M. Weyland, B.C. Muddle, R.K.W. Marceau, Role of nanostructure in pitting of Al-Cu-Mg alloys, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 7834–7842. doi:10.1016/j.electacta.2010.02.001.
- [22] F.M. Queiroz, M. Magnani, I. Costa, H.G. de Melo, Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2646–2657.
- [23] K. Zhou, B. Wang, Y. Zhao, J. Liu, Corrosion and electrochemical behaviors of 7A09 Al-Zn-Mg-Cu alloy in chloride aqueous solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 25 (2015) 2509–2515. doi:10.1016/S1003-6326(15)63869-9.
- [24] B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji, Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1841–1847.
- [25] H. Böhni, H.H. Uhlig, Environmental Factors Affecting the Critical Pitting Potential of Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 906. doi:10.1149/1.2412167.
- [26] R. Vera, R. Schrebler, G. Layana, F. Orellana, A. Olguín, Corrosión por picaduras del aluminio y de la aleación Al-6201 en soluciones de NaCl, *Rev. Metal. Madrid*. 34 (1998) 268–273. doi:10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.793.
- [27] A.C. Vieira, A.M. Pinto, L.A. Rocha, S. Mischler, Effect of Al₂Cu precipitates size and mass transport on the polarisation behaviour of age-hardened Al-Si-Cu-Mg alloys in 0.05 M NaCl, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 3821–3828. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.044.
- [28] J.M. Flores, R.D. Romero, J.G. Llongueras, I. Mexicano, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Notas, n.d.
- [29] L. Chen, N. Myung, P.T.A. Sumodjo, K. Nobe, Comparative electrodisolution and localized corrosion study of 2024Al in halide media, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 2751–2764. doi:10.1016/S0013-4686(98)00397-1.
- [30] L. Jinlong, T.D. If, L. Hongyun, Investigation of microstructure and corrosion behavior of burnished aluminum alloy by TEM, EWF, XPS and EIS techniques, *Mater. Res. Bull.* 83 (2016) 148–154. doi:10.1016/j.materresbull.2016.05.013.
- [31] A.E. Ares, L.M. Gassa, C.E. Schvezov, S.F. Gueijman, Relationship between structure and properties of Al-Cu alloys, in: *Shape Cast. 4th Int. Symp. TMS (The Miner. Met. Mater. Soc., 2011: pp. 207–214.*
- [32] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2008.
- [33] Y.D. Li, Y. Zhang, S.M. Li, P.Z. Zhao, Influence of adipic acid on anodic film formation and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 492–500. doi:10.1016/S1003-6326(16)64137-7.
- [34] J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz, An EIS study of aluminium barrier type oxide films formed in different media, *Electrochim. Acta*. 37 (1992) 2283–2290.

- [35] X. Wang, J. Wang, C. Fu, Characterization of pitting corrosion of 7A60 aluminum alloy by EN and EIS techniques, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2014) 3907–3916. doi:10.1016/S1003-6326(14)63550-0.
- [36] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J. Pérez-Mariscal, M.A. Rodríguez-Chacón, Estudio mediante EIS de la respuesta electroquímica de la aleación AA5083 frente a señales DG anódicas, *Rev. Metal. Madrid*. 34 (1998) 37–41.
- [37] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodríguez, Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.* 73 (2013).
- [38] J. Soltis, Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review, *Corros. Sci.* 90 (2015) 5–22. doi:10.1016/j.corsci.2014.10.006.
- [39] W.R. Osório, E.S. Freitas, A. Garcia, EIS and potentiodynamic polarization studies on immiscible monotectic Al-In alloys, *Electrochim. Acta*. 102 (2013) 436–445. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.047.
- [40] R. Orozco-Cruz, R. Galván-Martínez, E.A. Martínez, I. Iernández-Gómez, La técnica de Epectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al estudio de degradación de aleaciones de aluminio en solución salina, in: XXV Congr. LA Soc. Mex. ELECTROQUÍMICA, 2010: pp. 693–703.
- [41] V.F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy*, 2012.
- [42] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 6218–6227.
- [43] S.P. Harrington, T.M. Devine, Relation between the semiconducting properties of a passive film and reduction reaction rates, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2006) C154–C159.
- [44] J.R. Scully, D.E. Peebles, A.D. Romig, D.R. Frear, C.R. Hills, Metallurgical Factors Influencing the Corrosion of Aluminum, Al-Cu, and Al-Si Alloy Thin Films in Dilute Hydrofluoric Solution, *Metall. Trans. A*. 23 (1992) 2641–2655.
- [45] F. Mansfeld, H. Shih, Detection of Pitting with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1171–1171.
- [46] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Monitoring Tool for Passivation and Localized Corrosion of Aluminum Alloys, *Mater. Sci. Forum*. 44/45 (1989) 83–96. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.44-45.83.
- [47] D. Ornek, A. Jayaraman, T.K. Wood, Z. Sun, C.H. Hsu, F. Mansfeld, Pitting Corrosion Control Using Regenerative Biofilms on Aluminum 2024 in Artificial Seawater, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2121–2133.
- [48] J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, Electrochemical impedance studies on pure aluminium in carbonate solution, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 874–876.
- [49] J. Baux, N. Caussé, J. Esvan, S. Delaunay, J. Tireau, M. Roy, et al., Impedance analysis of film-forming amines for the corrosion protection of a carbon steel, *Electrochim. Acta*. 283 (2018) 699–707.
- [50] R. Orozco-Cruz, R. Galván-Martínez, E.A. Martínez, I. Fernández-Gómez, La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al estudio de degradación de aleaciones de aluminio en solución salina, in: XXV Congr. LA Soc. Mex. ELECTROQUÍMICA, 2010: pp. 693 – 703.
- [51] I.D. Raistrick, Impedance studies of porous electrodes, *Electrochim. Acta*. 35 (1990) 1579–1586. doi:10.1016/0013-4686(90)80013-E.
- [52] ASTM International, ASTM D1125 -95 (2005) Standard Test Methods for Electrical

- Conductivity and Resistivity of Water, (2005) 1–7.
<http://file.yizimg.com/175706/2011120609461824.pdf>.
- [53] Si.V. Rayo, Evaluación del fenómeno de corrosión en el reactor de Hidrosulfuración del diesel, 2007.
- [54] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Degradación de materiales. Corrosión, 2006.
- [55] E. Hu, Y. Xu, X. Hu, L. Pan, S. Jiang, Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol, *Renew. Energy.* 37 (2012) 371–378. doi:10.1016/j.renene.2011.07.010.
- [56] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1308–1315. doi:10.1016/j.fuproc.2010.04.016.
- [57] I.A. Rentería Rincón, S.J. García Vergara, P. Skeldon, Estudio de películas anódicas de aluminio formadas en ácido crómico por espectroscopía de impedancia electroquímica, *Rev. ION.* 25 (2011) 45–51. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2012000300007&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- [58] Y. Huang, E. Kus, F. Mansfeld, Evaluation of the Corrosion Resistance of Anodized Aluminum Samples Using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), in: *Annu. Grad. Student Res. Symp.*, 2007. doi:10.1021/la204054g.
- [59] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2004.
- [60] W.J. Lorenz, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, *Corros. Sci.* 21 (1981) 647–672.
- [61] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Degradation of automotive materials in palm biodiesel, *Energy.* 40 (2012) 76–83. doi:10.1016/j.energy.2012.02.026.
- [62] S.K. Thangavelu, A.S. Ahmed, F.N. Ani, Impact of metals on corrosive behavior of biodiesel-diesel-ethanol (BDE) alternative fuel, *Renew. Energy.* 94 (2016) 1–9.
- [63] D.L. Cursaru, G. Brănoiu, I. Ramadan, F. Miculescu, Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel, *Ind. Crops Prod.* 54 (2014) 149–158. doi:10.1016/j.indcrop.2014.01.032.
- [64] K. V. Chew, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, M.A. Fazal, M. Gupta, Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel: A comparative evaluation, *Energy.* 57 (2013) 478–483. doi:10.1016/j.energy.2013.04.067.
- [65] S. Norouzi, F. Eslami, M.L. Wyszynski, A. Tsolakis, Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 204–210. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.016.
- [66] S. Kaul, R.C. Saxena, A. Kumar, M.S. Negi, A.K. Bhatnagar, H.B. Goyal, et al., Corrosion behaviour of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 303–307.
- [67] A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, L.J. Ann, M.A. Fazal, Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 329–334. doi:10.1016/j.fuproc.2009.11.004.
- [68] D.P. Geller, T.T. Adams, J.W. Goodrum, J. Pendergrass, Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity, *Fuel.* 87 (2008) 92–102. doi:10.1016/j.fuel.2007.03.043.
- [69] D. Chandran, H.K. Ng, L.L.N. Harrison, S. Gan, Y.M. Choo, Investigation of the effects of palm biodiesel dissolved oxygen and conductivity on metal corrosion and elastomer degradation under novel immersion method, *Appl. Therm. Eng.* 104 (2016) 294–308.

- [70] H.N. Meenakshi, Comparison on the corrosion rates of copper, zinc and brass in Pongamia and Jatropha biodiesel, Anisha Anand, Shyamal, R Sharatha, R. 24 (2017) 417–423.
- [71] S. Norouzi, K. Hazeri, M. Wyszynski, T. Athanasios, Investigation on the effects of temperature, dissolved oxygen and water on corrosion behaviour of aluminium and copper exposed to diesel-type liquid fuels, Fuel Process. Technol. 128 (2014) 220–231.
- [72] D. Chandran, S. Gan, H.L.N. Lau, R. Raviadaran, M. Salim, M. Khalid, Critical relationship between biodiesel fuel properties and degradation of fuel delivery materials of a diesel engine, Therm. Sci. Eng. Prog. 7 (2018) 20–26.
- [73] J.T. Pérez-Quiroz, N.L. Araujo-Arreola, A.I. Torres-Murillo, J. Porcayo-Calderón, M. Rendón-belmonte, J. Terán-Guillen, et al., Corrosión y degradación de materiales por bio- combustibles, OmniaScience. (2013) 69–85.
- [74] V.L. Scheiber, C.M. Mèndez, A.E. Ares, Análisis de la resistencia a la corrosión en lluvia ácida simulada de las aleaciones Zn-Sn, Matéria (Rio Janeiro). (2015) 597–611. doi:10.1590/S1517-707620150003.0061.
- [75] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel, Corros. Sci. 67 (2013) 50–59. doi:10.1016/j.corsci.2012.10.006.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados y al desarrollo de la presente Tesis Doctoral se pudieron extraer las siguientes conclusiones:

- El desarrollo de las microestructuras de las aleaciones Al-Cu ocurrió de acuerdo a lo esperado en función al Diagrama de fases.
- La disminución de la fracción de fase α , a expensas de la región interdendrítica se manifiesta en la disminución de λ_2 al aumentar el contenido de cobre.
- El espaciamiento dendrítico secundario aumenta con la distancia desde la base, esto es desde la zona columnar a la equiaxial.
- No hay diferencia en los porcentajes de fase α presente respecto a las distintas zonas de granos, para cada aleación
- El incremento del contenido de cobre, asociado al aumento de la presencia del intermetálico Al_2Cu , resulta en una mayor susceptibilidad a la corrosión en las aleaciones estudiadas.
- El aumento de contenido de cobre en las aleaciones hipoeutécticas desplaza el potencial de corrosión a valores más nobles.
- La susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en NaCl resulta de la combinación de dos factores. Por un lado, el contenido de cobre en las aleaciones, y en consecuencia el porcentaje de fases α y θ presentes en cada aleación, y por otro lado, la morfología de distribución de las fases.
- La morfología microestructural que disminuya las áreas de contacto entre la fase α y el intermetálico Al_2Cu , favorecerá la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu.
- En general, la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu, disminuye al aumentar el contenido de Cl^- en la solución. Para la aleación Al-1% Cu de granos equiaxiales, la agresividad del Cl^- disminuye el potencial de corrosión a valores más catódicos, lo que explicaría la mayor resistencia de la aleación en el medio más agresivo.
- El comportamiento electroquímico de la interfaz entre el aluminio y sus aleaciones, y las soluciones acuosas dependerá del potencial al que se efectúe la medida de impedancia electroquímica.
- El potencial de corrosión de las aleaciones Al-Cu, en NaCl y en biodiesel, dependerá de la composición de las mismas y no de la estructura de granos.
- Las aleaciones Al-Cu son susceptibles a sufrir corrosión localizada tanto en NaCl como en biodiesel. El ataque localizado ocurre en todos los casos, sobre la fase α , rica en aluminio, y con menor E_c , que las partículas intermetálicas Al_2Cu . Es posible identificar tres regiones donde ocurrirá la corrosión:
 - Para las aleaciones hipoeutécticas, se evidencia la aparición de picaduras por disolución del material, en la matriz dendrítica, rica en aluminio.
 - En la región interdendrítica es posible observar que la región adyacente a la fase intermetálica Al_2Cu , es afectada por la corrosión. Existen fragmentos de Al_2Cu que se liberan debido a la disolución de la fase α que los envolvían, y estos se depositan en la superficie del metal.
 - Para las aleaciones que presentan lamelas eutécticas en su microestructura, (Al-15% Cu y Al-33,2% Cu), la fase α dentro de la estructura eutéctica, esto es, α_E , se ve afectada.
 - A medida aumenta la concentración de cobre en las aleaciones hipoeutécticas toma importancia la corrosión en la región interdendrítica, adyacente a las partículas Al_2Cu y sobre la fase α_E .
- En biodiesel, los espectros de impedancia muestran claramente la presencia de dos constantes de tiempo, independientemente de la composición de las mismas.
- Los valores de las velocidades de corrosión instantáneas obtenidos indicaron una buena resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu en biodiesel de soja. Estas velocidades fueron menores para la aleación con menor contenido de cobre.

- El cobre es más susceptible a sufrir corrosión en biodiesel de soja, en comparación con el aluminio, debido a que presenta una velocidad de corrosión un orden de magnitud mayor.

- Se evidenció una diferencia en el comportamiento frente a la corrosión de las estructura columnar respecto a la equiaxial en biodiesel, para las aleaciones Al-Cu. El aumento en el peso de las probetas de las aleaciones equiaxiales se debe, posiblemente a la formación de un producto de corrosión sobre las muestras. Las aleaciones de granos columnares presentaron pérdida de peso, que se asocia con la liberación de productos o iones al medio.

- La aleación Al-33,2% Cu columnar, presentó la mayor velocidad de corrosión en el medio de estudio.

- En cuanto al comportamiento del biodiesel en contacto con los metales, es posible concluir que al aumentar la concentración de cobre en la muestra inmersa en el biocombustible, se acelera el proceso de oxidación del mismo. Por lo tanto, se sugiere no emplear contenedores de aleaciones que contengan cobre para el almacenamiento de biodiesel, o tener especial cuidado al considerar los tiempos de oxidación.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Realizar ensayos de Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (*XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy*) sobre las muestras metálicas luego de ensayos gravimétricos en biodiesel para poder determinar si existen productos de corrosión adheridos y sus características.
2. Extender el estudio de la resistencia frente a la corrosión de las diferentes estructuras de solidificación a otras aleaciones base aluminio, como por ejemplo Al-Si, Al-Mg.
3. Realizar ensayos de corrosión de las aleaciones Al-Cu en la mezcla de combustibles diesel-10% biodiesel, como se dispone actualmente en los surtidores en Argentina.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

PRESENTACIONES A CONGRESOS

- *Comportamiento electroquímico de las aleaciones Al – Cu: Primeros Avances*, A. S. Román, C. M. Méndez, C. M. Rodríguez, A. E. Ares. 13° CONGRESO INTERNACIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE METALURGIA Y MATERIALES SAM – CONAMET 2013.
- *Aleaciones Al-Cu: Estructuras de Solidificación y Comportamiento Electroquímico*, A.S. Román, C. M. Méndez, A.E. Ares. 98° REUNIÓN DE LA ASOCIACIÓN FÍSICA ARGENTINA - AFA 2013.
- *Corrosion Resistance of Al-Cu Alloys in Function of the Microstructure*, A.S. Román, C.M. Mendez, A. E, Ares. THERMEC' 2013 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials.
- *Electrochemical behavior of Al-1wt.%Cu and Al-4.5wt.%Cu*, A. S. Román, C. M. Méndez, C. Schvezov, A. E. Ares. 2014 TMS ANNUAL MEETING Y EXHIBITION, 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM.
- *Comportamiento Electroquímico de las aleaciones Al-Cu en soluciones 1M y 0,5M de NaCl*, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares. CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES 14° SAM – CONAMET, 2014.
- *Estudio de la susceptibilidad frente a la corrosión de aleaciones Al-33,2%Cu*, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares. 99° REUNIÓN DE LA ASOCIACIÓN FÍSICA ARGENTINA - AFA 2014.
- *Selección de materiales para el manejo de biocombustibles. Primeros avances*, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares. I JORNADAS de CIENCIA, TECNOLOGÍA e INDUSTRIA Y II JORNADAS de JÓVENES INVESTIGADORES, 2014.
- *Electrochemical Properties of Al-Cu alloys in NaCl solution*, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares. TMS 2015 144th ANNUAL MEETING Y EXHIBITION.
- *Aplicación de técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión de aleaciones Al-Cu*, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares. XIX CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA, 2015.
- *Influencia del tamaño de granos en la resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu en solución 0,5M NaCl*, por A. S. Román, J. D. Vier, M. A. Noceras, C. M. Méndez, A. E. Ares. CONAMET/SAM 15° CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES, 2015.
- *Evaluación electroquímica de aleaciones base aluminio en NaCl*, A.S. Román, J. D. Vier, M. A. Noceras, C. M. Méndez, A. E. Ares. 100° REUNIÓN DE LA ASOCIACIÓN FÍSICA ARGENTINA - AFA 2015.

