



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA
Y CIENCIAS APLICADAS

**“DISEÑO Y ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICO DE
ALEACIONES DE AlCoMn PARA APLICACIONES EN GENERACIÓN DE
ENERGÍA”**

TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
OPCIÓN TERMINAL TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

MTRO. JOSÉ GUADALUPE PEREYRA HERNÁNDEZ

ASESOR : DR. ISAÍ ROSALES CADENA

CUERNAVACA, MORELOS, FEBERO DE 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Cuernavaca, Morelos, a 15 de diciembre de 2020.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: “DISEÑO Y ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICO DE ALEACIONES DE AICoMn PARA APLICACIONES EN GENERACIÓN DE ENERGÍA”, que presenta el alumno **JOSÉ GUADALUPE PEREYRA HERNÁNDEZ**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente

*Por una humanidad culta Una universidad de
excelencia*

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. RENÉ GUARDIAN TAPIA

DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA

DR. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ

DR. LUIS IXTLILCO CORTES (IER-UNAM)

DR. ROY LÓPEZ SESENES

DR. ISAÍ ROSALES CADENA

Se adiciona efirma UAEM

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ISAI ROSALES CADENA | Fecha:2021-02-24 09:46:49 | Firmante

BRFCwIGbSyRHa9A78WSpnbzLCvoP8jEcco+epoOghndLeQbyWLB/gUuqCQ6twJZRWW1RxZzxVeJZs/Sat3UelGlr2GHqNTaURdQmX4mnp02+gK6BTg/kYfbKtmZFGvEegHUI
C1vDLAxB8T9ckg9Zw9oqjQBPqU/5CCI4P/T7MQRes7yBI8MJ.Ov8n8IO77e7QV8Ftx2+blAi8fVhH6LMzbl36Stll2SfMDdqkIG22jfrqSKeruDtItXAisPpUQNk9M4Bv2u4NPNhS9710J
nyKntkXm8Vzft6ZTt945MFdUkUwPpHgmAZvBp9wQvMkaXbvcmPyKgtJdCw2vA5mYTysDTg==

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2021-02-24 09:51:56 | Firmante

iY2zWpGHOjkrW2dsHurTR9deQbMS5nv089016NUS7Q+uL4f4hg3IsMhDI50k640XIXwDZOBzjOdV4CRSTwW1XgkgK5YNxrgZuPj95MNJo610hr6zoZW0p6KLGcGUHNb3nCx4+
uix55kL6Zq1FmHfllFoH45DX02RZ9E/znx5HOQUrHsQF8sFW4UTPYPaYYNMMynBFkbBRmqAZV38YzW5Cv/s6q+u/bq2JXEGRoyOrawk8HkT6TGTVDfUtkTDJmH0Dh9C5IP/
DbhRn770lvmfcmCqjDts9YjPkrGEExhvpisJ8qx5xgnnwkCzER8U8UWjv/qArEeSxiESvsADZOTQ==

LUIS IXTLILCO CORTES | Fecha:2021-02-24 09:56:35 | Firmante

FZCn83FAOnWGbBI8cVP0vQmib15bGfDvcfngrquV/ht10rgUOKt0i2CQ12Ea0qqe5P6+VUrGwCwJkWr66gNoe5YeF7qq1H29aobVjOYvEMW5/yJW0eiy3DU5d4H2r1mwlnH9dt
pdHHqNss8tEyYhWORX02kygh/fbYZaANc5gFnk6cTZCEu1PAPVT+/CGdnKWTq+kOemC7Y4OM7K49AaVlqD64Xwy9R5IYV1yHxvpGI0fSyEvaJMYSNM3T7nHIKjEWNobM2D
0BG+9aillDBXedYWWwaOKKT1aFI2OSXgD0SM+GkwSxMnqRbCMll0zOaNPio4JMCALkkNmoxCOGQ==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2021-02-24 10:55:49 | Firmante

MFYQJlJcEsLs5deY1lsg5wFz+D5CYi2RVmDtAL67yvOr4RIRD6A4vY+UH7Rne7PDQcvgB4vYR4VO4DBdaBCrwcNkpFoS19VriiqHcts//GCKnukOJ1cL3Jfn9mrRlsVGrff9+vWdQ/
rhpM+plnWKpb3XvakZlevdklzv7lp3WuoAIT9kCM1Gg+0kWYTFunhQytwrpCXkcvMVnK9y4f7dhMre+U2N6TEO+5hYhATUX0QeHhjuUIOXwZJKGkV+AB4oxhQutdzc3Kgr3r9Vq
OZpA9xsCFYIRhchDpnlvvoH5YLwVfOZ6k+RyzzjebHEbzv8VE+EG/ZNFIPW/6ebA==

JESUS MARIO COLIN DE LA CRUZ | Fecha:2021-02-24 11:08:19 | Firmante

SBdYz78MHywqt8UaDj02uezi84QpcapSb7EbMX74Bbo2Nd0vguiudqQL5eUJJuPaqjXBuucolqiPMCV+gS+jFjnt1T3lg9qkhlA4/xQgTpwur63oWTToxyD/vvdEWcdtrEVj67hn32D
clYDmTdYnd/QC6N4dH/RKD1f5/95XsACfl3UhyLwvDPCFC4YEjUfFcrdnH8Z5+Yq5fd4dU5AodMN/7IKXmm3GtHwe04cWh695SDckHybzjYztpOJN8llgT9GgQjvOEaAQm0tsrQ
QeaF6H8mOTbXl41Y6ni1YSr/dc10sWqr9H72Q/A7Lh+M0KoAGeESI5HJY+cceZhnWQ==

MARYNA VASILIVNA VLASOVA | Fecha:2021-02-24 11:16:40 | Firmante

YgC/CT1ZyxvyaDTCrdlutQugfe0VRHGypAlnrzLjgjhprn7EPRxNtTffuvwhzMza8RGQPHvaJIOUcTHEqlx/CHI1JbNWKYThTDPURUj1fcJpsqc5HyRzATyXW+4CxbmHjKv1HDJGy
l8YPkpTvryhpxpdMGBX31aSWBR/ESrp/fa7WbUlajuGLYM7Zvz79QFPRRncU00A1xBTVSwobVkrjxS/FhWi4i2H0A3J7nRA2X96YUIDhpl1S0tZx6FgLQbMzRH0XpK1QSHLht8n
JyqDhWwxK7Vqj6TybeNh/wmrOqbbahRlywmBa59p7Wf9MBPPEa/82JZ/ouzDLIPvHzA==

RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2021-02-24 11:47:38 | Firmante

JDKTnuxyO9QMe3PFjTV3vaD7pjke1nNrJvb2m3u41A3PBHbn+dMeFrGvGPNEd7un7ocLcbO1UOUv8Y+PIAyZTMUJapz1lbFgBpeVgev4jwLzD4Z7WHg5CPeekFMd+5wzs2y
BxwzUq16bN1PYoruqYXBQUGKo6Sli9avhdg+GhnV+XoEiWVmEYqzG5Wae2dCkCPvMn7cQG1Kig2z+Si99WjD0K4ENclhxeeihqt3h5hDyhXbogH/fhsdS0Xf/xHDCx4YDxvXQvl
MlzoR/VL2IIMWRY+EW09xMGJ5Xo0m5JigtV/TcGzVp2Lxu5uuQWzpm7tk67eE415PoC8OTrw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



t0krah

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Wqd6IAOrImxDtazhLPIZhn4BV1P89YSA>

I. RESUMEN

Una serie de aleaciones de Aluminio (*Al*), Cobalto (*Co*) y Manganeso (*Mn*) fueron diseñadas y fabricadas, con la finalidad de usarse como el electrodo ánodo en un arreglo electroquímico, para generar energía eléctrica. La aplicación de estas aleaciones, son como electrodo ánodo en pilas galvánicas primarias, una alternativa a las actuales pilas comerciales, pero hechas con materiales menos nocivos para el medio ambiente, ya que generalmente, las pilas de desecho pueden causar grandes daños, principalmente contaminando el agua de consumo humano y animal. Las aleaciones fueron diseñadas con diferentes pesos atómicos, y fabricadas por técnica de inducción electromagnética, en un horno especial con sistema de alto vacío, ubicado en el Laboratorio de Fundición del CIICAp. Los diferentes porcentajes atómicos (at%) de los elementos $Al_x - Mn_y - Co_z$, variaron de acuerdo a $x = 40-70$, $y = 5-30$, $z = 10-35$. Las aleaciones fueron divididas en tres grupos, uno de ellos quedó en las condiciones iniciales de fabricación, y a los otros, se les aplicó un tratamiento térmico de recocido a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h y 1 h respectivamente. Debido al at% de las aleaciones, se obtuvieron distintas características micro-estructurales, las cuales van de acuerdo, como ya se mencionó, tanto a las condiciones de fabricación como a los tratamientos térmicos aplicados posteriormente, y se realizaron los estudios consecuentes para relacionar dichas características con las propiedades eléctricas y electroquímicas. De igual forma, se estudiaron las propiedades mecánicas de las aleaciones, con la finalidad de evaluar su comportamiento mecánico y su resistencia, en diferentes condiciones. Dentro de los estudios mecánicos, se incluyen la microdureza Vickers, una técnica que, en muchos ámbitos de la industria de los metales, es indispensable llevarse a cabo, para evaluar la dureza del material en cuestión. También, durante en el proceso de análisis de los resultados de la micro-dureza, se observó que se habían generado una serie de fracturas, producto de las marcas piramidales de las indentaciones, lo cual, sirvió para realizar pruebas de *estrés crítico* y poder así determinar la resistencia de estas aleaciones al quiebre por efectos mecánicos. Teniendo en mente los objetivos de este proyecto, se llevaron a cabo análisis eléctricos de *Resistencia* y *Resistividad* en las aleaciones, para tener un mejor panorama de su comportamiento, para conducir la electricidad a través de ellas, cuyos resultados fueron mejores en las aleaciones

de mayor contenido de at% de *Al*. También, se crearon unos prototipos, con las aleaciones como ánodo, grafito comercial como cátodo y como electrolito una solución en gel de *KOH* al 3*M*, para así poder evaluar la generación de energía eléctrica de las aleaciones, los resultados a pesar de no ser prometedores, son importantes para demostrar que es posible la generación de electrones de estas aleaciones, y en su paso a través del electrolito, pudiera conectarse una resistencia como un *LED* para iluminarlo. La importancia del estudio de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, impulsa el estudio de técnicas electroquímicas como la polarización, impedancia y corrosión química por inmersión, los cuales se llevaron a cabo en las aleaciones. La importancia de los estudios de polarización radica en que permiten obtener información para estimar la intensidad de corrosión I_{corr} de nuestras aleaciones, pues de otra manera no sería posible, debido a que, en la equivalencia entre las semirreacciones de reducción y oxidación, en un potencial mixto, éstas se anulan. En la misma sinergia, es importante evaluar el comportamiento de los metales que están en continua inmersión en medios agresivos, como es el caso de las pilas galvánicas, esto se logra sumergiendo el material en condiciones similares, y después de cierto tiempo se puede estimar la resistencia que presenta a la corrosión, por pérdida de peso, con referencia al valor de peso inicial. Estos estudios fueron de gran importancia para los objetivos planteados, pues entre las características que se buscan para que un material sea un excelente ánodo, son mínima auto-corrosión, máximo potencial a circuito abierto y mínima polarización anódica.

I. ABSTRACT

A series of alloys of Aluminum (*Al*), Cobalt (*Co*) and Manganese (*Mn*) were designed and manufactured, in order to be used as the anode electrode in an electrochemical arrangement, to generate electrical energy. The application of these alloys, is as an anode electrode in primary galvanic batteries, an alternative to current commercial batteries, but made with materials that are less harmful to the environment, since generally, waste batteries can cause great damage, mainly polluting water for human and animal consumption. The alloys were designed with different atomic weights percents (at%), and manufactured by electromagnetic induction technique, in a special furnace with a high vacuum system, at the Laboratorio de Fundición del CIICA. The different at% of the $Al_x - Mny - Coz$ elements, varied according to $x = 40-70$, $y = 5-30$, $z = 10-35$. Alloys were divided into three groups, one of them was left in the initial conditions, and the others were annealed at $600\text{ }^\circ\text{C}$ and at $1100\text{ }^\circ\text{C}$, for 3 h and 1 h respectively. Due to the at% of the alloys, different micro-structural characteristics were obtained, which are in accordance, as already it said, both the manufacturing conditions and the heat treatments applied later, and the consequent studies were carried out to relate these characteristics with electrical and electrochemical properties. Similarly, the mechanical properties of the alloys were studied, in order to evaluate their mechanical behavior and resistance, under different conditions. Within the mechanical studies, the Vickers micro-hardness is included, a technique that, in many areas of the metal industry, is essential to carry out, to evaluate the hardness of the material in question. Also, during the process of analyzing the results of microhardness, it was observed that a series of fractures had been generated, as a result of the pyramidal marks of the indentations, which helped to perform a *critical stress test* and thus be able to determine the resistance of these alloys to breaking due to mechanical effects. Keeping in mind the objectives of this project, electrical *Resistance* and *Resistivity* analyzes were carried out in the alloys, to have a better overview of their behavior to conduct electricity through them, whose results were better in the alloys with higher *Al at%*. Also, prototypes were created, with the alloys as anode, commercial graphite as cathode and as electrolyte a *KOH 3M* gel solution, in order to evaluate the generation of electrical energy of the alloys; the results, despite not being promising, are important to demonstrate that the generation of

electrons from these alloys is possible, and while they pass through the electrolyte, a resistor such as an *LED* could be connected to illuminate it. The importance of studying the processes and mechanisms through which corrosion occurs, prompts the study of electrochemical techniques such as galvanostatic polarization, impedance and chemical corrosion by immersion, which were carried out on the alloys. The importance of galvanostatic polarization studies, is that it allows obtaining information to estimate the intensity of corrosion I_{corr} of our alloys, since otherwise, it would not be possible, because the equivalence between the reduction and oxidation in half-reactions in a mixed potential is override. In the same synergy, it is important to evaluate the behavior of metals that are in continuous immersion in aggressive media, such as galvanic cells, this is achieved by submerging the material under similar conditions, and after a certain time its resistance to corrosion, due to weight loss, with reference to the initial weight value. These studies were of great importance for the objectives, since among the characteristics that are sought for a material to be an excellent anode, are minimum self-corrosion, maximum open circuit potential and minimum anodic polarization.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Isaí Rosales Cadena, pues sin su apoyo tutorial, no hubiera sido posible la realización de este trabajo, así también por su amistad y apoyo moral brindado durante este proceso.

Al comité revisor:

Dr. José Gonzalo Gonzales Rodríguez

Dra. Marina Vlasova

Dr. René Guardián Tapia

Dr. Luis Ixtlilco Cortéz

Dr. Roy López Sesenes

Dr. Jesús Mario Colín de la Cruz

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y en especial al CIICAp por sus instalaciones que me ayudaron a la realización de este trabajo científico.

A mis amigos y compañeros de generación (y otras generaciones), Yuridiana, Manuel, Oscar, Citlaly, Mara, Eli, América, por brindarme su amistad, plantearme sus comentarios y darme algunos consejos de su propia experiencia y conocimientos para este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la oportunidad que se me brindó para ser parte del padrón de becarios y que siga fomentando la investigación en la juventud mexicana.

DEDICATORIAS

A Dios por la vida maravillosa que me ha dado.

A mi Familia: Margarita, Humberto, Soco y Cuco, porque son mi mundo entero.

A tí, que me has visto desde el cielo, todos estos años.

