



GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS
NÍQUEL/FÓSFORO SOBRE MAGNESIO EN SOLUCIONES DE NaCl y Na₂SO₄
AL 3.5%p/v**

Qca. LAURA MARCELA QUIROZ RAMÍREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013



GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS
NÍQUEL/FÓSFORO SOBRE MAGNESIO EN SOLUCIONES DE NaCl y Na₂SO₄
AL 3.5%p/v**

Qca. LAURA MARCELA QUIROZ RAMÍREZ

**Trabajo de Investigación para optar al título de
Magíster en Ingeniería de Materiales**

Director

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ph.D. en Corrosión

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

A Dios, quien es el artífice de todos mis triunfos

y

A mi hijo ÁLVARO JOSÉ, a quien ansío tener pronto en mis brazos y me ha proporcionada la fuerza necesaria para culminar esta etapa de mi vida y emprender nuevos proyectos.

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus más sinceros agradecimientos:

A mis maestros Ph. D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS y M. Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO, por todos los conocimientos transmitidos, y por su paciencia y apoyo incondicional en los momentos más críticos de esta etapa de mi vida.

A todos los miembros de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, en especial a la profesora Ph.D. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA, Coordinadora de Posgrados en Ingeniería de Materiales, por su compromiso y colaboración.

Al Grupo de Corrosión y Protección (GCP), de la Universidad de Antioquía (UdeA), en especial a los profesores Ph. D. FELIX ECHEVERRÍA ECHEVERRÍA y Ph.D. JUAN GUILLERMO CASTAÑO GÓNZALEZ, y compañeros de investigación ALEJANDRO ALBERTO ZULETA GIL y ESTEBAN CORREA, quienes me acogieron en su grupo, y construyeron la base de la presente investigación.

A todos los partícipes del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), por sus aportes, en especial a mis colegas Nerly Deyanira Montañez, Diana Carolina Parada Quinayá, Paola Juliana Reyes, Juan Camilo Araque, Edwin Bohórquez Guarín, Jhon Torres y Elkin Salinas.

A COLCIENCIAS y la Universidad Industrial de Santander (UIS), por el respaldo económico y logístico, en el desarrollo de esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. ESPECIFICACIONES DEL PROYECTO	22
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO.....	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
4. HIPÓTESIS	26
5. JUSTIFICACIÓN.....	27
6. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	29
6.1 ELECTROLESS Ni/P	29
6.1.1 Definición.....	30
6.1.2 Mecanismo General.....	30
6.1.3 Propiedades de los Recubrimientos Electroless Ni/P	31
6.1.4 Resistencia a la Corrosión de los Recubrimientos Electroless Ni/P	34
6.1.5 Aplicaciones de los Recubrimientos Electroless Ni/P	35
6.2 EL MAGNESIO Y LOS RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS Ni/P	36
7. METODOLOGÍA	38

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
8.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA EN NaCl AL 3.5%p/v	45
8.2 DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS EN NaCl AL 3.5%p/v	48
8.3 DIAGRAMAS DE BODE OBTENIDOS EN NaCl AL 3.5%p/v	52
8.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN NaCl AL 3.5%p/v	60
8.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA EN Na ₂ SO ₄ AL 3.5%	62
8.6 DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS EN Na ₂ SO ₄ AL 3.5%p/v	64
8.7 DIAGRAMAS DE BODE OBTENIDOS EN Na ₂ SO ₄ AL 3.5%p/v	68
8.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN Na ₂ SO ₄ AL 3.5%p/v	74
8.9 EXPLICACIÓN FÍSICA DE MODELOS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	75
9. CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámica en NaCl al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimientos a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.....	45
Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl al 3.5%p/v seleccionadas para el cálculo de la velocidad de corrosión	46
Figura 3. Diagramas (a) de Pourbaix para el fósforo en agua a 25°C, y (b) de la posible capa pasiva formada en la superficie de los recubrimientos electroless Ni/P.....	47
Figura 4. Diagramas de Nyquist en NaCl al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimiento a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.....	49

Figura 5. Diagramas de Nyquist en NaCl 3.5%p/v seleccionados para el cálculo de la resistencia a la polarización de las probetas (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P50

Figura 6. Extrapolación de los diagramas de Nyquist obtenidos NaCl al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimiento a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.....51

Figura 7. Diagramas de Bode obtenidos en NaCl al 3.5%p/v para (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P53

Figura 8. Circuitos de impedancia equivalentes, usados para modelar el comportamiento de la probeta blanco en NaCl al 3.5%p/V con (a) dos constantes de tiempo, y (b) tres constante de tiempo55

Figura 9. Aspecto superficial del blanco (magnesio) con los productos de corrosión formados por exposición a NaCl al 3.5%56

Figura 10. Circuito de impedancia equivalente, usado para modelar con una constante de tiempo, el comportamiento en NaCl al 3.5%p/V de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 de (a) 4 g/L, (b) 12g/L, y (c) 20 g/L57

Figura 11. Morfología superficial del recubrimiento obtenido a una concentración de NH_4HF_2 de 12 g/L.58

Figura 12. Circuito de impedancia equivalente, usado para modelar con dos constantes de tiempo, el comportamiento en NaCl al 3.5%p/V de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 de (a) 4 g/L, (b) 12g/L, y (b) 20g/L59

Figura 13. Curvas de polarización potenciodinámica en Na_2SO_4 al 3.5p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimientos a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.....63

Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas en Na_2SO_4 al 3.5%p/v seleccionadas para el cálculo de la velocidad de corrosión63

Figura 15 . Diagramas de Nyquist en Na_2SO_4 al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimientos a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L65

Figura 16. Diagramas de Nyquist en Na_2SO_4 al 3.5%p/v seleccionados para el cálculo de la resistencia a la polarización de las probetas (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P66

Figura 17. Extrapolación de los diagramas de Nyquist obtenidos en Na_2SO_4 al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimiento a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L67

Figura 18. Diagramas de Bode obtenidos en Na_2SO_4 al 3.5%p/v para (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P68

Figura 19. Circuitos de impedancia equivalentes, usado para modelar el comportamiento de la probeta blanco en Na_2SO_4 al 3.5%p/V con (a) dos constantes de tiempo, y (b) tres constante de tiempo70

Figura 20. Circuito de impedancia equivalente usado para modelar con una constante de tiempo, el comportamiento en Na_2SO_4 al 3.5%p/V de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 de (a) 4 g/L, (b) 12g/L, y (c) 20g/L72

Figura 21. Circuito de impedancia equivalente usado para modelar con dos constantes de tiempo, el comportamiento en Na_2SO_4 al 3.5%p/V de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 73

Figura 22. Esquemas físicos de los circuitos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento de las probetas blanco en las soluciones de NaCl y Na_2SO_4 al 3.5%p/v, con (a) dos constante de tiempo, y (b) con tres constante de tiempo78

Figura 23. Diagrama de Pourbaix para el magnesio en agua a 25°C78

Figura 24. Esquemas físicos de los circuitos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento de las probetas con recubrimientos electroless Ni/P, con (a) una constante de tiempo, y (b) con dos constante de tiempo79

Figura 25. Imágenes generadas por SEM del recubrimiento obtenido a una concentración de NH_4HF_2 de 12 g/L (a) corte transversal donde se aprecia el carácter compacto del recubrimiento, (b) morfología superficial después de evaluar el recubrimiento en la solución de NaCl al 3.5%p/v80

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Diseño de experimentos completamente al azar seleccionado para determinar la influencia de la concentración de NH_4HF_2 en la solución electroless básica.	41
Tabla 2. Solución básica empleada para la deposición electroless de Ni/P	41
Tabla 3. Solución ácida empleada para la deposición electroless de Ni/P	42
Tabla 4. Solución ácida empleada para la deposición electroless de Ni/P final.....	42
Tabla 5. Potenciales, corrientes y velocidades de corrosión en NaCl al 3.5%p/v calculados para el blanco y los diferentes recubrimientos obtenidos.	48
Tabla 6. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir del método de las pendientes Tafel y los diagramas de Nyquist, obtenidos en NaCl al 3.5%	52

Tabla 7. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir de las pendientes de Tafel, los diagramas de Nyquist y los modelos de circuitos equivalentes obtenidos en NaCl al 3.5%p/v	60
Tabla 8. Análisis de varianza realizado a la variables de respuesta Rp para los recubrimiento obtenidos a las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de NaCl al 3.5%p/v	61
Tabla 9. Resultado de la prueba de comparaciones múltiples de Fischer con un nivel de confianza del 95% para las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de NaCl al 3.5%p/v	62
Tabla 10. Potenciales, corrientes y velocidades de corrosión en Na ₂ SO ₄ al 3.5%p/v calculados para el blanco y los diferentes recubrimientos obtenidos.	64
Tabla 11. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir de las curvas de Tafel y los diagramas de Nyquist, obtenidos en Na ₂ SO ₄ al 3.5%p/v	68

Tabla 12. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir de la pendientes Tafel, los diagramas de Nyquist y los modelos de circuitos equivalentes obtenidos en Na ₂ SO ₄ al 3.5%p/v	74
Tabla 13. Análisis de varianza realizado a la variables de respuesta R _p para los recubrimiento obtenidos a las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de Na ₂ SO ₄ al 3.5%p/v	75
Tabla 14. Resultado de la prueba de comparaciones múltiples de Fischer con un nivel de confianza del 95% las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de Na ₂ SO ₄ al 3.5%p/v	75

RESÚMEN

TÍTULO:

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS NÍQUEL/FÓSFORO SOBRE MAGNESIO EN SOLUCIONES DE NaCl y Na₂SO₄ AL 3.5%p/v

AUTORA:

QUIROZ RAMÍREZ, Laura Marcela**

Palabras Clave:

Resistencia a la polarización, autocatalítico, técnicas electroquímicas, velocidad de corrosión.

Descripción

A pesar que la densidad del magnesio es un tercio menor que la del aluminio y solamente un cuarto con respecto a la del acero, en nuestro país, las aleaciones de aluminio y de hierro ocupan un lugar preponderante en la industria. Uno de los aspectos de mayor importancia, para el avance en el uso del magnesio y sus aleaciones, es el desarrollo de un método de protección superficial eficiente y fácil de implementar a escala industrial, debido a que la alta reactividad natural del magnesio restringe ampliamente su uso. En el presente trabajo se realizaron depósitos *electroless* níquel-fósforo (Ni/P) sobre sustratos de magnesio, a partir de un procedimiento libre de cromatos y ácido fluorhídrico. Posteriormente, estos recubrimientos fueron evaluados electroquímicamente mediante Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) en soluciones de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5 %p/v, con el fin de determinar su velocidad de corrosión, resistencia a la polarización y ajustar el mecanismo de corrosión a un circuito equivalente. Se determinó que los recubrimientos obtenidos mediante el procedimiento propuesto libre de cromatos y ácido fluorhídrico, ofrecen una protección contra la corrosión similar a la reportada en la literatura para recubrimientos obtenidos por activación con cromatos y ácido fluorhídrico sobre aleaciones de magnesio.

*Trabajo de Investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE:

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF COATINGS ELECTROLESS NICKEL/PHOSPHORUS ON MAGNESIUM IN SOLUTIONS OF NaCl AND Na₂SO₄ TO 3.5%w/v*.

AUTHOR:

QUIROZ RAMÍREZ, Laura Marcela **

Key Words:

Polarization resistance, autocatalytic, electrochemical techniques, corrosion rate.

Description

Although the density of magnesium is a third less than that of aluminum and only about one fourth that of steel, in our country, alloys of aluminum and iron, figure prominently in the industry. One of the most important for progress in the use of magnesium and its alloys is the development of an efficient method of surface protection and easy to implement on an industrial scale, due to the high reactivity of magnesium natural broadly restricts its use. In the present work, were obtained coatings electroless Nickel-Phosphorus (Ni-P) on substrates of magnesium from a chromate-free method. Subsequently, these coatings were evaluated electrochemically by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in solutions of NaCl and Na₂SO₄ to 3.5%w/v, in order to determine corrosion rate, polarization resistance and corrosion adjust mechanism to an equivalent circuit. It was found that the coatings obtained using the proposed method and chromate free hydrofluoric acid, provide corrosion protection similar to that reported in the literature for coatings obtained by activation with hydrofluoric acid chromate and magnesium alloys.

*Research work

**Physical-chemical Engineering Faculty. Master Materials Engineer. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la necesidad de obtener materiales más livianos ha conducido a un incremento en la investigación del comportamiento de metales de baja densidad con el fin de obtener aleaciones cada vez más ligeras. Dentro de este tipo de metales, el magnesio ha despertado un gran interés porque además de poseer una baja densidad, las aleaciones de magnesio tienen buenas características de mecanizado, conductividad térmica y absorción de vibraciones, haciéndolas atractivas en la elaboración de componentes electrónicos, utensilios del hogar, piezas aeronáuticas y automotrices.

No obstante, el magnesio y sus aleaciones tienen un uso restringido, especialmente en aquellas aplicaciones ingenieriles que involucran cloruros, debido a que la alta reactividad química del magnesio genera una baja resistencia a la corrosión y al desgaste. Por este motivo, una alternativa importante consiste en realizar modificaciones superficiales que mejoren sus propiedades de corrosión y desgaste, permitiendo así, ampliar sus campos de aplicación en la industria.

Dentro de las estrategias de modificación superficial de materiales es muy común y efectivo el uso de películas orgánicas e inorgánicas que aíslan al sustrato del medio agresivo, y los métodos con los cuales se llevan a cabo estos recubrimientos son muy variados. Sin embargo, la técnica electroless es una de las más utilizadas para la generación de recubrimientos protectores ya que ofrece ventajas principalmente con respecto al consumo energético y a la capacidad de recubrir uniformemente geometrías complejas; por su parte, los depósitos de

níquel/fósforo exhiben una alta dureza y al ser obtenidos de manera uniforme sobre toda la superficie de un material, permiten incrementar notablemente la resistencia al desgaste.

En el caso del magnesio y sus aleaciones, la deposición electroless de níquel/fósforo se torna difícil debido a que la alta reactividad química del magnesio hace que el sustrato, al ser expuesto al baño electroless, se disuelva durante el procedimiento y forme óxidos en su superficie, que impiden una correcta adhesión del recubrimiento. Para superar estos inconvenientes, previo a la formación del depósito de níquel/fósforo, se emplean una gran serie de preparaciones superficiales, las cuales suelen emplear reactivos altamente peligrosos para el medio ambiente o económicamente costosos, como por ejemplo soluciones base cromatos o ácido fluorhídrico.

La búsqueda de nuevos procedimientos para la deposición electroless de níquel/fósforo sobre magnesio, que mejoren notablemente las propiedades de corrosión y desgaste de los sustrato, y que además superen por lo menos parcialmente las dificultades de tipo ambiental y económico que existen con respecto a los procedimientos actualmente empleados, no se puede efectuar sin realizar un estudio de los fenómenos de corrosión que pueden ocurrir durante cada uno de los pasos que se lleven a cabo.

En la presente investigación se evaluarán mediante técnicas electroquímicas, sustratos de magnesio modificados superficialmente con depósitos electroless de níquel/fósforo. La evaluación electroquímica ofrece la ventaja de permitir un

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN

monitoreo continuo de los procesos de corrosión que ocurren al exponer los sustratos a un medio determinado, y además, ofrece mayor información sobre las propiedades del sistema, especialmente con respecto a su proceso de degradación.

1. ESPECIFICACIONES DEL PROYECTO

Título:	Evaluación Electroquímica de Recubrimientos Electroless Níquel/Fósforo sobre Magnesio en Soluciones de NaCl y Na ₂ SO ₄ al 3.5%p/v
Director:	Ing. Darío Yesid Peña Ballesteros, Ph. D.
Facultad:	Ingenierías Físicoquímicas
Escuela:	Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales
Autor:	Qca. Laura Marcela Quiroz Ramírez
Entidades Vinculadas:	Colciencias Universidad Industrial de Santander (UIS) Universidad de Antioquia (UdeA) Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) Grupo de Corrosión y Protección (GCP)
Modalidad:	Investigación Maestría
Área:	Corrosión / Electroquímica

2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar electroquímicamente recubrimientos electroless níquel/fósforo sobre magnesio, obtenidos sin procedimientos de activación con cromatos ni ácido fluorhídrico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar en soluciones de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v la resistencia a la corrosión del magnesio con recubrimientos electroless níquel/fósforo mediante Polarización Potenciodinámica Anódica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).
- Caracterizar el mecanismo de corrosión, del magnesio con recubrimientos electroless de níquel/fósforo en soluciones de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v, por medio de un modelo de circuito de impedancia electroquímica.
- Establecer una relación experimental entre las condiciones de obtención de los recubrimientos electroless sobre magnesio y su resistencia a la corrosión.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A pesar que la densidad del magnesio es un tercio menor que la del aluminio y solamente un cuarto con respecto a la del acero, en nuestro país, las aleaciones de aluminio y de hierro ocupan un lugar preponderante en la industria [1, 2]. Esto se debe a que el avance en aleaciones ligeras actualmente se encuentra muy restringido, convirtiéndose en una barrera para el desarrollo de sectores industriales de gran importancia económica y social como la producción de autopartes [3], piezas para equipos electrónicos [4] y utensilios para el hogar [5], entre otros. La baja densidad del magnesio tiene potencialmente grandes ventajas en términos de ahorro energético y eficiencia, aspectos muy importantes en cualquier industria especialmente en el sector automotriz, por esta razón se le avizoran enormes perspectivas de desarrollo industrial y ha despertado un creciente interés en el desarrollo de métodos para su procesamiento [6].

Uno de los aspectos de mayor importancia para el avance en el uso del magnesio es el desarrollo de un método de protección superficial eficiente y fácil de implementar a escala industrial. Los recubrimientos electroless de níquel/fósforo son una buena opción para intentar proteger las superficies de magnesio, ya que este método es de bajo costo al presentar un bajo consumo energético, y los depósitos exhiben una gran calidad en el acabado. Adicionalmente, estos recubrimientos han permitido incrementar considerablemente no sólo la resistencia a la corrosión sino también al desgaste de diferentes sustratos [7].

Sin embargo, debido a la misma reactividad del magnesio y a las condiciones de los baños electroless, se requiere realizar una preparación superficial previa a la formación del depósito de níquel/fósforo, que permita primero nuclear y luego crecer un recubrimiento de alta calidad en cuanto a adherencia y rugosidad [8]. Esto hasta el momento no se ha logrado con mucho éxito ya sea por objeciones de tipo ambiental, económico o de calidad del producto final. Dentro de las soluciones más reportadas para este problema se tiene el uso de compuestos peligrosos tanto para el ambiente como para los operarios, como es el caso de los cromatos y el ácido fluorhídrico [9, 10]. Otras soluciones utilizan películas intermedias las cuales deben activarse con materiales costosos como el paladio [11, 12].