- ***Corrosion Resistance of Stainless Steels in biodiesel***, Alejandra Silvina Román, Claudia Marcela Méndez, Alicia Esther Ares. Shape Casting: 6th International Symposium 2016, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2016. ISBN 978-1-119-22582-9.
- ***Resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu en biodiesel***, A. S. Román, J. D. Vier, M. S. Barrientos, M. A. Noceras Torres, C. M. Méndez, A. E. Ares. CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES 16° SAM/CONAMET, 2016.
- ***Selección de Materiales para el adecuado manejo de biocombustibles***, A. S. Román. Muestra de Fotografías “Fotos para contar la Ciencia”; Septiembre a Noviembre de 2016.
- ***Comportamiento frente a la corrosión de aleaciones Al-Cu en biodiesel de soja***, A. S. Román, M. S. Barrientos, C. M. Méndez, A. E. Ares. CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES 17° CONAMET/SAM, 2017.
- ***Resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu en biodiesel de soja***. . A.S. Román, M. S. Barrientos, C. M. Méndez, A. E. Ares. JORNADAS CIENTÍFICO TECNOLÓGICAS UNaM Científico Tecnológicas UNaM, 2018

PUBLICACIONES

- ***Corrosión de un acero inoxidable austenítico en biodiesel***, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares, Revista ANALES AFA – PUBLICACION DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA, Volumen: 26, N: 3, 2014, Páginas: 128 – 134. Número ISSN 0327-358X.
- ***Corrosion Resistance of Al-Cu alloys in function of the Microstructure***, Alejandra Silvina Román, Claudia Marcela Méndez, Alicia Esther Ares, Materials Science Forum, Advanced Materials Research, ISSN 1662-9752. ISSN: 1022-6680, Editores Trans Tech Publishers, 2014, Volumen: 783-786, Páginas: 100-107.
- ***Electrochemical properties of Al-Cu Alloys in NaCl solutions***, Alejandra Silvina Román, Claudia Marcela Méndez, Carlos Enrique Schvezov, Alicia Esther Ares, Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015, 2015, Páginas: 727- 734. ISBN: 978-1-119-08246-0.
- ***Resistencia corrosión de acero inoxidable AISI 304L en biodiesel de soja***, A. S. Román, C. M. Méndez, A. E. Ares, Revista ANALES AFA – PUBLICACION DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA, Volumen: 27, N: 1, 2016, Páginas: 14 – 18. Número ISSN 0327-358X.
- ***Evaluación de la velocidad de corrosión de aceros inoxidables en biodiesel de soja utilizando diferentes técnicas***, Alejandra Silvina Román, Claudia Marcela Méndez, Alicia Esther Ares. *Revista Ciencia y Tecnología*. Volumen: 29, 2018, Páginas: 27 – 34. Número ISSN 1851-7587
- ***Resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu en biodiesel***, Alejandra Silvina Román, Mayla Selene Barrientos, Miguel Ángel Noceras, Claudia Marcela Méndez, Alicia Esther Ares. *Revista Materia*. Volumen: 23 N°2, 2018, ISSN 1517-7076 artículo e-12052, 2018.

PROYECTOS CIENTÍFICO TECNOLÓGICOS

La presente Tesis Doctoral se llevó a cabo dentro de los siguientes proyectos de investigación:

Titulo	Entidad Financiadora	Monto	Investigador Responsable	Fechas
Aleaciones base aluminio, zinc y estaño: obtención por solidificación direccional y evaluación de propiedades.	UNaM Código: 16/Q548	\$800000	Ares, Alicia Esther	01/01/2014 al 31/12/2016
Selección de materiales para el manejo de biocombustibles producidos en la provincia de Misiones	FONCyT PICT-2012- 2952	\$388000	Ares, Alicia Esther	15/08/2013 al 14/08/2016.
OBTENCIÓN DE ALEACIONES BASE ALUMINIO Y ÓXIDOS PARA APLICACIONES TECNOLÓGICAS	UNaM Código: 16/Q628	\$ 1137000	Ares, Alicia Esther	01/01/2017 al 31/12/2019

ANEXO

SECCIÓN 1. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS CÍCLICAS EN NaCl

En este apartado se presentan con mayor detalle las curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas obtenidas para las aleaciones en las soluciones con diferentes concentraciones de NaCl. Además, se presenta la tabla con los valores de E_c obtenidos de estas gráficas.

➤ Solución 0,1 M NaCl

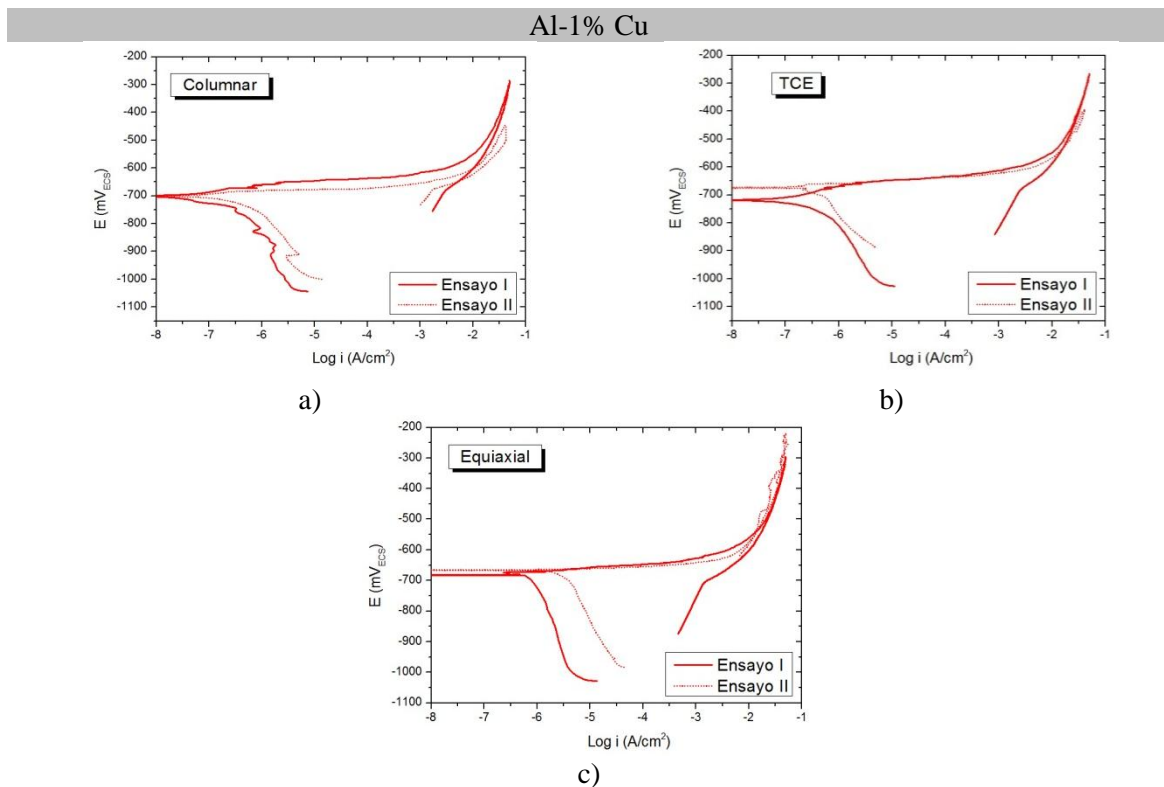


Figura A.1. Curvas potenciodinámicas de Al-1% Cu en solución 0,1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-4,5% Cu

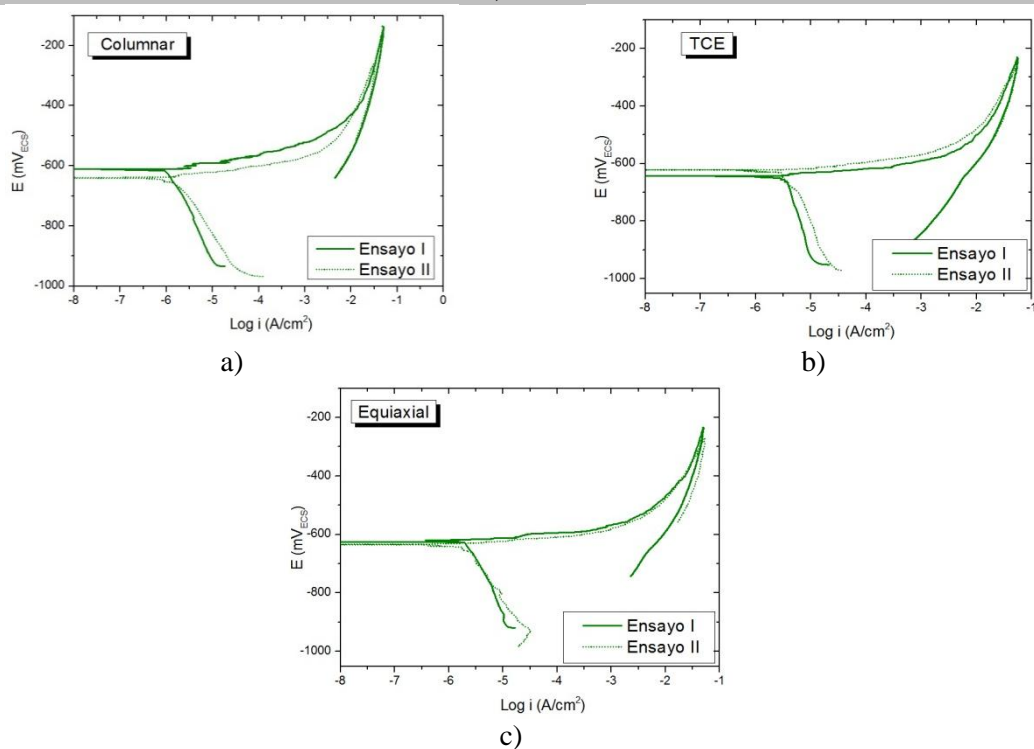


Figura A.2. Curvas potenciodinámicas de Al-4,5%Cu en solución 0,1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-15% Cu

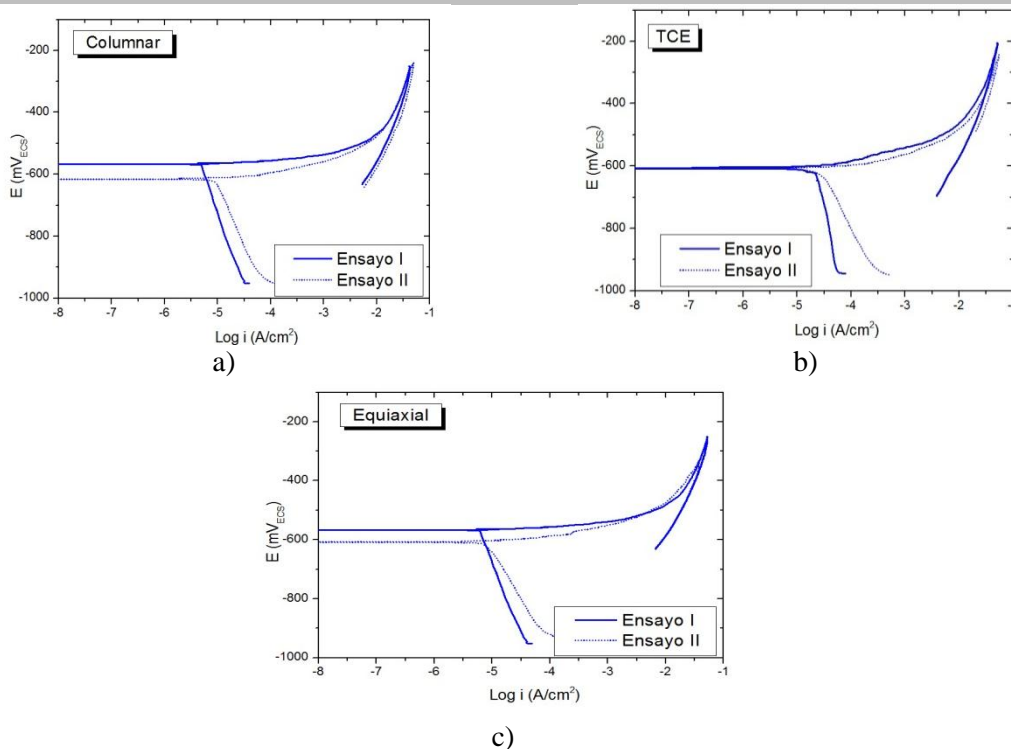


Figura A.3. Curvas potenciodinámicas de Al-15%Cu en solución 0,1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-33,2% Cu

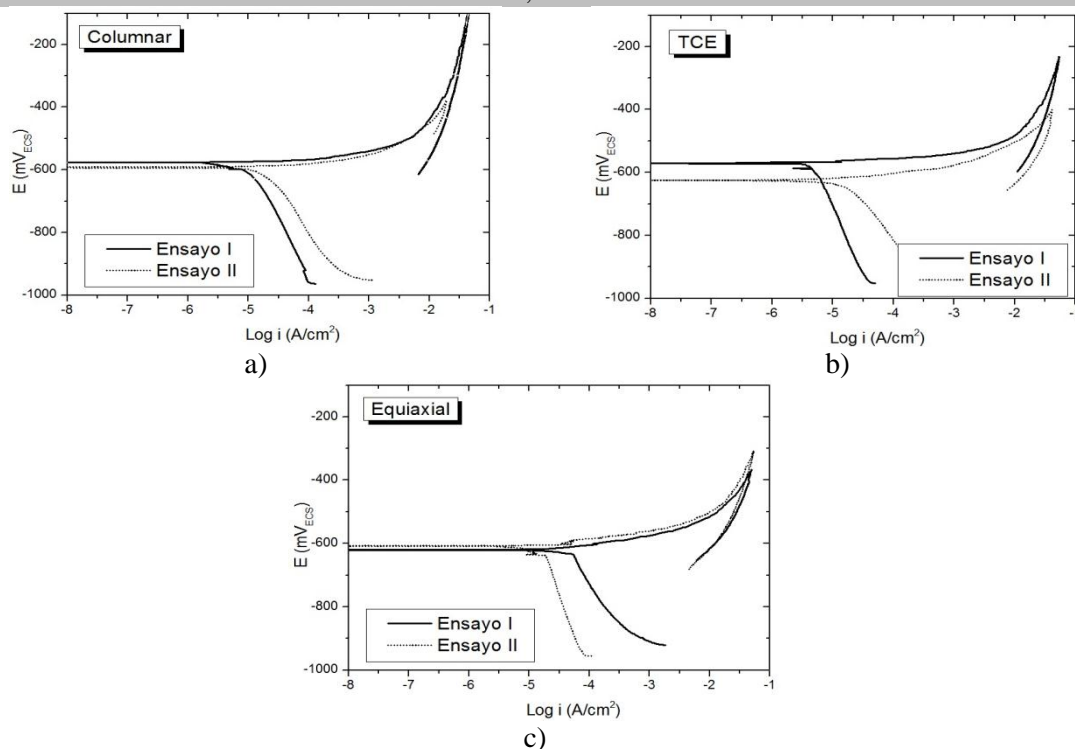


Figura A.4. Curvas potenciodinámicas de Al-33,2%Cu en solución 0,1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

➤ Solución 0,5 M NaCl

Al-1% Cu

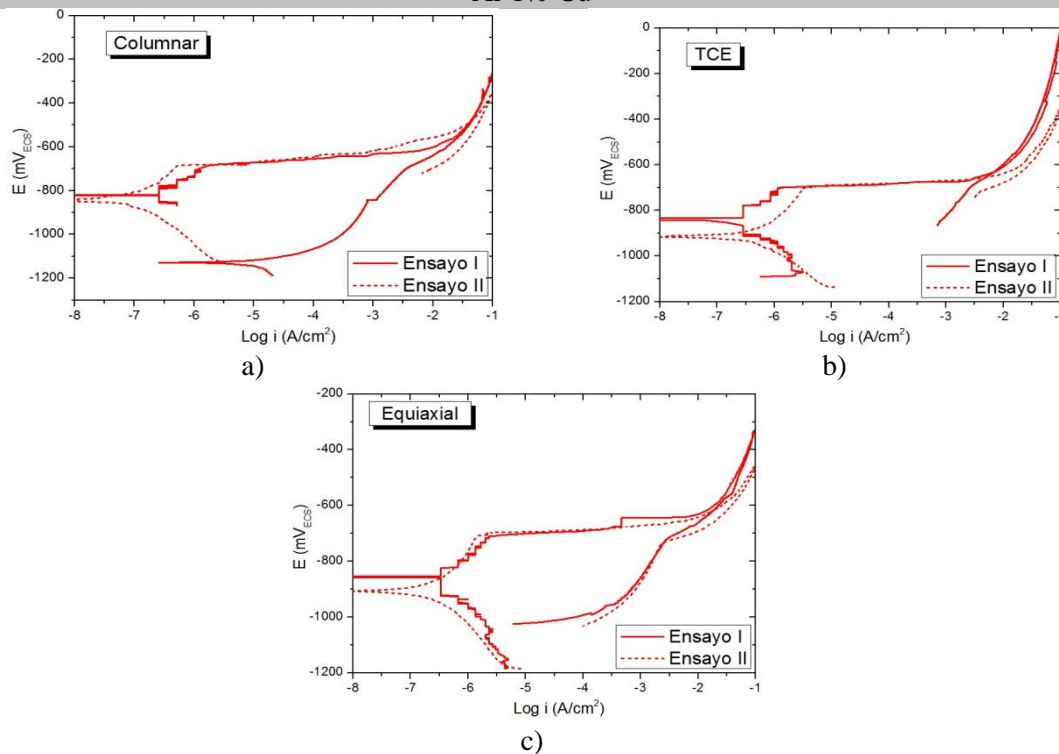


Figura A.5. Curvas potenciodinámicas de Al-1%Cu en solución 0,5 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-4,5% Cu

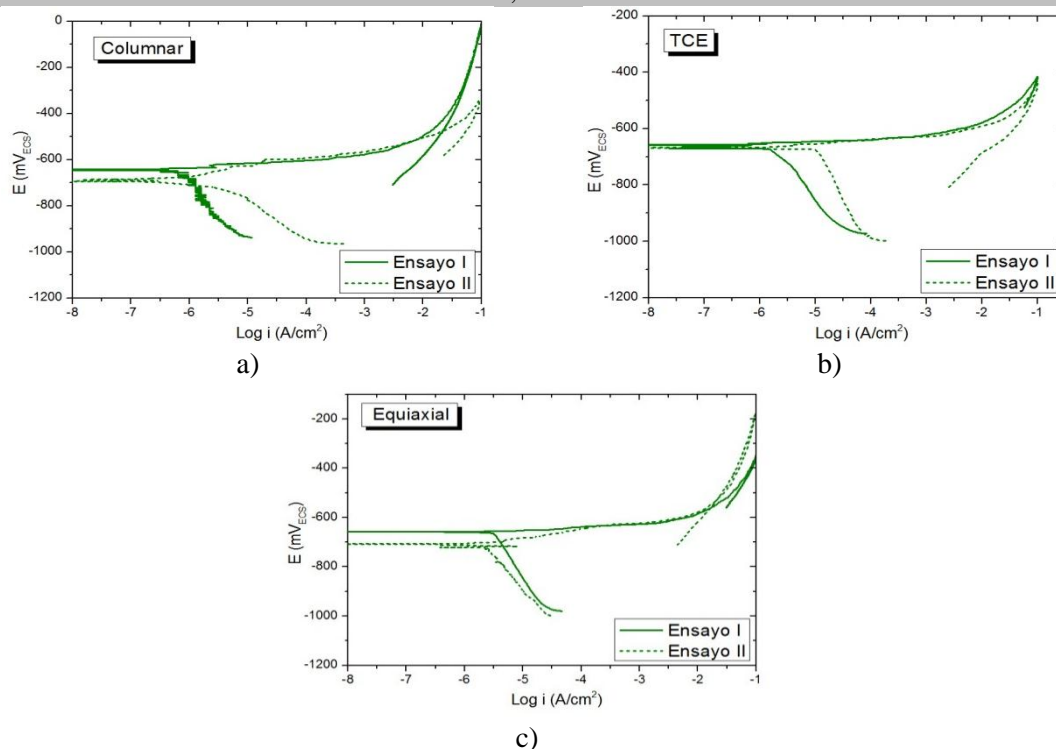


Figura A.6. Curvas potenciodinámicas de Al-4,5%Cu en solución 0,5 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-15% Cu