*He redondeado esquinas,
para no encontrar monstruos a la vuelta,
y me han atacado por la espalda.*

*He huido con los ojos abiertos,
y el pasado me ha alcanzado.*

*He llorado tanto,
que se me han hecho los ojos agua cuando he reído,
y me he besado.*

*He perdido el rumbo,
pero he conocido la vida en el camino.*

*He caído,
pero he visto estrellas en mi descenso,
y el desplome ha sido un sueño.*

*He sangrado,
pero todas mis espinas han evolucionado a rosa.*

*Y ahora,
mi vida huele a flor.*

fragmento del poema **Mi Vida Huele a Flor** de Elvira Sastre

CONTENIDO

Resumen.....	I
Lista de Figuras.....	II
Lista de Tablas.....	III
Lista de Ecuaciones.....	IV
Introducción.....	1
Objetivos.....	4
Hipótesis.....	5
Justificación.....	6
1 Consideraciones Teóricas	7
1.1 Propiedades físicas de los materiales	8
1.2 Propiedades térmicas de los metales	9
1.3 La capacidad del calor específico	9
1.4 Fenómenos termodinámicos	10
1.4.1 Transformación de fase	11
1.4.2 Entropía	12
1.5 Fenómenos físicos en la formación de las aleaciones	12
1.5.1 Difusión	13
1.5.2 Mecanismos de difusión	14
1.5.3 Difusión sustitucional	15
1.5.4 Fases intermedias	16
1.5.5 Distorsión de la red	17
1.5.6 Efecto cóctel	17
1.6 Otros factores en la formación de las soluciones sólidas	17
1.7 Aleaciones de AlCoMn	19
1.8 El efecto del <i>Al</i> en las aleaciones	20
1.9 Diagrama de Fases	20
1.10 Las Propiedades Electroquímicas en las aleaciones	21
1.10.1 Potencial de electrodo a circuito abierto	21
2 Antecedentes	27
3 Metodología experimental	29

3.1	Preparación de la carga	30
3.2	Fundición	31
3.3	Preparación metalográfica	32
3.4	Microscopía óptica	33
3.5	Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	34
3.6	Análisis de rayos -X	35
3.7	Microdureza Vickers	36
3.8	Estrés crítico	37
3.9	Caracterización eléctrica	38
3.10	Caracterización electroquímica	39
3.11	Corrosión química	45
4	Resultados experimentales	47
4.1	Caracterización microestructural	47
4.1.1	Imágenes de Microscopía Óptica (<i>MO</i>)	47
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido y Energía Dispersa de Rayos-X	48
4.1.3	Pruebas de Difracción de rayos -X (<i>DRX</i>)	50
4.1.4	Pruebas de microdureza Vickers (<i>DV</i>)	54
4.1.5	Pruebas de estrés crítico (K_{ic})	55
4.1.6	Pruebas eléctricas de V_{oc} , DC y R	56
4.1.7	Pruebas electroquímicas de Polarización Anódica (<i>PA</i>)	59
4.1.8	Pruebas electroquímicas de Impedancia	61
4.1.9	Pruebas de corrosión por inmersión (<i>CQI</i>)	62
5	Conclusiones	66
	Bibliografía	70

II. LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	<i>Mecanismos de difusión</i>	15
2	<i>Diagrama de fases de Al-Co-Mn</i>	29
3	<i>Diagrama de flujo de la metodología experimental</i>	30
4	<i>Cortadora de disco de diamante y aleación en estado de colada</i>	31
5	<i>Bobina y crisol para la fundición</i>	31
6	<i>Crisol de cuarzo con la carga de los metales y estado de fundición en el horno de inducción</i>	32
7	<i>Partes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido</i>	35
8	<i>Microdurómetro LECO del Laboratorio de Fundición del CIICAp e identificación piramidal y sus relaciones geométricas y matemáticas</i>	37
9	<i>Marca piramidal con signos de estrés producto de la carga aplicada.</i>	37
10	<i>Microhommetro utilizado para las lecturas de resistencia eléctrica</i>	38
11	<i>(a) aleaciones, (b) electrodos de grafito, (c) batería ensamblada con KOH al 3M como electrolito.</i>	39
12	<i>Esquema de las principales zonas de un diagrama de polarización electroquímica</i>	40
13	<i>Curva anódica de polarización electroquímica</i>	41
14	<i>Fotografía de la celda de tres electrodos utilizada para los ensayos electroquímicos de polarización e impedancia</i>	42
15	<i>Circuito eléctrico equivalente de un análisis de impedancia electroquímica</i>	43
16	<i>Experimento de corrosión química y muestras representativas de las aleaciones de AlCoMn</i>	45
17	<i>Micrografías de las aleaciones de Al-Co-Mn</i>	48
18	<i>Imágenes de SEM de una aleación de Al-Co-Mn mostrando la característica fase dendrítica desde 100 aumentos hasta 2000 aumentos</i>	49
19	<i>Imágenes SEM y análisis EDX de la fase matriz (a) y la fase eutéctica (b), con su estructura cristalina representativa de cada fase</i>	50
20	<i>Espectro de Rayos-X de la aleación M-1</i>	51
21	<i>Espectro de Rayos-X de la aleación M-2</i>	51
22	<i>Espectro de Rayos-X de la aleación M-3</i>	52
23	<i>Espectro de Rayos-X de la aleación M-4</i>	53

24	<i>Espectro de Rayos-X de la aleación M-5</i>	53
25	<i>(a) Gráfica de dureza Vickers (DV) para las aleaciones de llegada y con tratamiento térmico, (b) Microdureza para cada fase</i>	55
26	<i>(a) microdureza de las aleaciones de llegada, el cuadro insertado corresponde a una micrografía de la huella dejada por el indentador, donde se notan las fracturas dejadas por éste en sus aristas; (b) Resistencia a la fractura para las muestras de llegada y con los tratamientos térmicos</i>	56
27	<i>(a) Gráfica de voltaje a circuito abierto, insertado aparece un esquema del prototipo y su disposición en un arreglo eléctrico; (b) Gráfico de corriente directa, con el esquema del prototipo y su arreglo eléctrico</i>	58
28	<i>Gráfica de Resistencia Eléctrica de las aleaciones de colada y con los tratamientos térmicos</i>	58
29	<i>Gráfica de polarización electroquímica de las aleaciones de Al-Co-Mn</i>	59
30	<i>Espectros electroquímicos resultantes del estudio de polarización de las muestras de AlCoMn</i>	62
31	<i>Gráfica de pérdida de masa por CQI en las aleaciones de colada en medio KOH 3M</i>	62
32	<i>Gráfica de pérdida de masa por CQI en las aleaciones con tratamiento térmico de 600 °C por 3 h, en medio KOH 3M</i>	63
33	<i>Gráfica de pérdida de masa por CQI en las aleaciones con tratamiento térmico de 600 °C por 3 h, en medio KOH 3M</i>	64
34	<i>Imágenes de microscopía SEM de las aleaciones después del proceso de corrosión química</i>	65

III. LISTA DE TABLAS

Número	Título	Página
1	<i>Propiedades físico-químicas de los elementos de trabajo</i>	20
2	<i>Porcentajes atómicos, máxicos y los gramos empleados para las aleaciones de Al-Co-Mn</i>	29
3	<i>Dureza Vickers y resistencia a la fractura de muestras de llegada y después de los tratamientos térmicos de recocido</i>	55
4	<i>Valores de las pruebas eléctricas de las aleaciones de AlCoMn de llegada</i>	57
5	<i>Valores de potencial de corrosión E_{corr} y corriente de corrosión I_{corr} para las aleaciones de AlCoMn de llegada y después de los tratamientos térmicos</i>	59
6	<i>Potencial aparente de estado estable de las aleaciones de AlCoMn</i>	60

IV. LISTA DE ECUACIONES

Número	Definición	Página
1	<i>Energía Libre de Gibbs</i>	11
2	<i>Reacción de disolución u oxidación metálica</i>	21
3	<i>Reacción de reducción del H</i>	21
4	<i>Reacción de reducción del H₂O</i>	22
5	<i>Reacción de reducción del Fe</i>	22
6	<i>Ley de Ohm</i>	22
7	<i>Ecuación de Nernst</i>	22
8	<i>Potencial de Electrodo</i>	23
9	<i>Suma de Resistencias en las zonas anódica y catódica</i>	24
10	<i>Dureza Vickers</i>	36
11	<i>Estrés Crítico</i>	37
12	<i>Ecuación de la Resistividad (ρ)</i>	38
13	<i>Ecuación de la Resistencia (R)</i>	43
14	<i>Ecuación de la resistividad de una solución (k)</i>	44
15	<i>Reacción de disolución de moléculas de metal en un medio electrolítico</i>	44
16	<i>Reacción general de óxido-reducción</i>	44
17	<i>Ecuación de Pérdida de Masa (g/cm²)</i>	46

Introducción

En el último siglo de la historia se ha estudiado, como nunca antes, la naturaleza microscópica de los materiales y su influencia sobre sus características macroscópicas. Para muchas aplicaciones en tecnología moderna, se buscan materiales que sean microestructuralmente estables, o bien con excelente resistencia al desgaste mecánico, o también para uso en condiciones de elevada temperatura. Así mismo para muchas aplicaciones, como en la industria electrónica y la manufacturera, se requieren materiales que además tengan buena conductividad eléctrica y/o térmica.

Uno de los materiales más importantes, utilizado en el desarrollo de la tecnología y la industria moderna, es el Aluminio, ésto debido a sus propiedades de conductividad eléctrica y térmica. No obstante, en ocasiones, se requieren otras características aparte de las señaladas, como la dureza o la ductilidad. Es por eso que existen varias formas y métodos de alear los elementos metálicos y no metálicos, obteniendo con cada una propiedades diferentes [D. A. Brandt, J. C. Warner. Metallurgy Fundamentals. 1999. The Goodheart-Willcox Company, U.S.A., Sección 3, Capítulo 5, Alloying elements, pag 71].

Los sólidos cristalinos tienen indudablemente defectos en su estructura cristalina, ya sean regiones desordenadas o discontinuidades a lo largo de su estructura. Esos han sido clasificados en puntuales, lineales, planares y volumetricos [D.A. Brandt 1999]. Sin embargo al analizar en su totalidad al sólido, su comportamiento es más complejo. De todos ellos el principal mecanismo de deformación estructural en los metales, es el movimiento de dislocaciones (defectos lineales) a través de la estructura cristalina [Smallman and Ngan, Capítulo 3, defectos cristalinos]. Para mejorar la resistencia mecánica del aluminio puro, se han desarrollado técnicas, como los tratamientos mecánicos (forjado, laminación), los tratamientos térmicos (el recocido, el temple), los tratamientos anticorrosivos (oxidación anódica) y las aleaciones con otros metales (Co, Ni, Cr) [J.R. Davis, 2001, Alloying: Understanding the Basics, ASM International, DOI:10.1361/autb2001p351] [Alluminum: Properties and Physical Metallurgy, J.E. Hatch, Ed., American Society for Metals, 1984][D.G. Altenphol, Aluminum: Technology, Applications and Environment 6th ed, The Aluminum Association Inc. and TMS, 1998] con el objetivo de introducir obstáculos a este

movimiento y de impedir el deslizamiento de límites de grano contrarrestando de esta forma la deformación.

El dominio de los principios científicos y técnicos aplicados a las aleaciones y su aplicación en la tecnología puede ser sinónimo de beneficios para el medio ambiente.

Los constantes avances en el desarrollo de los dispositivos electrónicos, los hace cada vez más eficientes, acorde a la utilización en la tecnología o el entretenimiento. El acelerado ritmo de crecimiento de la producción de tales dispositivos, va de la mano con la demanda que requiere la sociedad, ocasionando que los desechos electrónicos crezcan rápidamente [World Nature Organization]. Al interior de cada dispositivo tecnológico (cualquiera que sea), existen componentes contaminantes, algunos dañan con el simple contacto con la piel, otros al estar en contacto con el agua, son capaces de contaminar y envenenar varios cientos de miles de litros. La mala educación medio ambiental y la falta de eficientes programas de reciclaje, hacen que este problema crezca exponencialmente. Para disminuir el impacto ambiental de la tecnología, promover una educación medio ambiental en la sociedad y crear programas eficientes de manejo de residuos tóxicos, se requiere implementar dos cosas: 1) disminuir la cantidad de materiales dañinos, 2) la sustitución paulatina de los actuales materiales empleados como materia prima por otros cuyo impacto ambiental sea mínimo [Johnson F.M., The genetic effects of environmental lead, Mutation Research, Vol 410, Issue 2, 1998, p. 123-140][Maqusood Ahamed, Mohd, Kaleem Javed Siddiqui, Environmental lead toxicity and nutritional factors, Clinical Nutrition, Vol 26, Issue 4, 2007, p. 400-408]. Las necesidades ambientales, nos obligan a continuar con la investigación de nuevos materiales, con el propósito de revertir las tendencias estadísticas.

El enfoque que tiene este proyecto, es hacia la fabricación y estudio de una aleación metálica con aluminio como elemento principal, cuya aplicación vaya canalizada como un electrodo en una pila electroquímica primaria, utilizando aleantes menos dañinos con el medio ambiente.

Para ello, se propusieron y se diseñaron desde los diagramas ternarios de enfriamiento, cinco aleaciones de aluminio con cobalto y manganeso, en distintos porcentajes atómicos y tratamientos térmicos. Las aleaciones fueron sintetizadas en el

Laboratorio de Fundición, que se encuentra en las instalaciones del CIICAP, el cual cuenta con un horno de inducción electromagnética. Las aleaciones se dividieron en tres grupos: 1) probetas de llegada, 2) probetas con tratamiento térmico de recocido a 600 °C por 3 h, y 3) probetas con tratamiento térmico de recocido a 1100 °C por 1 h.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo de este proyecto fue diseñar, fabricar y estudiar un conjunto de aleaciones de alta pureza de *Al*, *Co* y *Mn* en distintos porcentajes atómicos, y estudiar su comportamiento anódico en un arreglo electroquímico primario, para generar energía.

Objetivos específicos

Desde el diseño de las aleaciones, la técnica de sintetización y los tratamientos térmicos se persiguieron un conjunto de características que serían las apropiadas para que a estas aleaciones se les tome la respuesta anódica de una pila electroquímica, para ello las características deseadas se resumen a continuación:

- Conseguir una eficiencia electroquímica favorable mediante la evaluación de polarización e impedancia electroquímica.
- Obtener una buena conductividad eléctrica que compita con otros materiales usados para los mismos propósitos.
- Conseguir que la aleación se proteja contra corrosión química excesiva, como producto del proceso de anodización electroquímica.
- Obtener una aleación de poca densidad y volumen pues es requisito para los dispositivos actuales.
- Obtener propiedades mecánicas favorables para el manejo rudo que así lo requiera.

Hipótesis

El diseño y fabricación de aleaciones con base en *Al*, *Co* y *Mn* pueden adquirir propiedades adecuadas para su empleo como ánodo en un arreglo electroquímico primario, con la finalidad de generar energía eléctrica, lo cual contribuye al empleo de metales menos contaminantes para los ecosistemas, en comparación con las actuales pilas comerciales con base de *Pb*. Se esperan obtener una serie de características en el comportamiento anódico como poca autocorrosión por la presencia de el *Co* y el *Mn*, un buen potencial a circuito abierto por la presencia del *Al*, por lo mismo una alta eficiencia anódica por la conjunción de las anteriores características, así como poca polarización anódica al emplearse como cátodo grafito comercial y comparar sus potenciales anódicos.

Justificación

El presente trabajo surge a partir de la necesidad de generar energía menos contaminante, pues el estilo de vida de nuestra sociedad así lo requiere. Tan solo en el 2017 el consumo de energía en México superó a la producción de energía primaria en un 31.6% [Balance Nacional de Energía 2017, Secretaría de Energía, México 2018]. En ese mismo año la producción de pilas galvánicas comerciales superó los 15 000 millones de unidades. Los actuales materiales que componen las pilas galvánicas (zinc, plomo, carbón), son aún muy contaminantes, sobre todo para el agua (se estima que una pila de 1.5 V puede contaminar alrededor de 10 mil litros de agua, lo equivalente a una piscina olímpica). Con respecto a los desechos de pilas, en nuestro país se generan alrededor de 800 mil toneladas al año, de las cuales 300 mil toneladas corresponden al sector ilegal, el cual carece de regulaciones medioambientales en la producción y el desecho de componentes. En el 2018 en México el consumo *per capita* de pilas comerciales oscilaba en el 2018 era de 12.6 pilas.

El *Al* es un metal muy versátil por su amplia gama de usos, para empezar es muy ligero y dúctil en su comportamiento, resistencia a la oxidación progresiva, excelente conductividad eléctrica y térmica, es no-ferromagnético lo cual es importante en la industria electrónica, es no-pirofórico importante en requerimientos de materiales no inflamables, no es tóxico ya que se utiliza comúnmente en la elaboración de utensilios y contenedores de alimentos o bebidas. El *Mn* le da mayor resistencia y dureza [Light Metals and Alloys], al igual que el *Co* le da dureza y resistencia a la corrosión

Estos problemas me impulsan a continuar con la investigación de materiales que contribuyan al campo de la generación y obtención de energía eléctrica, que sean de menor impacto ambiental o bien que este trabajo sirva de base para la búsqueda de nuevos materiales.