Existe entonces la necesidad de encontrar un pretratamiento económico y sencillo de implementar a nivel industrial, que viabilice la formación de un recubrimiento electroless de níquel/fósforo, para poder potencializar la producción de materiales basados en aleaciones de magnesio. Sin embargo, dicha búsqueda no se puede realizar sin determinar, cuantificar y explicar, de forma eficiente y confiable, los fenómenos de corrosión que ocurren durante cada una de las etapas que se lleven a cabo.

4. HIPÓTESIS

Los recubrimientos electroless níquel/fósforo sobre magnesio obtenidos en el proyecto, tienen una resistencia a la corrosión similar a los recubrimientos electroless níquel/fósforo obtenidos por activación con cromatos y ácido fluorhídrico, evaluados en soluciones de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v.

5. JUSTIFICACIÓN

El Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) tiene 30 años de experiencia en el estudio y control de procesos corrosivos en diferentes sustratos. En los últimos 4 años, con el fin de fortalecer su línea de investigación en recubrimientos, el GIC ha estado trabajando con el Grupo de Corrosión y Protección (GCP) de la Universidad de Antioquia (UdeA) en el desarrollo y modificación de películas superficiales de níquel/fósforo para el control de la corrosión y el desgaste [13, 14]. Actualmente, este trabajo conjunto GIC-GCP generó el macroproyecto financiado por COLCIENCIAS titulado “Modificación superficial de Mg por medio de recubrimientos electroless Ni-P”, el cual tiene como principal objetivo el desarrollo de un nuevo método de protección para aleaciones de magnesio basado en recubrimientos electroless níquel/fósforo que sea factible de ser implementado industrialmente.

Para cumplir con los alcances planteados en este macroproyecto es fundamental elucidar los fenómenos corrosivos y determinar las velocidades de corrosión, tanto de los recubrimientos como de las preparaciones superficiales que se lleven a cabo para su obtención, debido a que primordialmente entorno a estas mediciones se determinará la calidad de los productos. Como respuesta a esta necesidad y con base en su experiencia, el GIC plantea el proyecto titulado “Evaluación electroquímica de recubrimientos electroless níquel/fósforo sobre magnesio en soluciones de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v”, ya que la forma más eficiente y confiable de determinar las velocidades de corrosión de sustratos metálicos es mediante técnicas electroquímicas; además, estas técnicas proporcionan información valiosa sobre la estabilidad y la morfología superficial de los

recubrimientos, y sobre los mecanismos de degradación y los fenómenos de difusión que ocurren en cada sistema estudiado.

6. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

6.1 ELECTROLESS Ni/P

El proceso que pronto sería conocido como Electroless Níquel (EN) fue inicialmente descubierto por Adolphe Wurtz un químico francés en 1845. Wurtz había estado trabajando en la química del ácido hipofosforoso y demostró que la sal sódica del ácido hipofosforoso, el hipofosfito de sodio (NaPO_2H_2), era eficiente en la reducción de iones de níquel. Sin embargo, Wurtz sólo obtuvo un polvo negro y no profundizó en las aplicaciones de este hallazgo [15, 16].

Posteriormente, en 1916, Francois Auguste Roux presentó la primera patente de un baño para recubrimientos espontáneos de níquel. Sin embargo, este baño se descomponía incontroladamente y formaba depósitos sobre cualquier superficie que estuviera en contacto con la solución, incluso en las paredes del recipiente en el cual se preparaba [17]. Décadas después, en 1944, el equipo de Abner Brenner y Grace E. Riddell “redescubrió” el proceso de obtención de recubrimientos espontáneos de níquel y, por primera vez, adoptó el término “electroless plating” para describir un método de recubrir sustratos metálicos con aleaciones de níquel sin necesidad de una fuente externa de corriente eléctrica [18, 19].

Investigaciones posteriores encontraron que todos los elementos dentro del grupo VIII de la tabla periódica, que incluye el níquel, tienen esta propiedad de depositarse espontáneamente, y que sólo ciertos elementos proporcionan el efecto catalizador necesario para iniciar la deposición [20, 21]

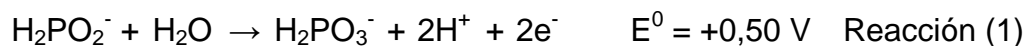
6.1.1 Definición

En general, la técnica electroless plating consiste en la obtención de depósitos metálicos mediante la reducción selectiva de iones únicamente sobre la superficie de un sustrato catalítico inmerso en el seno de una disolución de iones del metal a depositar y un agente reductor, sin el aporte de corriente externa. La deposición se produce de forma continua sobre dicho sustrato a través de la acción catalítica del propio depósito, es decir, una vez que el metal empieza a depositarse, éste será el encargado de catalizar la reacción de reducción. Puesto que el depósito cataliza la reacción de reducción, el término “autocatalítico” también es usado para definir el proceso de electroless plating [18, 22-27].

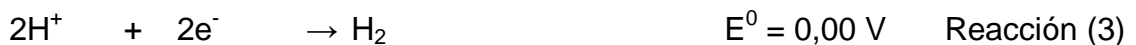
6.1.2 Mecanismo General

La reducción autocatalítica característica del proceso electroless plating se puede explicar mediante un mecanismo electroquímico, en el cual las reacciones catódicas y la reacción anódica se producen de forma simultánea. Para el caso de la deposición electroless de níquel estas reacciones son:

- La reacción anódica consistente en la oxidación del agente reductor, en este caso el hipofosfito de sodio:



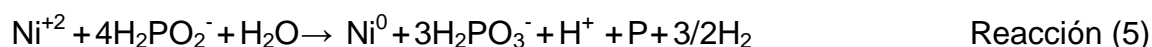
- La reacción catódica en la que se da lugar a la deposición del metal, por reducción de los iones metálicos presentes en el baño electroless empleando los electrones generados en la reacción anódica:





En el caso de los recubrimientos metálicos de níquel, el proceso electroless implica que dichos depósitos vayan asociados a la existencia de fósforo. El fósforo que se codeposita proviene del hipofosfito sódico y su formación se evidencia en la Reacción (4).

Así, la reacción global del proceso electroless Ni/P es la siguiente:



Las condiciones electroquímicas para que tenga lugar la deposición del metal vienen influenciadas por dos factores:

- Los potenciales de reducción de los reactantes. El agente reductor debe tener un potencial menor que el potencial del metal a depositar.
- La cinética de la reacción. La velocidad de las reacciones de oxidación y reducción debe ser la adecuada, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo, uniforme y libre de porosidad [18, 28].

6.1.3 Propiedades de los Recubrimientos Electroless Ni/P

En general, los recubrimientos obtenidos mediante el proceso electroless Ni/P son uniformes, homogéneos y poseen una elevada adherencia con el sustrato. Una característica común a casi todos los recubrimientos obtenidos por esta técnica es la presencia de hidrógeno en el depósito, como consecuencia del desprendimiento producido durante la oxidación del agente reductor. Esto implica una disminución de la ductilidad del recubrimiento final, provocada por la incorporación de burbujas de gas al depósito.

Los factores que más influyen en las propiedades de los depósitos electroless Ni/P obtenidos son:

- Velocidad de Deposición: Una excesiva velocidad de deposición da lugar a recubrimientos con baja adherencia, una alta porosidad y mayor fragilidad.
- Distribución de núcleos activos. Una distribución homogénea de estos núcleos favorece un depósito uniforme por toda la superficie del sustrato. Cuando la superficie no es conductora, la reducción del metal se produce solamente junto a los núcleos activos, en cambio si la superficie es conductora, el inicio de la deposición puede producirse sobre zonas próximas a ellos.
- Temperatura y pH. Estas variables condicionan en gran medida la cinética del proceso de electroless, por lo que hay que ajustarlas de tal manera que la cinética del proceso no sea muy elevada, evitando así depósitos con malas propiedades [29].

Las principales ventajas que ofrece la técnica electroless frente a otras técnicas de recubrimiento, se centran por un lado en las características del mismo y, por otro, en su procesado, de manera que los recubrimientos obtenidos mediante esta técnica se caracterizan por:

- Gran uniformidad del recubrimiento sobre toda la superficie [22, 23].
- Depósitos menos porosos, proporcionando una mejor barrera contra la corrosión.
- Posibilidad de recubrimientos de superficies con formas complejas, sin alterar la uniformidad del recubrimiento.

- Posibilidad de ahorro energético, puesto que el proceso de recubrimiento sólo requiere los reactivos químicos necesarios para producir las reacciones correspondientes sobre la superficie del sustrato sin la aplicación de corriente externa.
- Los campos de aplicación de los recubrimientos obtenidos por la técnica de electroless son muy amplios, entre los que cabe destacar los siguientes: anticorrosión, antidesgaste, altas temperaturas, decorativos, y recubrimientos funcionales (electrotecnia, antifricción y soldadura) [30].

En el caso particular de los depósitos electroless de Ni/P, sus propiedades varían según la cantidad de fósforo codepositado. Por tal motivo los depósitos electroless de Ni/P se clasifican en [24]:

- Bajo Contenido de Fósforo (1–5% peso de P): Presentan una matriz cristalina con pequeñas fases amorfas. Estos recubrimientos tienen una alta dureza, de hasta 60 Rockwell C, siendo casi tan duros como el Hard Chrome, con la ventaja que el espesor del recubrimiento es uniforme tanto en el interior como en el exterior de piezas de geometrías complejas. Poseen una alta resistencia al desgaste y una buena resistencia a ambientes corrosivos alcalinos.
- Medio Contenido de Fósforo (6–10 % peso de P): Estos recubrimientos presentan en su estructura una mezcla de fases cristalinas y amorfas. Son recubrimientos brillantes, muy empleados para acabados decorativos. Poseen una mediana resistencia a la corrosión y al desgaste. Su dureza es de 45 Rockwell C pero con tratamientos térmicos puede alcanzar valores de hasta 68 Rockwell C.
- Alto Contenido de Fósforo (11–18 % peso de P): Son recubrimientos completamente amorfos. Proporcionan la máxima resistencia a la corrosión,

por ello son muy utilizados en la perforación de petróleo y la minería del carbón. A una concentración de fósforo del 11%, el recubrimiento es totalmente no magnético [24,29].

6.1.4 Resistencia a la Corrosión de los Recubrimientos Electroless Ni/P

Los recubrimientos electroless Ni/P se utilizan principalmente para proporcionar protección a superficies metálicas expuestas a la corrosión y al desgaste. La alta resistencia a la corrosión se debe a la baja porosidad de los recubrimientos y a la excelente resistencia del níquel a muchas sustancias y diferentes condiciones atmosféricas. Se consiguen ahorros significativos en las industrias mediante la sustitución de piezas de aleaciones costosas o de aceros inoxidable por aceros con recubrimientos electroless Ni/P [31].

Los factores más importantes que determinan la resistencia a la corrosión de los recubrimientos electroless Ni/P son [18, 24, 28]:

- Composición, estructura y acabado superficial del sustrato.
- Pretratamiento del sustrato para lograr una superficie limpia y uniforme.
- Adecuado espesor del depósito acorde el tiempo de exposición y severidad de las condiciones corrosivas.
- Las propiedades del depósito (porosidad y tensiones internas)
- Tratamientos posteriores a la obtención del depósito, como por ejemplo tratamientos térmicos [24].
- La composición del baño [22,24], el agente reductor más utilizado comercialmente es el hipofosfito de sodio debido a su bajo costo y a la habilidad de ofrecer buena resistencia a la corrosión [32].

En general la velocidad de corrosión de los recubrimientos electroless Ni/P es muy baja en diversos ambientes. La presencia de oxígeno y fósforo favorece que se formen productos de corrosión de la forma de $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ en la parte externa y $\text{NiO} + \text{Ni(PO}_4)_2$ en la parte interna del recubrimiento Ni/P [28]. La resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni/P es un fenómeno complicado. Sin embargo, se ha observado que las aleaciones Ni/P con un mayor contenido de fósforo exhiben un mejor comportamiento frente a la corrosión con respecto a películas con menores contenidos de este elemento. Esto, se debe al carácter amorfo que presentan.

La integridad y la resistencia a la corrosión generalmente son evaluadas por el ensayo de niebla salina según norma ASTM 8117 y mediante técnicas electroquímicas. Las técnicas electroquímicas más empleadas son: espectroscopia de impedancia electroquímica [34, 35] y polarización potenciodinámica anódica [35,36].

6.1.5 Aplicaciones de los Recubrimientos Electroless Ni/P

El electroless de níquel se emplea en diferentes tipos de industria, como por ejemplo, la industria aeroespacial por sus propiedades anticorrosivas, en la industria automovilística por sus propiedades frente al desgaste, también es utilizado en la fabricación de discos de memoria para ordenadores, además de otras aplicaciones, como por ejemplo [18, 22, 23, 26]:

- Industria petrolífera: se utiliza en equipamientos para la producción de petróleo, ya que se mejora la vida de los equipos y permite reemplazar aleaciones caras, lo que supone una reducción en los costes de aplicación. Los principales componentes sobre los que se aplica son válvulas, bombas, válvulas de seguridad, herramientas, etc.

- En utensilios y herramientas, puesto que proporciona elevada dureza, resistencia al agua y facilidad de limpieza, por lo que se utiliza en utensilios para la industria alimenticia.
- Equipamientos en la industria química, como por ejemplo en recubrimientos de vasijas para el transporte de líquidos corrosivos, gases licuados, plásticos, ácidos, álcalis y componentes de energía nuclear, ya que los recubrimientos de níquel ofrecen una buena resistencia química excepto a sales y ácidos fuertemente oxidantes. Se utiliza también para válvulas, tanques interiores, equipos de mezcla e intercambiadores de calor, turbinas, etc.
- En la industria del plástico se utiliza como recubrimientos de moldes, para aumentar el mojado y la lubricidad.

6.2 EL MAGNESIO Y LOS RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS Ni/P

En los últimos años se han publicado numerosos reportes sobre el desarrollo de aleaciones de magnesio con excelentes propiedades mecánicas y su futuro es bastante promisorio [22, 23, 30]. Sin embargo, aunque estas aleaciones de magnesio exhiben excelentes propiedades, el magnesio y sus aleaciones se caracterizan por ser muy susceptibles a la corrosión galvánica, lo que ocasiona un picado severo en el metal, produciendo un decrecimiento en las propiedades mecánicas y en su apariencia [37].

Para mejorar el comportamiento frente a la corrosión del magnesio y sus aleaciones, uno de los pasos más efectivos es el uso de la ingeniería de superficies con el fin de desarrollar tratamientos superficiales que permitan prevenir la corrosión en estas aleaciones y así permitir el uso de éstas en un abanico más amplio de aplicaciones.

En la actualidad hay una gran variedad de tecnologías que son utilizadas para depositar recubrimientos sobre el magnesio y sus aleaciones. Estos procesos incluyen procesos electrolíticos, electroless, recubrimientos de conversión, anodizados, recubrimientos híbridos, recubrimientos orgánicos y procesos en fase vapor [24-29].

De todos los métodos mencionados que podrían ser usados para cumplir dicho objetivo, los recubrimientos de Ni/P obtenidos mediante electroless exhiben gran interés, en especial para la industria electrónica debido a su buena conductividad. El electroless Ni/P es bien conocido porque permite mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste. Sin embargo, el sistema Ni/Mg es un ejemplo de la disposición de un recubrimiento catódico sobre un sustrato anódico [38].

Debido a que el magnesio es un elemento extremadamente activo, la deposición de recubrimientos de Ni/P sobre este tipo de sustratos requiere de pretratamientos superficiales. De ahí que la deposición de este tipo de recubrimientos sobre las aleaciones de magnesio es todavía un desafío para los investigadores debido a que los procesos que están siendo usados en la actualidad son poco amigables con el medio ambiente y también muy peligrosos en muchos casos.

7. METODOLOGÍA

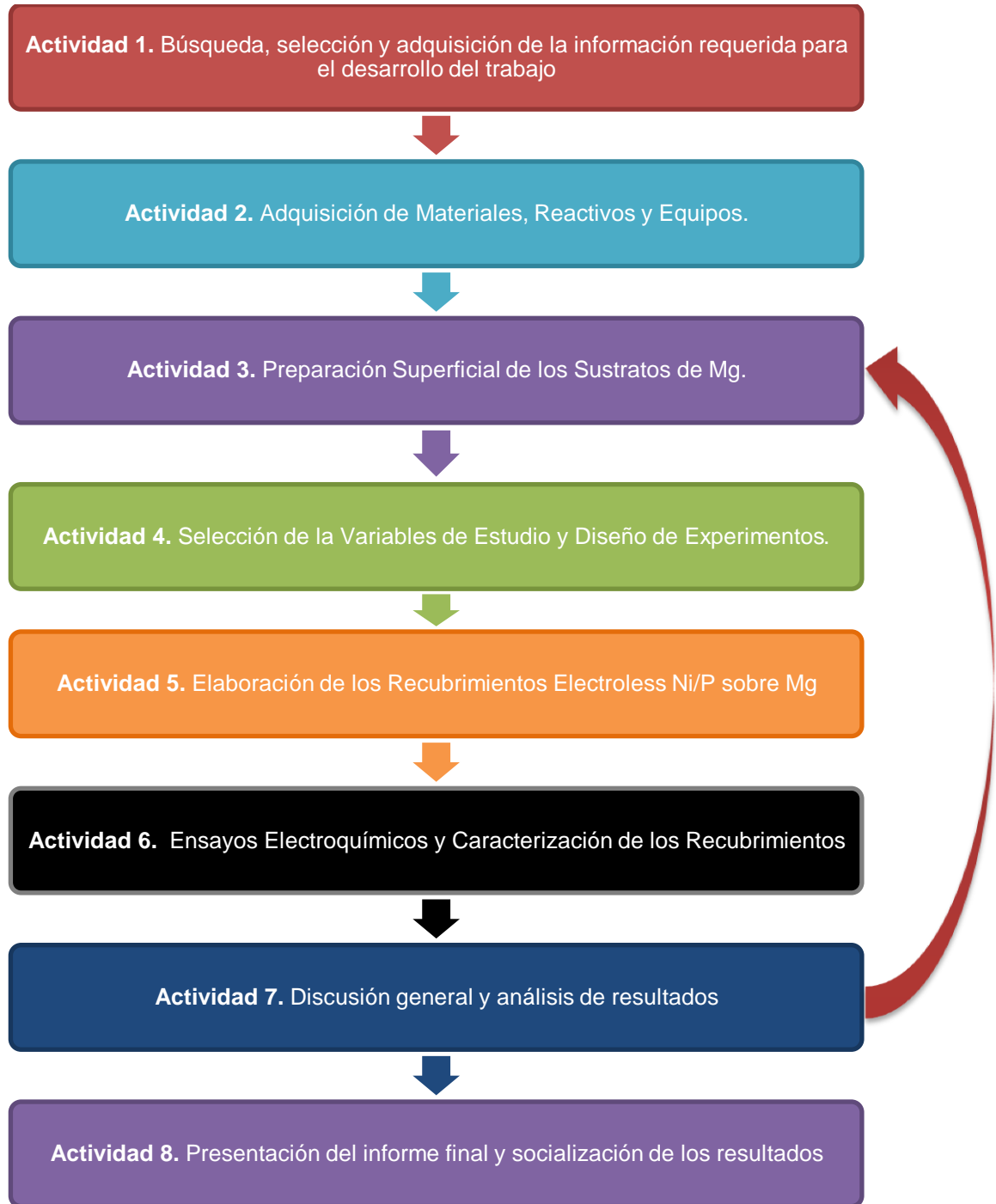


Figura 1. Esquema de la metodología empleada durante la investigación.