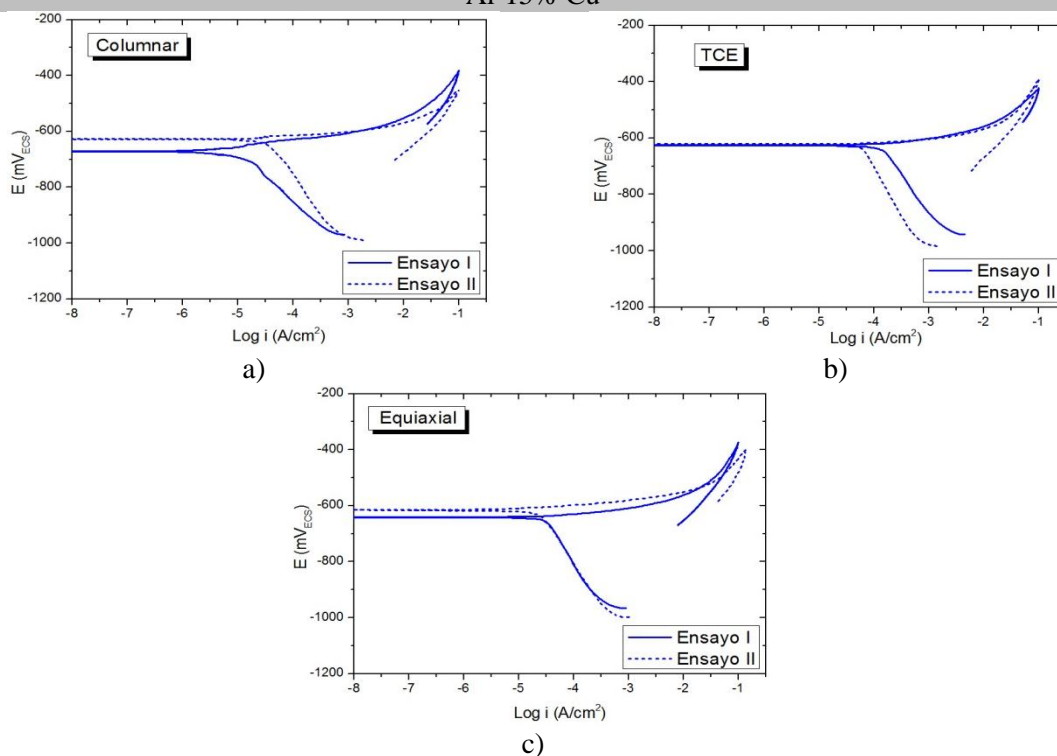


Figura A.7. Curvas potenciodinámicas de Al-15%Cu en solución 0,5 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-33,2% Cu

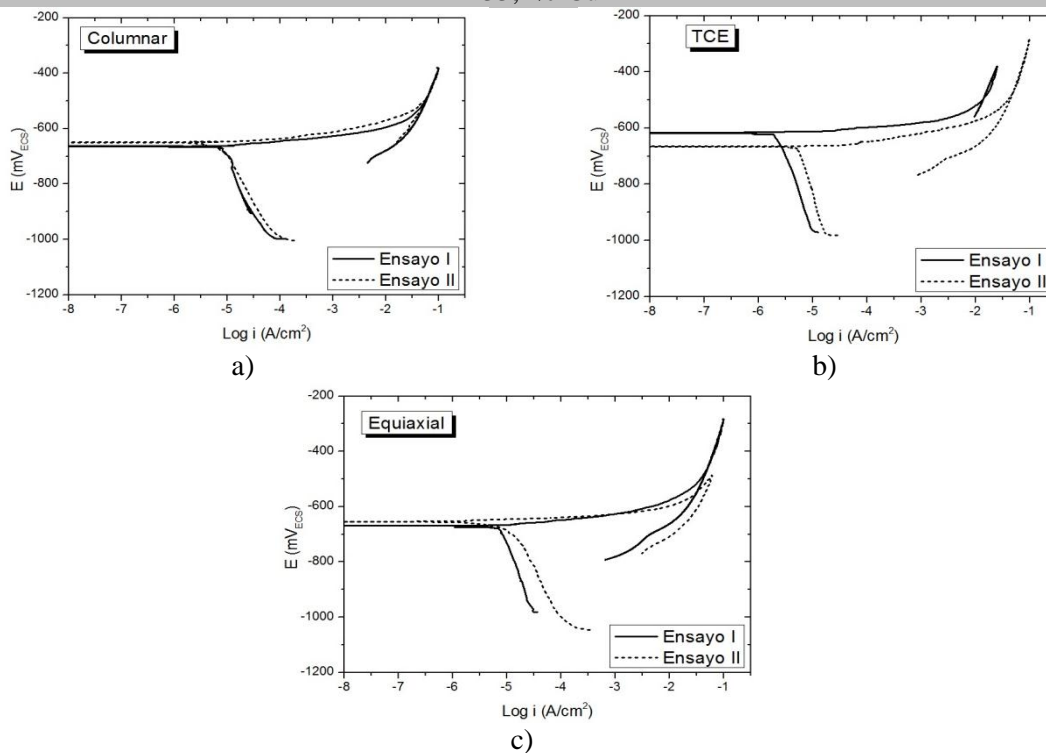


Figura A.8. Curvas potenciodinámicas de Al-33,2%Cu en solución 0,5 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

➤ Solución 1 M NaCl

Al-1% Cu

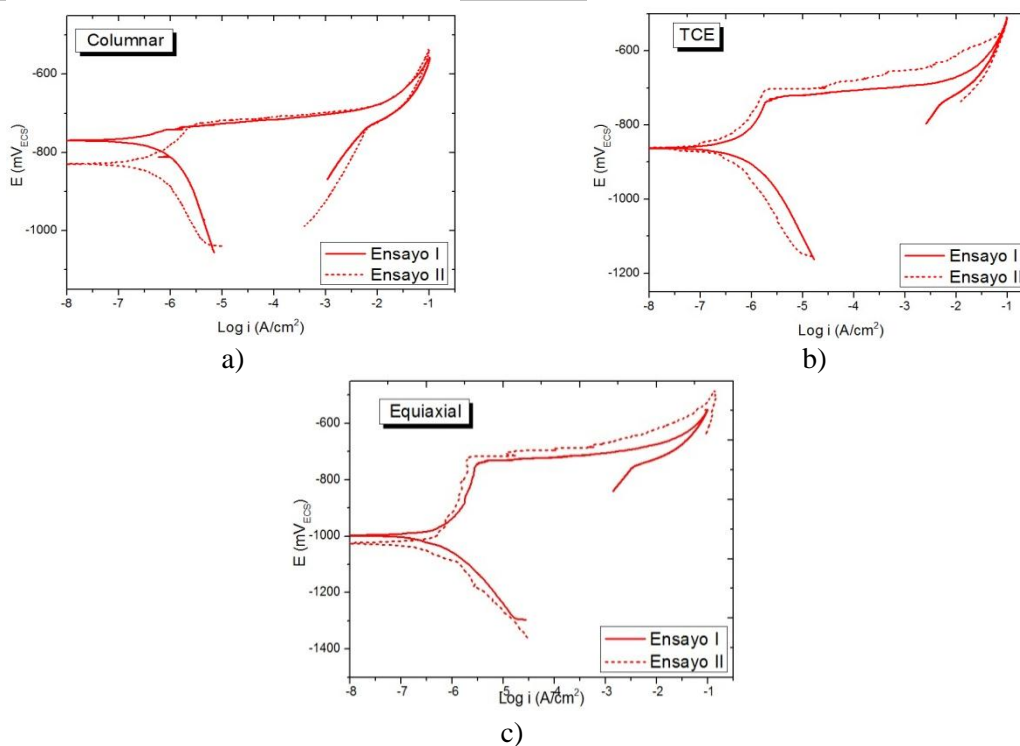


Figura A.9. Curvas potenciodinámicas de Al-1%Cu en solución 1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-4,5% Cu

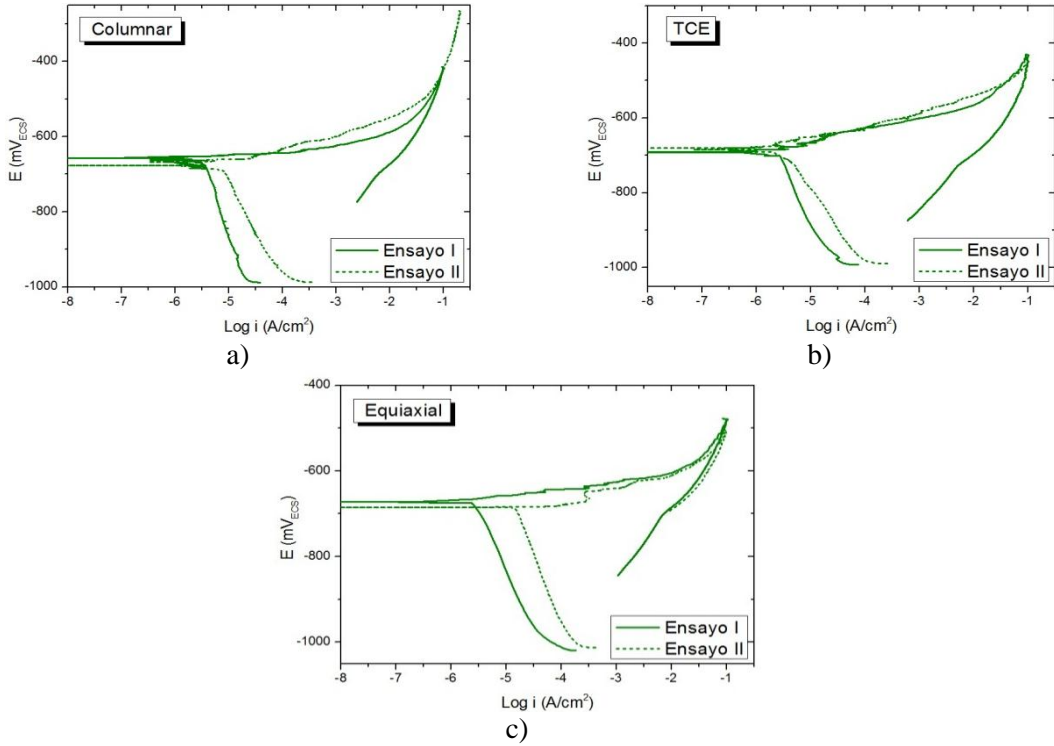


Figura A.10. Curvas potenciodinámicas de Al-4,5%Cu en solución 1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-15% Cu

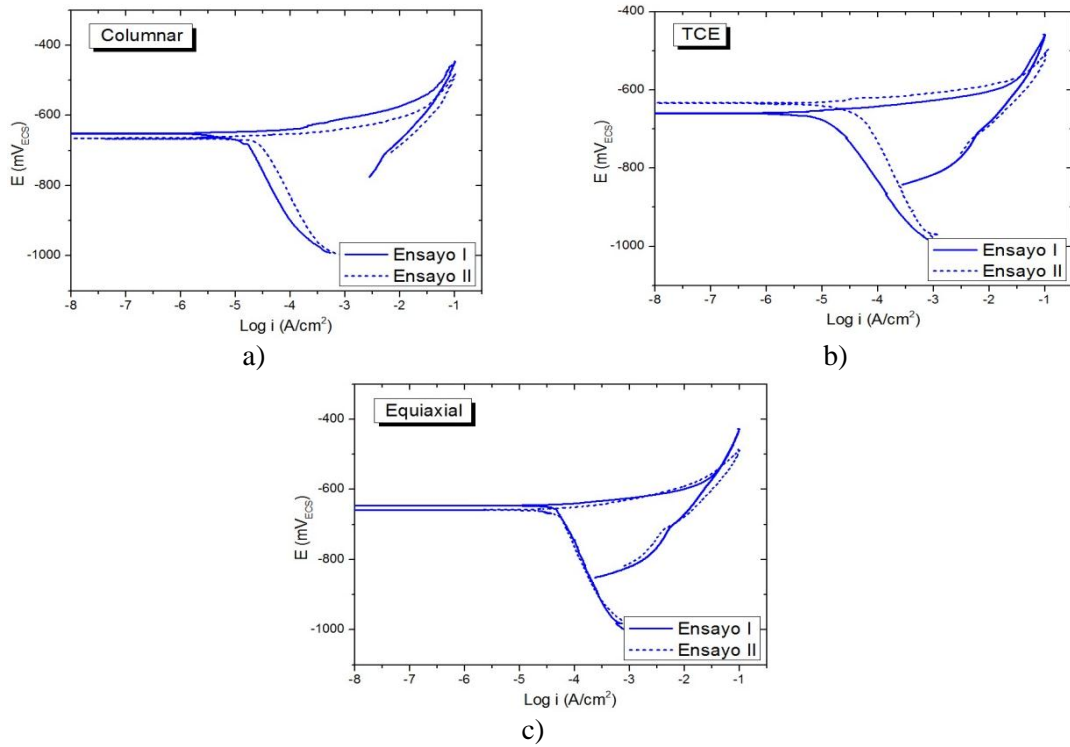


Figura A.11. Curvas potenciodinámicas de Al-15%Cu en solución 1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-33,2% Cu

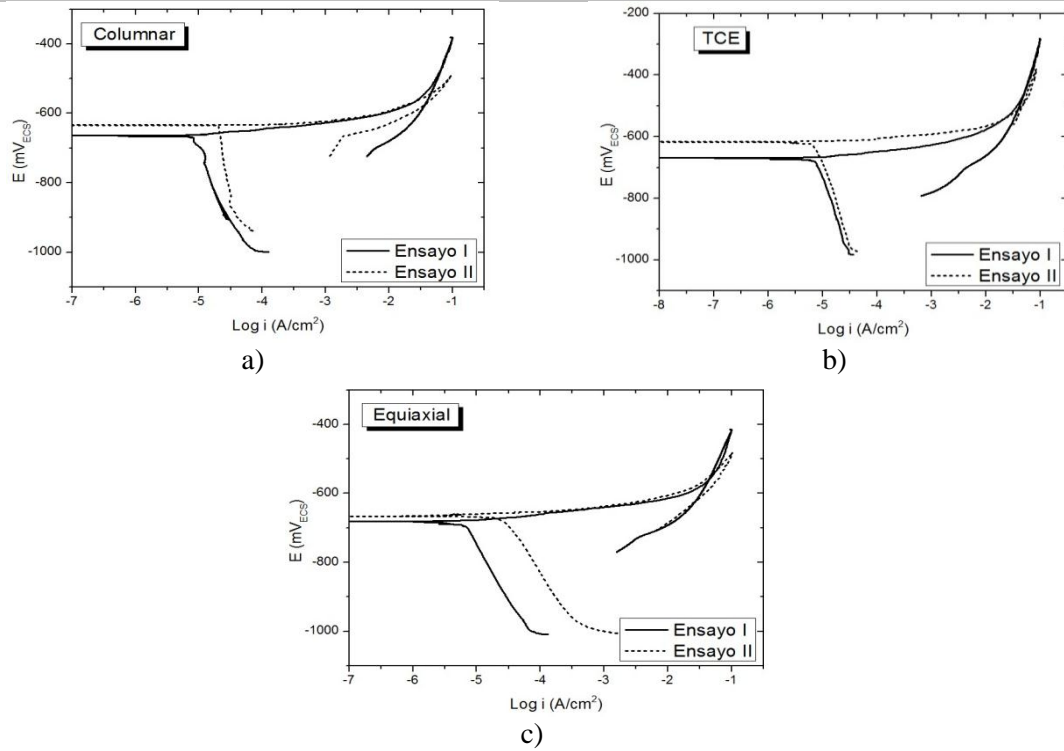


Figura A.12. Curvas potenciodinámicas de Al-33,2%Cu en solución 1 M NaCl, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Tabla A.1. Potenciales de corrosión de las aleaciones en las tres soluciones estudiadas.

		E _c (mV)											
		Al-1%Cu			Al-4,5%Cu			Al-15%Cu			Al-33,2%Cu		
		0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1 mol/L
Columnar	Ensayo I	-703	-820	-829	-612	-645	-657	-567	-672	-648	-575	-664	-673
	Ensayo II	-706	-849	-909	-634	-690	-681	-615	-623	-666	-593	-645	-634
TCE	Ensayo I	-717	-833	-863	-643	-665	-691	-604	-639	-660	-569	-619	-662
	Ensayo II	-669	-912	-863	-621	-669	-678	-607	-628	-626	-625	-669	-616
Equiaxial	Ensayo I	-678	-854	-998	-625	-657	-673	-567	-640	-646	-608	-669	-680
	Ensayo II	-666	-909	-1022	-632	-702	-685	-607	-613	-662	-621	-616	-665

SECCIÓN 2. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN NaCl

En este apartado se presentan con mayor detalle los espectros de Impedancia obtenidos para las aleaciones en las soluciones con diferentes concentraciones de NaCl. Además, se presenta los circuitos empleados para los ajustes y las tablas con los valores obtenidos.