1. Consideraciones Teóricas

Recientemente ha surgido el interés por la investigación de aleaciones de más de dos componentes (multicomponentes), que presenten características de alta entropía y de porcentajes atómicos mayor al 5% [1]. Al mismo tiempo, existen otros trabajos que relacionan a este tipo de aleaciones multicomponentes con una relación semejante en su fracción molar [2, 3, 4]. El empleo de los metales ha ido de la mano con el desarrollo de la civilización humana, se puede decir que sin ellos nuestra vida cotidiana sería muy distinta. No obstante, a lo largo del tiempo hemos experimentado con metales puros y mezclas de ellos para cumplir con las necesidades que han ido emanando a la par con el desarrollo tecnológico [5, 6]. Por lo cual se han buscado ciertas propiedades de los metales como la dureza o la conductividad, trabajando mucho en las aleaciones. Debido a esto la modelación de la nano y micro estructura de los materiales, ha sido un tema de trabajo a lo largo de varias décadas atrás [Ohno K., 2008]. Refiriéndose a las propiedades mecánicas, el mejoramiento de la dureza, ductilidad, tenacidad a la fractura y límite de cedencia son ensayos obligatorios.

Los metales han fascinado al hombre desde antaño, debido a sus propiedades físicas, eléctricas y térmicas, sus aspectos grisáceos (excepto *Cu* y *Au*); a la mayoría se les encuentra en estado sólido a temperatura ambiente (excepto *Hg*), son maleables y dúctiles, electro-reactivos, agentes reductores y generalmente tienen pocos electrones de valencia [8].

La mayoría de los metales cristalizan en paquetes compactos, por ejemplo hexagonales y cúbicos, puesto que están formados por “esferas” de igual tamaño, unidas mediante enlaces metálicos, lo que facilita la unión de un átomo con el mayor número posible de otros átomos [9]. Los metales presentan generalmente polimorfismo, es decir, existen bajo distintas formas cristalinas cuya estabilidad relativa depende de las condiciones de presión y temperatura. El aumento de la presión favorece las estructuras compactas más densas. Muchos de los metales que presentan estructuras compactas a temperaturas bajas, adquieren estructuras más abiertas al aumentar la temperatura, debido al incremento en las vibraciones de los átomos [8, 9, 10, 11].

1.1 Propiedades Físicas de los Metales

Sabemos que la materia y la energía interactúan en muy distintas formas. Las fuentes de energía que interactúan con un material, pueden proceder de distintas fuentes como la electricidad, la radiación electromagnética en forma de partículas de alta energía como los rayos gamma y los rayos- X o la energía gravitacional [12, 13, 14, 20, 21]. Sin embargo, también la aplicación de fuerzas sobre la materia origina una respuesta, esa respuesta puede ser medida en distintas escalas que nos van a dar una clara idea sobre las propiedades del material. A su vez la forma como reaccionan los materiales a los agentes externos, puede deberse a un cambio en su estructura interna, es decir la manera en que se “acomodan” los átomos, iones y moléculas dentro del material a las nuevas condiciones [15, 22, 25].

La *densidad* es una de las características importantes de los materiales, no es de más mencionar que la densidad de los materiales cambia cuando se encuentran formando una aleación. Esto es debido a que la masa de los átomos del soluto difiere de la del solvente y también porque el parámetro de red casi siempre cambia en una aleación explicado por la Ley de Vegard¹ [15, 16, 24].

Los materiales son densos porque sus átomos son pesados y tienen empaquetamientos cerrados en su estructura. Esta es la diferencia por ejemplo entre los metales y los cerámicos, ya que estos últimos se componen de átomos ligeros como el C , N u O , mismo caso que los polímeros [15, 17, 22].

¹ La Ley de Vegard asume que el parámetro de red de una solución sólida varía linealmente con la concentración atómica a la misma temperatura.

1.2 Propiedades Térmicas de los Metales

El aumento de la temperatura en un metal provoca vibración de sus átomos, lo que a su vez causa efectos físicos como dislocaciones en la red y cambios de dimensión, comúnmente se expresa con el coeficiente de expansión de los metales². Otro importante fenómeno asociado la transformación de fase, es que comúnmente ocupa un volumen diferente a la fase inicial, dando lugar a discontinuidades en la curva $\alpha - T$ del coeficiente de expansión térmica [19, 26, 27]. El cambio de volumen debido a la temperatura es importante en muchas operaciones metalúrgicas como la fundición, la soldadura y los tratamientos térmicos. Este cambio también está asociado con el proceso de fundición o también con el fenómeno de congelación, ya que éste es el responsable de muchos de los defectos macroscópicos y/o microscópicos, los cuales existen en un cristal. Por lo general, el cambio en volumen de la estructura fundida en comparación con la sólida es aproximadamente del 3% [17]. Es un cambio muy pequeño y mientras la estructura líquida es más abierta que la estructura sólida, está claro que el estado líquido se asemeja más cercanamente que a la fase gaseosa. Para los metales simples el calor latente de la fundición, el cual es simplemente, el trabajo hecho en la separación de los átomos de la estructura compactada del sólido a la más abierta de la estructura líquida, es sólo alrededor de una tercera parte del calor latente de evaporación, mientras que las conductividades eléctricas y térmicas son reducidas solo a tres cuartas partes a la mitad de los valores del estado sólido [28].

1.3 La Capacidad de Calor Específico

Es otra propiedad térmica importante en los procesos de fundido o tratamientos térmicos, ya que determina la cantidad de calor requerida en el proceso³. El calor específico de un metal es debido principalmente al movimiento vibracional de los iones [28]. Pero también una pequeña parte del calor específico se debe al movimiento de los electrones

² Coeficiente de expansión $\alpha = (1/l)(dl/dt)$ donde l es la longitud inicial y T es la temperatura absoluta.

³ El calor específico C_p , a presión constante, controla el incremento de la temperatura, dT , producida por la adición de una cantidad dada de calor, dQ , a un gramo de materia, de tal forma que $dQ = C_p dT$.

libres, lo cual es importante a altas temperaturas, específicamente en los metales de transición con electrones en órbitas incompletas [29]. La teoría clásica del calor específico asume que un átomo puede oscilar en las tres direcciones, por lo cual un cristal con N número de átomos puede vibrar en $3N$ independientemente de los modos normales⁴, cada uno con su característica frecuencia vibracional [27].

Se puede decir que en este proceso de mezclar elementos metálicos existen dos resultados: uno que la mezcla resultante esté constituida por un ordenamiento disperso entre los átomos que conforman la matriz y los átomos del soluto; el otro resultado es que exista un arreglo ordenado de los átomos, lo que puede formar estructuras cristalinas más complejas [8, 30, 31]. Cuando hay ordenamiento de los átomos en la red cristalina, se dice que se ha conseguido un compuesto intermetálico [26]. Por el contrario a la falta de ese ordenamiento se le denomina una solución sólida [32]. A la hora de evaluar las propiedades de unos y de otros (intermetálicos y soluciones sólidas), se aprecian rasgos distintos. El principal uso de las aleaciones metálicas es en aplicaciones industriales, donde se buscan propiedades como la dureza o la resistencia a la corrosión [33, 34]. Sin embargo otra línea de investigación no menos importante es la generación o mejoramiento de las fuentes de energía [35, 36, 37, 38, 39]. Las aleaciones de *Al* han sido de gran interés debido a las múltiples propiedades que este metal puede conferir a la mezcla [40, 41, 42]

1.4 Fenómenos Termodinámicos

Al momento en el que un sistema de gran masa entra en contacto con un sistema de masa más pequeña (el cual tiene una temperatura distinta) la temperatura de equilibrio que resulte estará cercana a la temperatura del sistema grande. Es por esto que una cantidad de calor es transferida desde el sistema más grande de temperatura hasta el sistema menor de temperatura [22, 24].

⁴ En las moléculas pueden distinguirse dos tipos básicos de vibración: tensión y flexión.

Cuando diferentes cuerpos que tienen temperaturas distintas llegan a ubicarse en un recinto adiabático, se llevan a cabo intercambios caloríficos entre ellos hasta tener la temperatura de equilibrio luego de algún tiempo [13]. Cuando se obtiene este equilibrio, es necesario cumplir al pie de la letra que, la suma de las cantidades de calor intercambiadas sea cero [24, 25].

Se entiende que el calor específico es la cantidad de calor que se debe proporcionar a un gramo de sustancia con la finalidad de que ésta eleve su temperatura en un grado centígrado⁵ [25].

1.4.1 Transformación de Fase

En termodinámica la transformación de fase depende de la *Energía Libre de Gibbs*, como a continuación se muestra:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

donde ΔG_{mix} es el cambio en la *Energía Libre de Gibbs* que surge de la mezcla de los constituyentes individuales, ΔH_{mix} y $T\Delta S_{mix}$ son los cambios en la entalpía y la entropía respectivamente [4, 24, 25].

Las soluciones sólidas tienen una entropía configuracional relativamente mayor en comparación con los compuestos intermetálicos. Por lo tanto se espera que la fase de solución sólida sea más estable a altas temperaturas debido a la expresión dependiente de la temperatura de $T\Delta S_{mix}$. [4, 43].

⁵ La unidad de calor específica más utilizada es *cal/(g °C)*. A pesar de esto, en la actualidad se emplea el Sistema Internacional de Unidades de Medida la cual expresa el calor específico en *J/(kg·K)* y su factor de conversión es 4186.

1.4.2 Entropía

La entropía, se describe como una propiedad termodinámica usada para determinar la energía disponible para el trabajo útil en un proceso termodinámico [4, 43]. De igual manera también puede representarse como una medida de desorden molecular. Cuando un sistema se vuelve más desordenado las posiciones de las moléculas son menos predecibles y la entropía aumenta.

Ludwig Boltzmann desarrolló la estadística mecánica de la entropía basándose en el comportamiento estadístico de los componentes microscópicos del sistema, de tal forma que la entropía configuracional de una aleación equimolar cambia del estado elemental a un estado de solución al azar [4].

Con la regla clásica de *Hume-Rothery* se sabe que para formar una solución sólida los elementos de la aleación deben tener tamaño atómico y electronegatividad similar, además de la misma estructura cristalina y deben actuar con la misma valencia [4]. Sin embargo para las aleaciones de alta entropía sólo basta con tomar en cuenta que el tamaño atómico y la entalpía de mezclado sea similar.

1.5 Fenómenos Físicos en la Formación de las Aleaciones

Una aleación, es una combinación de metales y/o no metales en una mezcla en fusión cuyo enfriamiento produce un sólido que exhibe propiedades metálicas [11]. Las aleaciones pueden ser disoluciones homogéneas sólidas, en las que los átomos de un metal están distribuidos al azar en los átomos del otro, o compuestos de composición y estructura definida. En general, las disoluciones sólidas se clasifican como *sustitucionales* o *intersticiales* [12].

En una disolución sólida sustitucional, el metal soluto ocupa alguna de las posiciones del metal disolvente. El radio atómico, la electronegatividad y las estructuras cristalinas similares favorecen este tipo de disoluciones, por una mayor equivalencia entre soluto y disolvente [17]; mientras que en las disoluciones intersticiales, el metal soluto ocupa algunos de los intersticios de la estructura del metal disolvente, siendo los átomos del

soluto más pequeños que los del disolvente, por ello es posible que resulte un compuesto de estequiometría definida o también que ocurra una disolución sólida intersticial, con distribución de los átomos pequeños al azar en el disolvente (compuestos no estequiométricos [17, 18].

El término *compuesto intermetálico* ha sido utilizado con significados variados, pero se puede definir como cualquier fase sólida compuesta por dos o más metales, incluyendo opcionalmente algún no metal [17]. Se atribuye al químico alemán Kart Karsten la identificación, en 1839, del primer compuesto intermetálico. Sin embargo, fueron los metalúrgicos Kurnakov y Tammann quienes consiguieron los mayores logros en la comprensión, el estudio y el desarrollo formal de estos compuestos [26].

Las disoluciones sólidas se obtienen preferentemente cuando la mezcla fundida se enfría rápidamente, de forma que los átomos de soluto se distribuyen aleatoriamente en los del disolvente y la composición de la aleación viene dada por la de la disolución, dentro de los límites de miscibilidad⁶. Si el enfriamiento es lento, es más probable que se obtengan *estructuras ordenadas* por cristalización de los metales constituyentes por separado o por formación de compuestos intermetálicos [27]. Esta claro que con el fin de que un metal se pueda disolver en otro para formar una solución sólida, sus átomos deben llenar, en alguna forma, la red cristalina del otro metal. Esto puede ser atribuido por la formación tanto sustitucional o intersticial en la solución sólida (Figura 1).

1.5.1 Difusión

El entendimiento de la difusión ayuda a comprender el comportamiento de los materiales a temperaturas elevadas (recocido, tratamientos de calor, endurecimiento de superficies, sinterización, oxidación, entre otros) [27].

En una aleación no homogénea, existe un gradiente de concentración de los átomos de soluto; cuando esta mezcla es sometida a un proceso de calentamiento hasta cerca del

⁶ Es la habilidad de dos o más sustancias líquidas para mezclarse entre si y formar una o más fases, o sea, mezcla es el conjunto de dos o más sustancias puras. Cuando dos sustancias son insolubles, ellas forman fases separadas cuando son mezcladas.

punto de fusión, los átomos del soluto migran y se redistribuyen hasta que la mezcla se hace uniforme en composición [27].

Esto ocurre aún si los movimientos atómicos individuales son aleatorios, simplemente porque hay más átomos de soluto para bajar el gradiente de concentración de los que hay para subirla⁷. Con la *Ley de Fick* es posible calcular aproximadamente el número de átomos por unidad de tiempo que cruzan un área específica [44].

La formación de nuevas fases requiere difusión cooperativa de muchos tipos diferentes de átomos para lograr la partición de composición de las aleaciones. Por ejemplo, la concentración de vacancias es requerida para la difusión sustitucional, ya que cada vacancia también se asocia con una posición de entalpía de formación y un exceso de entropía de mezclado, las cuales hacen un mínimo de energía libre de mezclado, para una cierta concentración de equilibrio a una temperatura dada [45].

Una vacancia en el soluto o matriz esta rodeada y compite con diferentes átomos de elementos durante la difusión. Si la difusión es lenta se esperan varios resultados, como el aumento en la temperatura de recristalización, el crecimiento de grano es más lento o el aumento a la resistencia a la afluencia plástica [1].

1.5.2 Mecanismos de Difusión

Como se mencionó, el transporte de los átomos a través de la red cristalina ocurre principalmente de manera intersticial o de forma sustitucional (Figura 1).

En la difusión intersticial los átomos del solvente no se posicionan en la red cristalina, sino que se establecen en sus intersticios. En este caso los procesos de difusión de los átomos para moverse entre los intersticios en un cristal perfecto no es controlada por los defectos.

No solo puede esto ocurrir durante la solidificación, sino también en algunos casos cuando el metal padre (solvente) es ya un sólido; por ejemplo el *C* puede inmiscuirse de forma intersticial con el *Fe* (*fcc*) durante la solidificación del acero, pero también puede ser

⁷ Este hecho forma las bases de la Ley de Fick de la difusión, la cual es $dn/dt = -Ddc/dx$

absorbido por el Fe sólido en un calentamiento posterior, a una temperatura a la cual la estructura es cúbica centrada en las caras (fcc) (acero de cementación) [18]. Otro ejemplo es cuando el N es capaz de penetrar intersticialmente en acero sólido, haciendo el proceso de nitruración posible [15].

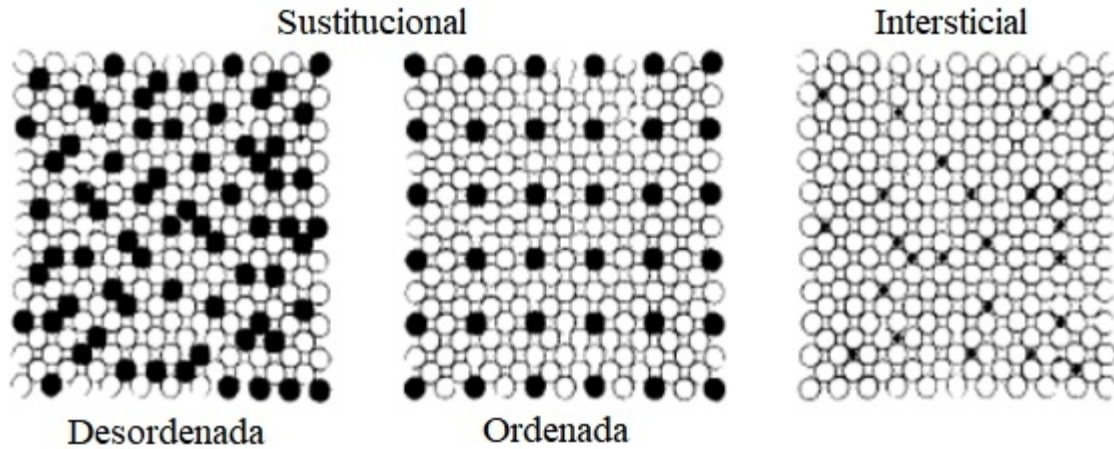


Figura 1. Mecanismos de difusión (Daniel A. Brandt, J.C. Warner, *Metallurgy Fundamentals*, The Goodheart-Willcox Company, 1999, U.S.A.).