Actividad 1. Búsqueda, selección y adquisición de información requerida para el desarrollo del trabajo.

Se analizó la información disponible relacionada con el tema de interés, especialmente la concerniente a la evaluación de la corrosión de depósitos electroless Ni/P y de sustratos de magnesio, así como los estudios realizados al sistema Ni/P-sustrato de magnesio. También, se realizó una pasantía de 20 días en el Grupo de Corrosión y Protección (GCP) de la Universidad de Antioquía (UdeA) con el fin de intercambiar información y socializar los resultados obtenidos en el macroproyecto financiado por COLCIENCIAS “Modificación superficial de Mg por medio de recubrimientos electroless Ni-P”.

Con base en la información recolectada a partir de la revisión bibliográfica y la pasantía en el GCP se definió:

- La preparación superficial que se realizó a los sustratos de Mg y la formulación de los baños electroless que se empleó para obtener los recubrimientos.
- La variable de estudio y los rangos de trabajo de esta variable.
- El montaje más educado y los electrolitos de mayor interés, para evaluar electroquímicamente los sustratos de magnesio modificados superficialmente con los recubrimientos electroless de Ni/P.

Actividad 2. Adquisición de Materiales, Reactivos y Equipos

Se adquirieron los materiales, reactivos y equipos necesarios para realizar:

- El montaje y preparación superficial de los sustratos de Mg.
- Los recubrimientos electroless Ni/P sobre los sustratos de Mg.

- La evaluación electroquímica de la corrosión de los sistemas Ni/P-sustrato de magnesio.

Los sustratos de Mg fueron proporcionados por el GCP. Durante esta actividad se realizó la calibración y puesta a punto de todos los equipos y montajes que se utilizaron.

Actividad 3. Montaje y Preparación Superficial de los Sustratos de Mg

Los sustratos de Mg fueron ensamblados en una resina de poliéster insaturado adquirida en el mercado local con el fin de limitar el área de trabajo a aproximadamente 1 cm^2 . Posteriormente, se realizó desbaste de los sustratos con papel abrasivo de SiC hasta $22 \mu\text{m}$, empleando agua como lubricante, y sandblasting con alúmina de $150 \mu\text{m}$ a 40 psi. Luego se procedió a limpiar y desengrasar las probetas con etanol durante 10 minutos en un baño ultrasónico. Finalmente, se realizó decapado con una solución compuesta de 37 g/L de NaOH y 10g/L de Na_3PO_4 a una temperatura de $65^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante 10 minutos.

Actividad-4. Selección de la Variable de Estudio y Diseño de Experimentos

Se seleccionó como variable de interés la concentración de bifluoruro ácido de amonio (NH_4HF_2) en la solución electroless Ni/P básica empleada. Se seleccionaron las siguientes concentraciones de NH_4HF_2 a estudiar: 4g/L, 12 g/L y 20 g/L. Para analizar el efecto de esta variable sobre la velocidad de corrosión se realizó un diseño de experimentos completamente al azar, con tres repeticiones para cada concentración.

Tabla 1. Diseño de experimentos completamente al azar seleccionado para determinar la influencia de la concentración de NH_4HF_2 en la solución electroless básica.

Concentración de la Fuente de Ión Flúor			
Blanco	4 [g/L]	12 [g/L]	20 [g/L]
$Y_{0,1}$	$Y_{4,1}$	$Y_{12,1}$	$Y_{20,1}$
$Y_{0,2}$	$Y_{4,2}$	$Y_{12,2}$	$Y_{20,2}$
$Y_{0,3}$	$Y_{4,3}$	$Y_{12,3}$	$Y_{20,3}$

Fuente: La autora

Actividad 5. Elaboración de los Recubrimientos Electroless Ni/P sobre Mg

Los depósitos electroless de Ni/P se realizaron a 80°C a partir de los tres baños presentados en las Tablas 2, 3 y 4.

Tabla 2. Solución básica empleada para la deposición electroless de Ni/P

Básica a pH=10.5		
Tiempo de Inmersión : 30 minutos		
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de Níquel [g/L]	21.4
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hipofosfito de Sodio [g/L]	24.24
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	Ácido Succínico [g/L]	12.06
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	Ácido Láctico [mL/L]	26.5
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Ácido Propiónico [mL/L]	2.26
NH_4HF_2	Bifluoruro Ácido de Amonio [g/L]	Variable
NH_4OH	Hidróxido de Amonio [mL]	Para ajustar pH

Fuente: La autora

Tabla 3. Solución ácida empleada para la deposición electroless de Ni/P

Ácida a pH=6.5		
Tiempo de Inmersión: 30 minutos		
NiSO ₄ *6H ₂ O	Sulfato de Níquel [g]	21.4
NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	Hipofosfito de Sodio [g]	24.24
C ₄ H ₆ O ₄	Ácido Succínico [g]	12.06
C ₃ H ₆ O ₃	Ácido Láctico [mL]	26.5
C ₃ H ₆ O ₂	Ácido Propiónico [mL]	2.26
NH ₄ HF ₂	Bifluoruro Ácido de Amonio [g/L]	13.33
NH ₄ OH	Hidróxido de Amonio [mL]	Para ajustar pH

Fuente: La autora

Tabla 4. Solución ácida empleada para la deposición electroless de Ni/P final.

Ácida a pH=6.5		
Tiempo de Inmersión = 240 minutos		
NiSO ₄ *6H ₂ O	Sulfato de Níquel [g]	30
NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	Hipofosfito de Sodio [g]	51
C ₃ H ₆ O ₃	Ácido Láctico [mL]	9
NH ₄ HF ₂	Bifluoruro Ácido de Amonio [g]	13.3
NH ₄ OH	Hidróxido de Amonio [mL]	Para ajustar pH

Fuente: La autora

Se procedió a observar las superficies obtenidas por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

Actividad 6. Ensayos Electroquímicos y Caracterización de los Recubrimientos

Para la medición y almacenaje de datos electroquímicos una celda balón se conectó a un galvanostato/potenciostato mediante un sistema que tiene un electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia) para la medición del voltaje, un electrodo de platino (electrodo auxiliar o contraelectrodo) que cierra el circuito, y como electrodo de trabajo se emplearon los sustratos de magnesio a la cuales se les realizaron los ensayos electroquímicos.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica con un barrido de potencial entre -0.5V y 1.5 V a una velocidad constante de 1 mV/s. Para los ensayos de EIS se empleó un rango de trabajo de 5 mHz a 10 KHz a 7 ptos/década y 5 mV de amplitud. Como medio corrosivo se emplearon soluciones de cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) al 3.5%p/v. El tiempo de estabilización para el potencial de corrosión fue de media hora para los sustratos de magnesio recubiertos.

A partir de los datos recolectados se procedió a analizar los fenómenos de corrosión presentes, calcular la velocidad de corrosión y mediante la obtención de un circuito equivalente, caracterizar el comportamiento de corrosión de los recubrimientos.

Actividad 7. Discusión general y análisis de resultados

Con los resultados obtenidos se calculó la velocidad de corrosión de los recubrimientos electroless Ni/P sobre Mg realizados, se analizó y caracterizó mediante circuitos equivalentes el mecanismo de corrosión de estos recubrimientos y se analizó las relaciones existentes entre las condiciones de operación de los baños electroless Ni/P y las propiedades de los recubrimientos,

Actividad 8. Presentación del informe final y socialización de los resultados

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN

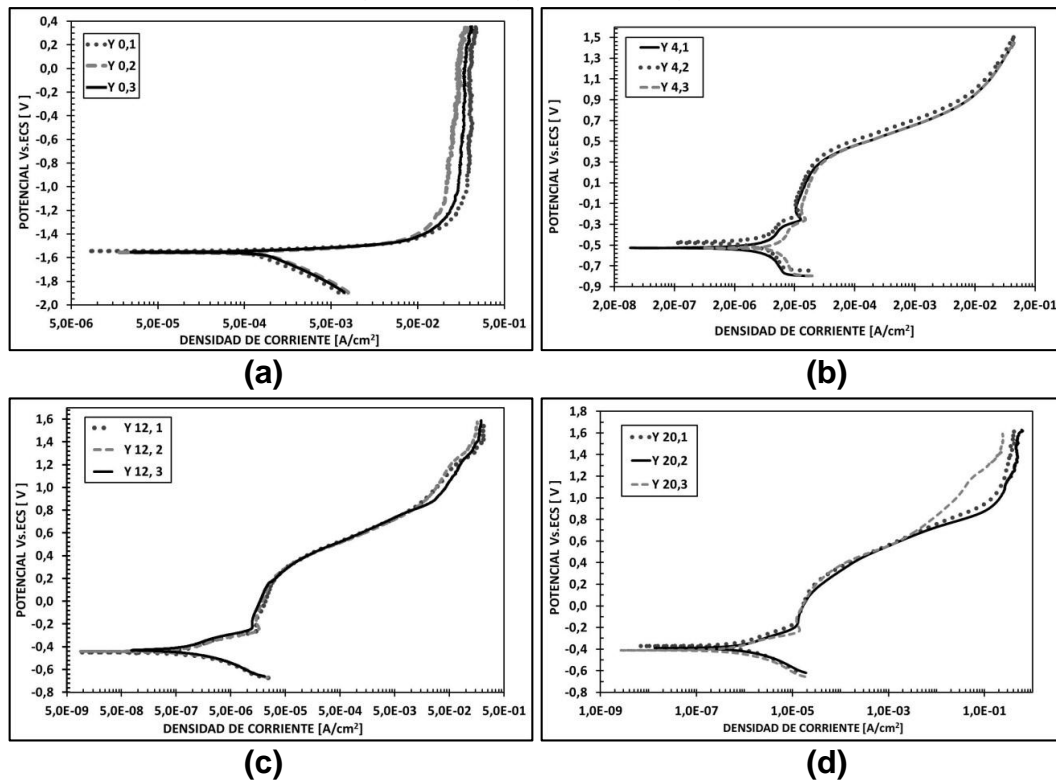
Se procedió a elaborar el informe final y un artículo para ser publicado en una revista indexada, preferiblemente de carácter internacional. Además, se sustentará ante la comunidad universitaria el informe final y se socializarán los resultados obtenidos mediante la participación en un evento científico.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA EN NaCl AL 3.5%p/v

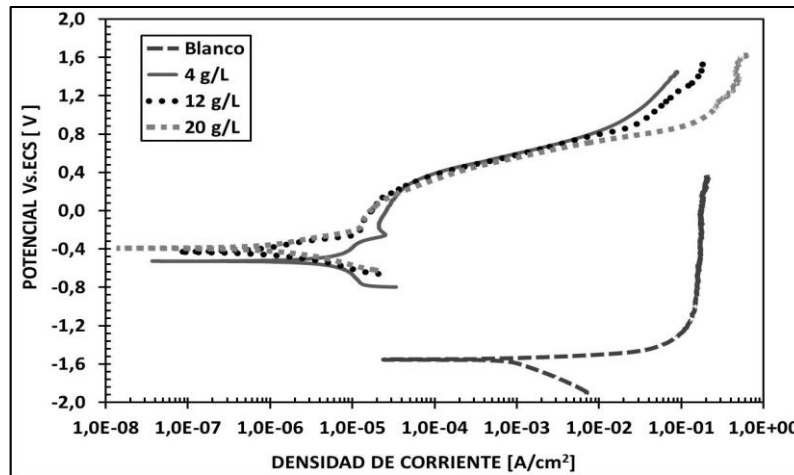
Las repeticiones planteadas en el diseño de experimentos para cada concentración de NH_4HF_2 , ver Tabla 1, presentaron un comportamiento y datos muy similares para las curvas de polarización potenciodinámicas, tal como se muestra en las Figura 2. Esta similitud confirma una buena reproducibilidad de los procedimientos aplicados y permite tomar la curva central como la mediana aritmética de los datos, con el fin de mejorar el análisis estadístico de los resultados, ver Figura 3.

Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica en NaCl al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimientos a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L



Fuente: La autora

Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl al 3.5%p/v seleccionadas para el cálculo de la velocidad de corrosión



Fuente: La autora

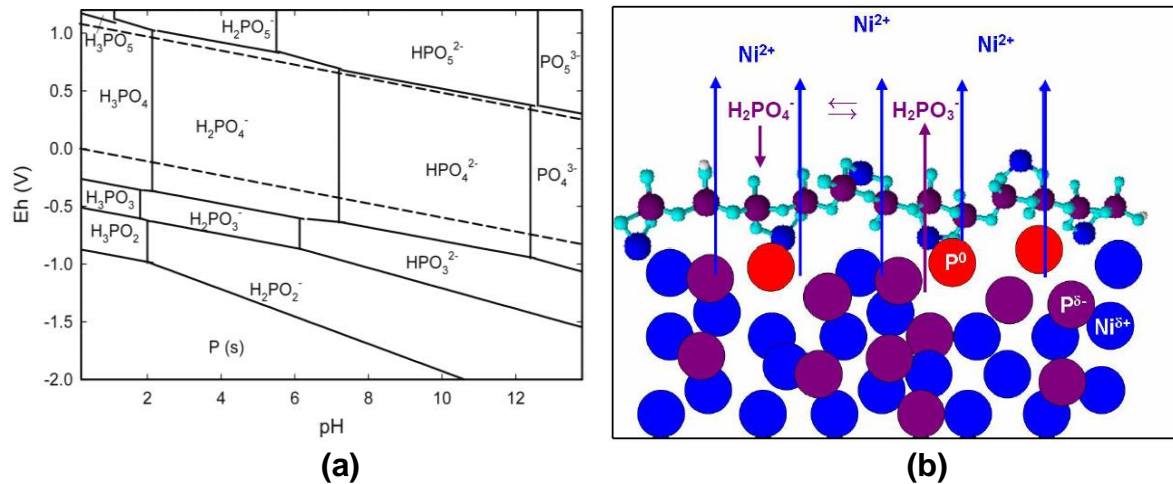
En las curvas de polarización potenciodinámicas presentadas en la Figura 2, se observa como los tres recubrimientos, en comparación con el blanco, desplazan significativamente el potencial de corrosión a un potencial más noble, disminuyen la corriente de corrosión y a su vez presentan una menor velocidad en la primera zona de disolución activa. Este resultado indica que los recubrimientos obtenidos disminuyen sustancialmente la velocidad a la corrosión de los sustratos de magnesio en presencia de iones cloruro.

Los tres recubrimientos presentan una zona de pasivación entre -400mV y 300mV. De acuerdo al diagrama de Pourbaix del fósforo, Figura 4(a), en ese rango de potencial y a pH neutros, es posible la formación de una capa de iones hidrógenofosfito, la cual posteriormente puede oxidarse para formar iones dihidrógenofosfato de acuerdo a las reacciones (6) y (7).



Los aniones dihidrógenofosfato pueden ser adsorbidos en la superficie del recubrimiento formando cadenas polifosfatos que tienen una menor solubilidad en agua. Esta capa de polifosfatos puede actuar como una barrera adicional entre la superficie de la aleación y la solución de electrolito [39], ver Figura 4(b).

Figura 4. Diagramas (a) de Pourbaix para el fósforo en agua a 25°C, y (b) de la posible capa pasiva formada en la superficie de los recubrimientos electroless Ni/P



Fuente: Referencia [39]

Al analizar el recubrimiento obtenido a una concentración de 4 g/L, se observa que a pesar de tener una zona de pasivación anódica más marcada, ofrece la menor protección contra la corrosión, ya que se encuentra a potenciales más bajos y a mayores densidades de corriente en comparación con los otros dos recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos a 12 g/L y 20 g/L tienen un comportamiento parecido, ofreciendo una protección similar contra la corrosión al sustrato de magnesio. En la Tabla 5 se presentan los potenciales, las corrientes y las velocidades de corrosión de los recubrimientos y del blanco calculados según la norma ASTM G-102 [40]. Se observa que aunque el recubrimiento obtenido a 20 g/L es termodinámicamente 45 mV más estable con respecto al de 12 g/L, las velocidades de corrosión de ambos recubrimientos son muy similares ya que

poseen densidades de corriente de corrosión cercanas. Comparando el potencial y la corriente de corrosión del blanco con respecto al del recubrimiento de 12 g/L, se calcula un aumento del potencial de corrosión de 1118 mV y se observa una disminución de la corriente de corrosión desde 775 μ A a 1.84 μ A.

Tabla 5. Potenciales, corrientes y velocidades de corrosión en NaCl al 3.5%p/v calculados para el blanco y los diferentes recubrimientos obtenidos.

Probeta	E_{corr} [mV vs ECS]	I_{corr} [A]	V_{corr}	
			[mpy]	[mm/yr]
Blanco	-1548.6	7.75E-04	696.9	17.693
4 g/L	-524.1	3.69E-06	3.315	0.084
12 g/L	-430.4	1.84E-06	1.651	0.042
20 g/L	-385.2	1.83E-06	1.650	0.042

Fuente: La autora

Trabajos similares, los cuales emplearon procedimientos libres de HF y cromatos para obtener los recubrimientos electroless Ni/P y en donde la evaluación potenciodinámica se realizó en NaCl al 3.5%p/v, reportan aumentos en el potencial de corrosión entre 250 mV y 1040 mV; sin embargo estos mismos trabajos reportan una mínima disminución de la corriente de corrosión, parámetro del cual depende en mayor parte la velocidad de corrosión [11, 41].