➤ Solución 0,1 M NaCl

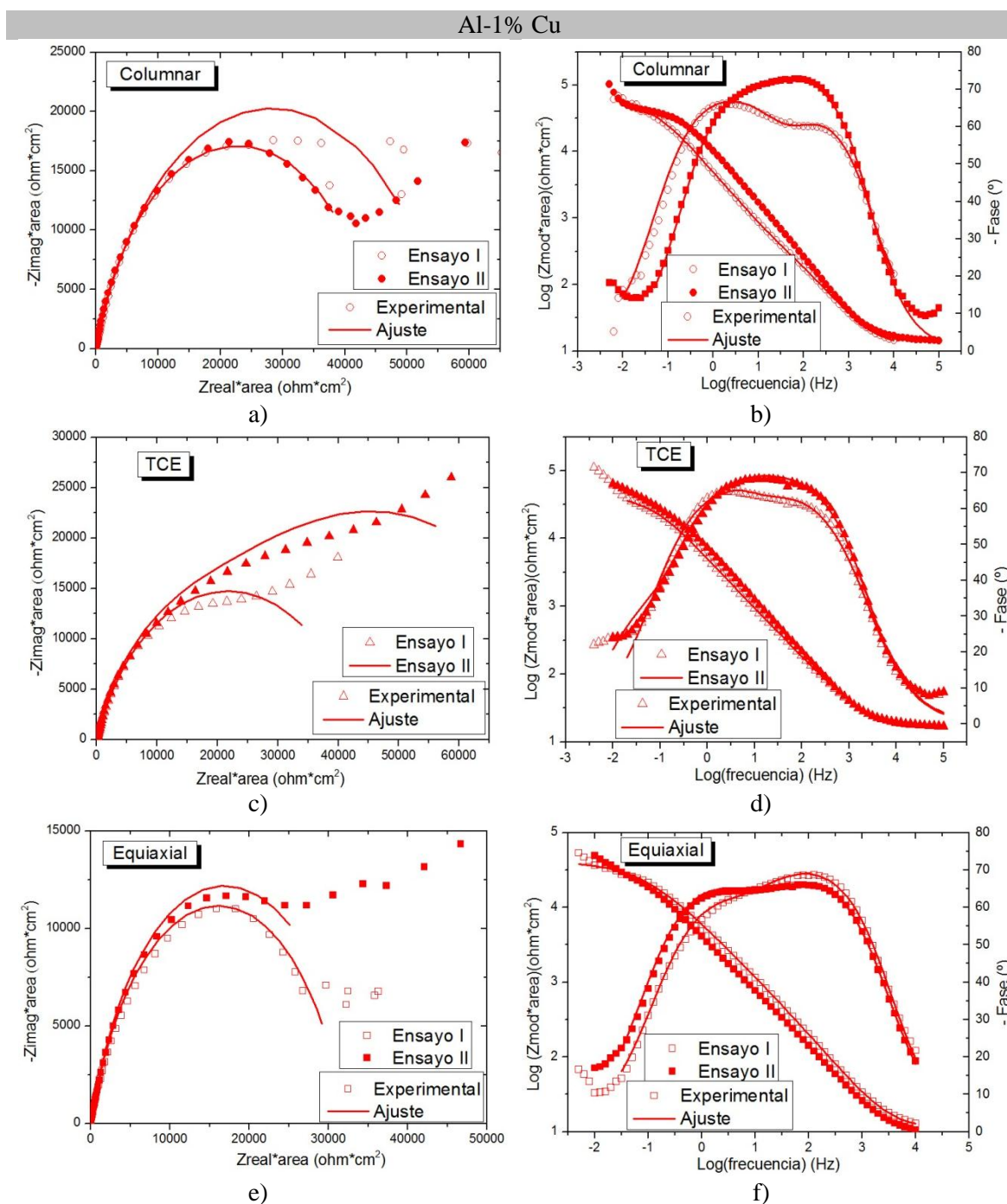


Figura A.13. Espectros de Impedancia de Al-1% Cu en 0,1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

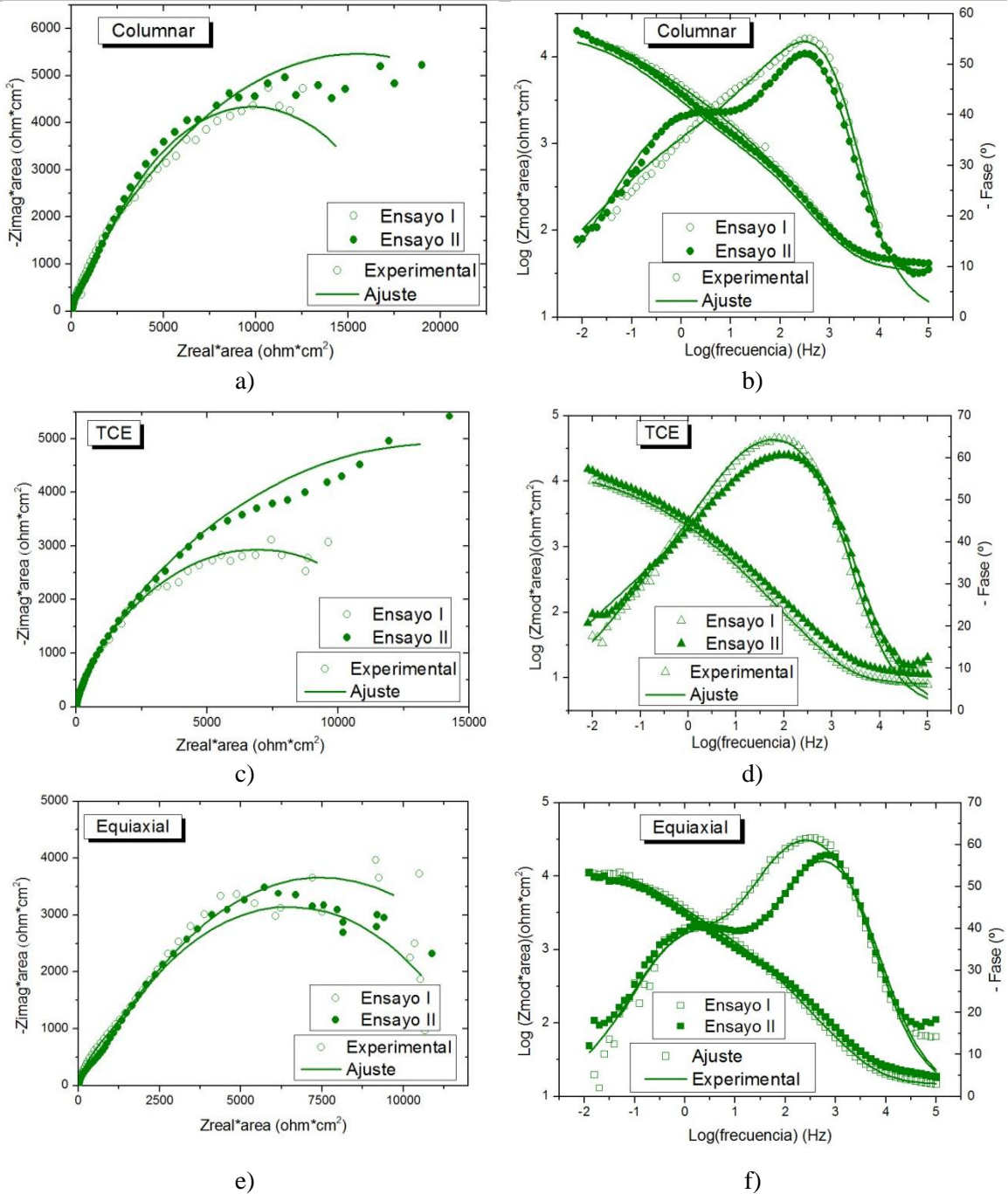


Figura A.14. Espectros de Impedancia de Al-4,5% Cu en 0,1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

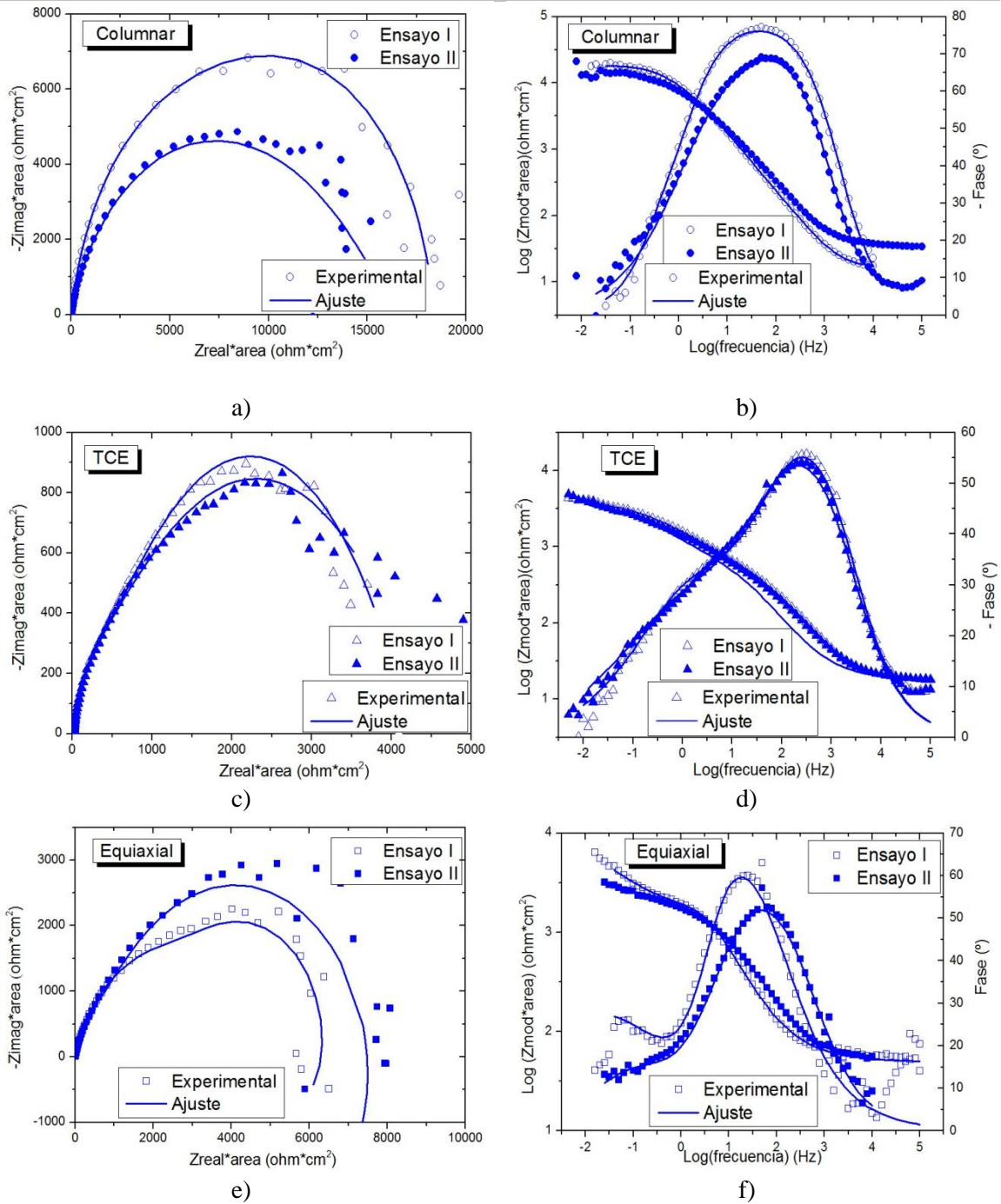


Figura A.15. Espectros de Impedancia de Al-15% Cu en 0,1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

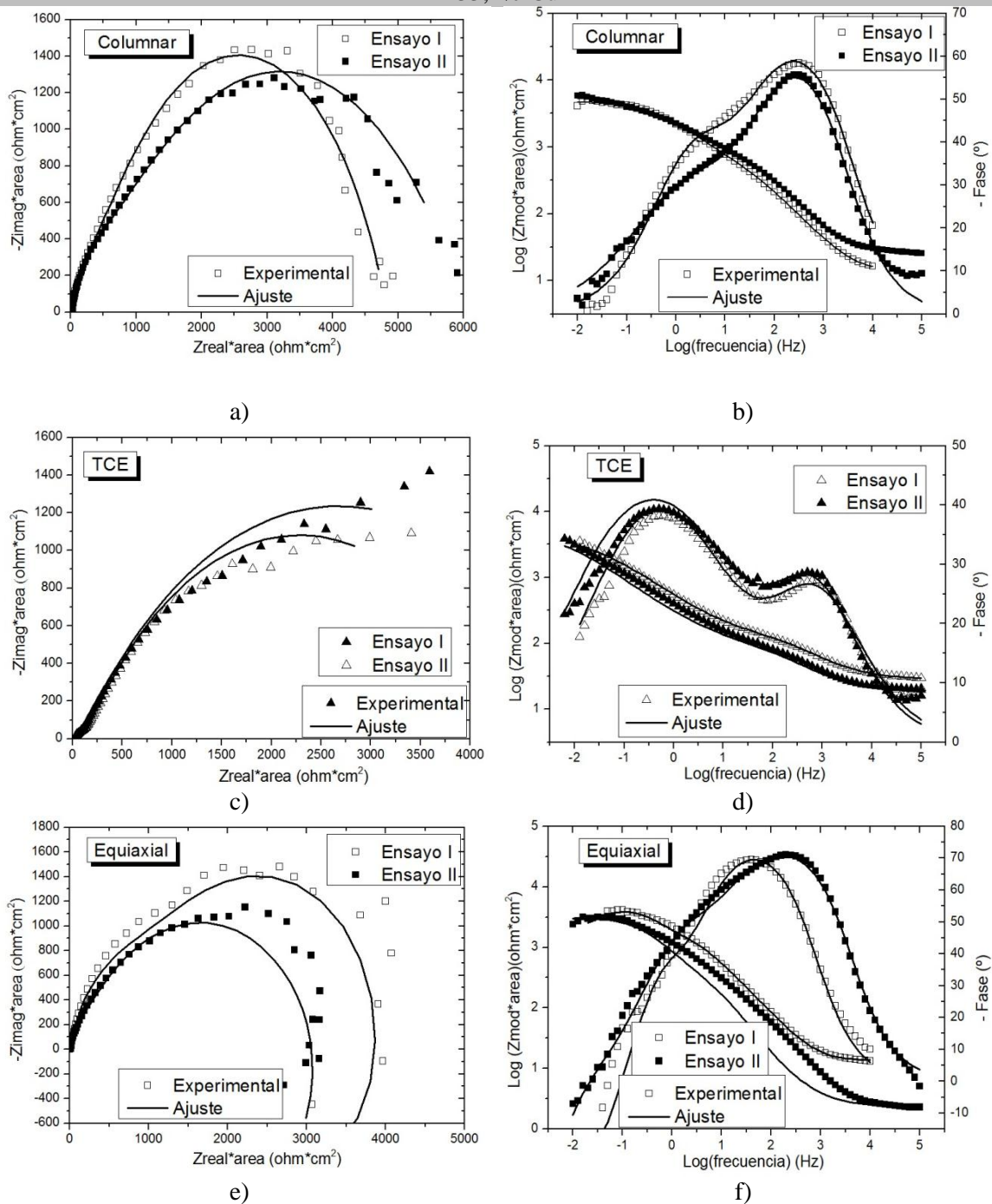


Figura A.16. Espectros de Impedancia de Al-33,2% Cu en 0,1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

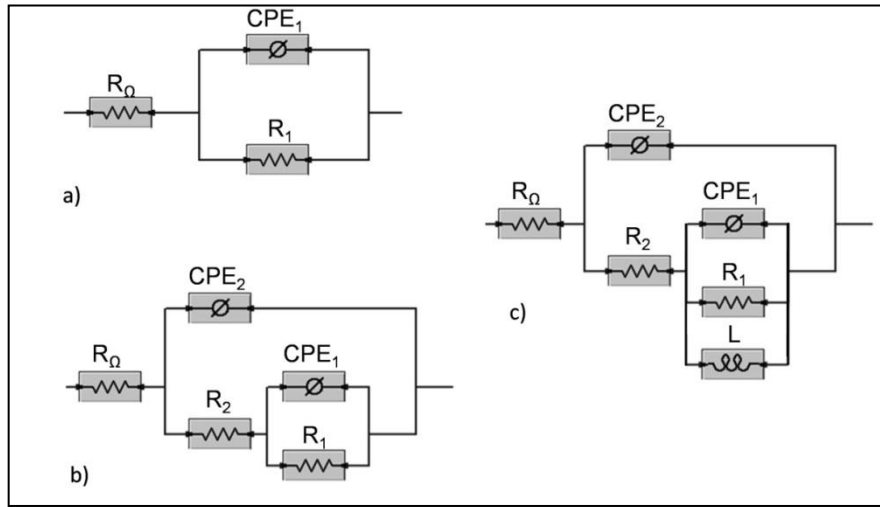


Figura A.17. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los datos experimentales.

Tabla A.2 Parámetros de Ajuste de Impedancia para las aleaciones en solución 0,1 M NaCl.