1.5.3 Difusión Sustitucional

En una difusión sustitucional, los átomos del solvente son reemplazados en la red cristalina por átomos del metal soluto. Los átomos de difusión ocupan sitios intersticiales temporalmente y están en equilibrio dinámico con otras posiciones intersticiales [27]. Esta sustitución puede ser tanto “*desordenada*” como “*ordenada*”. La solubilidad de un metal en otro es gobernada en parte por los tamaños relativos de sus átomos [15]. La sustitución se ve favorecida con parámetros como el tamaño atómico similar, pero cuando hay una diferencia en diámetro atómico mayor al 14% la solubilidad será poco probable que ocurra, en dado caso existe la posibilidad de que se aumenten los esfuerzos interatómicos inducidos en la red cristalina [17]. Los átomos del metal solvente pueden ser desplazados hacia afuera o hacia el interior de la red cristalina. Esta distorsión de la red cristalina original aumenta la energía del cristal (de *Gibbs*) y tiende a restringir la solubilidad en él [17].

Las propiedades electroquímicas de los elementos también interfieren, ya que cuando uno de ellos es más fuertemente electropositivo que el otro es más probable que ocurra el fenómeno de sustitución atómica.

Otro factor es que la *estructuras de la red* de los metales determinará la magnitud a la cual son favorables para formar difusiones sustitucionales. Si las estructuras son similares entonces es razonable esperar que un metal pueda reemplazar a otro satisfactoriamente en su red. Así dos metales *fcc* como *Cu* y *Ni* formarán una serie continua de soluciones sólidas seguras por el hecho de que el tamaño atómico de los dos metales son casi iguales [27].

1.5.4 Fases Intermedias

Se ha visto que en muchos sistemas de aleaciones, las estructuras cristalinas o fases, son diferentes a la de los componentes elementales (metales puros). Si las estructuras originales están presentes en rangos composicionales similares, se puede afirmar la formación de soluciones sólidas. Sin embargo, cuando en la nueva estructura cristalina, los componentes atómicos se presentan con relaciones simples de números enteros, se les puede denominar compuestos intermetálicos con composiciones estequiométricas [26]. La diferencia entre soluciones sólidas y compuestos intermetálicos puede verse, por ejemplo, cuando el *Cu* y el *Zn* se alean para formar *latón*, generando nuevas estructuras en diferentes rangos de composición. La estructura cristalina de esta nueva fase es *bcc* (cúbica centrada en el cuerpo) mientras que la del *Cu* es *fcc* (cúbica centrada en las caras) y la del *Zn* es *hc* (hexagonal compacta). Debido a esto, la estructura *bcc* puede existir sobre un rango de composición definida (es la única fase estable a temperatura ambiente entre 47 y 50 % en peso de *Zn*), por lo cual, no es un compuesto intermetálico pero sí es una *solución sólida*.

Por otro lado, cuando el *C* es adicionado al *Fe* en una fracción de una milésima de porcentaje a temperatura ambiente, se forma un compuesto intermetálico definido. Este compuesto tiene una composición fija (6.67 % en peso de *C*) y una estructura cristalina compleja (ortorrómbico, con 12 átomos de *Fe* y 4 átomos de *C* por celda unitaria) el cual es muy diferente tanto del *Fe* (*bcc*) como del *C* (*grafito*) [18, 27].

1.5.5 Distorsión de la Red

Ya que la matriz se forma de distintos átomos solutos, cada átomo está rodeado por diferentes tipos de átomos y por lo tanto sufre distorsión de la red cristalina y esfuerzos, debido principalmente a la diferencia de tamaño atómico [1].

1.5.6 Efecto Cóctel

Las aleaciones pueden tener una o dos fases simples, o hasta más, dependiendo de la composición y procesamiento posterior a su formación. Como resultado el conjunto de propiedades son la contribución global de las fases constituyentes ya sea por la distribución de la fase, límites de fase y propiedades de cada fase [1].

1.6 Otros Factores en la Formación de las Soluciones Sólidas

Las altas temperaturas: favorecen la formación de soluciones sólidas, de tal manera que los miembros que son inmiscibles a bajas temperaturas pueden formar completas o más extensas soluciones sólidas con cada uno a altas temperaturas. Las altas temperaturas promueven una mayor vibración atómica y *abren* sus estructuras, las cuales son más fáciles de distorsionar localmente para acomodar cationes de diferente tamaño. Es muy importante que las soluciones sólidas tienen una entropía más alta que los elementos formadores, debido al incremento en el desorden asociado con los cationes distribuidos al azar, y a altas temperaturas, en la *energía libre de Gibb* el término $-TS$ le da estabilización a la solución sólida [19].

La flexibilidad estructural: si bien el tamaño del catión es un indicador útil del grado de solubilidad entre los dos elementos, mucho depende de la habilidad del resto de la estructura para *doblar* enlaces (más que estrechar o presionarlos) para acomodar los esfuerzos locales [19].

La carga eléctrica de los cationes: las sustituciones heterovalentes (aquellas que involucra cationes con cargas distintas) raramente forman soluciones sólidas completas a bajas temperaturas ya que ellos experimentan complejos ordenamientos cationicos de transiciones de fase y/o separaciones de fase a composiciones intermedias.

Cantidad de calor general Al momento en el que una sustancia se encuentra en evaporación o fundiéndose, la misma absorbe alguna cantidad de calor a la cual se le conoce por el nombre de calor latente de evaporación o calor latente de fusión, dependiendo de la situación.

El calor latente, sin importar cual sea, se mantiene oculto pero éste existe aunque no se presente un incremento en la temperatura debido a que mientras la evaporación o la fundición de la sustancia se esté realizando, no se registra una variación de la misma.

La experiencia dicta que la cantidad de calor cedida o tomada a través de un cuerpo es directamente proporcional a su masa y a la disminución o al aumento de temperatura que atraviesa. La expresión matemática que expresa esta relación es la ecuación calorimétrica: $Q = m \cdot Ce \cdot (T_f - T_i)$.

Calor latente de fusión: Para que un sólido llegue al estado líquido, primero debe obtener la energía que necesita para eliminar las conexiones entre sus moléculas. Es por esto que mientras la fusión se desarrolle, la temperatura no aumenta.

Calor de fusión de cada sustancia: El calor de fusión es una propiedad que caracteriza a cualquier sustancia, tomando en cuenta que el material del cual esté fabricado el sólido necesitará alguna cantidad de calor para ser fundido. Por lo tanto, el calor latente de fusión de una sustancia se conoce como la cantidad de calor que necesita ésta para cambiar un gramo de sólido en un gramo de líquido sin alterar su temperatura.

Calor latente de solidificación: En una presión definida, cualquier líquido calentado empieza a hervir a una temperatura fija que corresponde a su punto de ebullición. Este líquido se mantiene de forma constante independientemente del calor que le sea suministrado, puesto que si se le añade una cantidad de calor más grande, existirá un mayor desprendimiento de burbujas sin que cambie la temperatura del mismo.

1.7 Aleaciones de *Al-Co-Mn*

El *Al*, es uno de los metales más importantes requeridos para satisfacer las necesidades del estilo de vida actual, debido a sus numerosas aplicaciones [21]. Es el segundo elemento metálico más abundante en la corteza terrestre, de la cual comprende el 8%. Su precio comercial es comparable al del *Cu* [20]. No obstante, pese a tener una conductividad eléctrica ligeramente inferior a la del *Cu*, su ligereza lo hace ventajoso ($\sigma = 2.72 \text{ g/cm}^3$). La notable versatilidad de este metal, se le debe a sus propiedades metal-mecánicas, las que hacen que se le pueda emplear como metal de alta pureza, hasta permitir el diseño de aleaciones complejas, por lo cual, puede adoptar una amplia gama de apariencias, otorgar un peso ligero y resistencia a la corrosión, además de ser uno de los metales comerciales más económicos (1.74 dólares por Kg ⁸) [42]. Tiene excelente conductividad eléctrica ($34 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y térmica (50% a 60% la del *Cu*) [27]. El *Al* es un elemento no ferromagnético, una propiedad importante en las industria electrónica. No es tóxico, y es a menudo utilizado en utensilios para la comida y bebidas. Tiene una excelente resistencia a la corrosión, en parte debido a que sobre su superficie crece una película natural muy delgada de AlO_2 , que lo protege contra la mayoría de los ambientes, incluyendo gases, agua (dulce), químicos y petroquímicos [33, 40, 46 19, 56][S. Zecevic 1981]. Sin embargo en contacto con muchas soluciones acuosas ácidas y básicas se corroe [47, 48].

Una de las propiedades más importantes del *Al* como elemento aleante es su baja densidad, por lo que reducirá significativamente la densidad de la aleación.

El *Mn* puede aportar alguna de sus propiedades debido al efecto cóctel como la dureza, puntos de ebullición y fusión altos y buena conductividad térmica y eléctrica.

Algunas aleaciones de *Al* sobrepasan en resistencia a la estructura del acero común. Sin embargo, el *Al* puro, y ciertas aleaciones de *Al*, tienen resistencia mecánica y dureza extremadamente bajas ($\sigma = 8 - 10 \text{ kgf/mm}^2$ y 25 HB respectivamente) [46].

⁸ Datos obtenidos de la Dirección General de Análisis Macroeconómico y Economía Internacional.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los elementos de trabajo.

Metal	Número	Masa Atm.	Estructura	Rad. Atm.	Electroneg.	P. Fusión	C. Especif.	Cond. Térm.
	Atómico	(g/mol)	Cristalina	(pm)	(Pauling)	(°C)	(J/K·kg)	(W/K·m)
Al	13	26.98	fcc	118	1.6	660	900	237
Co	27	58.93	hexagonal	152	1.8	1495	420	100
Mn	25	54.93	bcc	161	1.5	1517	480	7.82

1.8 El Efecto del Al en las Aleaciones

Las aleaciones donde el Al es el principal elemento se caracterizan físicamente por su baja densidad y resistencia a la corrosión, así como su alta conductividad eléctrica, fácil manufactura y su apariencia física [48]. Generalmente las aleaciones resultantes son más duras y menos conductoras que el Al.

Al superarse el límite de solubilidad de los elementos aleantes (soluto) en el Al (solvente), se formará una o más fases (aleaciones bifásicas o multifásicas) y las propiedades físicas, mecánicas y metalúrgicas tienden a modificarse en mucho mayor medida [42]. Las segundas fases pueden cambiar drásticamente las propiedades de una fase inicial, las cuales pueden estar aisladas o formando un constituyente con cierto orden [42].

1.9 Diagramas de Fases

Los *Diagramas de Fase* son buenos indicadores de las fases termodinámicamente estables, y éstas estarán presentes aún cuando la aleación esté sujeta a una temperatura particular. Es común que se les consulte para abordar problemas como picaduras, corrosión y daño por H₂ [19, 31].

La fase de una aleación es descrita con base en las condiciones de estado, es decir gas, líquido o sólido, cuyas variables están sujetas a las variables de estado, es decir, composición, temperatura, presión, electromagnetismo, y la fase se refiere a esa región del espacio ocupado por un material físicamente homogéneo, es decir que las propiedades físicas en esa región son absolutamente idénticas, cualquier cambio pequeño se considera otra fase. Los diagramas de fase registran y visualizan los efectos de las variables de estado en un sistema [19, 31].

1.10 Las Propiedades Electroquímicas en las Aleaciones

1.10.1 Potencial de Electrodo a Circuito Abierto

La naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión de un metal en medio acuoso permite que se relacionen las cantidades eléctricas de *potencial* (E), *corriente* (I) y *resistencia* (R) con los procesos químicos y de transporte de materia que se dan lugar durante la corrosión metálica [17, 18]. El potencial de electrodo se relaciona directamente con las variables termodinámicas que determinan la espontaneidad del proceso. Por otro lado, la corriente eléctrica generada por el transporte de carga eléctrica de los iones en solución y por los electrones en el metal, da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados [43].

En todo proceso corrosivo existen, necesariamente, dos tipos de reacciones electródicas, unas anódicas y otras catódicas [49]. Dichas reacciones se dan simultáneamente en áreas diferentes de la superficie del metal. Normalmente las reacciones no son reversibles, pues no corresponden a procesos en equilibrio e involucran especies reactivas diferentes. En las regiones anódicas suceden reacciones de disolución u oxidación metálica, generalmente del tipo:



En las regiones catódicas, se pueden presentar diferentes reacciones de reducción dependiendo de la naturaleza y concentración de las especies presentes en el medio, y pueden ser:



El potencial en las regiones anódicas estará definido por la relación metal/ión metálico (Ecuación 2), mientras que el potencial en las regiones catódicas lo definirá el tipo de reacción o reacciones que predominen en el proceso catódico. Teniendo en cuenta el principio de que toda la superficie del electrodo es equipotencial, es decir, posee el mismo potencial eléctrico en toda la superficie, el metal que sufre corrosión tiende a asumir un único potencial de electrodo, haciendo que todas las regiones anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial, el cual se conoce como potencial de circuito abierto (*PCA*) o potencial de corrosión (E_{corr}). El análisis de las transiciones de *PCA* es en la actualidad una técnica útil para la estimación de la velocidad de corrosión de un metal inmerso en un medio específico [49]. La corriente relacionada con las fluctuaciones de potencial eléctrico de un metal inmerso en un medio conductor, puede escribirse de manera simple de acuerdo con la *Ley de Ohm* como:

$$I = \frac{E_c - E_a}{\Sigma R} \quad (6)$$

Donde E_c y E_a son los potenciales de las regiones catódicas y anódicas. ΣR es la sumatoria de todas las resistencias encontradas durante el paso de la corriente en el sistema metal-medio. El potencial de las regiones anódicas depende esencialmente de la interacción del metal con sus iones en solución en la superficie del metal. Este potencial (E_e) está dado por la *Ecuación de Nernst* en el momento en que se establezca un equilibrio:

$$E_e = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [Mn^+] \quad (7)$$

Donde E_0 es el potencial de electrodo cuando todas las especies están en estado estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n es el número de cargas involucradas y F es la constante de Faraday. Si en la superficie del metal se forma un producto insoluble involucrando, los iones metálicos liberados durante la oxidación, el potencial estará determinado por el producto de solubilidad del precipitado [50]. Por otro lado, existe una energía de activación asociada a la transferencia de carga y a la remoción

de los iones metálicos desde la superficie del electrodo que pasan a la solución. Cuanto mayor sean dichas energías de activación, mayor será la polarización de las regiones anódicas. Esto último tiene un efecto directo en el potencial de electrodo. Por ejemplo, para el *Co* en medio de *KOH* aireado, existe una energía de activación en la disolución metálica de $15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [50]. Dicha energía de activación se considera baja ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que indica que la disolución del metal está controlada por una etapa de transferencia de carga de $1e^-$ [50].