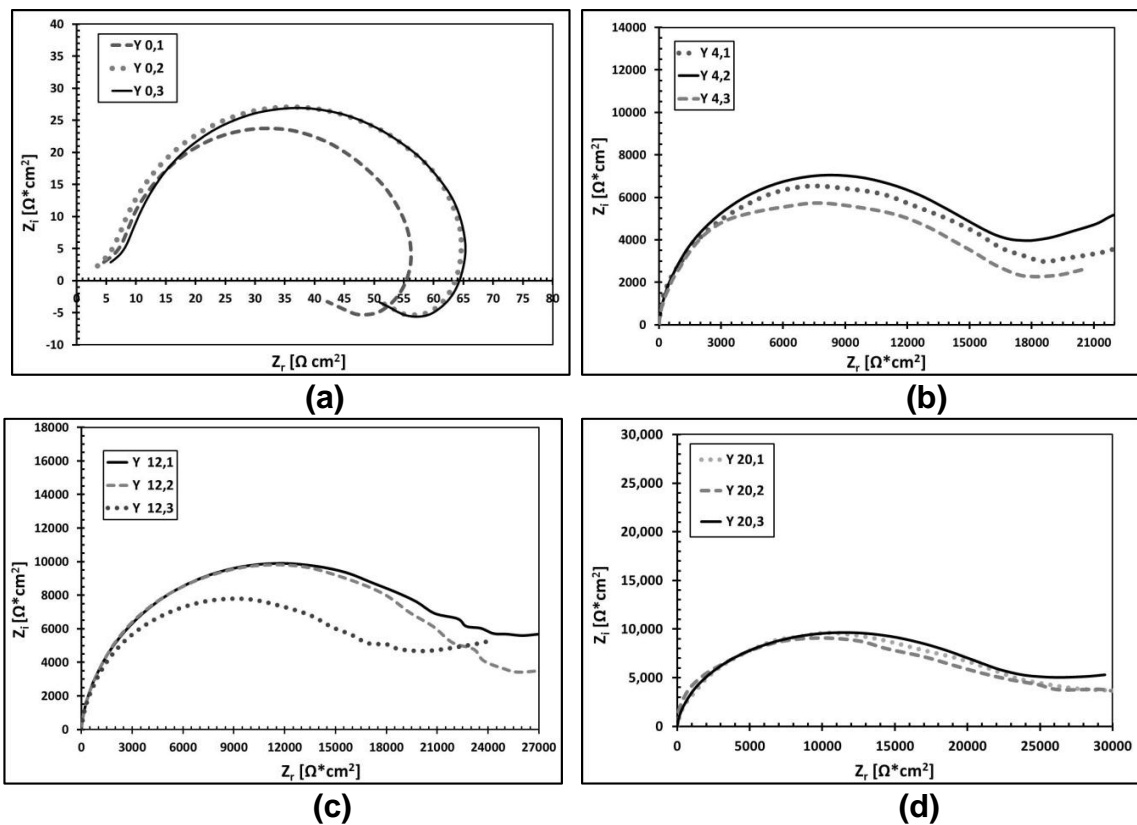
La literatura reporta potenciales y corrientes de corrosión para recubrimientos electroless Ni/P obtenidos a partir de procesos de activación con cromatos y ácido fluorhídrico y evaluados en soluciones de NaCl, del mismo orden a los presentados en la Tabla 5 [10, 22, 35].

8.2 DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS EN NaCl AL 3.5%p/v

En la Figura 5 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para el blanco y para los tres recubrimientos evaluados. Al igual que en las curvas de polarización

potenciodinámicas, las repeticiones planteadas en el diseño de experimentos, presentan una reproducibilidad aceptable. Para continuar con el análisis de resultados se seleccionó el diagrama de Nyquist que presentaba la mayor amplitud del bucle capacitivo para cada condición, ver Figura 6.

Figura 5. Diagramas de Nyquist en NaCl al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimiento a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.



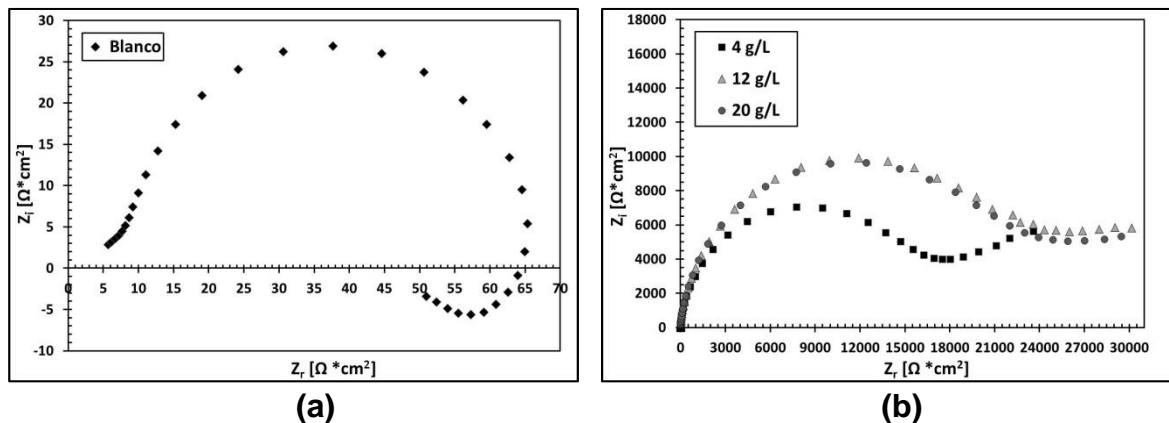
Fuente: La autora

Se observa que el diagrama de Nyquist obtenido para el blanco, Figura 6(a), muestra dos bucles o procesos definidos, el primero de carácter capacitivo, que abarca las zonas de frecuencias altas y medias, y el segundo bucle, de carácter inductivo a bajas frecuencias. Con base en el rango de frecuencias y forma de cada bucle se puede adjudicar el bucle capacitivo a los procesos de transferencia

de carga, y el bucle inductivo a los procesos de transferencia de masa (difusión, adsorción y desorción superficial de especies) [42].

Los recubrimientos electroless analizados presentaron curvas similares de diferente tamaño, lo cual indica que ocurre fundamentalmente el mismo proceso en todos los casos, ver Figura 6(b). Los diagramas de estos recubrimientos, presentan un sólo bucle o proceso definido de carácter capacitivo a altas frecuencias relacionado con los procesos de transferencia de carga [42].

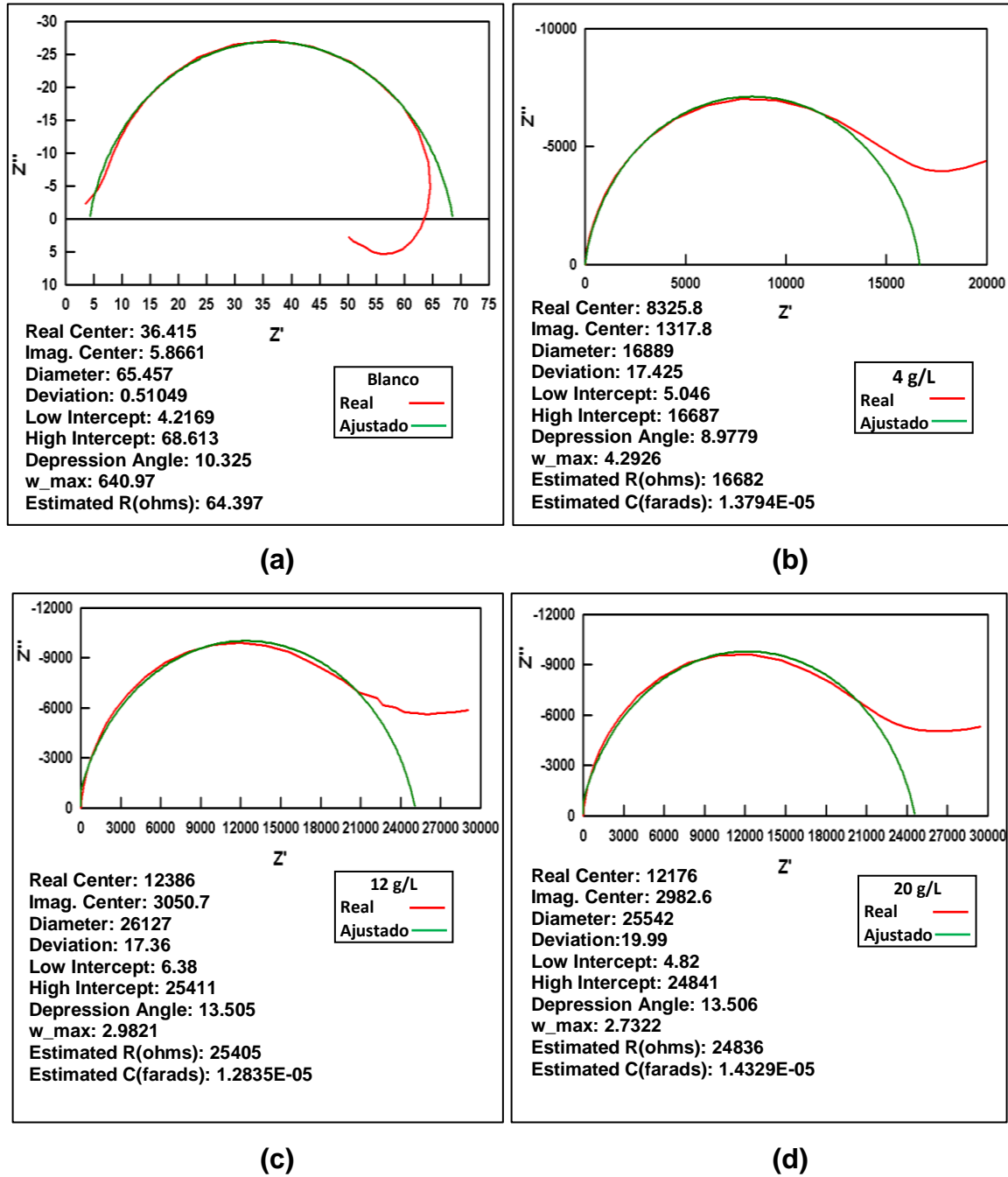
Figura 6. Diagramas de Nyquist en NaCl 3.5%p/v seleccionados para el cálculo de la resistencia a la polarización de las probetas (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P.



Fuente: La autora

Para realizar el análisis de los diagramas de Nyquist presentados en la Figura 6, con ayuda del programa Zview, se realizó la extrapolación del único bucle capacitivo observado en cada diagrama sobre el eje x con el fin de obtener una primera aproximación al valor de la resistencia a la polarización (R_p), del blanco y de los recubrimientos obtenidos, tal como se presenta en la Figura 7.

Figura 7. Extrapolación de los diagramas de Nyquist obtenidos NaCl al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimiento a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L



Fuente: La autora

En una segunda aproximación, a partir de las gráficas de Tafel construidas de las curvas de polarización potenciodinámicas y con base en la norma ASTM G-102 [40], se calculó la R_p tanto del blanco como de los recubrimientos electroless. Al comparar los valores de R_p obtenidos por ambos métodos, ver Tabla 6, se observa un porcentaje de error aceptable para el caso de los tres recubrimientos. El alto porcentaje de error que presenta el cálculo de la R_p del blanco, se debe a que el proceso de corrosión del magnesio en NaCl al 3.5%p/v se encuentra controlado por los procesos difusionales, por tanto no es correcto emplear el método de las pendientes de Tafel para hacer este tipo de cálculos [43].

Tabla 6. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir del método de las pendientes Tafel y los diagramas de Nyquist, obtenidos en NaCl al 3.5%

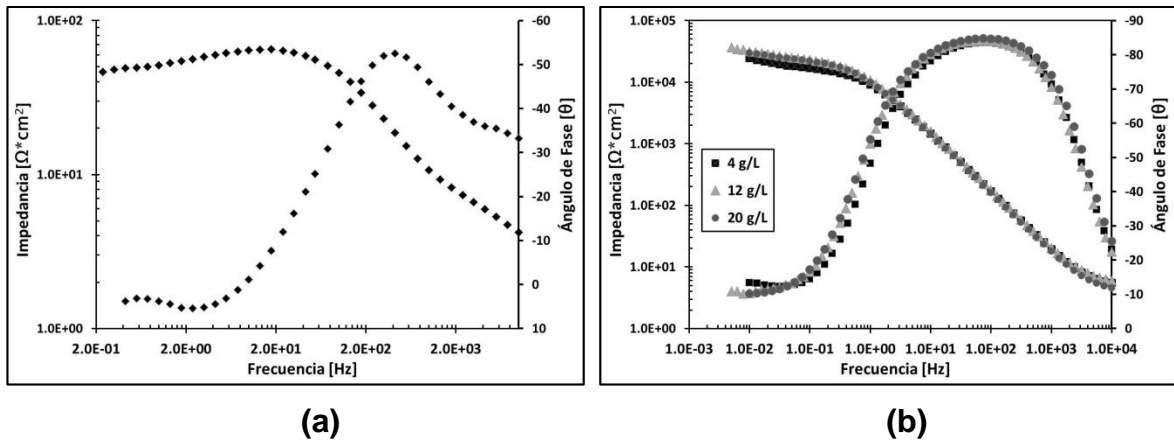
Probeta	R_p [Ω/cm^2] Tafel	R_p [Ω/cm^2] Nyquist	%Error
Blanco	20.63	64.40	212.2%
4 g/L	15113	16682	10.4%
12 g/L	27948	25405	9.10%
20 g/L	27199	24836	8.69%

Fuente: La autora

8.3 DIAGRAMAS DE BODE OBTENIDOS EN NaCl AL 3.5%p/v

En la Figura 8 se presentan los diagramas de Bode obtenidos tanto para el blanco como para los recubrimientos obtenidos. El análisis de los diagramas de Bode se realizó con el ajuste de circuitos equivalente empleando el programa Zview.

Figura 8. Diagramas de Bode obtenidos en NaCl al 3.5%p/v para (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P



Fuente: La autora

Para explicar el comportamiento de la probeta blanco observado en diagrama de bode de la Figura 8(a), en una primera aproximación se asumieron dos constantes de tiempo, una de carácter capacitivo asociada a los fenómenos de transferencia de carga y otra de carácter inductivo asociada a los fenómenos de transferencia de masa (difusión-adsorción), y se realizó el ajuste los datos al circuito equivalente presentado en la Figura 9(a), en donde:

R_s : Resistencia de la solución de NaCl al 3.5%p/v

R_{tc} : Resistencia a la transferencia de carga de la doble capa

CPC_1 : Capacitancia de la doble capa electroquímica formada

R_a : Resistencia de la inductancia asociada a los fenómenos de difusión y adsorción

L_a : Inductancia asociada a los fenómenos de difusión-adsorción

Esta primera aproximación tiene un ajuste aceptable con un chi-cuadrado del orden de 10^{-3} , y ha sido utilizada por varios autores para explicar el mecanismo de

corrosión tanto del magnesio como de varias de sus aleaciones en solución de NaCl al 3.5% [44, 45]. En este caso, debido a que se está asumiendo un sólo proceso de carácter capacitivo, el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) corresponde al valor de la resistencia a la polarización (R_p).

En una segunda aproximación se asumieron tres constantes de tiempo, dos de carácter capacitivo asociadas a los fenómenos de transferencia de carga (altas frecuencias) y difusión (frecuencias medias), y una de carácter inductivo (bajas frecuencias) asociada a los fenómenos de adsorción/desorción de especies. Para este caso los datos se ajustaron al circuito equivalente presentado en la Figura 9(b) con un mejor chi-cuadrado, del orden de 10^{-4} , en donde:

R_s : Resistencia de la solución de NaCl al 3.5%p/v

R_{tc} : Resistencia a la transferencia de carga de la doble capa

CPC_1 : Capacitancia de la doble capa electroquímica formada.

R_c : Resistencia de la capa de productos de corrosión

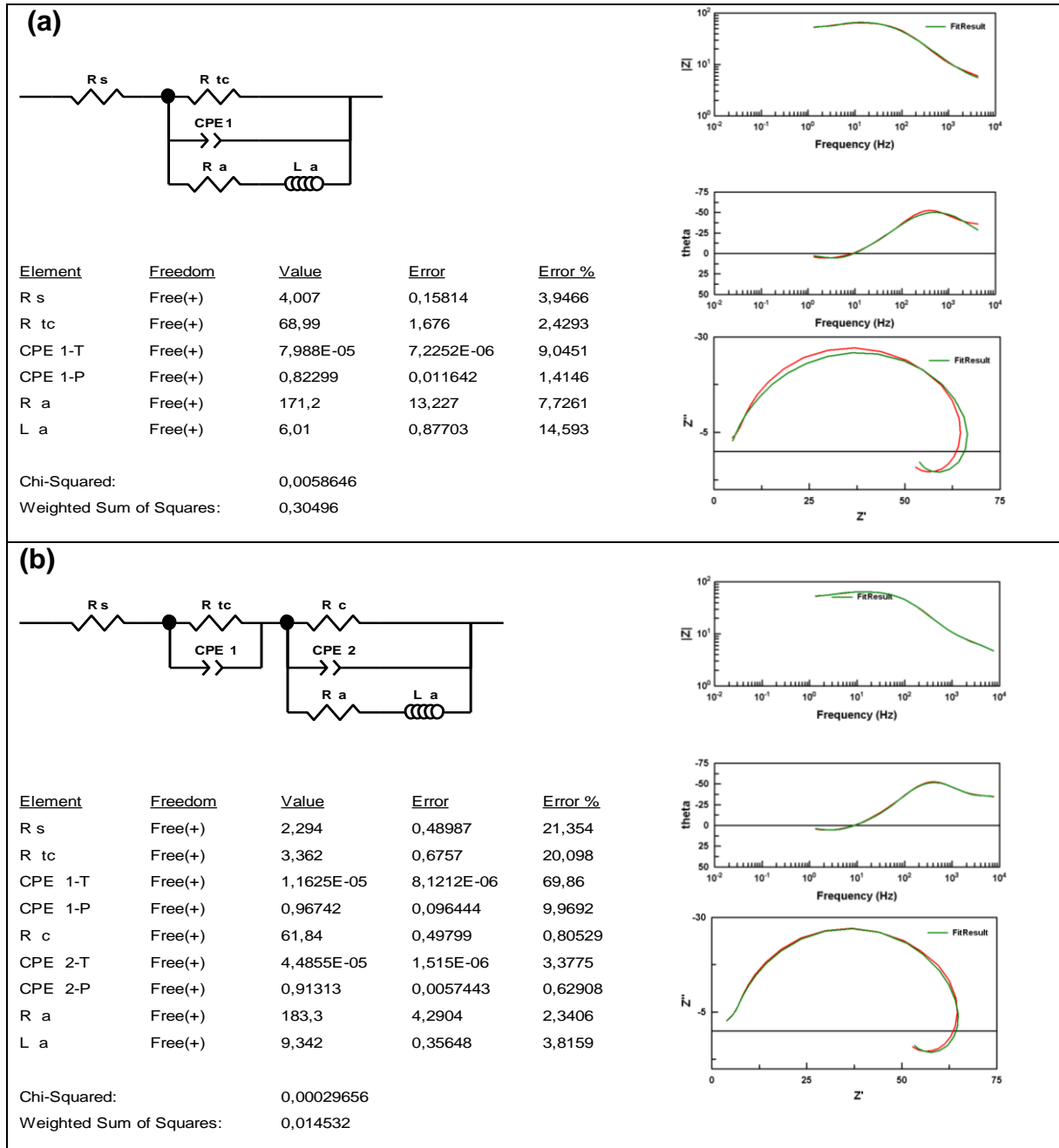
CPC_2 : Capacitancia de la capa de productos de corrosión

R_a : Resistencia de la inductancia asociada a los fenómenos de adsorción/desorción

L_a : Inductancia asociada a los fenómenos de adsorción/desorción

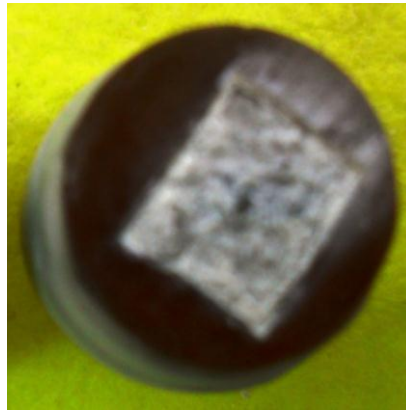
Debido a que en el modelo de la Figura 9(b) se están asumiendo dos procesos de carácter capacitivo, el valor de la R_p corresponde a las sumatoria de las resistencias de estos dos procesos ($R_{tc}+R_c$). La inclusión del primer elemento de fase constante (CPE_1) obedece a que la preparación superficial de los blancos se realizó por sandblasting, generando una rugosidad superficial considerable. En el caso del CPE_2 , tal como se observa en la Figura 10, la capa de productos de corrosión formada también presenta una alta rugosidad.