	Zona	Ensayo	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_1	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	Circuito Fig 6.17
Al-1% Cu 0,1M NaCl	Columnar	I	11,25	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,80	$9,05 \cdot 10^2$	$4,89 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,86	-	b)
		II	14,28	$1,59 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,09 \cdot 10^4$	$3,46 \cdot 10^4$	$6,92 \cdot 10^{-6}$	0,75	-	b)
	TCE	I	16,58	$4,47 \cdot 10^{-5}$	0,75	$7,99 \cdot 10^3$	$3,40 \cdot 10^4$	$2,06 \cdot 10^{-6}$	1,00	-	b)
		II	16,56	$2,94 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,92 \cdot 10^4$	$4,02 \cdot 10^4$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	0,77	-	b)
	Equiaxial	I	12,71	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,83	$4,32 \cdot 10^3$	$3,15 \cdot 10^4$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,71	-	b)
		II	8,96	$3,74 \cdot 10^{-5}$	0,81	$2,10 \cdot 10^3$	$3,15 \cdot 10^4$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	0,78	-	b)
Al-4,5% Cu 0,1M NaCl	Columnar	I	17,22	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,86	$7,35 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^4$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	0,86	-	b)
		II	36,30	$4,50 \cdot 10^{-5}$	0,87	$1,84 \cdot 10^2$	$3,00 \cdot 10^4$	$8,67 \cdot 10^{-5}$	0,42	-	b)
	TCE	I	8,01	$6,64 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,90 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,46	-	b)
		II	10,84	$5,10 \cdot 10^{-5}$	0,75	$1,55 \cdot 10^3$	$2,74 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,39	-	b)
	Equiaxial	I	7,98	$3,51 \cdot 10^{-5}$	0,77	$1,12 \cdot 10^3$	$5,71 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,69	-	b)
		II	14,27	$1,87 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,71 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^4$	$8,50 \cdot 10^{-5}$	0,61	-	b)
Al-15% Cu 0,1M NaCl	Columnar	I	15,86	$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,87	$1,01 \cdot 10^4$	$1,50 \cdot 10^4$	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,97	-	b)
		II	14,94	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0,51	$2,49 \cdot 10^1$	$1,63 \cdot 10^4$	$8,20 \cdot 10^{-6}$	0,89	-	b)
	TCE	I	17,95	$2,36 \cdot 10^{-5}$	0,79	$5,60 \cdot 10^2$	$3,64 \cdot 10^3$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	0,54	-	b)
		II	17,93	$3,06 \cdot 10^{-5}$	0,78	$5,27 \cdot 10^2$	$3,92 \cdot 10^3$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	0,47	-	b)
	Equiaxial	I	8,58	$8,68 \cdot 10^{-5}$	0,77	$3,95 \cdot 10^3$	$4,80 \cdot 10^3$	$5,82 \cdot 10^{-4}$	0,54	$2,13 \cdot 10^4$	c)
		II	9,04	$2,32 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,98 \cdot 10^3$	$5,64 \cdot 10^3$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,17 \cdot 10^5$	c)
Al-33,2% Cu 0,1M NaCl	Columnar	I	12,90	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,79	$8,71 \cdot 10^2$	$3,95 \cdot 10^3$	$8,82 \cdot 10^{-5}$	0,69	-	b)
		II	12,90	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,79	$8,71 \cdot 10^2$	$3,95 \cdot 10^3$	$8,82 \cdot 10^{-5}$	0,56	-	b)
	TCE	I	10,00	$6,60 \cdot 10^{-6}$	0,68	$2,88 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^3$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	0,56	-	b)
		II	8,97	$2,11 \cdot 10^{-4}$	0,68	$4,03 \cdot 10^1$	$2,42 \cdot 10^3$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	0,56	-	b)
	Equiaxial	I	6,54	$2,35 \cdot 10^{-6}$	0,75	$7,14 \cdot 10^1$	$1,48 \cdot 10^3$	$8,08 \cdot 10^{-4}$	0,69	$9,18 \cdot 10^4$	c)
		II	2,30	$6,64 \cdot 10^{-7}$	0,86	$5,81 \cdot 10^2$	$2,63 \cdot 10^3$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	0,70	$1,32 \cdot 10^5$	c)

➤ Solución 0,5 M NaCl

Al-1% Cu

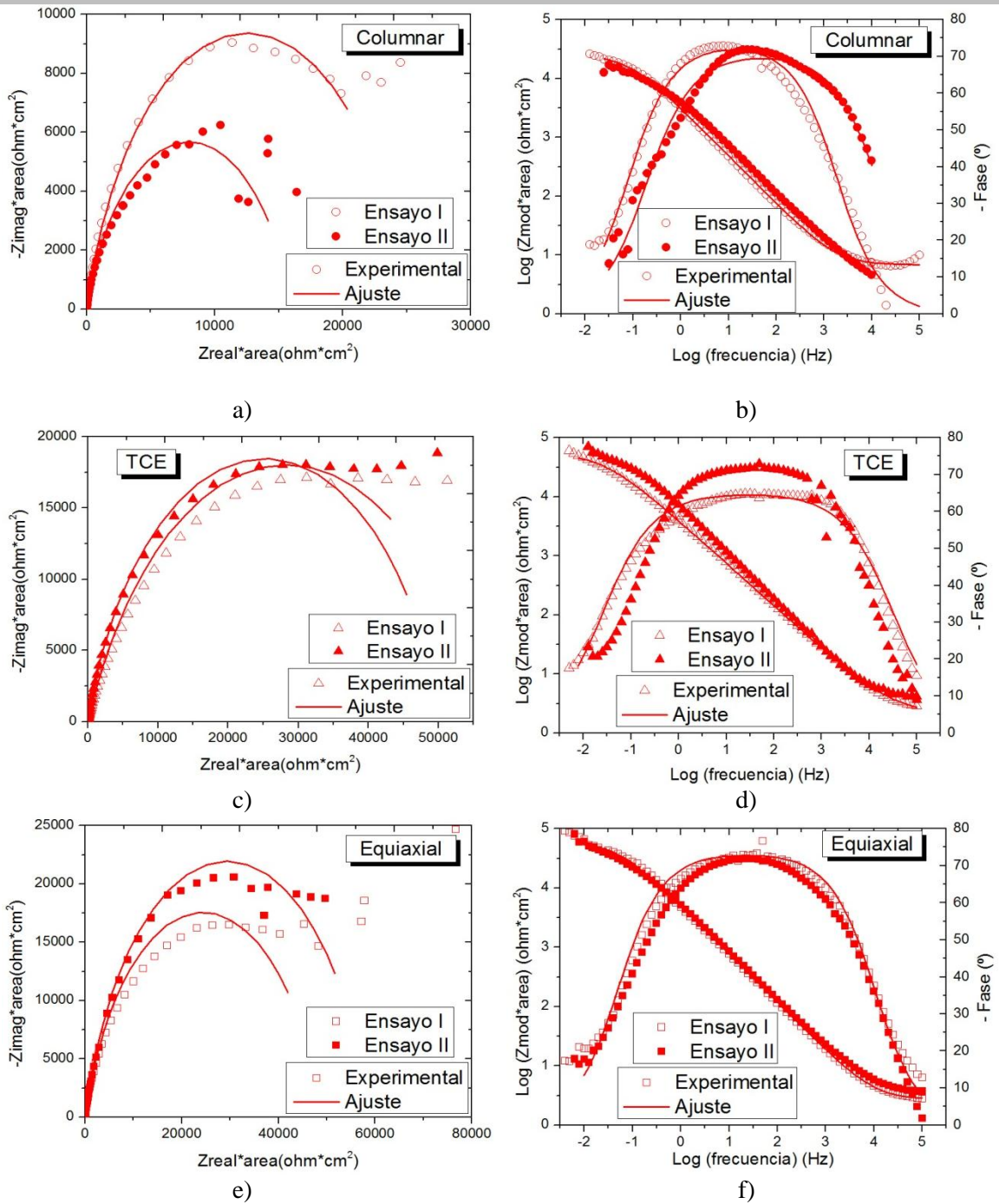


Figura A.18. Espectros de Impedancia de Al-1% Cu en 0,5 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

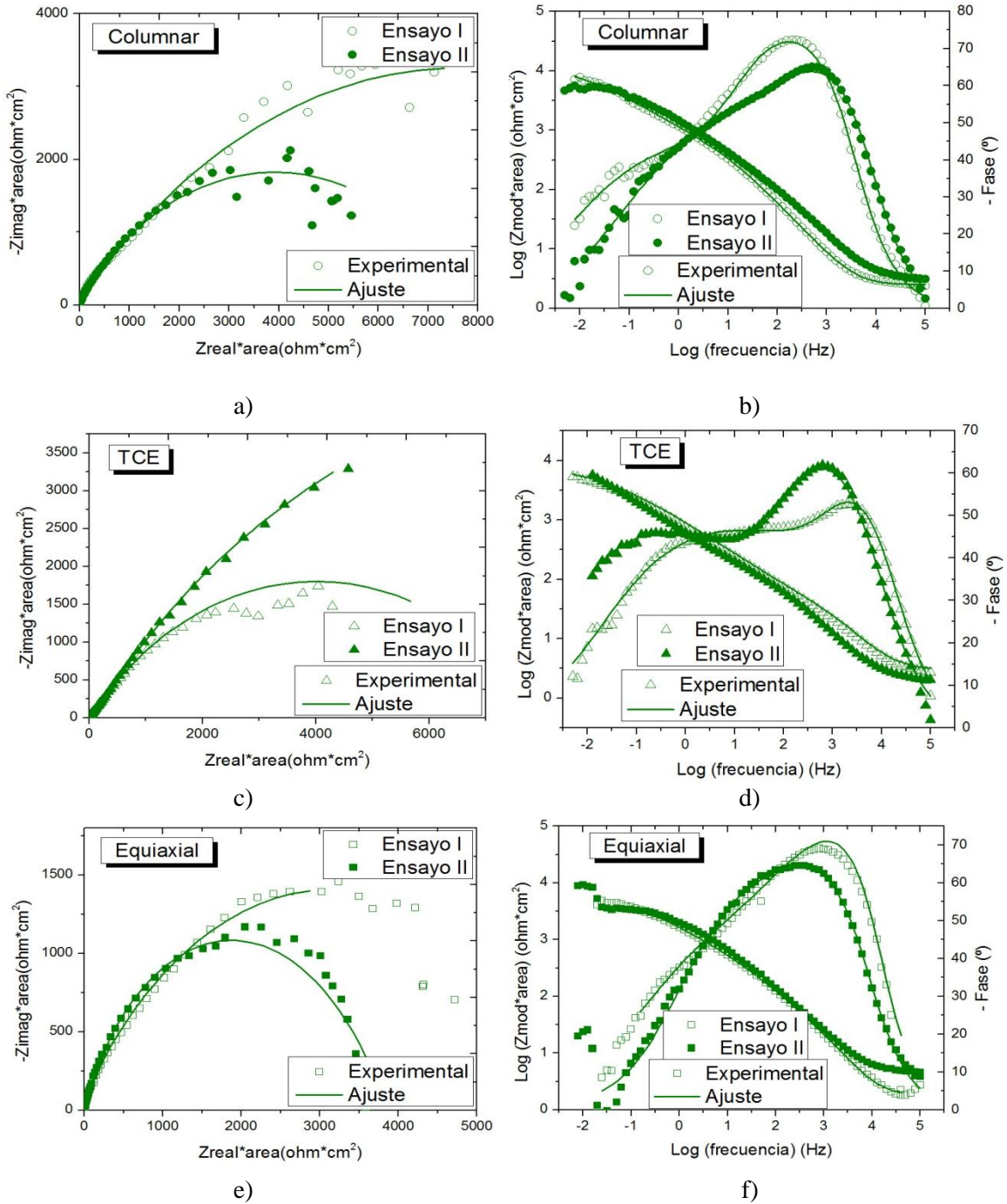


Figura A.19. Espectros de Impedancia de Al-4,5% Cu en 0,5 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

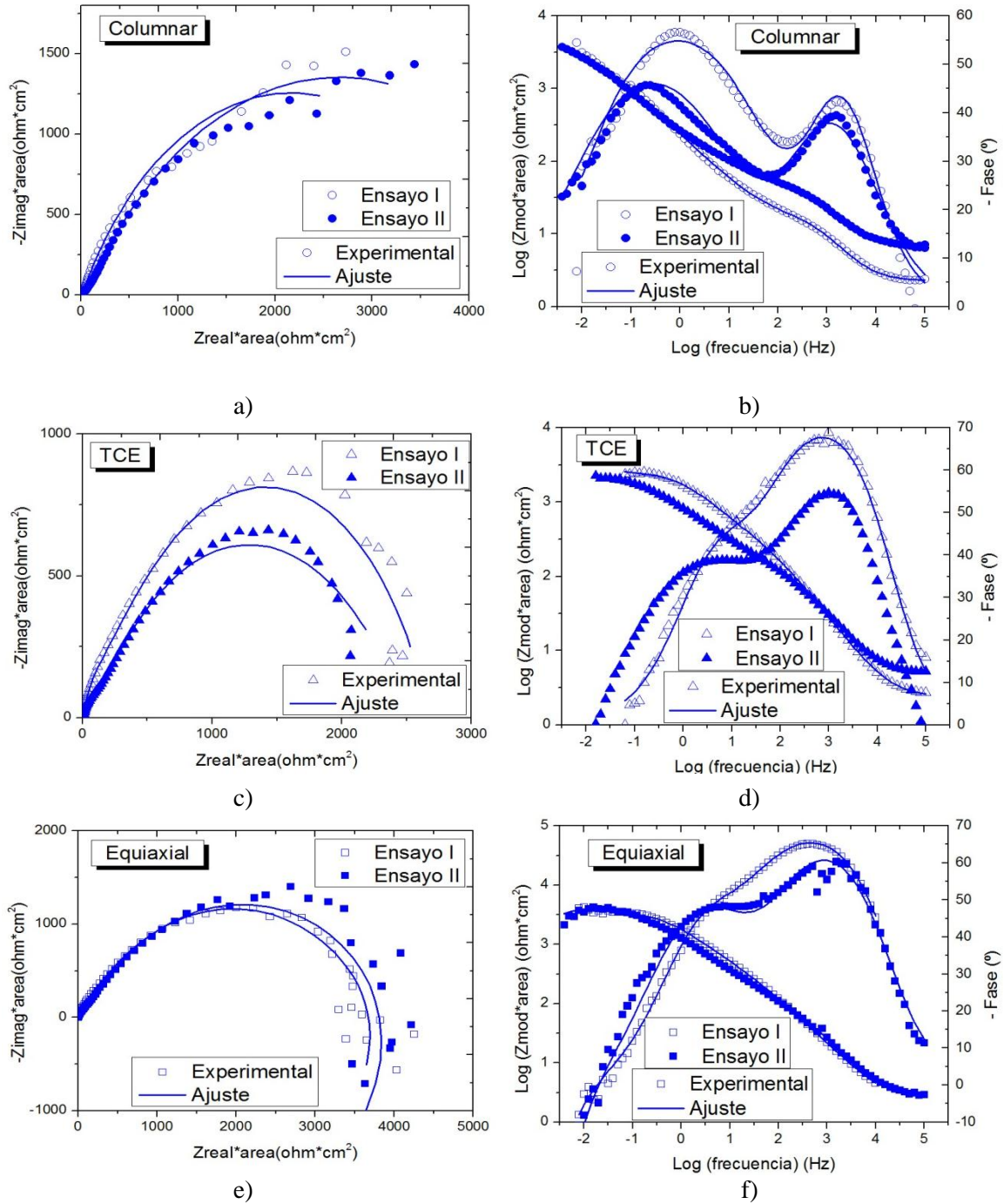


Figura A.20. Espectros de Impedancia de Al-15% Cu en 0,5 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

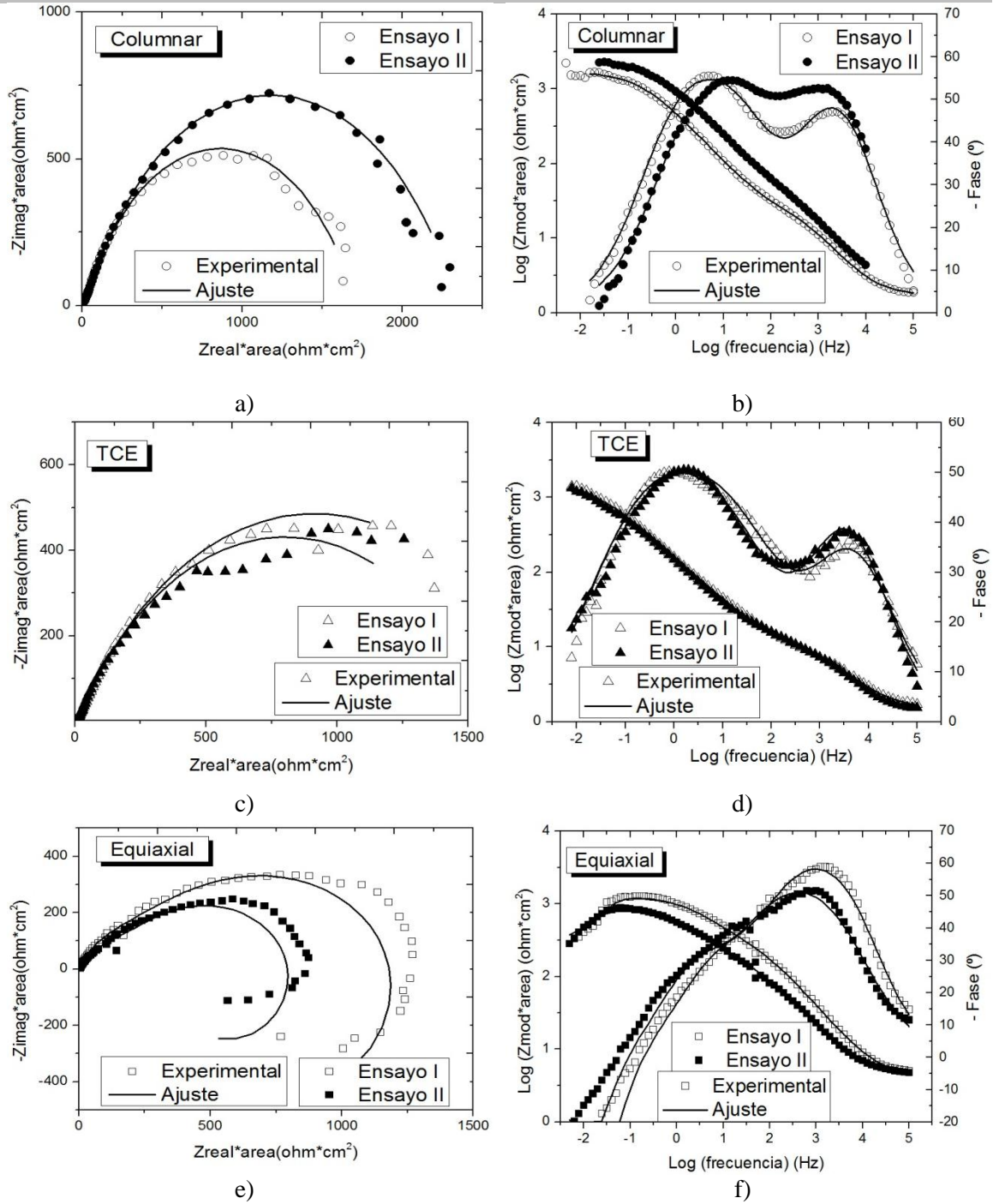


Figura A.21. Espectros de Impedancia de Al-33,2% Cu en 0,5 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

Tabla A.3. Parámetros de Ajuste de Impedancia para las aleaciones en solución 0,5 M NaCl.