Cuando todas las reacciones electrónicas involucran especies disueltas en el electrolito, el potencial estará determinado por el transporte de dichas especies hasta la interfase metal-medio. Esta situación se presenta frecuentemente en reacciones catódicas ligadas a procesos corrosivos, como por ejemplo, la reducción de oxígeno en un medio neutro o alcalino aireadas o también en la reducción de iones H^+ en medios ácidos. En tales casos, el potencial evoluciona de acuerdo a las variaciones de concentración y a la adsorción de dichas especies en la interfase metal-medio [50]. Existen casos en los cuales, la cinética de las reacciones catódicas, es la que determina la velocidad del proceso corrosivo, como la oxidación del *Fe* en medio aireado, donde la velocidad de corrosión se encuentra determinada esencialmente por el transporte de *O* hasta el metal. Despreciando el efecto del transporte de masa en la reacción catódica, esto es, considerando una concentración suficiente de la especie que se reduce en las cercanías del metal, el potencial de electrodo estaría dado por:

$$E_{corr} = E_c - E_a \quad (8)$$

Esta ecuación puede asociarse directamente con la Ecuación (6) para determinar la corriente involucrada en el proceso corrosivo. De forma similar, el potencial estará definido por la suma de las resistencias asociadas al paso de la corriente entre las zonas anódica y catódica, que se define como:

$$\Sigma R = R_m + R_e + R_a + R_c \quad (9)$$

Donde R_m es la resistencia del metal, R_e es la resistencia del electrolito, R_a es la resistencia de las regiones anódicas y R_c es la resistencia de las regiones catódicas. La corriente que pasa entre las áreas anódicas y catódicas es establecida en el metal mediante el flujo electrónico. Por otro lado, la misma corriente es establecida en el medio electrolítico mediante el flujo de los iones presentes. Considerando que la mayoría de los metales y sus aleaciones son buenos conductores eléctricos, la resistencia R_m asociada al metal puede considerarse despreciable en un proceso corrosivo. Del mismo modo, si el electrolito en cuestión es lo suficientemente conductor, gracias a una buena cantidad de iones disueltos, la resistencia R_e podría despreciarse. Consecuentemente, el potencial del metal dependerá esencialmente de las resistencias de las áreas anódicas y catódicas que se establezcan. El potencial del metal podrá ser medido mediante un electrodo de referencia (con un potencial conocido y estable en el tiempo) ubicado en el electrolito donde se establece el flujo de corriente iónica entre las regiones anódicas y catódicas.

El potencial del metal medido por el electrodo de referencia siempre estará entre los potenciales de las áreas anódicas y catódicas. Cuando las resistencias de las áreas anódicas y catódicas R_a y R_c sean de similar magnitud y la resistencia del electrolito sea comparativamente pequeña, el potencial de corrosión del metal estará en un valor de potencial intermedio entre el potencial de las regiones anódicas y catódicas no polarizadas.

En este caso, debido a que la resistencia del electrolito es pequeña, el potencial del metal es independiente de la ubicación del electrodo de referencia. Sin embargo, cuando la resistencia del electrolito es alta, el potencial de circuito abierto del metal dependerá de la distancia de separación entre los dos electrodos.

Cuando la resistencia asociada a las áreas anódicas es mayor que la de las áreas catódicas, la polarización en las áreas anódicas es mayor que en las catódicas. Esto se evidencia por la mayor pendiente que presentan las curvas de polarización anódica respecto a la catódica en medidas experimentales. En estos casos el potencial de corrosión del metal estará más cercano al potencial de las áreas catódicas no polarizadas. Es decir, será más positivo. En la práctica, esto se presenta en procesos de corrosión localizada y en procesos en los cuales sucede la precipitación de productos de corrosión sobre las áreas anódicas,

donde el área de reacción es pequeña o se da la precipitación de productos de alta resistividad. En estos casos, el aumento de la polarización anódica y la evolución hacia valores más positivos están acompañados por una disminución de la velocidad de corrosión.

En estas circunstancias se dice que el proceso corrosivo está bajo control anódico, al ser la velocidad de disolución metálica la que controla el proceso global. La despolarización anódica puede ocurrir por la presencia de especies que aumenten la conductividad de los productos de corrosión formados o propicien el rompimiento de capas pasivas, una especie de este tipo es el ion cloruro (Cl^-) [50]. Con ello, el *PCA* del metal evolucionará a valores más negativos con un aumento de la velocidad de corrosión.

Por otro lado, la reacción catódica pocas veces está limitada por el tamaño del área de reacción y sí por la cinética de las reacciones catódicas involucradas. Cuando la energía de activación para las reacciones catódicas es alta, la velocidad de reacción disminuye y la polarización catódica aumenta, causando una acumulación de cargas negativas en la superficie electródica. De este modo, el potencial de electrodo tiende a valores más negativos. La velocidad de corrosión del metal disminuye al encontrarse limitada la corriente neta debido a la baja velocidad de reacción catódica. Cuando esto sucede, se dice que el proceso corrosivo está bajo control catódico. Una situación de este tipo se presenta cuando el *Fe* se sumerge en una solución ácida en ausencia de oxígeno. Debido al alto sobrepotencial de evolución de H^+ sobre la superficie de *Fe*, la reacción catódica de reducción H^+ es limitada, causando una disminución del potencial de corrosión del metal [50]. A pesar de que el potencial de electrodo evoluciona hacia valores más negativos, la velocidad de corrosión es pequeña debida a que la velocidad de reacción catódica es pequeña y se constituye como la etapa limitante del proceso.

Cuando se tiene un control catódico del proceso corrosivo, la despolarización catódica puede ser el caso cuando hay oxígeno presente en un medio ácido. En esta situación la reducción de oxígeno sobre el metal es más rápida que la de hidrógeno, causando la despolarización catódica. Consecuentemente, el potencial de electrodo evoluciona hacia

valores más positivos y la velocidad de corrosión aumenta [50].

Como puede ser inferido, no siempre que ocurre un aumento del potencial de electrodo hacia valores más positivos, implica una disminución en la velocidad de corrosión del metal. Por otro lado, no puede decirse a priori que cuando ocurre una disminución del referido potencial, significa un aumento de la velocidad de corrosión. La medida de la evolución del potencial de electrodo en el tiempo es con frecuencia útil para la comprensión de un proceso corrosivo. Sin embargo, es necesario tener un conocimiento previo del sistema para llegar a conclusiones útiles y válidas.

K. M. Ismail y W. A. Badawy analizaron la evolución del *PCA* del *Co* en soluciones aireadas de *KOH*, encontrando una dependencia de éste con la concentración de *KOH* [51]. A bajas concentraciones de *KOH* el *PCA* del *Co* evolucionó a valores más positivos, indicando un control anódico del proceso por la formación de productos de corrosión en la superficie del metal. Para altas concentraciones de *KOH*, el *PCA* evolucionó hacia valores más negativos indicando un control catódico. Sin embargo, los autores no explican el cambio de comportamiento. A concentraciones intermedias el *PCA* evoluciona hacia valores más negativos durante los primeros minutos de exposición, para luego ir hacia valores más positivos y estabilizarse. Este comportamiento tampoco fue explicado por los autores.

2. Antecedentes

Las soluciones sólidas con base en *Al* han sido de gran interés debido a sus múltiples propiedades que este metal puede conferir a la mezcla [52]. La generación de energía es uno de los tópicos líderes en la investigación tecnológica moderna [36, 38]. La búsqueda de alternativas de baterías de *Zn* comerciales está enfocada principalmente a la disminución del impacto ambiental de los residuos tóxicos sin sacrificar la eficiencia [53, 54, 55, 56]. En la red atómica, cuando átomos externos son introducidos en forma sustitucional o intersticial, las propiedades originales pueden cambiar [12, 15]. Por ejemplo, se sabe que átomos de *Co* o *Mn*, introducidos en la red cristalina del *Al*, pueden ayudar a preservar la estructura entera en temperaturas de operación elevadas (~600 °C) [57]. De igual manera debido a la influencia del *Co* o *Mn*, ha sido reportado el desplazamiento del punto de fusión de la mezcla de *Al* hacia temperaturas más elevadas [58]. De manera similar, el *Co* y *Mn* como impurezas, pueden conferir una resistencia a la oxidación más alta cuando la transformación martensítica *fcc/hcp* ha sido conseguida [58, 59]. Además investigaciones recientes sobre el sistema *Al-Co-Mn*, están siendo enfocadas en propiedades de *memoria de forma* [60, 61, 62]. Con el propósito de generar energía, ánodos puros o en aleaciones, en arreglos electroquímicos han sido estudiados [35, 63, 53]. Es muy importante la correlación entre la microestructura de una aleación y sus propiedades físicas [64]. Con la prerrogativa de que nuestro electrodo fue diseñado y sintetizado en un laboratorio, es importante conocer el comportamiento de los elementos aleantes dentro del sistema. El *Mn* tiende a precipitar en pequeñas partículas cuando se encuentra en una solución sobresaturada, debido a su límite de solubilidad [65]. De igual manera la presencia de *Co* en la solución promueve la disminución en el límite de solubilidad, por lo cual cuando se encuentran estos tres elementos en una mezcla fundida es poco probable la formación de fases ternarias. En lugar de eso, las fases binarias con *Al* son más probables de precipitar [65, 66]. De igual forma se ha estudiado que las condiciones de solidificación de una aleación, determinan algunas características micro-estructurales y por consiguiente las propiedades mecánicas [67]. En este estudio, se centra en el reconocimiento de las propiedades que son importantes para un ánodo, en una celda electroquímica, es decir mínima corrosión, mínima polarización anódica y alta eficiencia de trabajo [35, 53]. Las

aleaciones de *Al* están caracterizadas por su baja densidad, su resistencia a la corrosión y su alta conductividad eléctrica, además la alta abundancia en la corteza terrestre de este metal y su bajo costo de producción, las hacen más accesibles de fabricar que las de base *Li* o *Zn* [33, 67]. Parte de la resistencia del *Al* a la corrosión, es porque sobre su superficie crece de manera natural una delgada capa de óxido, que lo convierte en un metal pasivo, resistente al intemperismo ácido y atmosférico [68, 69]. Sin embargo, en contacto con muchas soluciones base y ácidas, el *Al* se corroe [70, 71]. El efecto de la rotura por corrosión se ha estudiado en aleaciones ternarias de *Al-Zn-Mg* en contacto con ambientes solubles clorados, aplicando pequeñas corrientes anódicas de 0.2 mA/cm^2 , reduciendo la falla por dos órdenes de magnitud en comparación con el *Al* puro [72, 73, 74], sin embargo, no existen reportes sobre corrosión de aleaciones ternarias de *Al-Co-Mn*. Además, el estudio del *Al* y aleaciones de *Al* para generación de energía, es un tópico fértil, principalmente empleándose como ánodo en un arreglo electroquímico [75, 76, 77, 35, 63]. En tales sistemas, la velocidad de corrosión, no solo depende del flujo eléctrico y el potencial eléctrico entre los dos electrodos, sino además de la naturaleza de los materiales [78, 79].

Desde esta aproximación, la capa pasiva de óxido de *Al* no es deseada debido a que causa la pérdida del potencial inicial en la polarización anódica [69]. Este trabajo está enfocado en las propiedades electroquímicas, con el fin de usar este tipo de aleaciones como ánodo, en una pila o arreglo electroquímico primario. Esta fue una de las razones por las cuales se decidió emplear elementos como el *Co* y *Mn* como aleantes del *Al*, ya que el *Co* es un elemento que aporta resistencia mecánica y química, a su vez el *Mn* aporta pasividad y resistencia a la corrosión.

3. Metodología Experimental

Para el desarrollo de las aleaciones de *Al-Co-Mn* se partió del diseño con base en el diagrama ternario de fases tomado de *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagram* (Figura 2). Se diseñaron y sintetizaron cinco aleaciones, cada una con diferentes porcentajes atómicos. En la Tabla 2 se resumen las relaciones atómicas y másicas porcentuales, así como la cantidad de material empleado en cada aleación. En la Figura 3 se muestra el diagrama de flujo de la metodología experimental seguida en este trabajo.

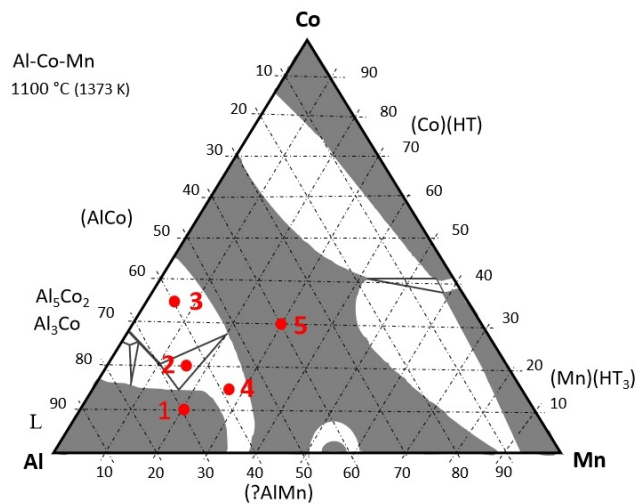


Figura 2. Diagrama de fases de *Al-Co-Mn* (tomado de *Alloy Face Diagrams, Volume 3, ASM International, The Materials Information Company, 1992*).

Tabla 2. Porcentajes atómicos, másicos y los gramos empleados para las aleaciones de *Al-Co-Mn*.

Aleación	% atómico			% másico			gramos (g)		
	Al	Co	Mn	Al	Co	Mn	Al	Co	Mn
M-1	70	10	20	52.8	16.47	30.71	13.2	4.11	7.67
M-2	65	20	15	46.68	31.37	21.94	11.67	7.84	5.48
M-3	60	35	5	40.92	52.13	6.94	10.23	13.03	1.74
M-4	58	15	27	39.79	22.47	37.72	9.94	5.61	9.43
M-5	40	30	30	24	39.32	36.66	6	9.83	9.16

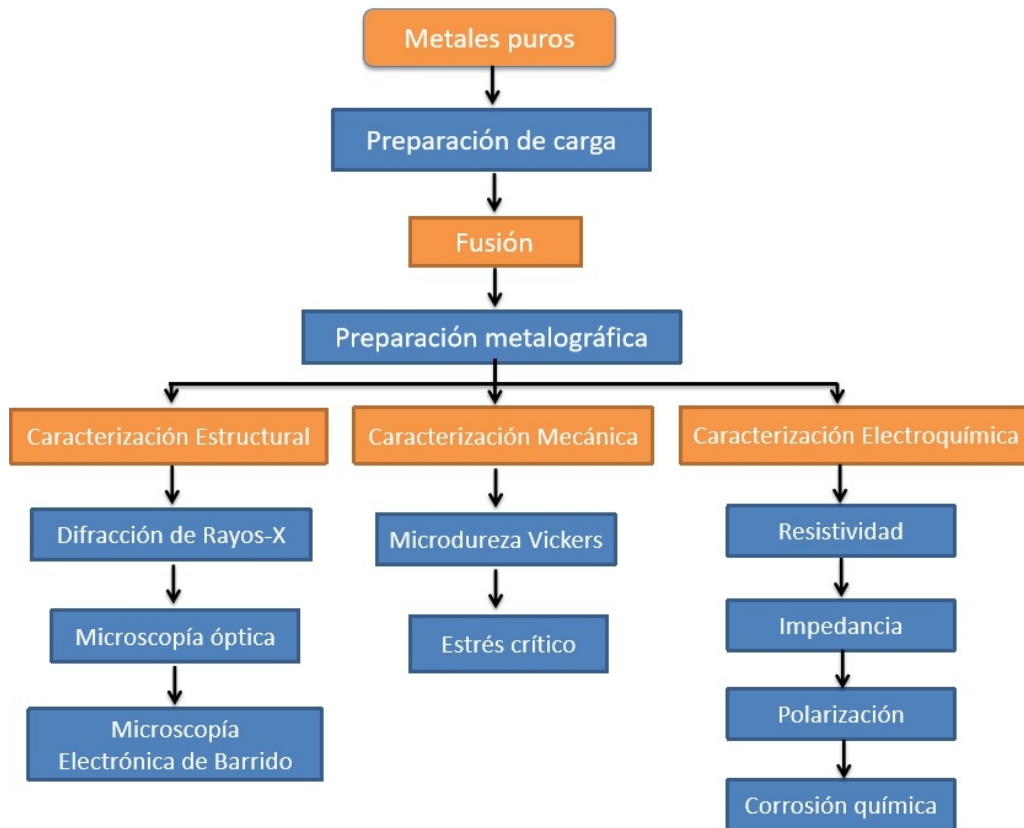


Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.1 Preparación de la Carga

Para la fabricación de las aleaciones se utilizó *Al* comercial en barra de 99.9% de pureza, *Co* comercial grado analítico 99.9% de pureza y *Mn* grado reactivo en hojuelas de 99% de pureza.

Los metales fueron cortados en partes pequeñas, lijados y lavados en acetona con equipo de ultrasonido para eliminar los residuos de corte y óxido de la superficie. La Figura 4 muestra la cortadora *Leco Vc-50* utilizada y una imagen de las aleaciones de colada.