Figura 9. Circuitos de impedancia equivalentes, usados para modelar el comportamiento de la probeta blanco en NaCl al 3.5%p/v con (a) dos constantes de tiempo y (b) tres constantes de tiempo.



Fuente: La autora

Figura 10. Aspecto superficial del blanco (magnesio) con los productos de corrosión formados por exposición a NaCl al 3.5%



Fuente: La autora

En una primera aproximación al comportamiento observado en los diagramas de Bode para los recubrimientos evaluados, Figura 8(b), se empleó en los tres casos un circuito de Randles, en el cual se reemplazó el capacitor por un elemento de fase constante (CPE), ver Figura 11. La inclusión del CPE obedece a la rugosidad característica de los recubrimientos electroless Ni/P confirmada con la técnica SEM, ver Figura 12.

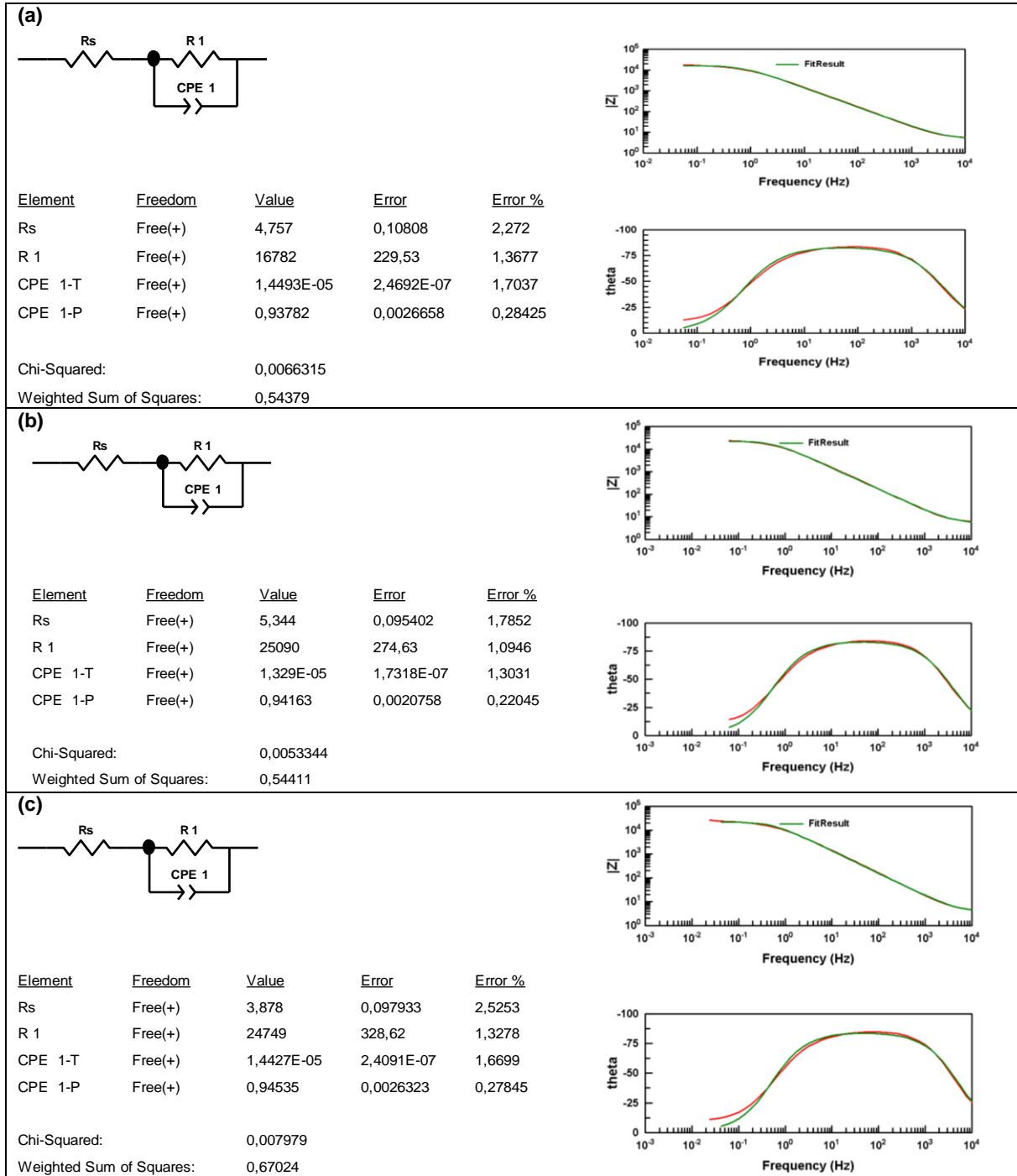
Esta primera aproximación tiene un ajuste de los datos aceptable con un chi-cuadrado del orden de 10^{-3} , y sólo tiene en cuenta la doble capa formada entre la solución de NaCl al 3.5%p/v y los recubrimientos electroless Ni/P analizados, en donde:

R_s : Resistencia de la solución de NaCl al 3.5%p/v.

R_1 : La resistencia a la transferencia de carga del sistema.

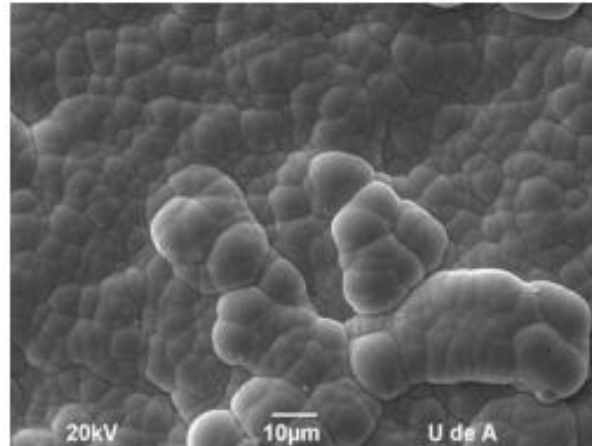
CPE_1 : La capacitancia de la doble capa electroquímica formada.

Figura 11. Circuito de impedancia equivalente, usado para modelar con una constante de tiempo, el comportamiento en NaCl al 3.5%p/v de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 de (a) 4 g/L, (b) 12g/L y (c) 20 g/L



Fuente: La autora

Figura 12. Morfología superficial del recubrimiento obtenido a una concentración de NH_4HF_2 de 12 g/L.



Fuente: La autora

En una segunda aproximación se empleó en los tres casos el circuito equivalente presentado en la Figura 13, al cual los datos presentaron un mejor ajuste con un chi-cuadrado del orden de 10^{-4} , y en donde:

R_s : Resistencia de la solución de NaCl al 3.5%p/v

R_1 : La resistencia a la transferencia de carga de la doble capa

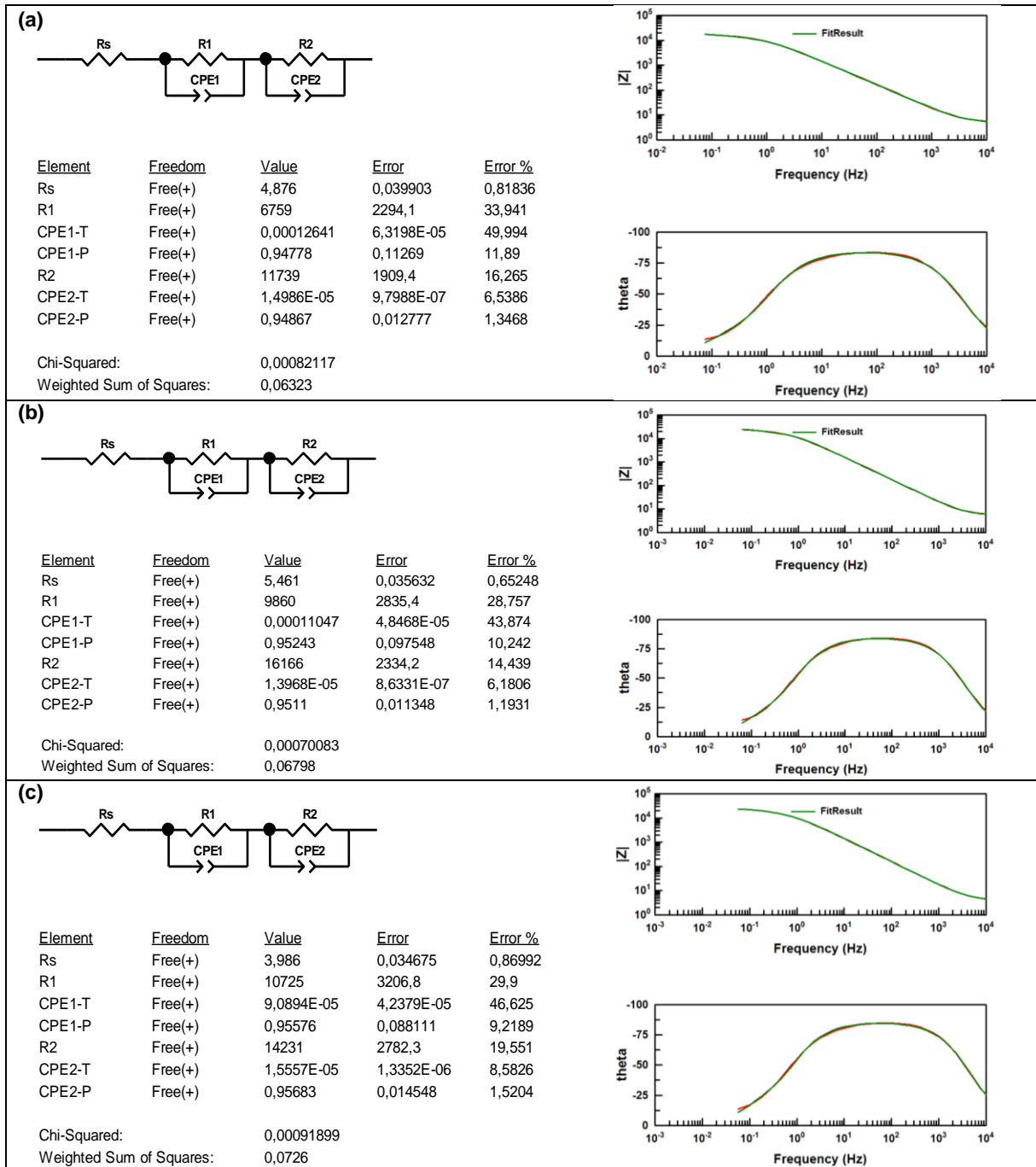
CPE_1 : La capacitancia de la doble capa electroquímica

R_2 : La resistencia del recubrimiento electroless Ni/P

CPE_2 : La capacitancia del recubrimiento electroless Ni/P

Las dos constantes de tiempo incluidas en esta segunda aproximación son de carácter capacitivo, por tanto la resistencia a la polarización será igual a la suma de las dos resistencias del modelo (R_1 y R_2).

Figura 13. Circuito de impedancia equivalente usado para modelar con dos constantes de tiempo, el comportamiento en NaCl al 3.5%p/V de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 de (a) 4 g/L, (b) 12g/L, y (b) 20 g/L.



Fuente: La autora

En la Tabla 7 se comparan los valores de resistencia a la polarización, R_p , obtenidos por el método de las pendientes de Tafel, la extrapolación del diagrama de Nyquist y las aproximaciones empleando circuitos equivalentes. Se observa, que los valores de R_p predichos por los circuitos equivalentes son lógicos y similares a los calculados por los otros dos métodos y están en el mismo orden de magnitud.

Tabla 7. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir de las pendientes de Tafel, los diagramas de Nyquist y los modelos de circuitos equivalentes obtenidos en NaCl al 3.5%p/v.

Probeta	R_p [Ω] Tafel	R_p [Ω] Nyquist	R_p [Ω] Circuito Modelo 1	R_p [Ω] Circuito Modelo 2
Blanco	20.63	64.40	68.99	65.20
4 g/L	15113	16682	16782	18498
12 g/L	27948	25405	25090	26026
20 g/L	27199	24836	24749	24956

Fuente: La autora

8.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN NaCl AL 3.5%p/v

Mediante un programa estadístico se analizó el diseño de experimentos planteado en la Tabla 1. Como se aprecia en la Tabla 8, se encontró que la variación en la R_p (variable de respuesta) de los tres recubrimientos analizados se debe a la variación de la concentración de la fuente de iones flúor (variable de estudio) y no a variaciones experimentales al realizar cada recubrimiento (error experimental).

Tabla 8. Análisis de varianza realizado a la variables de respuesta Rp para los recubrimiento obtenidos a las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de NaCl al 3.5%p/v

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón F	Valor P
Intergupo	1.39783E8	2	6.98916E7	25.46	0.0012
Intragruppo o Error	1.64686E7	6	2.74476E6		
Total (Corregido)	1.56252E8	8			

Fuente: La autora

Mediante la prueba de comparaciones múltiples de Fischer se determinó que los recubrimientos obtenidos a partir de las concentraciones de Bifluoruro de Amonio de 12 y 20 g/L no eran estadísticamente diferentes, ver Tabla 9. Esto se debe a que el efecto de los iones flúor en la solución 1, es el de crear una capa inicial de MgF_2 sobre la superficie de la probeta de magnesio, que es posteriormente removida y reemplazada por el depósito electroless Ni/P [46]. Esta capa de MgF_2 funciona como inhibidora del proceso de corrosión del magnesio en las condiciones del baño mejorando el proceso de adhesión del depósito electroless Ni/P.

Una concentración de 4 g/L de la fuente de iones flúor resulta insuficiente para que la capa de MgF_2 se forme rápida y homogéneamente sobre la superficie del magnesio, por consiguiente genera un recubrimiento con una menor R_p . El hecho que a una concentración de 12 g/L se obtengan estadísticamente los mismos resultados que a 20 g/L, indica que a una concentración de 12 g/L ya se tiene en la solución la cantidad suficiente de iones flúor para formar y mantener la capa de MgF_2 , y una presencia adicional de iones flúor no tendrá un efecto positivo.

Tabla 9. Resultado de la prueba de comparaciones múltiples de Fischer con un nivel de confianza del 95% para las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de NaCl al 3.5%p/v

Concentración	No. de Muestras	R _p Promedio	Grupos Homogéneos	Contrastes	Significancia	Diferencia
1 (4 g/L)	3	16567,0	X	1 - 2	Si	-6772,67
2 (12 g/L)	3	23339,7	X	1 - 3	Si	-9343,67
3 (20 g/L)	3	25910,7	X	2 - 3	No	-2571,0

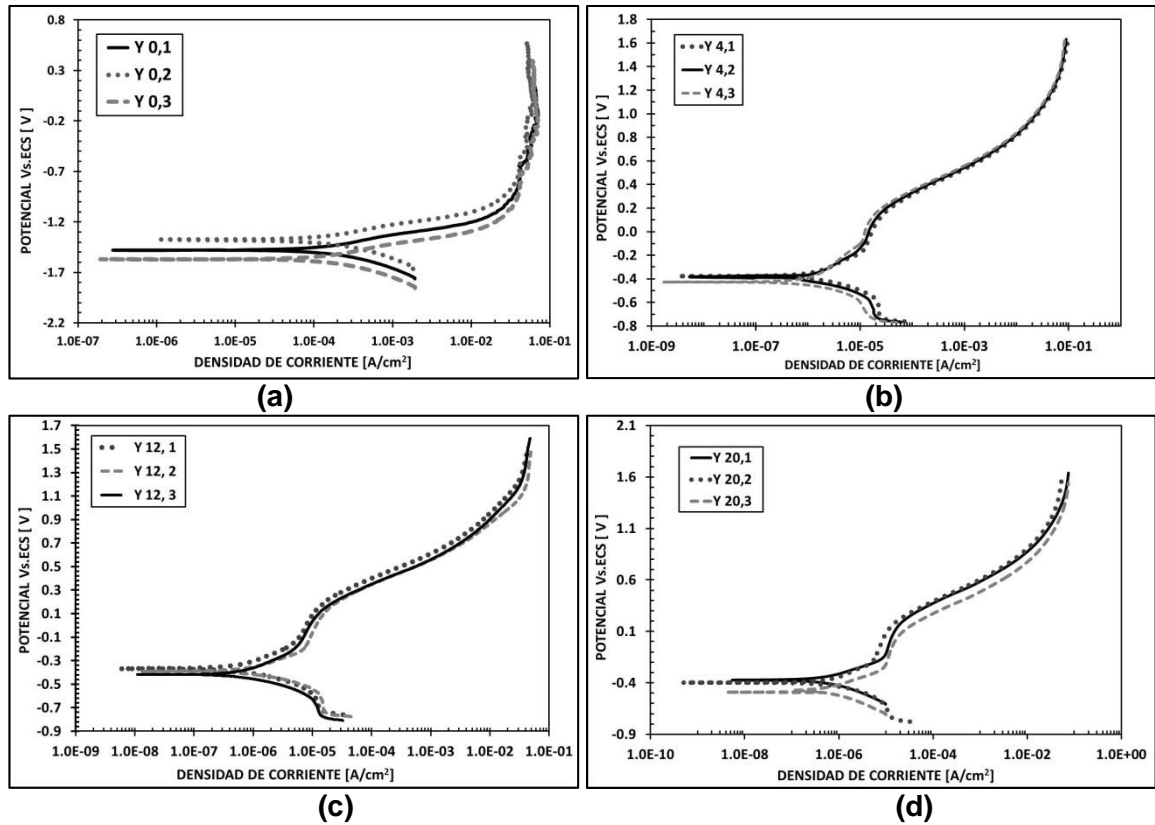
Fuente: La autora

8.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA EN Na₂SO₄ al 3.5%

En la Figura 14 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en solución de Na₂SO₄ al 3.5%p/v, para el blanco y para los recubrimientos electroless Ni/P evaluados. La buena reproducibilidad obtenida permite nuevamente tomar la curva central como la mediana aritmética de los datos, con el fin de mejorar y simplificar el análisis de los datos, ver Figura 15.