	Zona	Ensayo	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_1	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	Circuito Fig 6.17
Al-1% Cu 0,5M NaCl	Columnar	Ensayo I	6,77	-	-	-	$2,51 \cdot 10^4$	$6,96 \cdot 10^{-5}$	0,82	-	a)
		Ensayo II	2,45	-	-	-	$1,60 \cdot 10^4$	$5,39 \cdot 10^{-5}$	0,79	-	a)
	TCE	Ensayo I	2,21	-	-	-	$5,65 \cdot 10^4$	$6,63 \cdot 10^{-5}$	0,72	-	a)
		Ensayo II	3,84	-	-	-	$5,59 \cdot 10^4$	$3,03 \cdot 10^{-5}$	0,81	-	a)
	Equiaxial	Ensayo I	1,34	-	-	-	$5,87 \cdot 10^4$	$4,36 \cdot 10^{-5}$	0,82	-	a)
		Ensayo II	3,57	-	-	-	$4,88 \cdot 10^4$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	0,79	-	a)
Al-4,5% Cu 0,5 M NaCl	Columnar	Ensayo I	2,47	$5,44 \cdot 10^{-5}$	0,88	$4,41 \cdot 10^2$	$1,49 \cdot 10^4$	$3,30 \cdot 10^{-4}$	0,50	-	b)
		Ensayo II	3,17	$8,75 \cdot 10^{-6}$	0,96	$7,32 \cdot 10^1$	$7,96 \cdot 10^4$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	0,54	-	b)
	TCE	Ensayo I	2,54	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,38 \cdot 10^1$	$6,88 \cdot 10^4$	$6,28 \cdot 10^{-6}$	0,53	-	b)
		Ensayo II	1,96	$6,81 \cdot 10^{-5}$	0,81	$1,27 \cdot 10^2$	$1,85 \cdot 10^4$	$4,59 \cdot 10^{-6}$	0,54	-	b)
	Equiaxial	Ensayo I	1,89	$6,63 \cdot 10^{-6}$	0,99	$1,24 \cdot 10^1$	$6,40 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,51	-	b)
		Ensayo II	4,55	$5,72 \cdot 10^{-6}$	0,96	$1,66 \cdot 10^0$	$3,85 \cdot 10^3$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	0,62	-	b)
Al-15% Cu 0,5 M NaCl	Columnar	Ensayo I	2,26	$5,69 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,71 \cdot 10^1$	$4,32 \cdot 10^3$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	0,66	-	b)
		Ensayo II	5,89	$9,41 \cdot 10^{-5}$	0,71	$6,05 \cdot 10^1$	$5,21 \cdot 10^3$	$7,09 \cdot 10^{-6}$	0,61	-	b)
	TCE	Ensayo I	2,41	$2,40 \cdot 10^{-5}$	0,84	$4,74 \cdot 10^2$	$2,21 \cdot 10^3$	$9,10 \cdot 10^{-5}$	0,69	-	b)
		Ensayo II	5,01	$2,49 \cdot 10^{-5}$	0,82	$1,44 \cdot 10^2$	$2,35 \cdot 10^3$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	0,59	-	b)
	Equiaxial	Ensayo I	3,86	$2,54 \cdot 10^{-6}$	1,00	$6,59 \cdot 10^1$	$1,79 \cdot 10^4$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	0,69	$1,68 \cdot 10^6$	c)
		Ensayo II	2,55	$4,25 \cdot 10^{-5}$	0,79	$2,54 \cdot 10^2$	$3,57 \cdot 10^3$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	0,68	$1,85 \cdot 10^5$	c)
Al-33,2% Cu 0,5 M NaCl	Columnar	Ensayo I	7,45	$1,84 \cdot 10^{-5}$	0,79	$1,21 \cdot 10^2$	$7,26 \cdot 10^3$	$9,74 \cdot 10^{-5}$	0,71	-	b)
		Ensayo II	2,20	$7,85 \cdot 10^{-5}$	0,75	$8,08 \cdot 10^1$	$2,26 \cdot 10^3$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,68	-	b)
	TCE	Ensayo I	1,71	$1,50 \cdot 10^{-4}$	0,70	$1,22 \cdot 10^1$	$2,16 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,62	-	b)
		Ensayo II	1,38	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,76	$1,13 \cdot 10^1$	$1,59 \cdot 10^3$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,63	-	b)
	Equiaxial	Ensayo I	4,25	$3,01 \cdot 10^{-5}$	0,77	$3,55 \cdot 10^2$	$9,10 \cdot 10^2$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	0,65	$3,60 \cdot 10^3$	c)
		Ensayo II	4,10	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,69	$3,14 \cdot 10^2$	$5,26 \cdot 10^2$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	0,73	$4,22 \cdot 10^3$	c)

➤ Solución 1 M NaCl

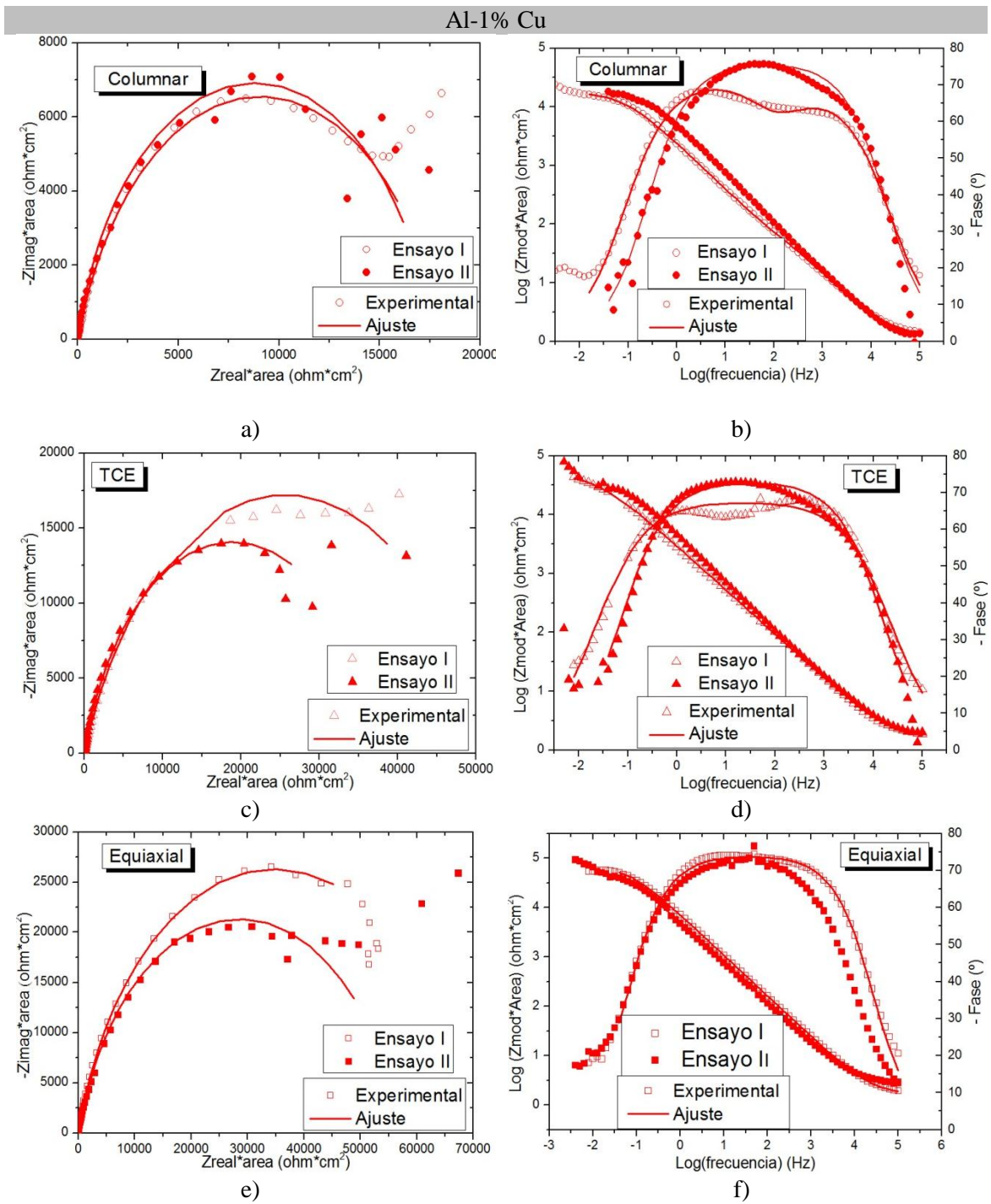


Figura A.22. Espectros de Impedancia de Al-1% Cu en 1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

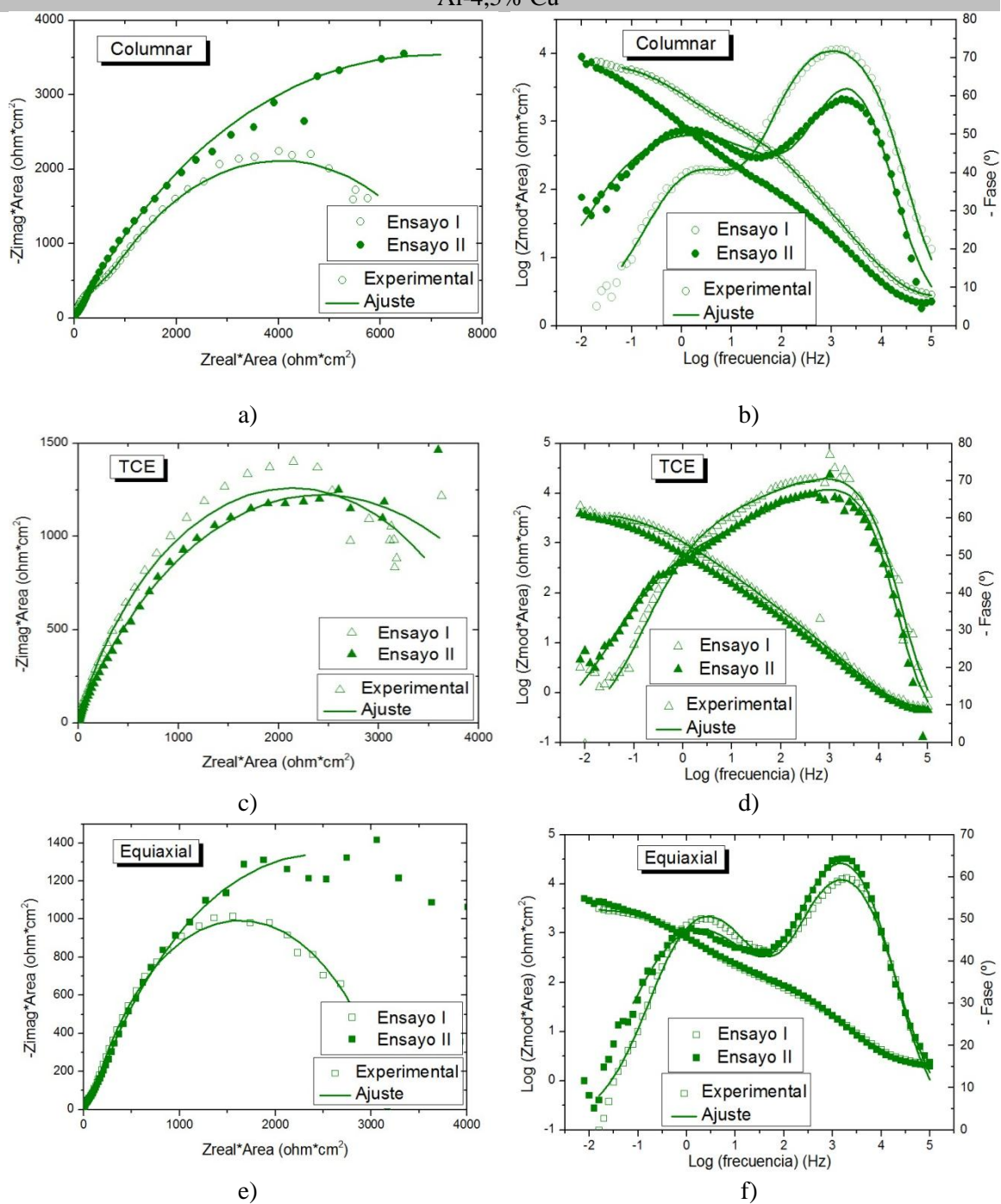


Figura A.23. Espectros de Impedancia de Al-4,5% Cu en 1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

Al-15% Cu

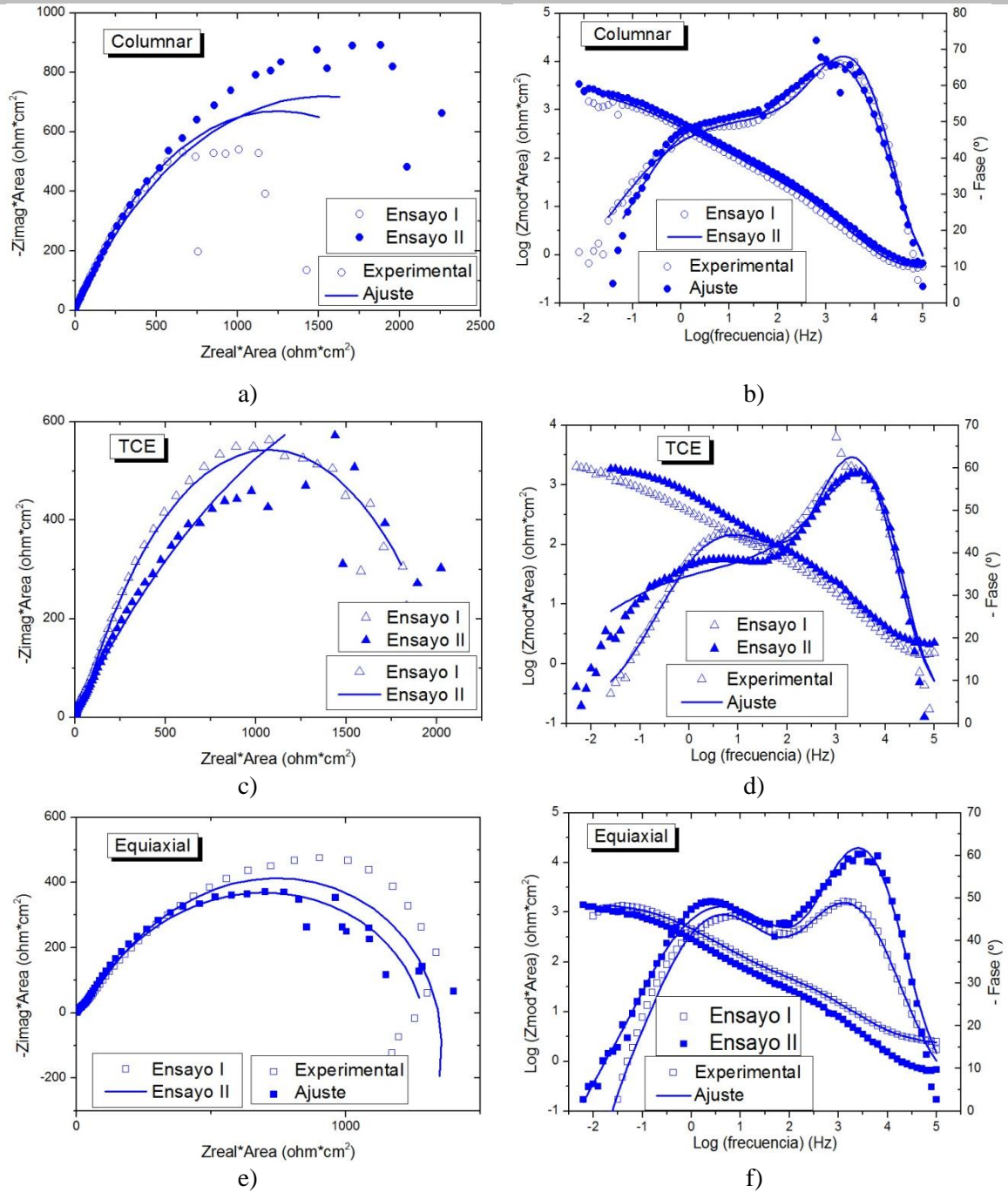


Figura A.24. Espectros de Impedancia de Al-15% Cu en 1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

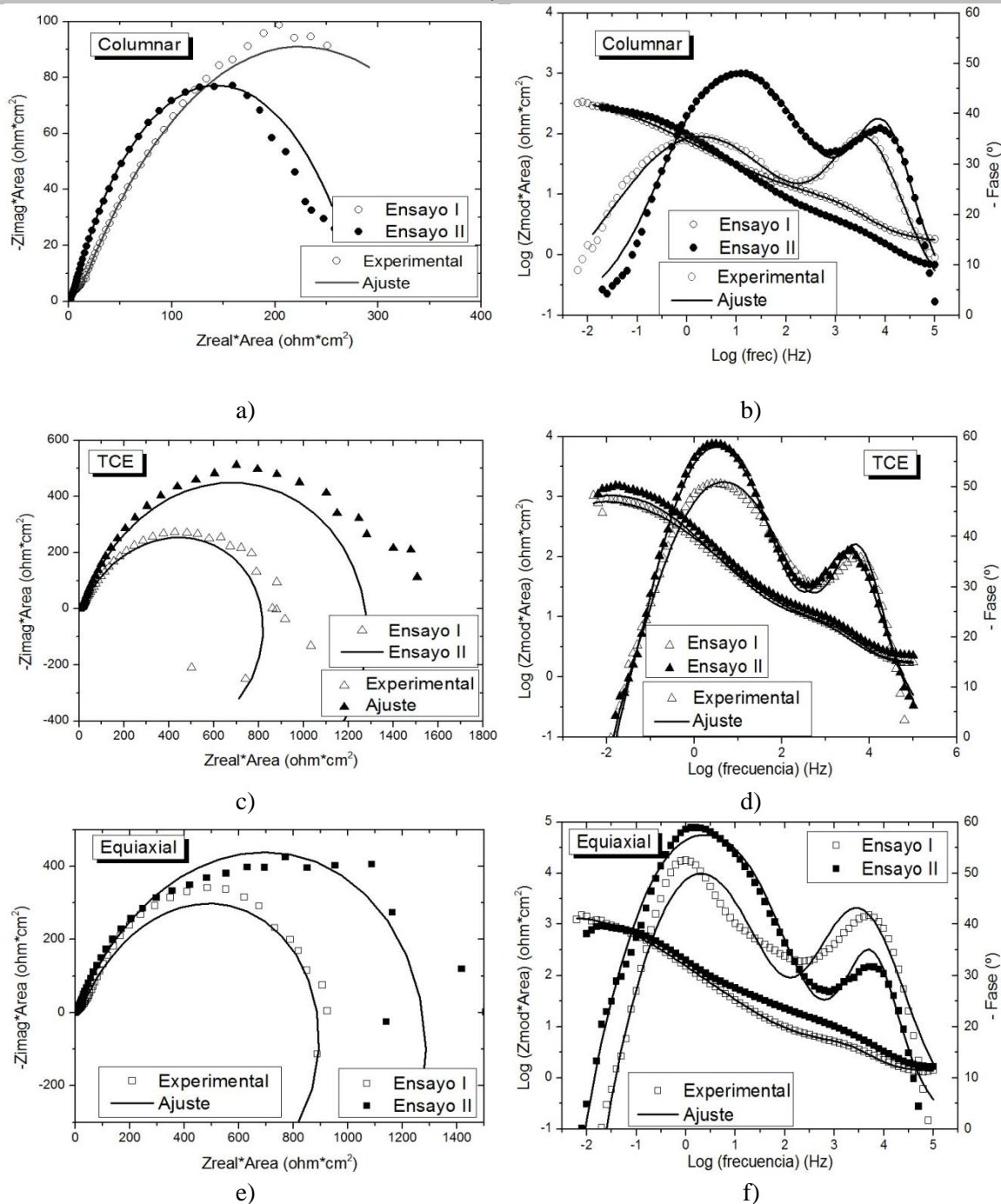


Figura A.25. Espectros de Impedancia de Al-33,2% Cu en 1 M NaCl. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

Tabla A.4. Parámetros de Ajuste de Impedancia para las aleaciones en solución 1 M NaCl.