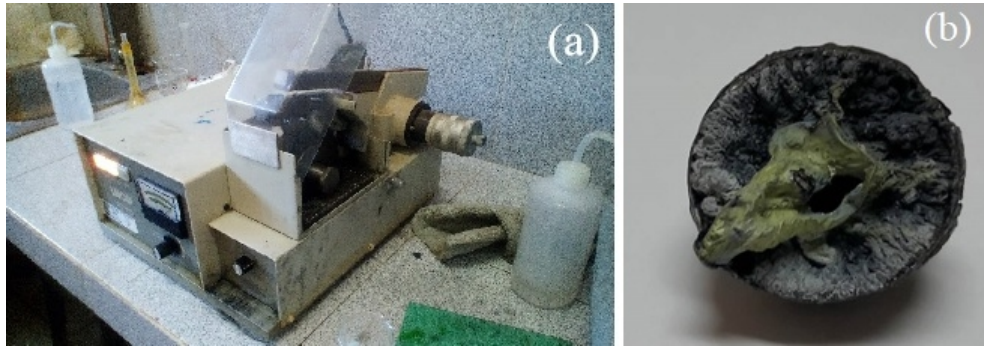


Figura 4. (a) Cortadora de disco de diamante, (b) aleación en estado de colada.

3.2 Fundición

La fundición se realizó en un horno de inducción electromagnética (*HIE*) que se encuentra en el Laboratorio de Fundición del CIICAp. El *HIE* tiene una cámara de acero inoxidable conectada a una bomba de vacío, con la cual se minimiza la posibilidad de que los gases atmosféricos penetren en las fundiciones al momento de mezclarse y durante el proceso de enfriamiento. El *HIE* consta de un selenoide de cobre sin núcleo (hueco), por donde se hace circular agua para equilibrar la temperatura (Figura 5). Cuando se hace circular una corriente alterna por el selenoide, se generan una serie de capacitancias parásitas y altas frecuencias, cuyo resultado es un flujo magnético variable en la bobina de inducción, que a su vez genera una corriente alterna en la pieza que la hace fundir.

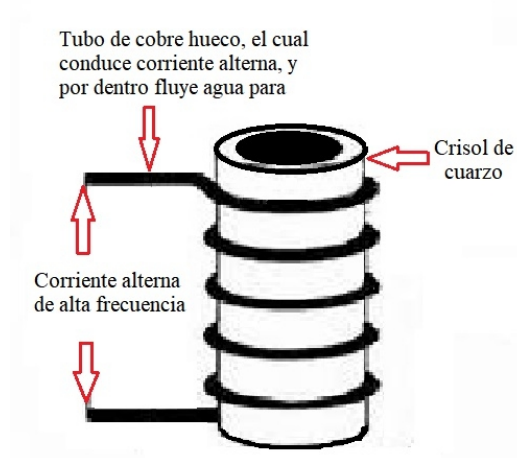


Figura 5. Bobina y crisol para la fundición.

Para la fundición se utilizaron crisoles de cuarzo, los cuales junto con los metales, fueron introducidos dentro de la cámara de alto vacío conectada al *HIE* (Figura 6). La presión de la cámara fue llevada a alrededor de 10^{-3} Tor. La potencia se va aumentando mediante un controlador, hasta que los metales alcanzan su temperatura de fusión. Una vez fundidas las aleaciones se dejaron enfriar lentamente dentro de la cámara de vacío.

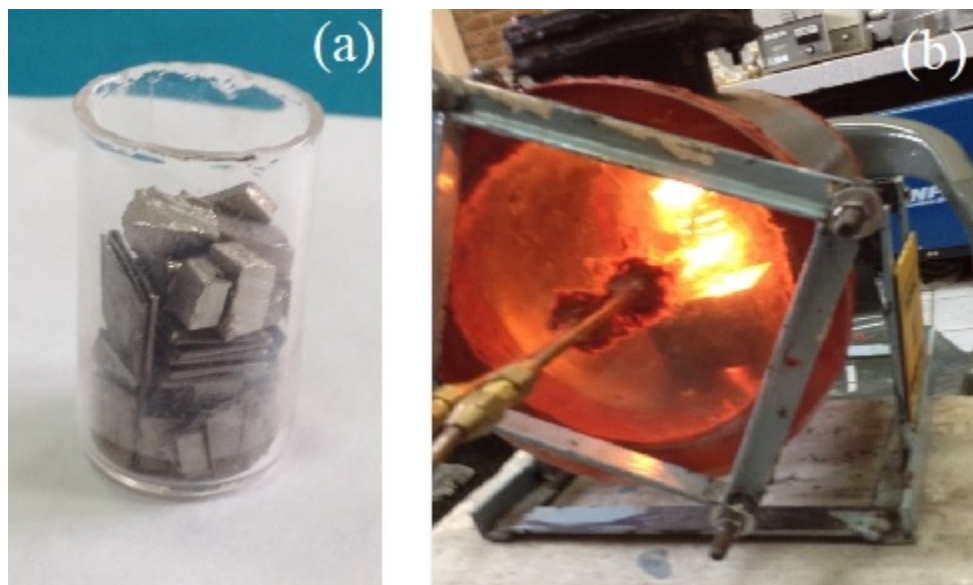


Figura 6. (a) Crisol de cuarzo con la carga de los metales, (b) estado de fundición en el horno de inducción.

3.3 Preparación Metalográfica

Una vez que se obtuvieron las aleaciones de colada, se cortaron en partes pequeñas, utilizando la cortadora de disco de diamante.

Se dividieron las muestras en tres grupos, el primero se mantuvo con las condiciones de llegada y los otros dos fueron los grupos de los tratamientos térmicos de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Para realizar los estudios de caracterización, las aleaciones de colada fueron montadas en resina polimérica para poder trabajar con ellas desbastándolas con papel abrasivo de lija desde # 80 hasta la # 2000, utilizando una pulidora *Leco Spectrum System*

1000. Finalmente se usó un paño fino con alúmina (Al_2O_3) de tamaño de granos menor a $1\mu m$, hasta obtener una superficie de espejo, siguiendo la norma ASTM E3-01.

Los otros grupos de muestras, antes de montarse en la resina, se sometieron a los tratamientos térmicos y posteriormente se pulieron hasta obtener el acabado espejo:

Grupos	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tiempo (h)
1	600	3
2	1100	1

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo con una mufla de laboratorio marca *Felisa*, siguiendo la norma ASTM E800b. Una vez aplicado el tratamiento térmico, las aleaciones se enfriaron lentamente dentro de la mufla.

3.4 Microscopía Óptica

Para revelar la microestructura de las aleaciones y así poder observar sus fases, se sintetizó una solución *Kroll*, compuesta de 80 ml de H_2O , 10 ml de HNO_3 y 6 ml de HF .

Una gota de la solución fue vertida sobre la superficie de cada muestra durante unos cuantos segundos, inmediatamente después se expusieron al agua corriente para quitar el ácido y posteriormente se limpiaron con etanol.

Las evidencias fotográficas a 50X de las microestructuras de las aleaciones se obtuvieron con un microscopio óptico *Olympus LTD GX71F*.

Entre las características estructurales que se pueden estudiar están el tamaño y la geometría de los granos, la disposición que los granos forman, las fases y su distribución en la muestra, segregaciones e imperfecciones como fracturas y otras irregularidades que en conjunto determinan muchas de las propiedades mecánicas.

3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*)

Las aleaciones sintetizadas de *Al-Co-Mn* se observaron al microscopio electrónico de barrido *LEO 1450 VP*, equipado con un Espectrómetro de Energía Dispersa (*EDS*), con el cual, aparte de tomar imágenes de las microestructuras, permite realizar análisis químicos sobre las superficies de la muestras, al medir los rayos-*X* emitidos durante el bombardeo de electrones, de esta forma, se hace un mapeo de los elementos presentes en la aleación.

El índice de la detección de los rayos-*X* del *EDS*, es usado para medir la cantidad de los elementos presentes (análisis cuantitativo). Si el haz de electrones es barrido sobre el área de la muestra, entonces del sistema *EDS* se puede obtener mapas de los rayos-*X* que demuestran la variación espacial de los elementos en la muestra.

Este tipo de microscopios usa electrones en lugar de luz para crear una imagen de las muestras. Dentro del *SEM* (Figura 7), un haz enfocado de electrones incide sobre las muestras, interactuando con sus átomos y desprendiendo electrones secundarios y/o retrodispersados⁹, los cuales son detectados por un colector y posteriormente magnificados, controlando el brillo producido por un sistema de visualización de rayos catódicos, produciendo así una imagen amplificada de la muestra [80]. Estas dispersiones son proporcionales a la superficie del material, obteniéndose lo que se conoce como una micrografía por *SEM*.

⁹ * Los electrones secundarios son de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión de los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra.

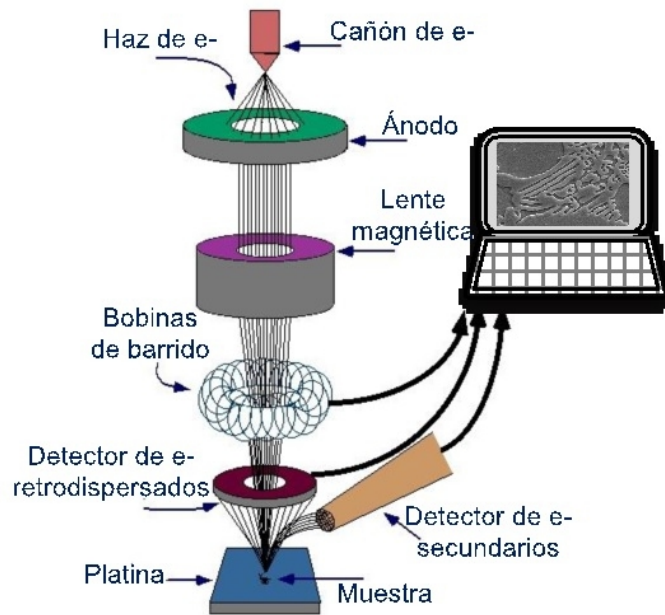


Figura 7. Partes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido.

El *SEM* es muy útil para observar la microestructura, tamaño y forma de los cristales, especialmente detalles muy pequeños, del orden de magnitud de nanómetros y micrómetros, que no son vistos con el microscopio óptico. Las imágenes *SEM* presentan diferentes tonos de gris, dependiendo de la composición de la fase.

3.6 Análisis de Rayos-X

La interacción de los rayos-X con la materia (difracción y absorción) proporciona información de suma importancia para el estudio de materiales policristalinos. Esta técnica utiliza un haz de rayos-X que atraviesa los cristales que componen el material estudiado. El haz de rayos-X provoca que los átomos dispersen a la onda incidente, tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción. En el patrón de difracción de rayos-X, la geometría de las direcciones de difracción nos ofrecen información sobre el sistema cristalino, y por otro lado, la intensidad

de los rayos difractados relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red.

Las especies químicas que contienen las aleaciones, fueron determinadas mediante un Espectrómetro de Difracción de Rayos-X (EDX) marca *Bruker* con resonador de *Cu-K α* ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). La velocidad de barrido establecida fue de $0.2^\circ/\text{s}$, empleando radiaciones de *K α* en un intervalo de 10° a 100° . Antes de introducir las muestras al equipo de rayos-X, se lavaron en un baño de ultrasonido con acetona.

3.7 Microdureza Vickers

Los análisis de microdureza fueron realizados con un microdurómetro *Leco LM 300 AT* (Figura 8a), aplicando 20 cargas de 200 *gf* durante 15 *s* a cada muestra, siguiendo la norma ASTM E384. La superficie de las muestras debieron estar pulidas a grado espejo.

El ensayo se basa en el principio de que las impresiones hechas por este indentador tienen geometrías similares, independientemente de las cargas aplicadas.

$$HV = \frac{P}{A} ; A = \frac{D^2}{2 \sin 68^\circ} = \frac{D^2}{1.854}$$

$$HV = 1.854 \frac{P}{D^2} \tag{10}$$

donde: *HV* es la Dureza Vickers (GPa), *P* es la carga aplicada (Kg), *A* es el área de la pirámide (mm) y *D* es la longitud de la diagonal de impresión (Figura 8b).

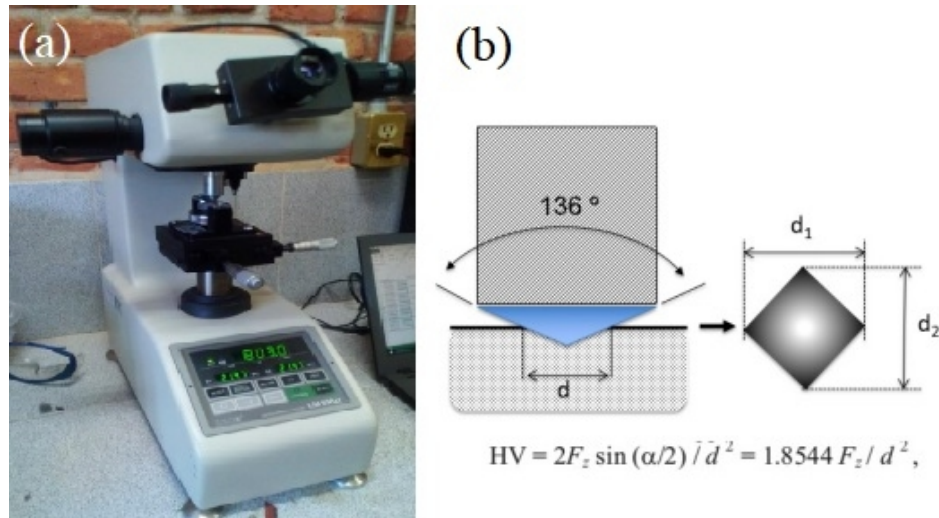


Figura 8. (a) Microdurómetro LECO del Laboratorio de Fundición del CIICAp, (b) indentación piramidal y sus relaciones geométricas y matemáticas.

3.8 Estrés Crítico

La técnica de indentación nos permite saber el límite de rompimiento a temperatura ambiente de las aleaciones. El factor de identidad de estrés crítico K_{Ic} ($\text{MPa m}^{1/2}$), fue hecho con las fracturas resultantes de la carga del indentador (Figura 9), para ello se basó en la norma ASTM E399 y ocupando la Ecuación 1:

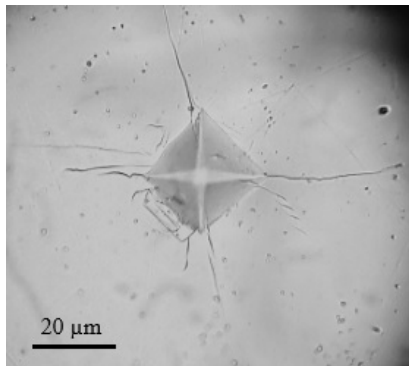


Figura 9. Marca piramidal con signos de estrés producto de la carga aplicada.

$$K_{Ic} = A \left(\frac{E}{H} \right)^n \frac{P}{L^{3/2}} \quad (11)$$

donde E es el módulo de Young (GPa), H es la dureza Vickers (GPa), P es la carga aplicada (kg), L es la longitud promedio de la fractura radial (μm) y A y n son valores constantes relativos a la fragilidad del material de estudio, correspondiendo a 0.016 y 0.5 respectivamente.

3.9 Caracterización Eléctrica

Los estudios de caracterización eléctrica comprenden los exámenes de resistividad, de voltaje a circuito abierto (V_{OC}) y corriente directa (DC).

El estudio de resistividad eléctrica se realizó con un Microohmetro marca AEMC 6250 (Figura 10). Los tamaños de las probetas oscilaron alrededor de 1 cm^3 . La prueba consiste en sujetar con caimanas las muestras y tomar la medición de la resistencia. Se tomaron veinte mediciones de cada probeta, a una temperatura ambiente de $23 \text{ }^\circ\text{C}$, y al final se hizo un promedio. Para obtener los valores de Resistividad (ρ) se empleó la Ecuación x.



$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (12)$$

Figura 10. Microhommetro utilizado para las lecturas de resistencia eléctrica.

donde: ρ es la resistividad ($\Omega \text{ cm}$), R es la resistencia (Ω), A es el área (cm^2), y L es la longitud (cm).

Para poder realizar las pruebas eléctricas y electroquímicas se construyeron pequeños prototipos de baterías electroquímicas, empleando las aleaciones de AlCoMn como ánodo (Figura 11a), grafito extraído de pilas alcalinas comerciales nuevas como cátodo (Figura 11b) y como electrolito una solución de KOH al 3 Molar con 1/3 parte de carboprol (homopolímero de ácido acrílico) para dar la consistencia de *gel electrolítico*. Para la sintetización del KOH se utilizaron pellets con $\geq 85\%$ de hidróxido de potasio y agua ionizada. La Figura 11c es una fotografía del prototipo electroquímico fabricado. Para medir el voltaje a circuito abierto (V_{OC}) y la corriente directa (DC) se utilizó un voltímetro comercial (Figura 11d) y se empleó un LED de bajo consumo (1.5 V).