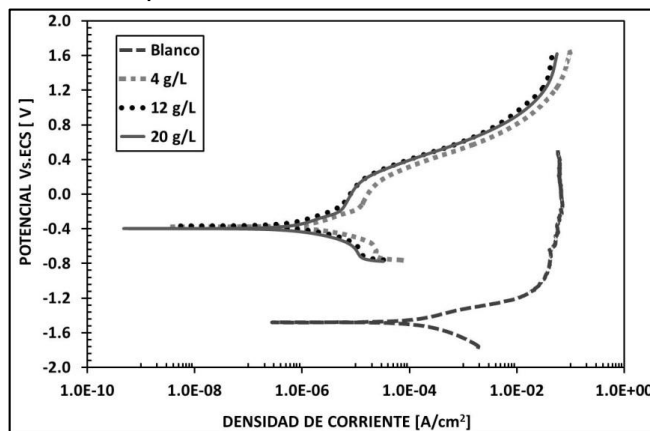
Al comparar la curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas, ver Figura 15, se observa que los tres recubrimientos electroless Ni/P tienen el mismo comportamiento, disminuyendo significativamente el potencial de corrosión a un potencial más noble, la corriente de corrosión y a su vez presentan una menor pendiente en la primera zona de disolución activa. Este resultado indica que los recubrimientos obtenidos también reducen sustancialmente la velocidad a la corrosión de los sustratos de magnesio en presencia de iones sulfato. La zona pasiva, observada para los tres recubrimientos entre -300mV y 200mV, se debe también a la formación de una capa polifosfatos de baja solubilidad en el agua, tal como se explicó en la sección 8.1, acorde a las reacciones (6) y (7).

Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámica en Na_2SO_4 al 3.5p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimientos a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.



Fuente: La autora

Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámicas en Na_2SO_4 al 3.5%p/v seleccionadas para el cálculo de la velocidad de corrosión.



Fuente: La autora

En la Tabla 10 se presentan los potenciales, las corrientes y las velocidades de corrosión de los recubrimientos y del blanco calculados según la norma ASTM G-102 [40]. Se observa que aunque el recubrimiento obtenido a 12 g/L es termodinámicamente 22 mV más estable con respecto al de 20 g/L, las velocidades de corrosión de ambos recubrimientos son muy similares ya que poseen densidades de corriente de corrosión cercanas. Comparando el potencial y la corriente de corrosión del blanco con respecto al del recubrimiento de 12 g/L, se calcula un aumento del potencial de corrosión de 1116 mV y se observa una disminución de la corriente de corrosión desde 105 μ A a 0,681 μ A.

Tabla 10. Potenciales, corrientes y velocidades de corrosión en Na_2SO_4 al 3.5%p/v calculados para el blanco y los diferentes recubrimientos obtenidos.

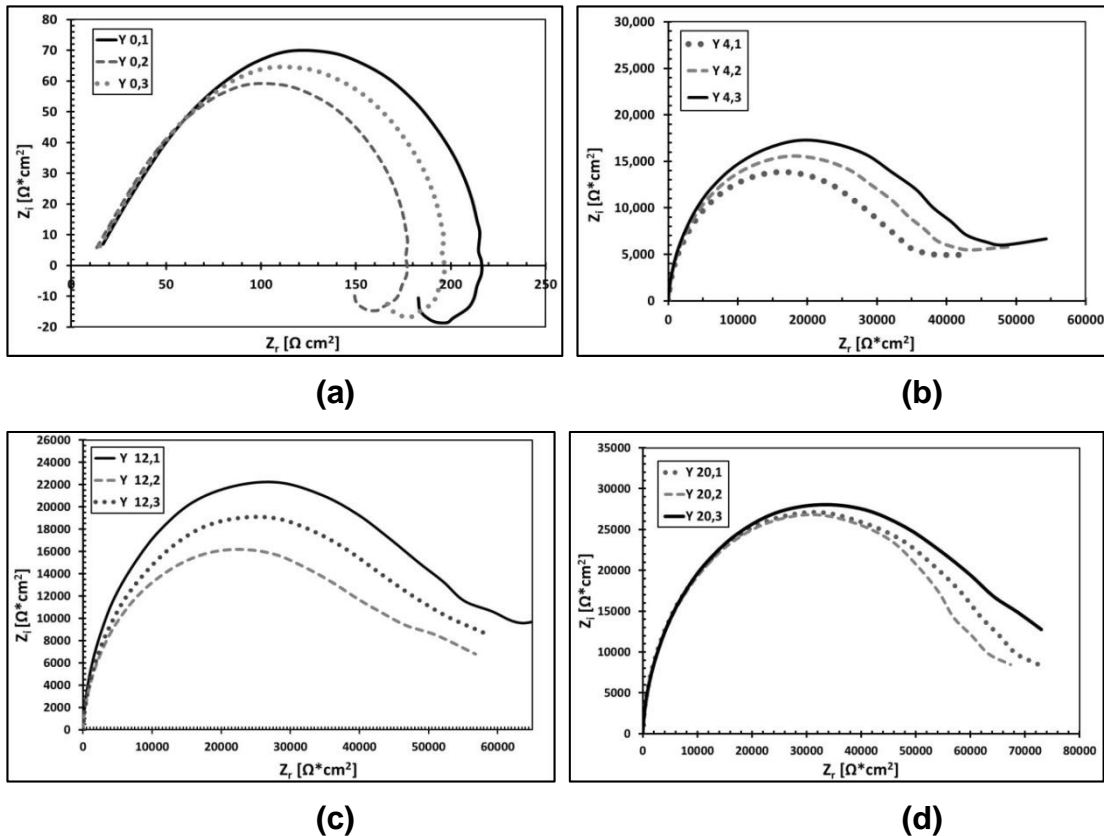
Probeta	E_{corr}	I_{corr}	V_{corr}	
	[mV vs ECS]	[A]	[mpy]	[mm/yr]
Blanco	-1475.7	1.05E-04	94.776	2.406
4 g/L	-368.3	9.30E-07	0.836	0.021
12 g/L	-360.1	6.81E-07	0.613	0.016
20 g/L	-382.1	6.57E-07	0.591	0.015

Fuente: La autora

8.6 DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS EN Na_2SO_4 AL 3.5%p/v

En la Figura 16 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para el blanco y para los tres recubrimientos evaluados, los cuales presentan una buena reproducibilidad. Para continuar con el análisis de resultados se seleccionó el diagrama de Nyquist que presentaba la mayor amplitud del bucle capacitivo para cada condición, ver Figura 17.

Figura 16 . Diagramas de Nyquist en Na_2SO_4 al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimientos a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.

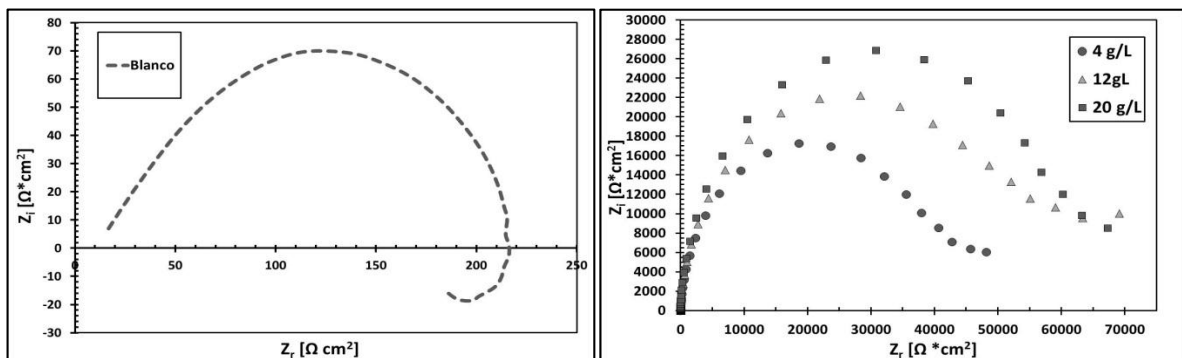


Fuente: La autora

Se observa que el diagrama de Nyquist obtenido para el blanco, Figura 17(a), muestra dos bucles o procesos definidos, el primero de carácter capacitivo que abarca las zonas de frecuencias altas y medias, y el segundo bucle, de carácter inductivo a bajas frecuencias. Con base en el rango de frecuencias y forma de cada bucle se puede adjudicar el bucle capacitivo a los procesos de transferencia de carga, y el bucle inductivo a los procesos de transferencia de masa (difusión, adsorción y desorción superficial de especies) [42].

Los recubrimientos electroless analizados presentaron curvas similares de diferente tamaño, lo cual indica que ocurre fundamentalmente el mismo proceso en todos los casos, ver Figura 17(b). Los diagramas de estos recubrimientos, presentan un sólo bucle o proceso definido de carácter capacitivo a altas frecuencias relacionado con los procesos de transferencia de carga [42].

Figura 17. Diagramas de Nyquist en Na_2SO_4 al 3.5%p/v seleccionados para el cálculo de la resistencia a la polarización de las probetas (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P



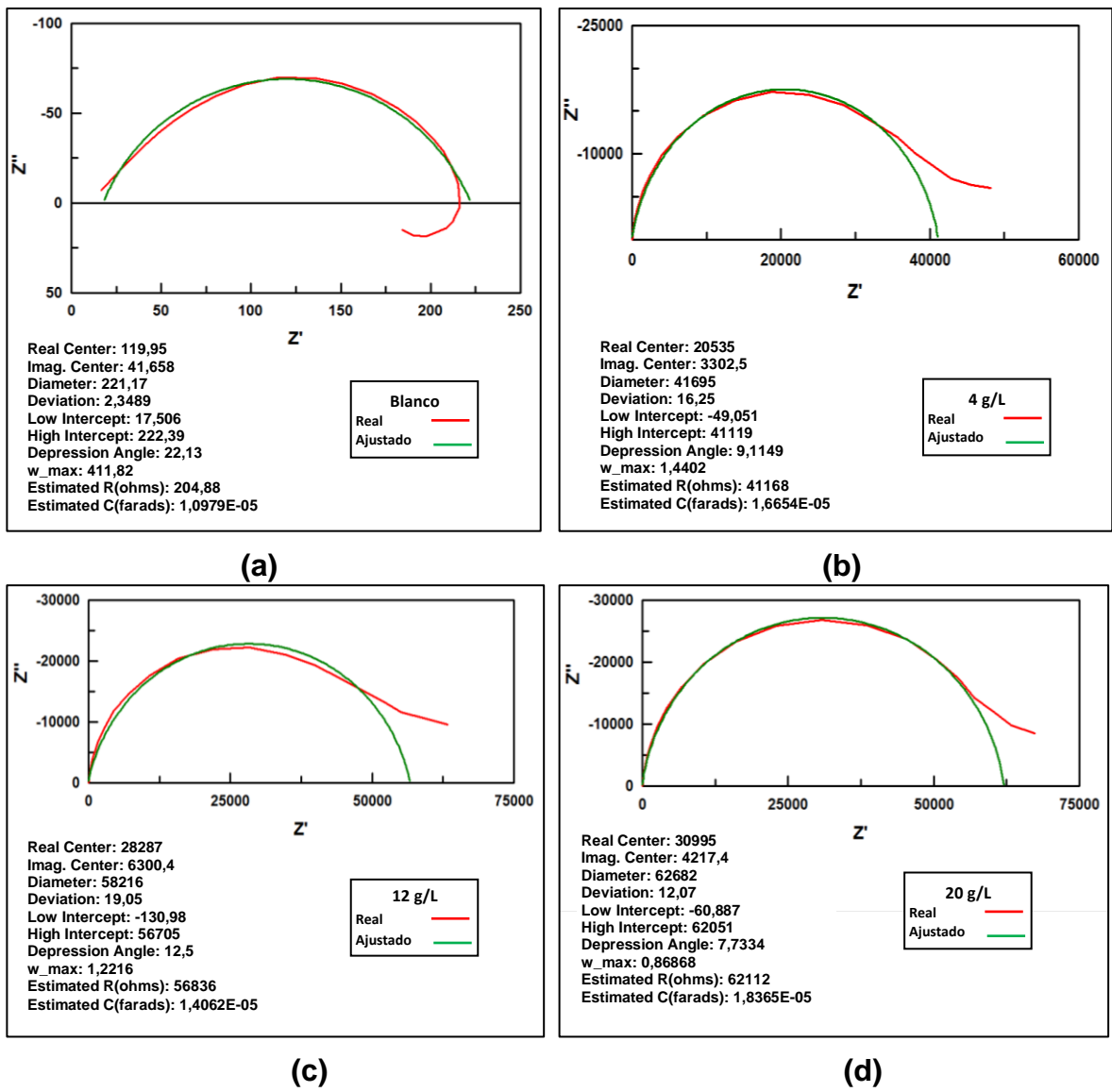
Fuente: La autora

En la Figura 18 se presentan las extrapolaciones sobre el eje x realizadas a los diagramas de Nyquist, con el fin de determinar solo la resistencia a la polarización (R_p) del blanco y de los recubrimientos obtenidos.

También se calculó el valor de R_p a partir de las gráficas de Tafel construidas de las curvas de polarización potenciodinámicas, con base en la norma ASTM G-102 [40]. Ambos valores de R_p calculados se comparan en la Tabla 11, en donde se observa un bajo porcentaje de error entre los dos métodos para el caso de los recubrimientos analizados. Por otra parte, el alto porcentaje de error que presenta el cálculo del valor de R_p del blanco, se debe a que el proceso de corrosión del

magnesio en Na_2SO_4 al 3.5%p/v se encuentra controlado por los procesos difusionales, por tanto no es correcto emplear el método de las pendientes de Tafel para hacer este tipo de cálculos [43, 47].

Figura 18. Extrapolación de los diagramas de Nyquist obtenidos en Na_2SO_4 al 3.5%p/v de las probetas (a) blanco, y con recubrimiento a concentraciones de NH_4HF_2 de (b) 4 g/L, (c) 12 g/L y (d) 20g/L.



Fuente: La autora

Tabla 11. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir de las curvas de Tafel y los diagramas de Nyquist, obtenidos en Na₂SO₄ al 3.5%p/v.

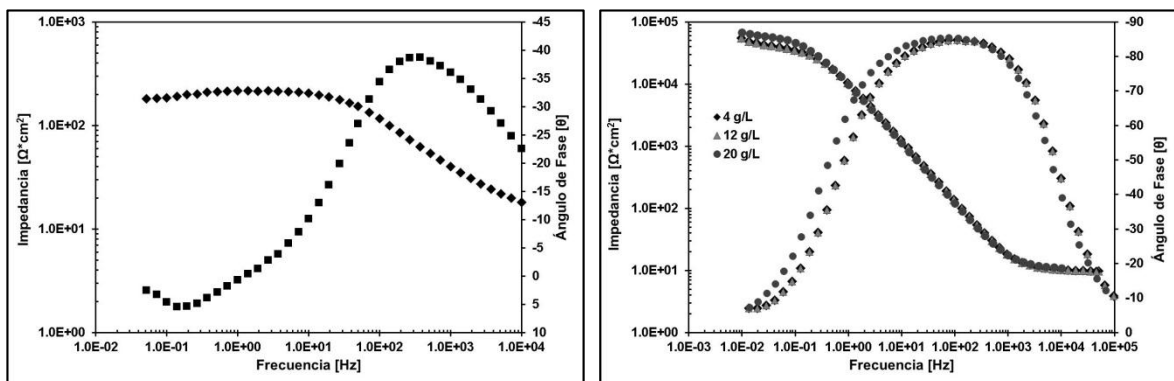
Probeta	R _p [Ω]	R _p [Ω]	%Error
	Tafel	Nyquist	
Blanco	325.92	208,6	36.01
4 g/L	40432.22	38887	1.38
12 g/L	59928.17	56836	5.16
20 g/L	58809.20	62387	6.08

Fuente: La autora

8.7 DIAGRAMAS DE BODE OBTENIDOS EN Na₂SO₄ AL 3.5%p/v

En la Figura 19 se presentan los diagramas de Bode obtenidos tanto para el blanco como para los recubrimientos evaluados en solución de Na₂SO₄ al 3.5%p/v. El análisis de los diagramas de Bode se realizó con el ajuste de circuitos equivalente empleando el programa Zview.

Figura 19. Diagramas de Bode obtenidos en Na₂SO₄ al 3.5%p/v para (a).Blanco, y (b) con recubrimientos electroless Ni/P



Fuente: La autora

Los diagramas de la Figura 19 presentan la misma tendencia observada para las evaluaciones realizadas en NaCl al 3.5%p/v (Figura 8), lo que sugiere mecanismos de corrosión similares. Por tanto, se emplearon los mismos modelos de circuitos equivalentes para el ajuste de los datos.

En la Figura 20 se presentan los parámetros obtenidos con los dos modelos de circuitos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento de la probeta blanco en Na₂SO₄ al 3.5%p/v. Es de resaltar que en este caso los datos se ajustan con un chi-cuadrado del orden de 10⁻³ al modelo con dos constantes de tiempo en donde:

R_s: Resistencia de la solución de Na₂SO₄ al 3.5%p/v.

R_{tc}: Resistencia a la transferencia de carga de la doble capa.

CPC₁: Capacitancia de la doble capa electroquímica formada.