	Zona	Ensayo	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_1	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	Circuito Fig 6.17
Al-1% Cu 0,1M NaCl	Columnar	Ensayo I	1,22	-	-	-	$1,68 \cdot 10^4$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	0,84	-	a)
		Ensayo II	1,22	-	-	-	$1,76 \cdot 10^4$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	0,85	-	a)
	TCE	Ensayo I	1,52	-	-	-	$5,15 \cdot 10^4$	$8,33 \cdot 10^{-5}$	0,75	-	a)
		Ensayo II	1,94	-	-	-	$3,78 \cdot 10^4$	$4,73 \cdot 10^{-5}$	0,81	-	a)
	Equiaxial	Ensayo I	1,69	-	-	-	$6,97 \cdot 10^4$	$3,04 \cdot 10^{-5}$	0,82	-	a)
		Ensayo II	2,72	-	-	-	$5,71 \cdot 10^4$	$4,34 \cdot 10^{-5}$	0,82	-	a)
Al-4,5% Cu 1 M NaCl	Columnar	Ensayo I	2,49	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,87	$7,29 \cdot 10^2$	$6,93 \cdot 10^3$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,66	-	b)
		Ensayo II	2,12	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,89	$6,42 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^4$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	0,59	-	b)
	TCE	Ensayo I	0,48	$1,27 \cdot 10^{-5}$	1,00	$1,17 \cdot 10^0$	$4,20 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	0,65	-	b)
		Ensayo II	0,46	$2,83 \cdot 10^{-5}$	0,96	$3,39 \cdot 10^0$	$4,92 \cdot 10^3$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	0,58	-	b)
	Equiaxial	Ensayo I	1,88	$4,12 \cdot 10^{-5}$	0,81	$1,12 \cdot 10^2$	$2,58 \cdot 10^3$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	0,71	-	b)
		Ensayo II	1,84	$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,13 \cdot 10^2$	$4,77 \cdot 10^3$	$3,44 \cdot 10^{-4}$	0,64	-	b)
Al-15% Cu 1 M NaCl	Columnar	Ensayo I	0,23	$9,98 \cdot 10^{-4}$	0,86	$4,00 \cdot 10^1$	$1,98 \cdot 10^3$	$6,08 \cdot 10^{-4}$	0,60	-	b)
		Ensayo II	0,60	$6,94 \cdot 10^{-5}$	0,86	$5,00 \cdot 10^1$	$2,47 \cdot 10^3$	$4,86 \cdot 10^{-4}$	0,60	-	b)
	TCE	Ensayo I	1,60	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,90	$4,80 \cdot 10^1$	$1,60 \cdot 10^3$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	0,60	-	b)
		Ensayo II	11,07	$1,21 \text{E-}03$	0,41	$3,87 \cdot 10^{-1}$	$4,11 \cdot 10^3$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	0,00	-	b)
	Equiaxial	Ensayo I	1,49	$1,57 \text{E-}04$	0,73	$4,41 \cdot 10^1$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,57 \cdot 10^{-4}$	0,65	$3,13 \cdot 10^4$	c)
		Ensayo II	0,60	$5,22 \cdot 10^{-5}$	0,87	$2,16 \cdot 10^1$	$1,38 \cdot 10^3$	$9,63 \cdot 10^{-4}$	0,61	$3,04 \cdot 10^5$	c)
Al-33,2% Cu 1 M NaCl	Columnar	Ensayo I	1,64	$9,39 \cdot 10^{-5}$	0,79	$8,53 \cdot 10^0$	$4,31 \cdot 10^2$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	0,50	-	b)
		Ensayo II	0,67	$4,73 \cdot 10^{-5}$	0,89	$3,08 \cdot 10^0$	$2,80 \cdot 10^2$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	0,63	-	b)
	TCE	Ensayo I	1,74	$2,39 \cdot 10^{-5}$	0,90	$7,31 \cdot 10^0$	$9,00 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	0,66	$4,86 \cdot 10^4$	c)
		Ensayo II	2,46	$6,31 \cdot 10^{-5}$	0,79	$1,58 \cdot 10^1$	$1,74 \cdot 10^3$	$6,01 \cdot 10^{-4}$	0,00	$8,47 \cdot 10^4$	c)
	Equiaxial	Ensayo I	1,46	$1,80 \cdot 10^{-6}$	0,74	$2,15 \cdot 10^1$	$1,01 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,69	$1,92 \cdot 10^4$	c)
		Ensayo II	1,35	$2,74 \cdot 10^{-5}$	0,93	$4,24 \cdot 10^0$	$1,47 \cdot 10^3$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,70	$7,97 \cdot 10^4$	c)

SECCIÓN 3. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS CÍCLICAS EN BIODIESEL

En este apartado se presentan con mayor detalle las curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas obtenidas para las aleaciones en biodiesel. Además, se presenta la tabla con los valores de E_c obtenidos de estas gráficas.

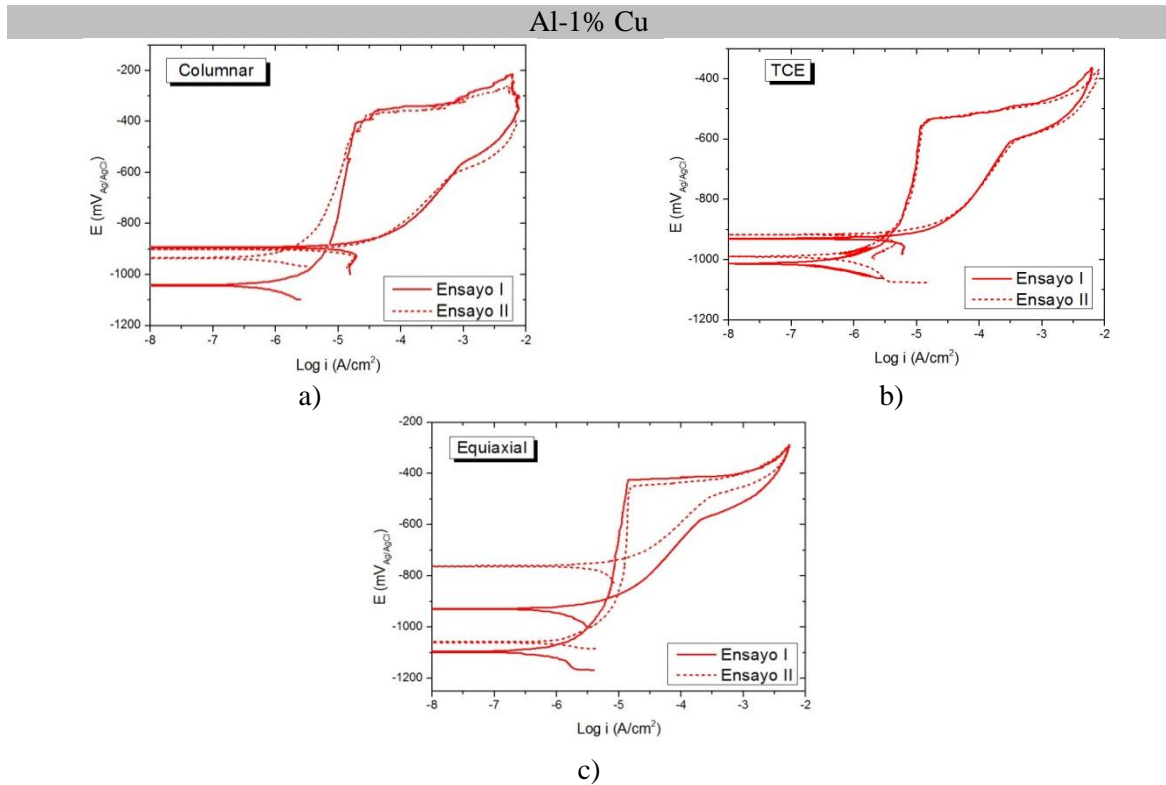


Figura A.26. Curvas potenciodinámicas de Al-1%Cu en biodiesel, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-4,5% Cu

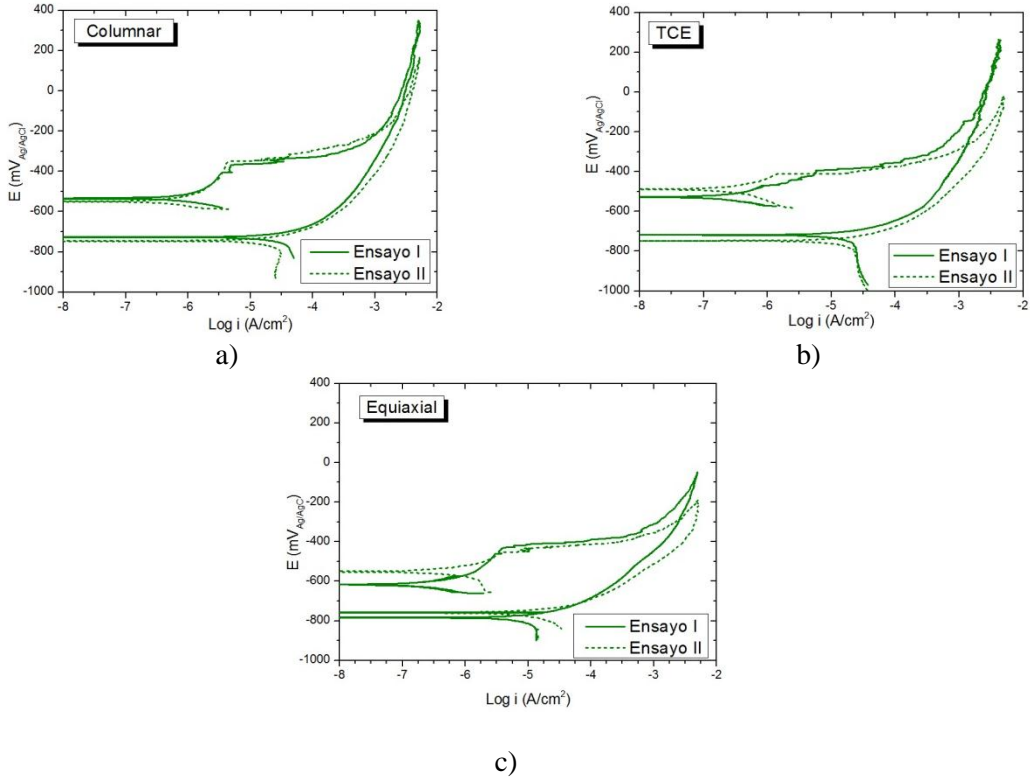


Figura A.27. Curvas potenciodinámicas de Al-4,5%Cu en biodiesel, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-15% Cu

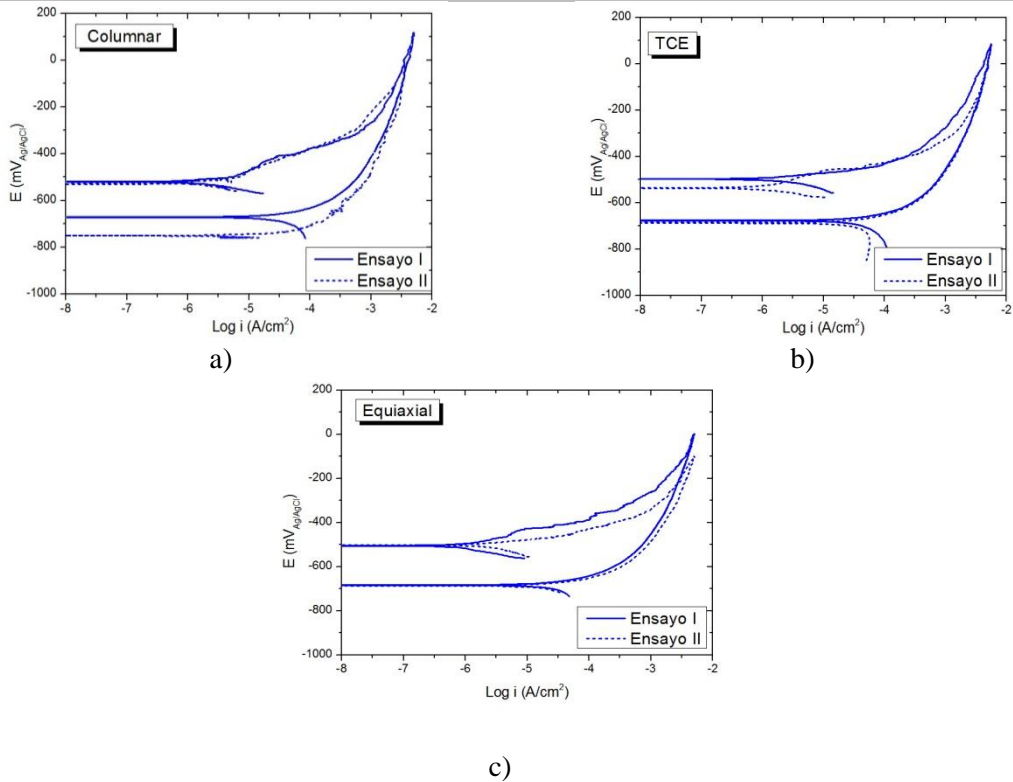


Figura A.28. Curvas potenciodinámicas de Al-15%Cu en biodiesel, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Al-33,2% Cu

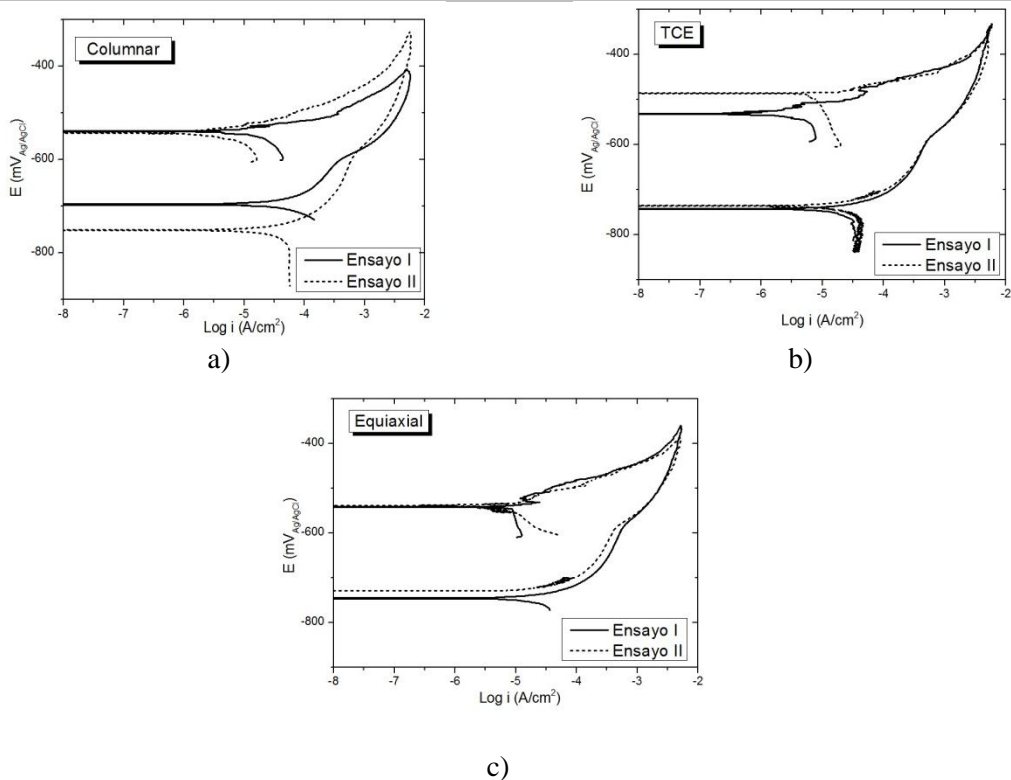


Figura A.29. Curvas potenciodinámicas de Al-33,2%Cu en biodiesel, a) Zona columnar, b) Zona TCE, c) Zona equiaxial.

Tabla A.5. Potenciales de corrosión y de picado para las aleaciones estudiadas en biodiesel.

		Potenciales críticos (mV)					
		Columnar		TCE		Equiaxial	
		E_c	E_p	E_c	E_p	E_c	E_p
Al-1% Cu	Ensayo I	-933	-375	-1012	-537	-1095	-425
	Ensayo II	-934	-328	-990	-550	-1060	-451
Al-4,5% Cu	Ensayo I	-531	-407	-528	-472	-616	-458
	Ensayo II	-551	-359	-487	-411	-554	453
Al-15% Cu	Ensayo I	-519	-	-508	-	-530	-
	Ensayo II	-529	-	-535	-	-502	-
Al-33,2% Cu	Ensayo I	-540	-	-530	-	-541	-
	Ensayo II	-545	-	-486	-	-536	-

SECCIÓN 4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN BIODIESEL

En este apartado se presentan con mayor detalle los espectros de Impedancia obtenidos para las aleaciones en las soluciones con diferentes concentraciones de NaCl. Además, se presenta los circuitos empleados para los ajustes y las tablas con los valores obtenidos.