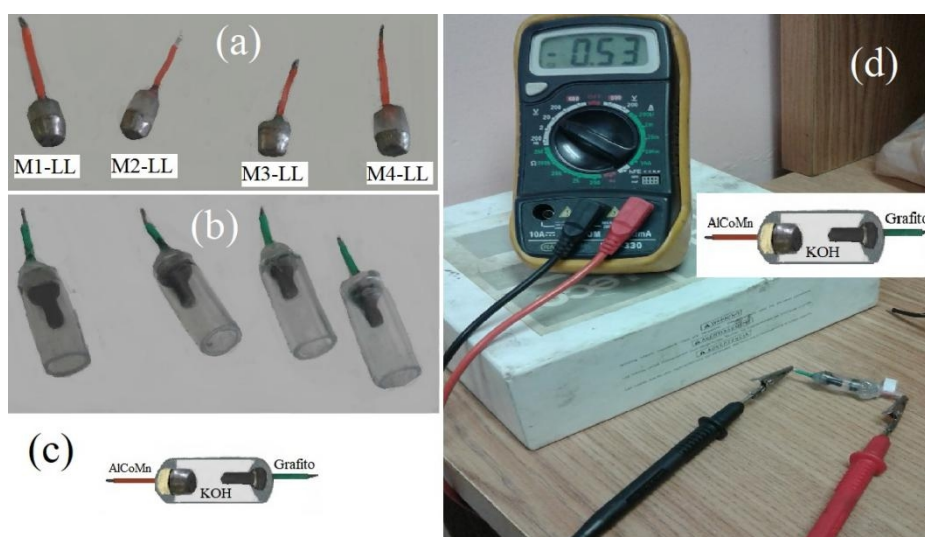


Figura 11. (a) aleaciones, (b) electrodos de grafito, (c) batería ensamblada con KOH al 3M como electrolito.

3.10 Caracterización Electroquímica

Los estudios de polarización son utilizados para determinar el intervalo de electronegatividad del electrolito así como los potenciales redox de las especies químicas del material. Esta técnica es importante para saber el análisis cinético y los mecanismos de reacción que se presentan en la interfase electrolito/electrodo electrificada [81, 82, 83, 84].

Las gráficas de polarización (Figura 12) presentan los potenciales aplicados *versus* las corrientes obtenidas. En ellas se determina la densidad de corriente corrosiva en intersecciones lineales rectas extrapoladas para las regiones anódica y catódica de Tafel, hasta el potencial de corrosión (E_{corr}) además para encontrar la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

El sobrepotencial es la diferencia entre el potencial de equilibrio (potencial de circuito abierto o potencial de corrosión) y el potencial aplicado en el experimento, el cual puede ser positivo (anódico) o negativo (catódico).

Al aumentar el sobrepotencial, desde el potencial de corrosión E_{corr} , entra a un fenómeno de disolución anódica, presentando mayor corrosión aquel material que alcance una mayor densidad de corriente de corrosión. Enseguida se presenta el potencial de pasivación primario, seguido por la densidad de corriente crítica, observando que el material comienza a pasivarse, es decir se está protegiendo contra la corrosión hasta llegar a la zona pasiva, posteriormente a una región transpasiva y una pasivación secundaria.

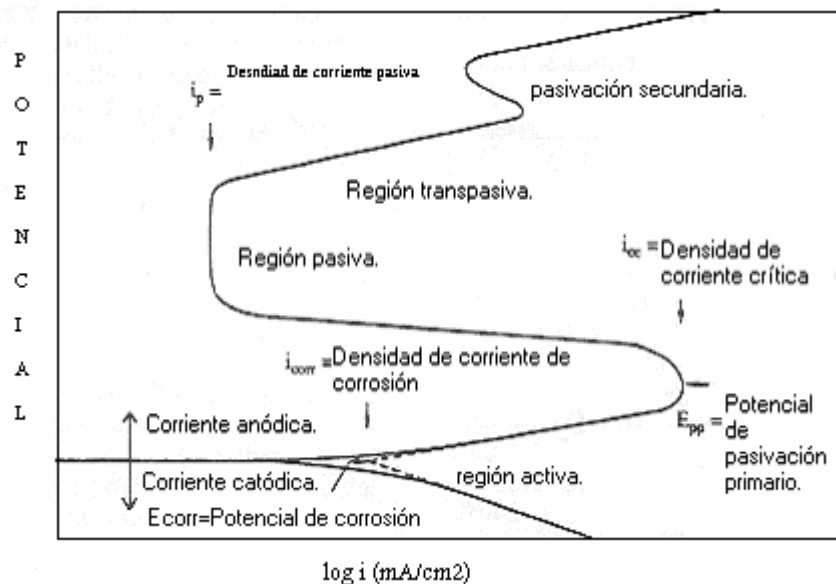


Figura 12. Esquema de las principales zonas de un diagrama de polarización electroquímica.

Para el aluminio la curva anódica de polarización (Figura 13) en un medio ácido ocupa tres zonas: (1) En un principio la velocidad de corrosión aumenta conforme aumenta

el potencial eléctrico, tal como sucede en las curvas anódicas; (2) Sin embargo al llegar a cierto potencial, la curva se desplaza a la izquierda, lo que implica que la velocidad de corrosión disminuya. Esto sucede cuando empieza a formarse la capa pasiva, esta es la zona de pasivación [85]; (3) Cuando se forma la capa pasiva, a cierto potencial, empieza la zona de transpasivación, donde la curva vuelve a desplazarse progresivamente a la derecha. En esta zona la capa pasiva que lo protegía no puede seguir haciéndolo para potenciales tan altos y va desapareciendo.

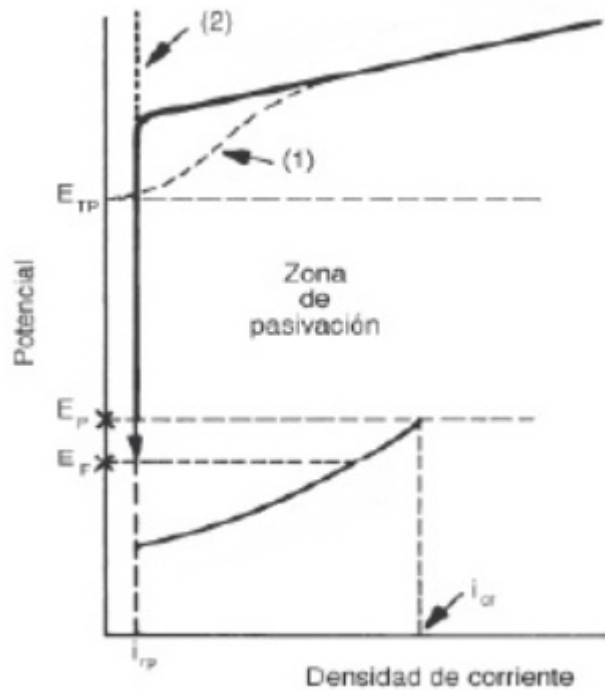


Figura 13. Curva anódica de polarización electroquímica.

Los ensayos electroquímicos de polarización e impedancia, se realizaron en una celda de tres electrodos, usando las aleaciones de *Al-Co-Mn* como electrodo de trabajo, con un área aparente de 1 cm^2 , mientras que los electrodos de referencia y contraelectrodo fueron de calomel saturado y de grafito respectivamente (Figura 14). Los electrodos se mantuvieron al potencial de corrosión, con el pre-tratamiento a -1.1 V por 15 minutos, antes de iniciar los ensayos.



Figura 14. Fotografía de la celda de tres electrodos utilizada para los ensayos electroquímicos de polarización e impedancia.

En ambos casos se trabajó con una solución electrolítica 3M de KOH. El electrodo de referencia se estableció con un potencial de reducción conocido para así equilibrar los electrones añadidos o eliminados del electrodo de trabajo durante los experimentos.

Para obtener las curvas de polarización se empleó un potenciostato automatizado ACM-Instruments, el rango de potencial trabajado fue de -1500 a 1500 mV a una velocidad de barrido potenciodinámico en sentido positivo o negativo de 0.1 mV/s^{-1} , con 100 s de estabilización. El pH del electrolito registrado fue de 8.9. La técnica de voltamperimetría cíclica se realizó para limpiar de impurezas la superficie de los electrodos. La corriente aplicada fue de 0.1 A/cm^2 .

La Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS en inglés) es una técnica empleada en estudios de corrosión y electroquímicos [86, 87, 88]. Al ser una técnica de estado estable, permite utilizar un ancho de banda grande de frecuencias que pueden ir desde 10^6 hasta 10^{-4} Hz.

La impedancia electroquímica se mide generalmente al aplicar un potencial a una celda electroquímica y midiendo la corriente a través de la celda. Para ello se mide normalmente usando una pequeña corriente de excitación, de tal manera que la respuesta de

la celda sea pseudo-lineal¹⁰. Representada en un circuito eléctrico (Figura 15) el análisis de impedancia contiene varias constantes de tiempo:

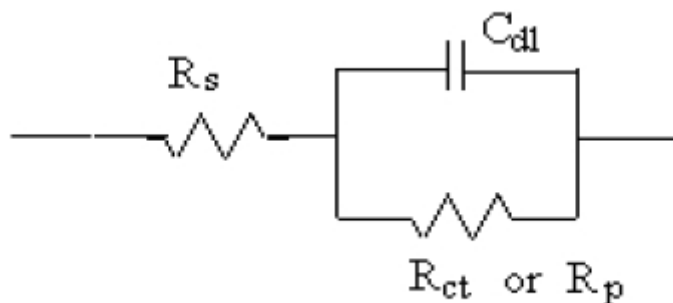


Figura 15. Circuito eléctrico equivalente de un análisis de impedancia electroquímica.

Donde R_s es la resistencia del electrolito, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa y R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga o bien R_p la resistencia de polarización.

La *Resistencia del electrolito* es a menudo un factor significativo en la impedancia de una celda electroquímica. Un moderno potenciostato de tres electrodos compensa la resistencia de la solución entre el contra-electrodo y el electrodo de referencia. Si embargo cualquier resistencia de la solución entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo debe ser considerada cuando se realiza el modelo de la celda.

La resistencia de una solución iónica depende de la concentración iónica, tipo de iones, temperatura y geometría del área en donde la corriente es cargada. En un área limitada con área A y longitud l que lleva una corriente uniforme se define la resistencia como:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (13)$$

¹⁰ Si se aplica una excitación sinusoidal la respuesta es una señal de corriente conteniendo la frecuencia de excitación y es armónico. Esta señal se puede analizar como suma de las funciones sinusoidales (una serie de Fourier). En un sistema lineal o pseudo-lineal, la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal será un senoide en la misma frecuencia pero cambiando en fase.

donde está la resistencia R de la solución. La conductividad de la solución, k , se utiliza más comúnmente en cálculos de la resistencia de la solución. Su relación con resistencia de la solución es:

$$R = \frac{l}{k A} \Rightarrow k = \frac{l}{RA} \quad (14)$$

Capacitancia de la doble capa: una doble capa eléctrica existe en el interfaz entre un electrodo y el entorno del electrolito. Esta doble capa esta formada de los iones de la solución que se pegan en la superficie del electrodo. Las cargas en el electrodo se separan de las cargas de estos iones. La separación es muy pequeña, en el orden de ángstroms.

Las cargas separadas por un aislador forma un capacitor. En una barra de metal inmersa en un electrolito, se puede estimar aproximadamente de 30 mF de capacitancia para cada cm^2 de área del electrodo. El valor de la capacitancia doble de la capa depende de muchas variables incluyendo potencial de electrodo, temperatura, concentraciones iónicas, tipos de iones, capas del óxido, aspereza del electrodo, la adsorción de la impureza, etc.

Una *Resistencia de transferencia de carga* se forma por una cinética simple, controlando la reacción electroquímica. En este caso no hay mezcla de potencial, sólo una reacción en el equilibrio. Considerando el substrato de un metal en contacto con un electrolito. Las moléculas del metal pueden electrolíticamente disolverse dentro del electrolito de acuerdo a:



o también como:



En la reacción de la primera ecuación, los electrones entran en el metal y los iones se difunden en el electrolito, transfiriéndose la carga.

Para el estudio de impedancia electroquímica los electrodos fueron cargados a 30, 60 y 100 % del estado de carga, el rango de frecuencia de 0.01Hz hasta 10 KHz. 500 s de estabilización y una resistencia estimada de 500 ohm.

3.11 Corrosión Química por Inmersión

El Aluminio desde el punto de vista termodinámico debe tener una velocidad de corrosión muy alta, pero esto no sucede porque al ponerse en contacto con el oxígeno se forma una capa de alúmina (Al_2O_3), que tiene características cerámicas y que es muy fina (del orden de nanómetros), compacta y adherente. Es transparente y se puede ver el brillo metálico del aluminio. Esta capa tiene alta resistencia a la corrosión.

Para realizar los estudios de corrosión química, las aleaciones de AlCoMn fueron cortadas y pulidas a espejo de 1 cm^3 aproximadamente. Se utilizó una solución 3M de KOH, a partir de hojuelas de 99.9% de pureza y agua desionizada. Las aleaciones fueron dejadas en la solución química durante 72 h (Figura 16).



Figura 16. Experimento de corrosión química y muestras representativas de las aleaciones de AlCoMn.

Para determinar la pérdida de masa se utilizó una balanza electrónica de laboratorio con hasta 4 decimales de exactitud, de igual forma se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{Pérdida de masa (g/cm}^2\text{)} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{área inicial}} \quad (17)$$

4. Resultados experimentales

En esta sección se presentan los resultados experimentales de las aleaciones fabricadas en estado de colada y con los tratamientos químicos, aplicando las técnicas analíticas de Microscopía Óptica, Microscopía de Barrido Electrónico, Microdureza Vickers, Difracción de rayos-X, así como la caracterización electroquímica de Polarización Anódica (*PA*) y de pérdida de masa por Corrosión Química.

4.1 Caracterización Microestructural

4.1.1 Imágenes de Microscopía Óptica (*MO*)

La Figura 16 muestra las distintas microestructuras de las aleaciones de *Al-Co-Mn* en estado de colada, obtenidas por *MO* a 50X. Es clara la presencia de dos microconstituyentes, la *fase-1* está representada por microcristales hexagonales (micrografías *M-1* y *M-2*) y formaciones dendríticas, (micrografías *M-3* a *M-5*), mientras que la *fase-2* corresponde a las zonas interdendríticas de color oscuro y forman la matriz de las aleaciones.

La variación en la microestructura y tamaño de cristal (Figura 17) es el resultado de la cantidad de *Al* presente en cada muestra,

La metalografía cuantitativa, por intersección de puntos, de las imágenes de microscopía óptica, trabajadas por el programa computacional *Imaje*, arrojó que más del 90% del área de las aleaciones, corresponde a la *fase-1*.

La presencia de la fase eutectica (dendritas) es consecuencia de una alternancia en la precipitación de las fases, durante el proceso de solidificación. Cuando la *fase-1* precipita, la solución queda enriquecida en la *fase-2*, por lo cual para preservar el equilibrio químico, la *fase-2* precipita.

También, es posible observar que conforme el porcentaje atómico de *Al* disminuye en la colada, así también lo hace la forma y el tamaño de los cristales.

En la aleación *M-1* los cristales hexagonales ocupan alrededor del 90% del área total, el tamaño de grano en promedio va de 30 a 60 μm , contabilizado en *Image*.

En la muestra *M-2* se formaron cristales más grandes pero un poco más amorfos, los

cuales llegan a medir hasta 1 mm de longitud.