R_a: Resistencia de la inductancia asociada a los fenómenos de difusión y adsorción.

L_a: Inductancia asociada a los fenómenos de difusión-adsorción.

Mientras que para el modelo con tres constantes de tiempo hay un ajuste muy superior, con un chi-cuadrado del orden de 10⁻⁵, en donde:

R_s: Resistencia de la solución de Na₂SO₄ al 3.5%p/v.

R_{tc}: Resistencia a la transferencia de carga de la doble capa.

CPC₁: Capacitancia de la doble capa electroquímica formada.

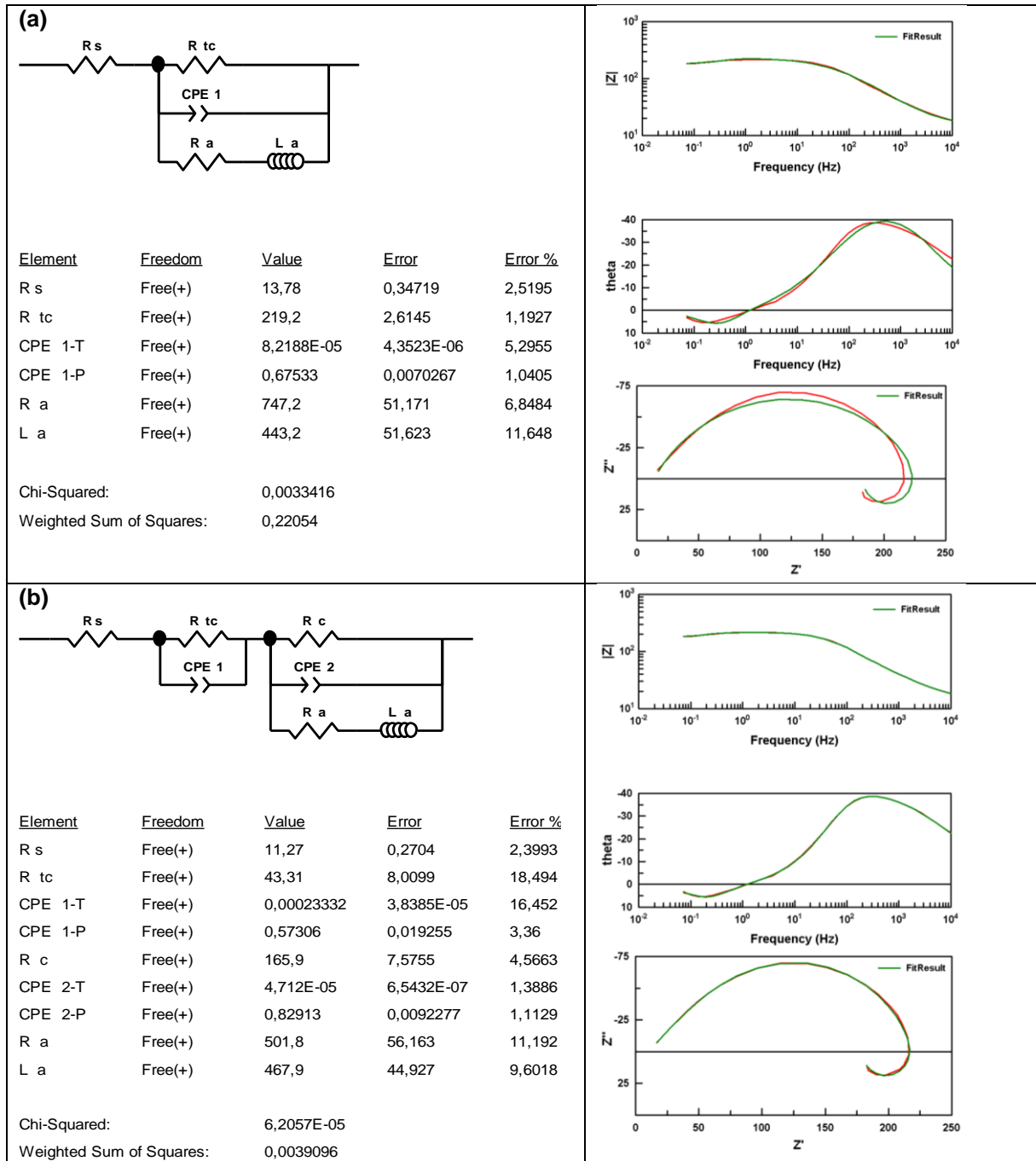
R_c: Resistencia de la capa de productos de corrosión.

CPC₂: Capacitancia de la capa de productos de corrosión.

R_a: Resistencia de la inductancia asociada a los fenómenos de adsorción/desorción.

L_a: Inductancia asociada a los fenómenos de adsorción/desorción.

Figura 20. Circuitos de impedancia equivalentes usados para modelar el comportamiento de la probeta blanco en Na_2SO_4 al 3.5%p/v con (a) dos constantes de tiempo, y (b) tres constante de tiempo.



Fuente: La autora

Para explicar el comportamiento observado en los diagramas de Bode obtenidos para los recubrimientos evaluados en Na_2SO_4 al 3.5%p/v, también se empleó dos modelos de circuitos equivalentes. Los datos presentan un ajuste con un chi-cuadrado del orden de 10^{-3} para el primer modelo empleado (Figura 21), en donde:

R_s : Resistencia de la solución de Na_2SO_4 al 3.5%p/v.

R_1 : Resistencia a la transferencia de carga del sistema.

CPE_1 : La capacitancia de la doble capa electroquímica formada.

En el segundo modelo presentando en la Figura 22, los datos se ajustan con un chi-cuadrado de 10^{-4} , en donde

R_s = Resistencia de la solución de Na_2SO_4 al 3.5%p/v.

R_1 = La resistencia a la transferencia de carga de la doble capa.

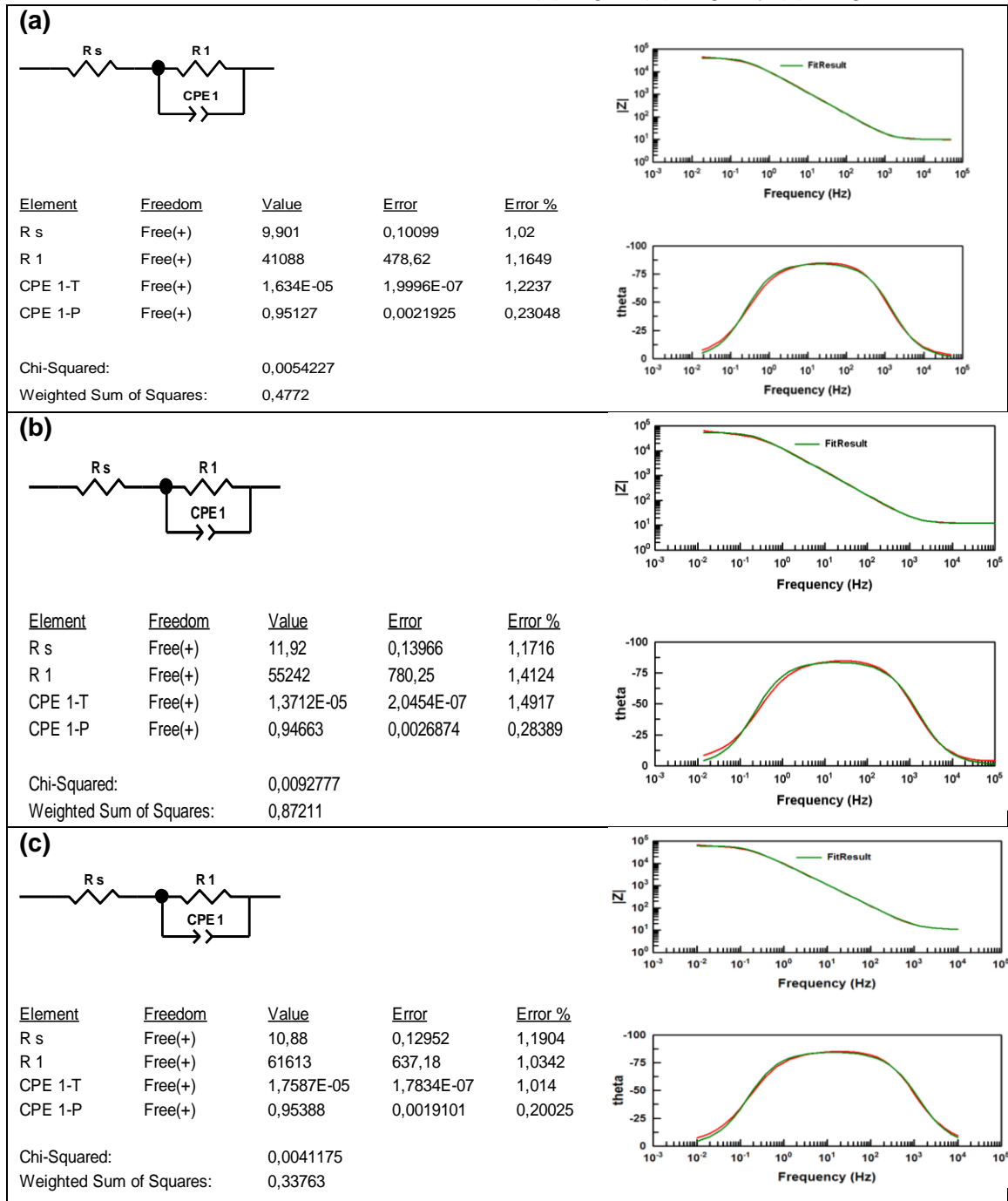
CPE_1 = La capacitancia de la doble capa.

R_2 = La resistencia del recubrimiento electroless Ni/P.

CPE_2 = La capacitancia del recubrimiento electroless Ni/P.

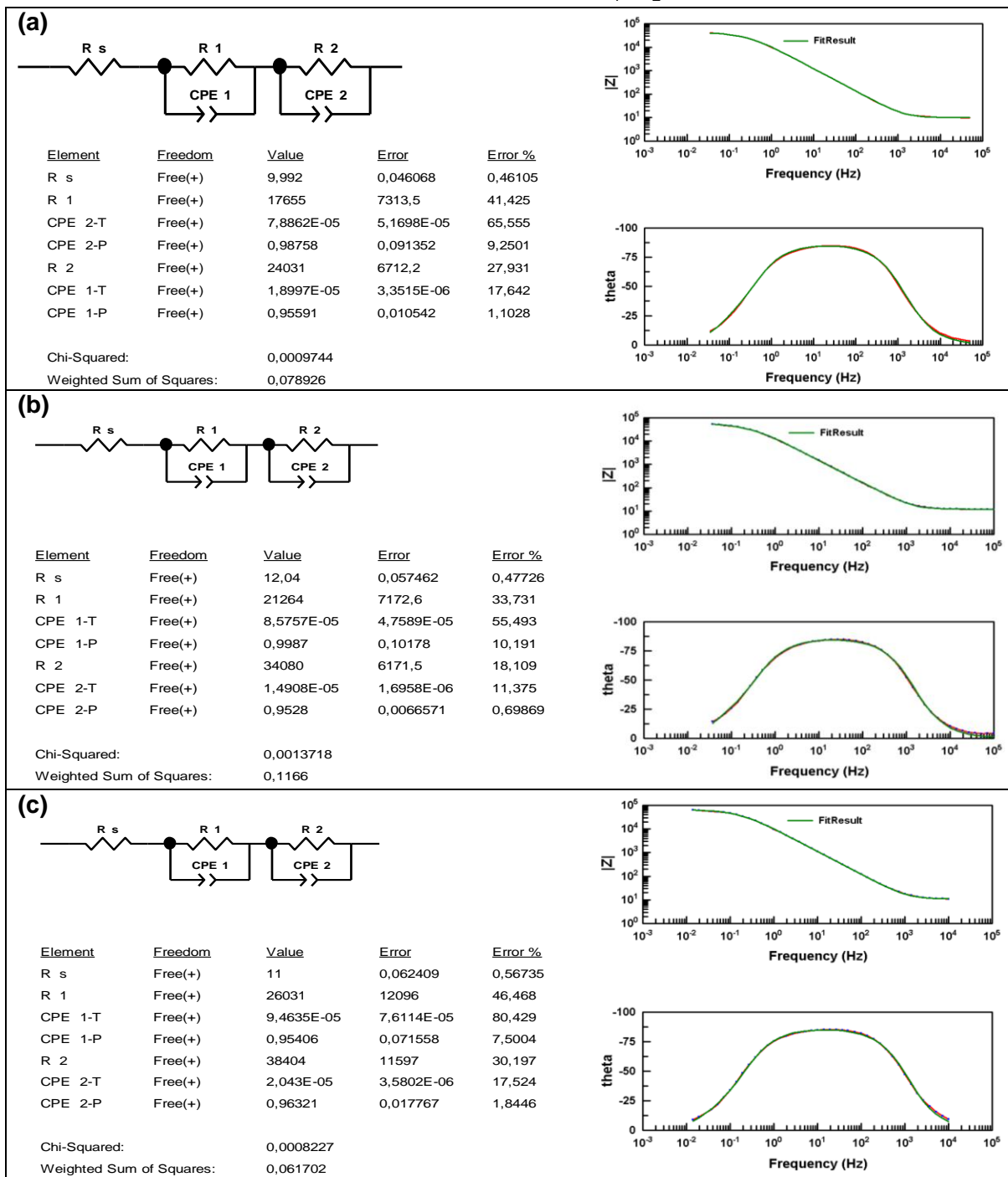
Para determinar el valor de la R_p con los dos modelos de circuitos equivalente propuestos tanto para el blanco como para los recubrimientos evaluados en Na_2SO_4 al 3.5%p/v, se tuvieron en cuenta las mismas consideraciones realizadas para el caso de las evaluaciones de NaCl al 3.5%p/v, es decir el valor de la R_p corresponde a la suma total de las resistencias de carácter capacitivo que haya en el modelo.

Figura 21. Circuito de impedancia equivalente usado para modelar con una constante de tiempo, el comportamiento en Na_2SO_4 al 3.5%p/v de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 de (a) 4 g/L, (b) 12g/L, y (c) 20 g/L.



Fuente: La autora

Figura 22. Circuito de impedancia equivalente usado para modelar con dos constantes de tiempo, el comportamiento en Na_2SO_4 al 3.5%p/v de los recubrimientos a una concentraciones de NH_4HF_2 .



Fuente: La autora

En la Tabla 12 se comparan los valores de resistencia a la polarización, R_p , obtenidos por el método de las pendientes Tafel, la extrapolación del diagrama de Nyquist y los obtenidos por las aproximaciones empleando circuitos equivalentes. Se observa que los valores predichos por los circuitos equivalentes no distan mucho de los calculados por los otros dos métodos.

Tabla 12. Comparación de las resistencias a la polarización calculadas a partir de la pendientes Tafel, los diagramas de Nyquist y los modelos de circuitos equivalentes obtenidos en Na_2SO_4 al 3.5%p/v.

Probeta	R_p [Ω] Tafel	R_p [Ω] Nyquist	R_p [Ω] Circuito Modelo 1	R_p [Ω] Circuito Modelo 2
Blanco	325.92	208.6	219.2	209.2
4 g/L	39432.22	38887	41088	41686
12 g/L	59928.17	56836	55242	55344
20 g/L	58809.20	62387	61613	64435

Fuente: La autora

8.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN Na_2SO_4 AL 3.5%p/v

Al igual que se realizó para el caso de las evaluaciones en solución de NaCl al 3.5%p/v (sección 8.4), mediante un programa estadístico se comprobó que las variaciones observadas en la variable de respuesta R_p , corresponden efectivamente al cambio en la concentración de la fuente de iones flúor (variable de estudio) y no a variaciones experimentales al realizar cada recubrimiento (error experimental), ver Tabla 13. De igual forma se comprobó mediante la prueba de comparaciones múltiples de Fischer que los recubrimientos obtenidos a partir de

las concentraciones de Bifluoruro de Amonio de 12 y 20 g/L no eran estadísticamente diferentes, ver Tabla 14.

Tabla 13. Análisis de varianza realizado a la variables de respuesta R_p para los recubrimiento obtenidos a las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de Na_2SO_4 al 3.5%p/v

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón F	Valor P
Intergrupo	7.3507E8	2	3.67535E8	92.79	0.001
Intragrupo o Error	2.37646E7	6	3.96077E6		
Total (Corregido)	7.58835E8	8			

Fuente: La autora

Tabla 14. Resultado de la prueba de comparaciones múltiples de Fischer con un nivel de confianza del 95% las tres concentraciones de Bifluoruro de Amonio analizadas en solución de Na_2SO_4 al 3.5%p/v.

Concentración	No. de Muestras	R_p Promedio	Grupos Homogéneos	Contrastes	Significancia	Diferencia
1 (4 g/L)	3	38270.0	X	1 - 2	Si	-16880.0
2 (12 g/L)	3	55150.0	X	1 - 3	Si	-20843.0
3 (20 g/L)	3	59113.0	X	2 - 3	No	-3963.0

Fuente: La autora

8.9 EXPLICACIÓN FÍSICA DE MODELOS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES

El objetivo de ajustar los datos de los diagramas de Bode obtenidos a un circuito equivalente propuesto, es modelar los fenómenos de corrosión que ocurren tanto

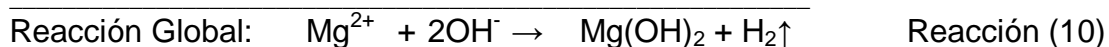
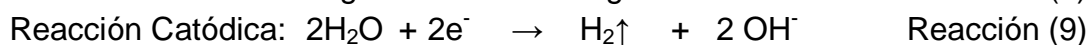
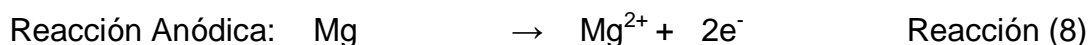
en la probeta blanco como en las probetas con recubrimientos electroless Ni/P al interactuar con las soluciones de interés, en este caso NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v.

Con base en los resultados expuesto en las secciones 8.3 y 8.7, se concluye que el mecanismo de corrosión en ambas soluciones evaluadas, es muy similar ya que tanto los diagramas de Bode de las probetas blanco como de las probetas que tenían los recubrimientos electroless analizados, presentaron el mismo comportamiento en cada caso, y fue posible ajustar los datos a los mismos modelos con un valor de chi-cuadrado aceptable. Adicionalmente, los comportamientos de las curvas de polarización potenciodinámicas y de Nyquist en ambas soluciones presentaron una tendencia similar para las probetas blanco y para los recubrimientos analizados, indicando una vez que el mecanismo de corrosión debe ser similar.