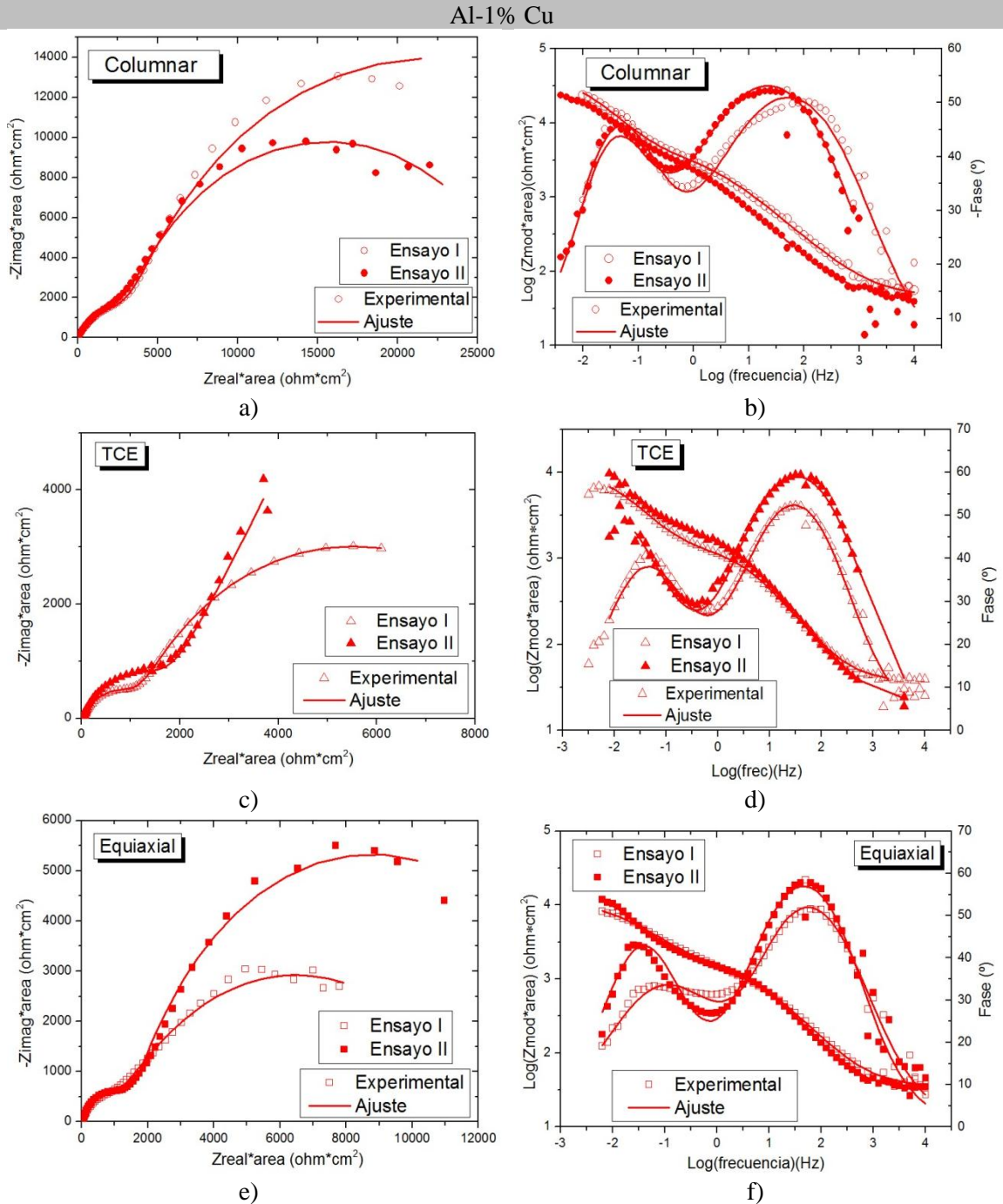


Figura A.30. Espectros de Impedancia de Al-1% Cu en biodiesel. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

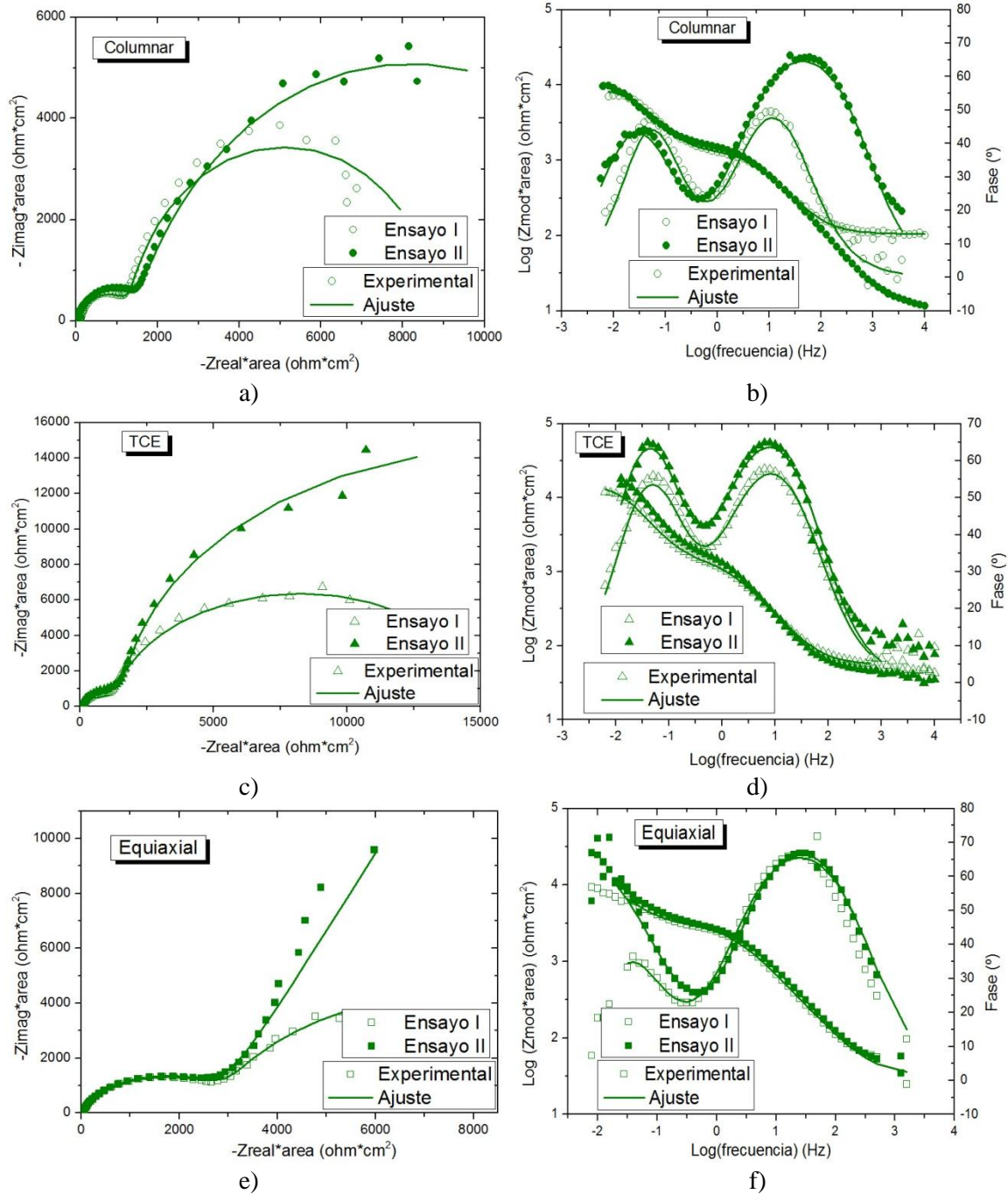


Figura A.31. Espectros de Impedancia de Al-4,5% Cu en biodiesel. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

Al-15% Cu

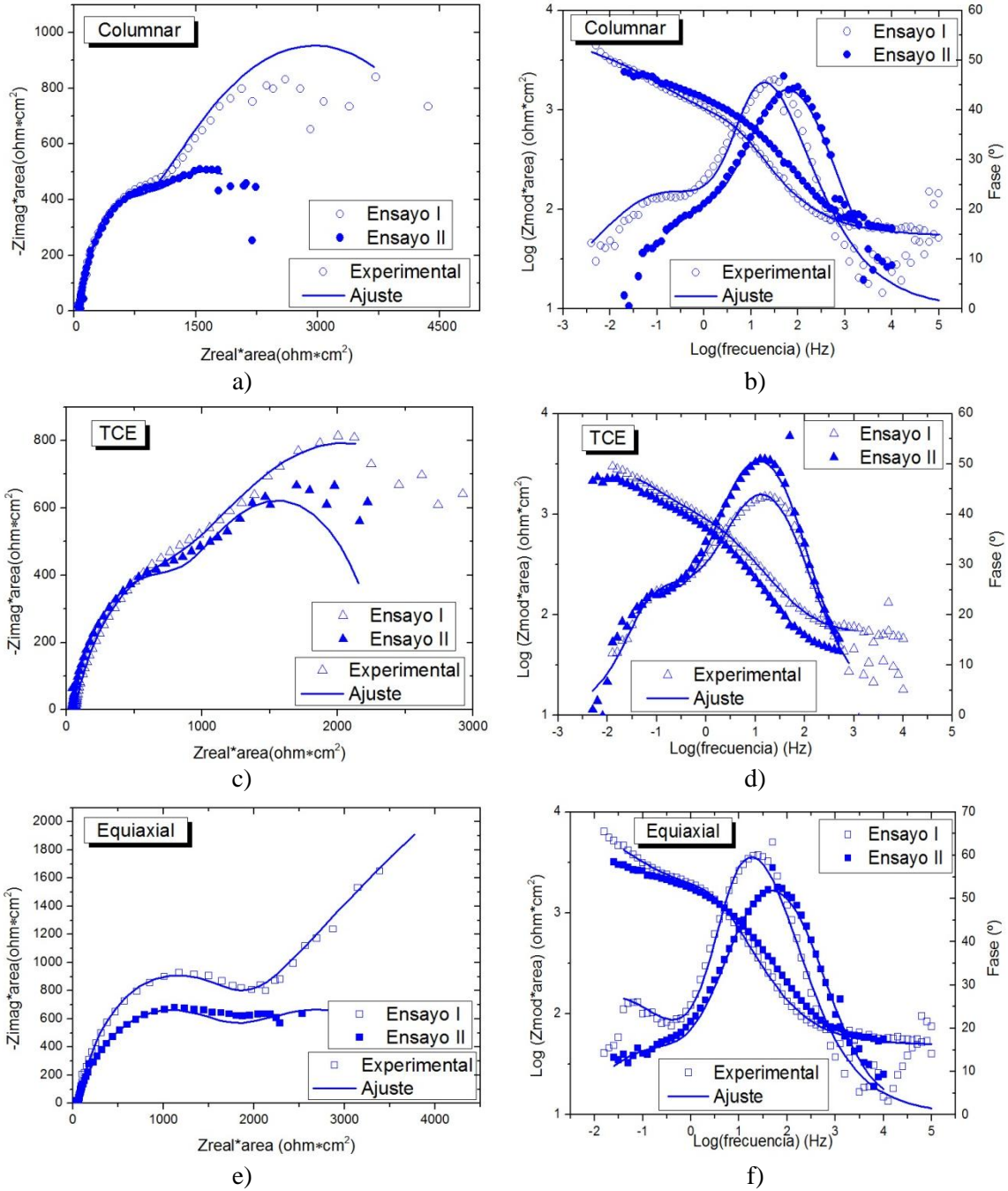


Figura A.32. Espectros de Impedancia de Al-15% Cu en biodiesel. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

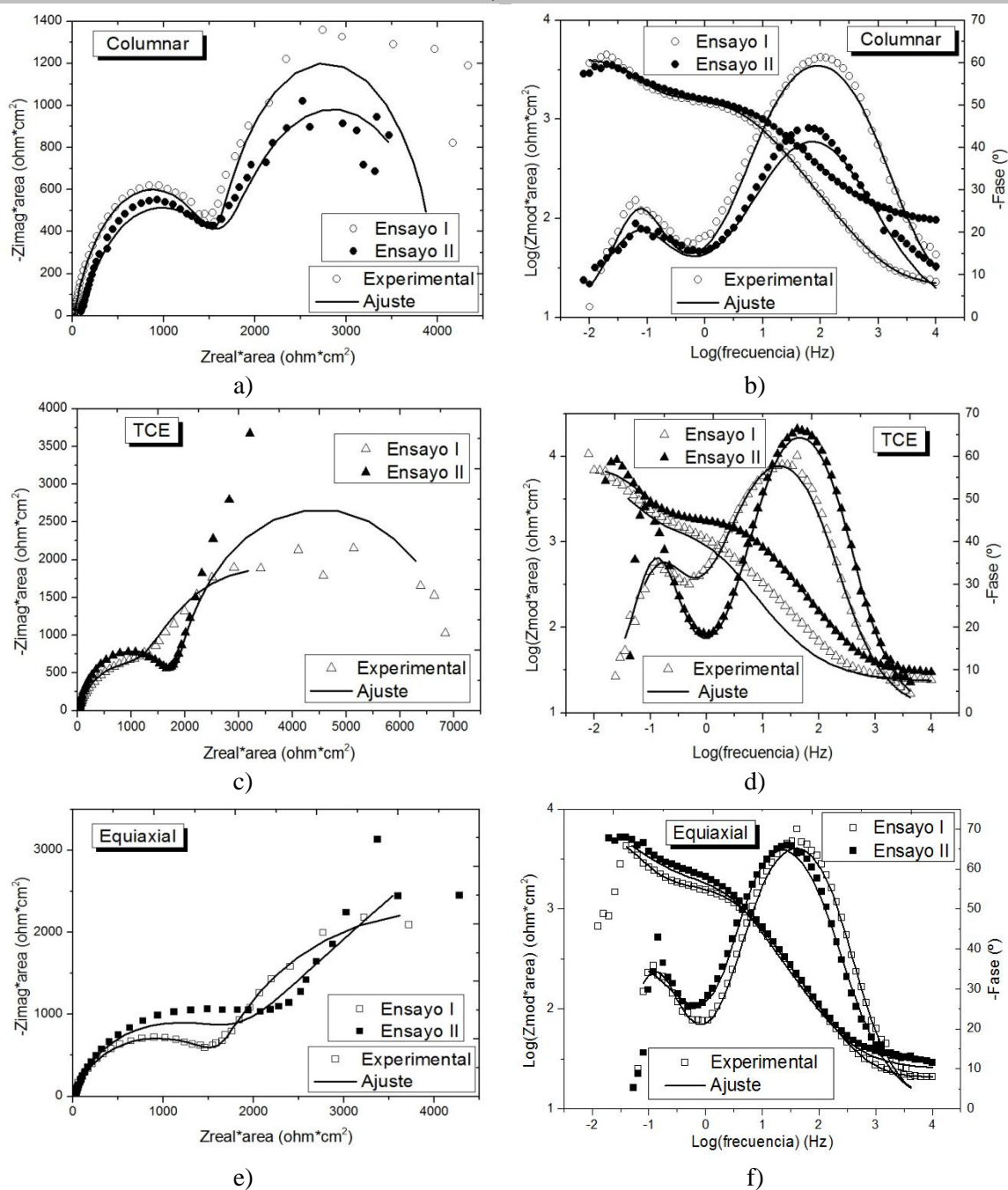


Figura A.33. Espectros de Impedancia de Al-33,2% Cu en biodiesel. a) Diagrama de Nyquist para la zona columnar, b) Diagrama de Bode para la zona columnar, c) Diagrama de Nyquist para la zona TCE, d) Diagrama de Bode para la zona TCE, e) Diagrama de Nyquist para la zona equiaxial, f) Diagrama de Bode para la zona equiaxial.

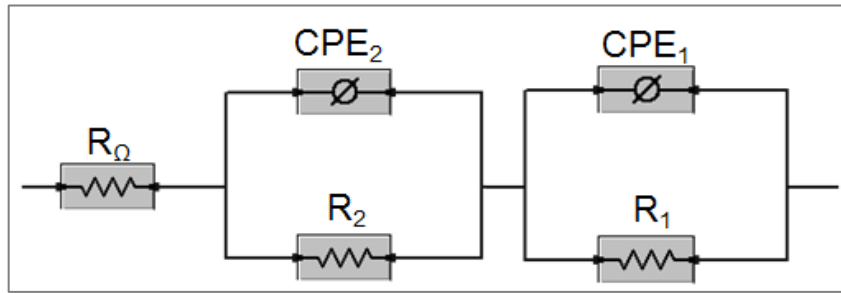


Figura A.34. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales.

Tabla A.6. Parámetros de Ajuste de Impedancia para las aleaciones en biodiesel.

		Ensayo	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	N_1	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2
Al-1% Cu	Columnar	Ensayo I	30,72	$2,59 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	0,68	$2,00 \cdot 10^4$	$4,88 \cdot 10^{-4}$	0,84
		Ensayo II	44,80	$3,25 \cdot 10^3$	$5,23 \cdot 10^{-5}$	0,66	$3,76 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,80
	TCE	Ensayo I	41,49	$2,65 \cdot 10^3$	$7,01 \cdot 10^{-5}$	0,64	$5,38 \cdot 10^4$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	0,63
		Ensayo II	21,28	$1,60 \cdot 10^3$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	0,78	$2,36 \cdot 10^7$	$8,15 \cdot 10^{-4}$	0,69
	Equiaxial	Ensayo I	31,50	$1,47 \cdot 10^3$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	0,79	$1,46 \cdot 10^4$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	0,80
		Ensayo II	31,50	$1,47 \cdot 10^3$	$4,83 \cdot 10^{-6}$	0,79	$1,46 \cdot 10^4$	$6,39 \cdot 10^{-6}$	0,80
Al-4,5% Cu	Columnar	Ensayo I	104,16	$1,20 \cdot 10^3$	$4,83 \cdot 10^{-5}$	0,83	$7,61 \cdot 10^3$	$7,33 \cdot 10^{-4}$	0,93
		Ensayo II	102,60	$1,35 \cdot 10^5$	$8,10 \cdot 10^{-5}$	0,82	$1,46 \cdot 10^4$	$4,78 \cdot 10^{-6}$	0,81
	TCE	Ensayo I	55,38	$2,10 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,83	$1,40 \cdot 10^4$	$7,75 \cdot 10^{-4}$	0,94
		Ensayo II	44,00	$1,66 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,86	$2,98 \cdot 10^4$	$5,40 \cdot 10^{-4}$	0,99
	Equiaxial	Ensayo I	32,50	$2,95 \cdot 10^3$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,85	$1,01 \cdot 10^4$	$8,10 \cdot 10^{-4}$	0,90
		Ensayo II	38,76	$2,64 \cdot 10^3$	$3,43 \cdot 10^{-5}$	0,88	$9,00 \cdot 10^5$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	0,78
Al-15% Cu	Columnar	Ensayo I	54,34	$5,43 \cdot 10^1$	$8,27 \cdot 10^{-5}$	0,90	$4,82 \cdot 10^3$	$7,07 \cdot 10^{-4}$	0,48
		Ensayo II	59,40	$7,89 \cdot 10^2$	$5,80 \cdot 10^{-5}$	0,74	$1,85 \cdot 10^3$	$3,94 \cdot 10^{-6}$	0,59
	TCE	Ensayo I	36,90	$9,11 \cdot 10^2$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	0,76	$1,41 \cdot 10^3$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	0,85
		Ensayo II	64,58	$1,24 \cdot 10^3$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	0,79	$3,66 \cdot 10^3$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	0,68
	Equiaxial	Ensayo I	48,96	$1,40 \cdot 10^3$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	0,96	$1,67 \cdot 10^4$	$5,92 \cdot 10^{-4}$	0,52
		Ensayo II	50,90	$1,56 \cdot 10^3$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,77	$2,45 \cdot 10^3$	$8,45 \cdot 10^{-4}$	0,60
Al-33,2% Cu	Columnar	Ensayo I	20,13	$1,61 \cdot 10^3$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,78	$2,30 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	1,00
		Ensayo II	87,20	$1,66 \cdot 10^3$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	0,68	$2,34 \cdot 10^3$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,86
	TCE	Ensayo I	23,40	$1,27 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	0,76	$4,38 \cdot 10^3$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	0,88
		Ensayo II	29,25	$1,88 \cdot 10^3$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,86	$5,10 \cdot 10^3$	$8,67 \cdot 10^{-4}$	1,00
	Equiaxial	Ensayo I	20,00	$1,60 \cdot 10^3$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,88 \cdot 10^3$	$9,25 \cdot 10^{-4}$	0,94
		Ensayo II	24,68	$1,47 \cdot 10^3$	$4,69 \cdot 10^{-5}$	0,92	$2,57 \cdot 10^4$	$5,96 \cdot 10^{-4}$	0,62