Por otra parte, con las comparaciones expuestas en las Tablas 7 y 12, se corroboró que los parámetros calculados con estos circuitos equivalentes tiene un valor lógico y correspondiente con otros métodos empleados para evaluar los mismos sustratos, para el valor de R_p que es la variable de respuesta de interés en el presente trabajo. Una vez asegurados que los datos obtenidos se ajustaron de forma aceptable a los circuitos propuestos y que los parámetros calculados por estos circuitos predicen valores lógicos, se procedió a proponer los mecanismos de corrosión esquematizados en las Figuras 23 y 25.

El esquema mostrado en la Figura 23(a) sugiere que en una primera etapa ocurre el proceso de transferencia de carga en el sistema, y luego en una segunda etapa ocurren los procesos de transferencia de masa. Los procesos de transferencia de masa incluyen los fenómenos de difusión a través de los cuales se da la formación de productos de corrosión ampliamente reportados en la literatura tales como

óxido de magnesio (MgO), hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, o productos intermedios como el hidruro de magnesio, (MgH_2), y los fenómenos superficiales de adsorción/desorción de estas especies [42, 45, 47, 48]. Sin embargo, se ha determinado que el principal producto de corrosión es el $Mg(OH)_2$, el cual se forma a través de las siguientes reacciones:

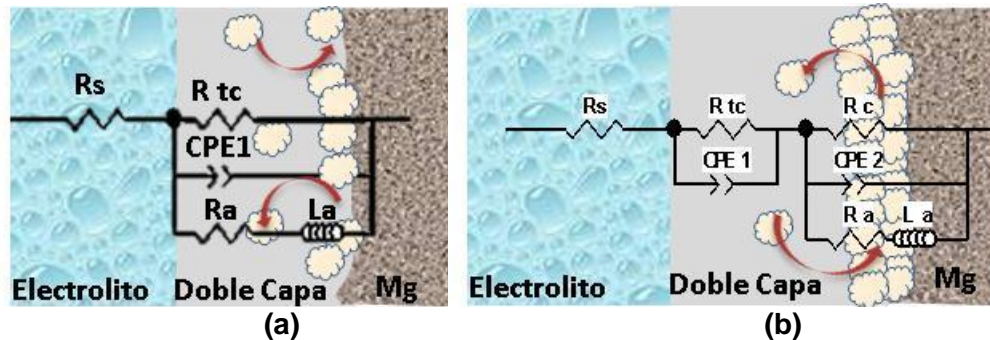


En este primer modelo se asume que la capa de $Mg(OH)_2$, que se forma sobre la superficie del magnesio no es uniforme y los fenómenos de adsorción/desorción ocurren sobre la superficie del magnesio.

En el esquema de la Figura 23(b) empleado para explicar el segundo modelo de circuito equivalente propuesto para la probeta blanco, se asume que la capa de $Mg(OH)_2$ se forma sobre toda la superficie del magnesio generando una capa protectora, sobre la cual suceden los proceso de adsorción/desorción de especies. Aunque una capa estable de $Mg(OH)_2$ sólo es estable a valores de pH altamente básicos, ver Figura 24, y las soluciones de $NaCl$ y Na_2SO_4 empleadas durante las evaluaciones se encontraban a pH neutro, se ha comprobado que es posible que exista una alcalinización superficial del electrodo, debida a la reacción de descomposición del agua (Reacción 2), que permite la existencia de esta capa [49].

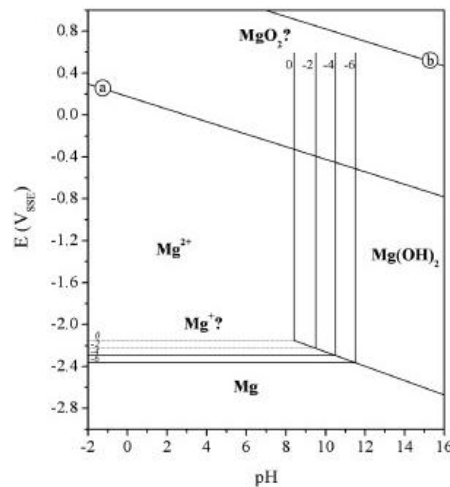
Aunque en ambas soluciones el magnesio sigue el mismo mecanismo de corrosión, la mayor velocidad de corrosión que presenta el magnesio en la solución de $NaCl$ se debe a que el ion Cl^- en contacto con la superficie de magnesio favorece la producción de iones Mg^{2+} y posteriormente, cuando se forma la capa protectora de $Mg(OH)_2$, este ión acelera su disolución.

Figura 23. Esquemas físicos de los circuitos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento de las probetas blanco en las soluciones de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v, con (a) dos constantes de tiempo, y (b) con tres constantes de tiempo.



Fuente: La autora

Figura 24. Diagrama de Pourbaix para el magnesio en agua a 25°C.



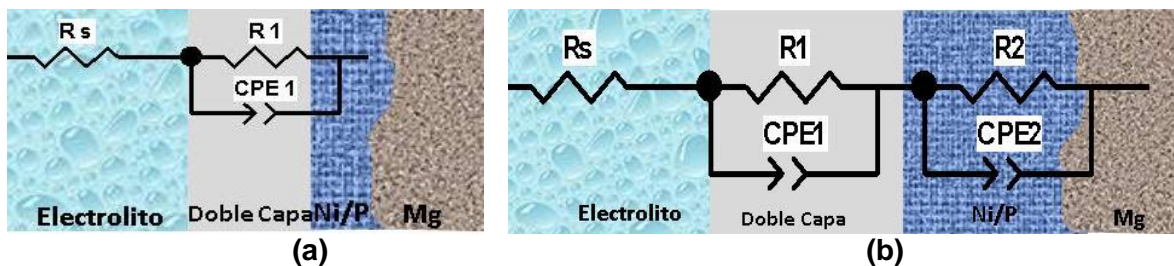
Fuente: Referencia [50]

En la Figura 25 se presentan los dos esquemas propuestos para dar una explicación física a los modelos de circuitos equivalentes propuestos para el comportamiento de los recubrimientos evaluados en solución de NaCl y Na₂SO₄ al 3.5%p/v

Como se mencionó anteriormente en la sección 8.3, el primer circuito equivalente propuesto, ver Figura 25(a), corresponde al circuito de Randles en el cual sólo se tiene en cuenta la doble capa formada entre los electrolitos y los recubrimientos electroless Ni/P analizados. Por otra parte, el segundo modelo propuesto, ver Figura 25(b), y al cual los datos tuvieron un mejor ajuste, incluye la presencia de un recubrimiento en el sistema. Se concluye que este recubrimiento no presenta fenómenos de transferencia de masa relevantes ya que en los diagramas de Nyquist no se observó bucles a bajas frecuencias o de carácter inductivo. Además, el hecho que los valores de R_p calculados sean mayores a $25.000 \text{ Ohmios/cm}^2$ indica que los recubrimientos son compactos, lo cual se confirmó por SEM, ver Figura 26 (a).

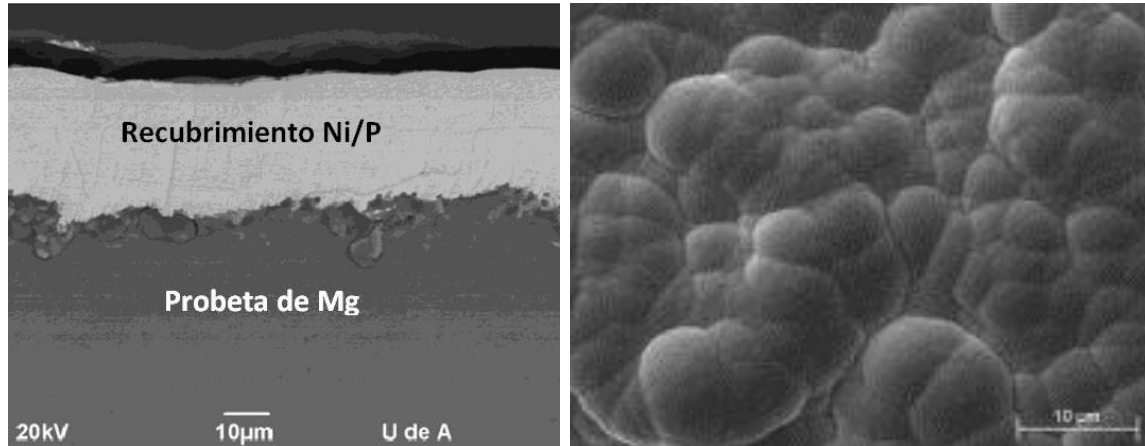
Tampoco fue posible incluir en los modelos de circuitos equivalentes, elementos que modelen estos fenómenos y en las imágenes tomadas por SEM, después de la exposición de los recubrimientos a las soluciones de interés, no se observó cambios relevantes en su morfología, ver Figura 26 (b).

Figura 25. Esquemas físicos de los circuitos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento de las probetas con recubrimientos electroless Ni/P, con (a) una constante de tiempo, y (b) con dos constantes de tiempo.



Fuente: La autora

Figura 26. Imágenes generadas por SEM del recubrimiento obtenido a una concentración de NH_4HF_2 de 12 g/L (a) corte transversal donde se aprecia el carácter compacto del recubrimiento, (b) morfología superficial después de evaluar el recubrimiento en la solución de NaCl al 3.5%p/v.



Fuente: La autora

9. CONCLUSIONES

- Los recubrimientos electroless Ni/P sobre magnesio obtenidos en el presente trabajo, ofrecen una protección contra la corrosión similar a la reportada en la literatura para recubrimientos obtenidos por activación con cromatos y ácido fluorhídrico sobre aleaciones de magnesio.
- Una concentración de 12 g/L de la fuente de iones flúor, en este caso bifluoruro de amonio, es suficiente para promover un adecuado crecimiento del depósito electroless Ni/P.
- Para los recubrimientos electroless Ni/P obtenidos en el presente trabajo, es factible teóricamente diferenciar la resistencia a la transferencia de carga del sistema, de la resistencia propia del recubrimiento, mediante el ajuste de los datos de EIS al circuito equivalente propuesto con dos constantes de tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA. Determinación de la Eficiencia Energética del Subsector Industrial de Hierro Acero y Metales No Ferrosos. Octubre, 2001, pag.3.
- [2] ARISTIZABAL, N. Identificación del Mercado Metal de los Sectores Metalmeccánico, Textil-Confecciones y Alimentos de la Ciudad de Manizales. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales, 2005.
- [3] PROEXPORT COLOMBIA. Colombia: La Transformación de un País. Sector Automotriz, Septiembre, 2009.
- [4] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Documento Sectorial. Cadena Electrónica y Equipos de Telecomunicaciones. Bogotá, Octubre, 2007.
- [5] PROEXPORT COLOMBIA. Perfil Sectorial. Sector Manufacturas e Insumos Básicos Utensilios de Cocina, Bogotá, 2002.
- [6] MONSALVE G., A. Tecnología De Materiales Aeronáuticos. Universidad de Santiago de Chile. Santiago, Agosto, 2003.
- [7] PRASANTA SAHOO, S. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design, In Press, Corrected Proof, November 2010.*
- [8] LIU, W.L., HSIEH, S.H., TSAI, T., CHEN, W.J. Temperature and pH dependence of the electroless Ni–P deposition on silicon. *Thin Solid Films, Volume 510, Issues 1-2, 3 July 2006, Pages 102-106.*

- [9] LIU, X., LIU, Z., LIU, P., XIANG, Y., HU, W., DING, W. Properties of fluoride film and its effect on electroless nickel deposition on magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 20, Issue 11, November 2010, Pages 2185-2191.*
- [10] MAHALLAWY, N., BAKKAR, A., SHOEIB, M., PALKOWSKI, H., NEUBERT, V. Electroless Ni–P coating of different magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 21, 30 July 2008, Pages 5151-5157*
- [11] ZHAO, H., HUANG, Z., CUI, J. A new method for electroless Ni–P plating on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 1, 15 November 2007, Pages 133-139.*
- [12] CUI, X., JIN, G., LI, Q., YANG, Y., LI, Y., WANG, F. Electroless Ni–P plating with a phytic acid pretreatment on AZ91D magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics, Volume 121, Issues 1-2, 15 May 2010, Pages 308-313*
- [13] REYES GARCIA, P. Evaluación a Temperaturas Elevadas del Efecto de la Adición de Óxidos de Hierro Modificados con Aluminio en Películas Ni-P Depositadas sobre Acero AISI SAE 304. Tesis de Maestría Universidad Industrial de Santander, 2009.
- [14] ORDOÑEZ RUEDA, C. Estudio del Efecto de la Adición de Óxidos de Hierro Modificados con Cerio sobre las Propiedades Eléctricas de una Película Ni-P Depositada en un Acero AISI 304 y Expuesta a Altas Temperaturas en Ambiente Oxidante Tesis de Maestría Universidad Industrial de Santander, 2008.

- [15] DURKIN, B. The true beginnings of EN: French chemist discovered electroless nickel a century before Brenner. *Products Finishing*, New Jersey, October, 2010.
- [16] MAYER, L. J. Trends in Electroless Nickel Plating: The evolution of EN plating, its markets, and deposit properties. *Products Finishing*, New Jersey, June, 1993, 48-53.
- [17] ROUX, F.A. U.S. patent 1,207,218 (1916)
- [18] MALLORY, G.O., HAJDU, B. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Cambridge University Press Society, 1990, New York.
- [19] RAPSON, W.S., GROENEWALD, T. The Use of Gold in Autocatalytic Plating Processes, *Gold Bulletin*, 8 (4), 119 -126 (1975)
- [20] DIGITAL MATRIX CORPORATION. *Electroless Nickel - A Basic Discussion*. March 12, 2009 News. Disponible en: <http://www.digitalmatrix.us/articles>
- [21] POWERS, R., HACKERMAN, N. Nickel Plating by Chemical Reduction. I. Effect of the Basis Metal. *J. Phys. Chem.*, 1952, 56 (2), pp 187–188.
- [22] SANKARA NARAYANAN, T.S. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 200(11): p. 3438-3445.
- [23] KRISHNAN, K.H. An overall aspect of electroless Ni-P depositions: A review article. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(6): p. 1917-1926.

- [24] TAHERI, R. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. 2003, University of Saskatchewan: Saskatoon. p. 24
- [25] LU, G., G. ZANGARI. "Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions". *Electrochimica Acta*, 2002. 47(18): p. 2969-2979.
- [26] SHIBLI, S., DILIMON, V.S. Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(12): p. 1694-1700.
- [27] MERINO DEL AMO, N. Fabricación y Caracterización de Materiales Compuestos de Matriz Metálica Reforzados con Nanofibras de Carbono. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [28] AGARWALA, V. Electroless alloy/composite coating: A review. *Sadhana*, Vol 28, Part 3&4 (2003) 475-493
- [29] JAPPES, J., RAMAMOORTHY, B., NAIR, P.K. A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits. *Journal of Materials Processing Tech.*, 2005. 169(2): p. 308-313.
- [30] SIDHU, T.S., PRAKASH, S. AND AGRAWAL, R.D. Hot corrosion and performance of nickel-based coatings. *Current Science*, 2006. 90(1): p. 41.
- [31] SINGH, R. G. Electroless nickel-phosphorus coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion. *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issues 1-2, 12 September 2006, Pages 90-101

[32]. BASKARAN, I. Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 200(24): p. 6888-6894.

[33]. UDHAYAN, R., DEVENDRA, P. "On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques". *Journal of Power Sources*, Volume 63, Issue 1, November 1996, Pages 103-107

[34] VAN DER KOUWE, E.T. EIS as a means of evaluating electroless nickel deposits. *Electrochimica Acta*, Volume 38, Issue 14, October 1993, Pages 2093-2097

[35] SONG, Y.W., SHAN, D.Y., HAN E.H. Corrosion behaviors of electroless plating Ni-P coatings deposited on magnesium alloys in artificial sweat solution. *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 4, 31 December 2007, Pages 2009-2015

[36] TIANPENG, X., LUCHANG, Z., SHUZHENG. F. Study on Electrochemical Characteristics of Electroless Co-Ni-B Alloy with Cerium. *Journal of Rare Earths*, Volume 24, Issue 1, Supplement 1, December 2006, Pages 393-396.

[37] BASKARAN, I., NARAYANAN, T.S., STEPHEN. A. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. 99(1): p. 117-126.

[38] GROSJEAN, A., REZRAZI, M. AND BERÇOT. P. Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into electroless nickel deposits. *Surface & Coatings Technology*, 2000. 130(2-3): p. 252-256.

[39] SCORCIAPINO, M. A. Concentration depth-profile reconstruction from angle-resolved XPS data using the maximum entropy method. Characterization of surface film formed on Ni-18P alloy. Dottorato Di Ricerca In Scienze E Tecnologie Chimiche, Università Degli Studi Di Cagliari, 2007.

[40] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G102 – 89 (Reapproved 2010): Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken, PA, 2010.

[41] LEI, X., YU, G., GAO, X., YE, L., ZHANG, J., HU, B. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni–P plating on magnesium alloys. Surf. Coat. Technol., 205 (16), 2011, 4058–4063

[42] GHALI, E. Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium Alloys: Understanding. Performance and Testing. John Wiley & Sons, United States, 2010, 719.

[43] ZHIMING; S., MING, L., ATRENS, A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. Corros. Sci., 52 (2), 2010, 579–588.

[44] ZHANG, S., LI, Q., YANG, X., ZHONG, X. Corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy with electroless plating pretreatment and Ni–TiO₂ composite coating. Materials Characterization 61 (2010) 269 – 276.

[45] PARDO, A., MERINO, M.C., COY, A.E., VIEJO, F., ARRABAL, R., FELIÚ, S. JR. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of

Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 27, 15 November 2008, Pages 7890–7902

[46] AMBAT R., ZHOU, W. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters. *Surf. Coat. Technol.*, 179 (2-3), 2004, 124-134.

[47] SONG, G., ATRENS, A., JOHN, D.ST., WU, X., NAIRN. J. The Anodic Dissolution Of Magnesium In Chloride And Sulphate Solutions. *Corrosion Science*. Volume 39, Issues 10–11, October–November 1997, Pages 1981–2004

[48] WAHEED, A., NADIA, H. HILAL, MOHMMED EL-RABIEE, H. NADY. Electrochemical behaviour of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH. *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 6, 15 February 2010, Pages 1880–1887

[49] SONG, G., ATRENS, A., JOHN, D.St., NAIRN, J. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl. *Corros. Sci.* 39 (5),1997, 855–875.

[50] PARDO, A., MERINO, M.C, COY, A.E., VIEJO, F., ARRABAL R., MATYKINA, E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*, Volume 50, Issue 3, March 2008, Pages 823-834.