Las siguientes tres aleaciones tienen menos cantidad de *Al*, pero más *Co* y *Mn*, en ellas la *fase-1* está caracterizada por estructuras dendríticas soportadas por la *fase-2* o matriz (Figura 17)

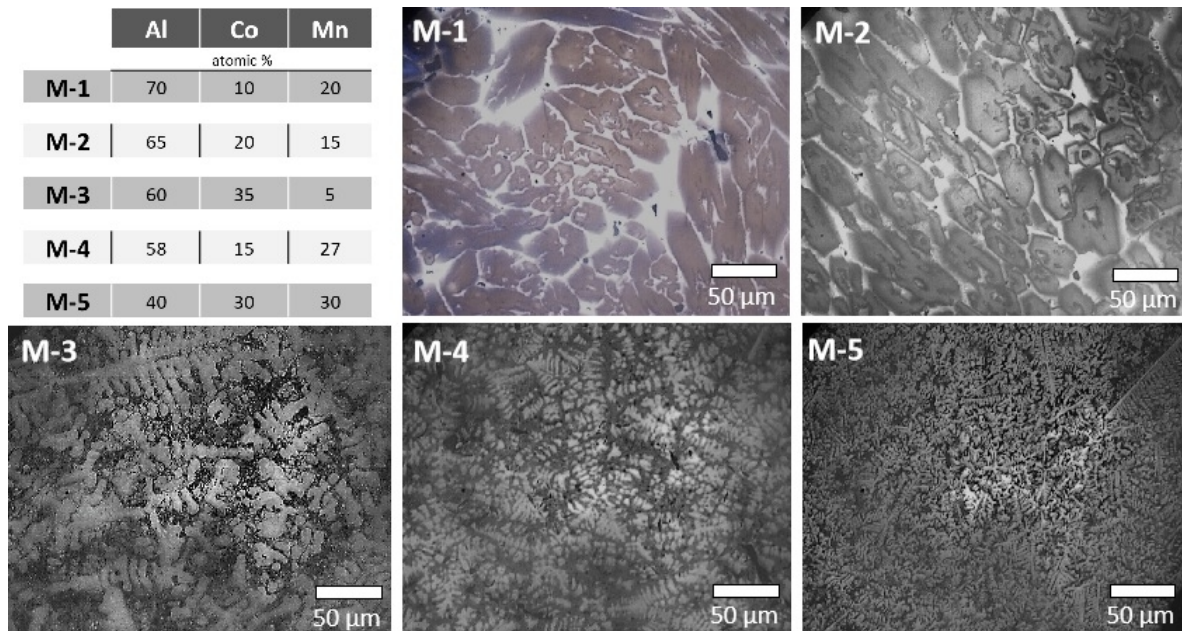


Figura 17. Micrografías de las aleaciones de *Al-Co-Mn*.

4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersa de Rayos-*X* (*EDX*)

En la Figura 18 se muestran tres imágenes de *SEM* representativas de las estructuras dendríticas, las cuales se muestra en progresión de aumentos, desde 100X hasta 2000X. Se pueden observar las estructuras dendríticas que corresponden con la *fase-1* la cual es más clara que la *fase-2* que corresponde a la matriz más oscura.

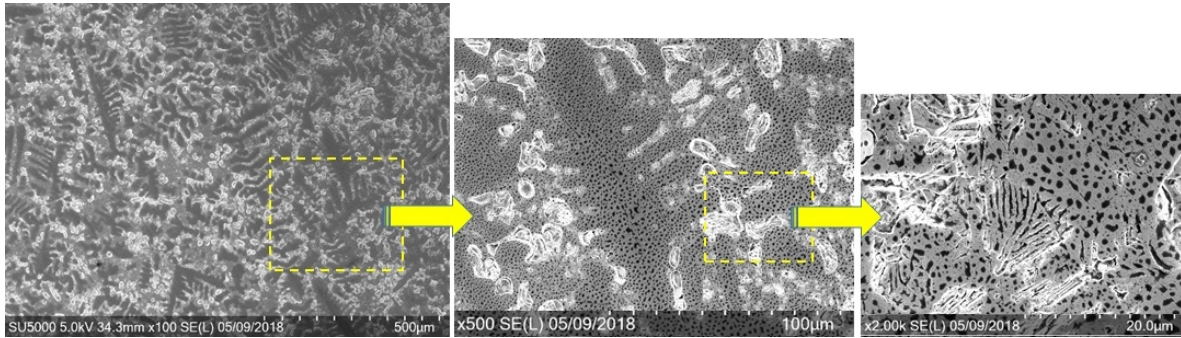


Figura 18. Imágenes de SEM de una aleación de Al-Co-Mn mostrando la característica fase dendrítica desde 100 aumentos hasta 2000 aumentos.

La Figura 19 muestra las micrografías SEM que pertenecen a la muestra M-1 y M-4, así como y su respectivo análisis elemental de EDX, para cada fase de las aleaciones.

La fase-1 o dendrítica está compuesta principalmente por Mn y Al formando las fases $MnAl_4$ y $MnAl_6$, y en menor cantidad Co, lo cual indica que la estructura cristalina corresponde a la del Mn, osea la cúbica centrada en las caras (fcc). La fase-2 o matriz está compuesta principalmente de Al, con proporciones similares de Co y Mn. La estructuras cristalinas que componen la fase matriz son la hexagonal compacta (hc) formada principalmente por el compuesto Co_2Al_5 y la cúbica centrada en el cuerpo (bcc) representada por el compuesto químico $CoAl$. Es clara la preferencia del Mn para alearse con el Al antes que con el Co.

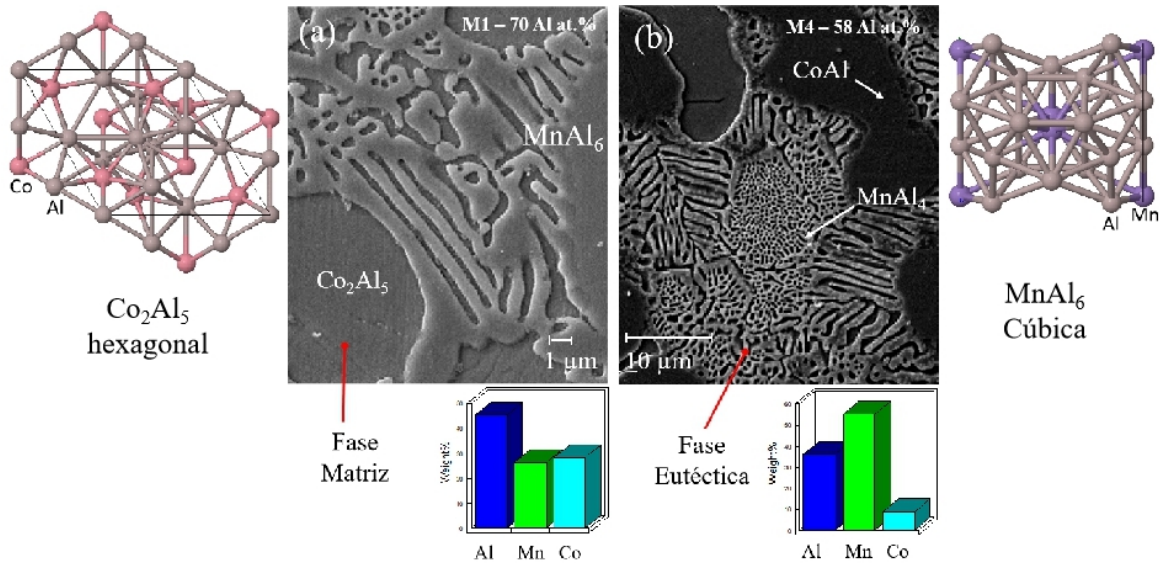


Figura 19. Imágenes SEM y análisis EDX de la fase matriz (a) y la fase eutéctica (b), con su estructura cristalina representativa de cada fase.

4.1.3 Pruebas de Difracción de Rayos-X (DRX)

Los difractogramas de rayos-X de las aleaciones fabricadas de *Al-Co-Mn* se muestran a continuación, en estado de colada y después del tratamiento térmico de 1100 °C. Con base en los análisis de *EDX* es posible asegurar que las fases formadas en las zonas dendríticas son principalmente de MnAl_6 y MnAl_4 . De igual forma, la matriz está formada por compuestos como el CoAl , Co_2Al_5 y MnAl_6 . La influencia del tratamiento térmico (principalmente el de 1100 °C), tiende a romper los enlaces del MnAl_6 superficial así como se tiende a perder la cristalinidad original.

El difractograma de la aleación *M-1* se muestra en la Figura 20. Primero se observa que la cristalinidad permanece y aun mejoró con el tratamiento térmico de recocido, lo cual nos indica que la estructura atómica de la aleación permanece estable a altas temperaturas. Con base en el diagrama ternario es posible saber cuales fases se pueden encontrar en la aleación de *Al-Co-Mn*, éstas fases se encuentran a un costado del espectro de rayos-X, de los que solamente el Co_2Al_5 podemos asegurar se encuentra en la aleación después del recocido.

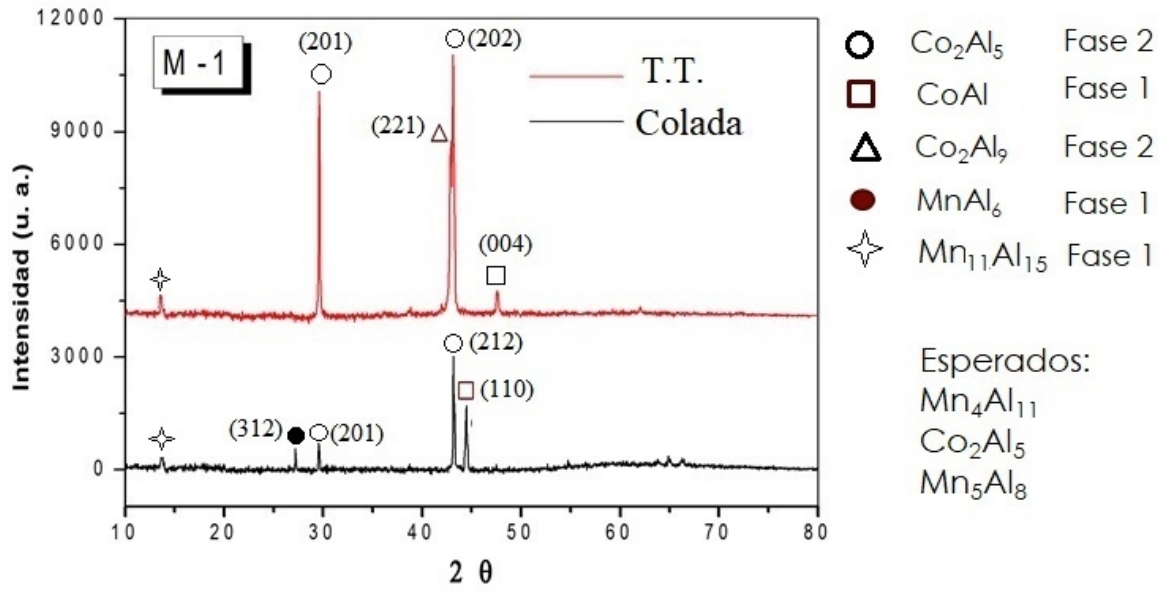


Figura 20. Espectro de Rayos-X de la aleación M-1.

La Figura 21 corresponde al diagrama de rayos-X de la muestra M-2, para la cual hay cambios en la cristalinidad e incluso se forman nuevos compuestos químicos entre las muestras de colada y después del recocido, por lo cual esta aleación no muestra ser de estructura interna estable a altas temperaturas. La principal reflexión es para el compuesto Co_2Al_5 , el cual se formó después del tratamiento térmico.

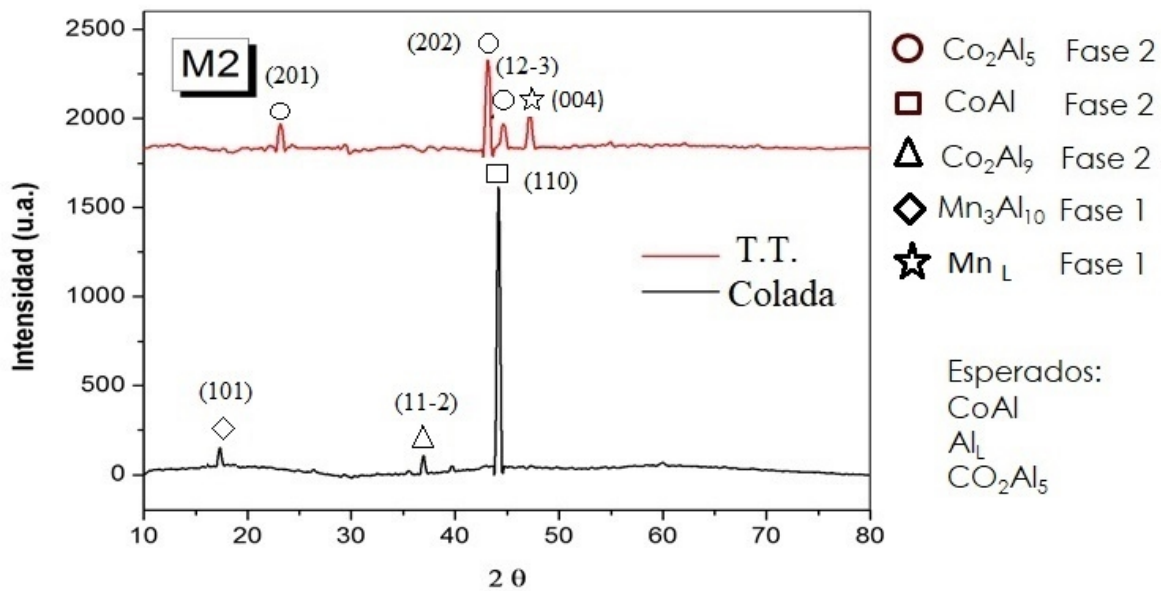


Figura 21. Espectro de Rayos-X de la aleación M-2.

La gráfica de la aleación *M-3* se muestra a continuación (Figura 22), en ella hay cambio en la cristalinidad pues se pierde un poco con el recocido. También se rompen algunos enlaces de que forman los compuestos de Co_2Al_5 para formar un compuesto más estable, es decir $CoAl$. Al parecer el *Mn* migra de la estructura cristalina inicial de la aleación para dispersarse en las regiones dendríticas. Se podría discernir que la aleación permanece estable a altas temperaturas pues predominan los mismos compuestos encontrados en la muestra de colada.

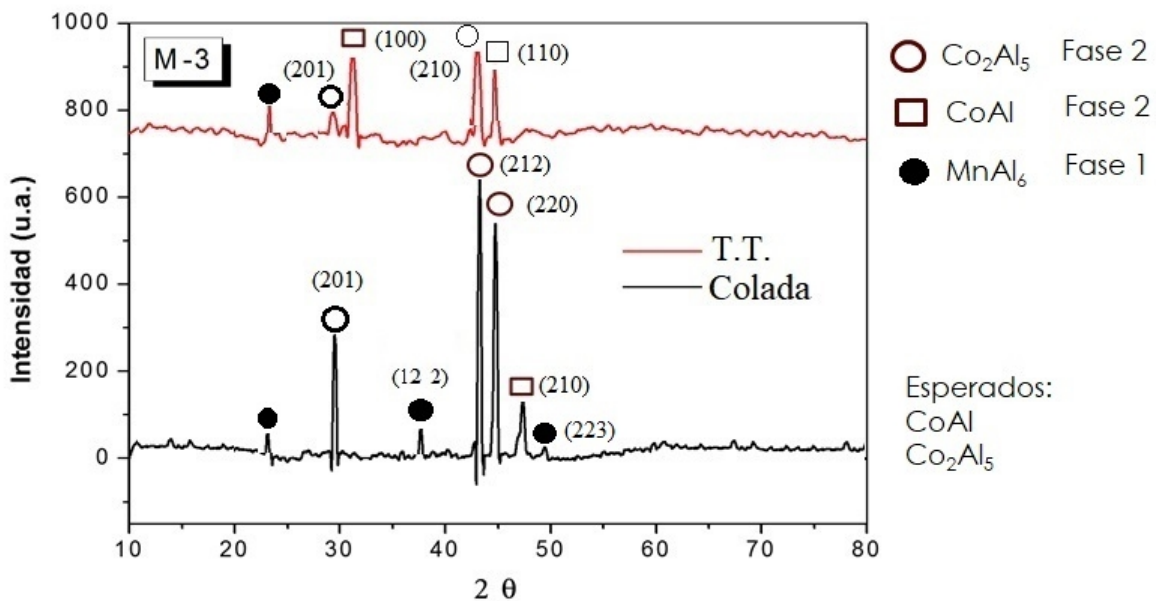


Figura 22. Espectro de Rayos-X de la aleación *M-3*.

A continuación, en la Figura 23, se presenta el espectro de rayos-X de la muestra *M-4*, la cual se observa que es muy estable a altas temperaturas, pues no hay cambios significativos con respecto a la muestra de colada. Los compuestos esperados para formarse en el diagrama ternario se localizan a un costado del espectro de rayos-X, de los cuales dos de ellos se encuentran en la aleación con recocido.

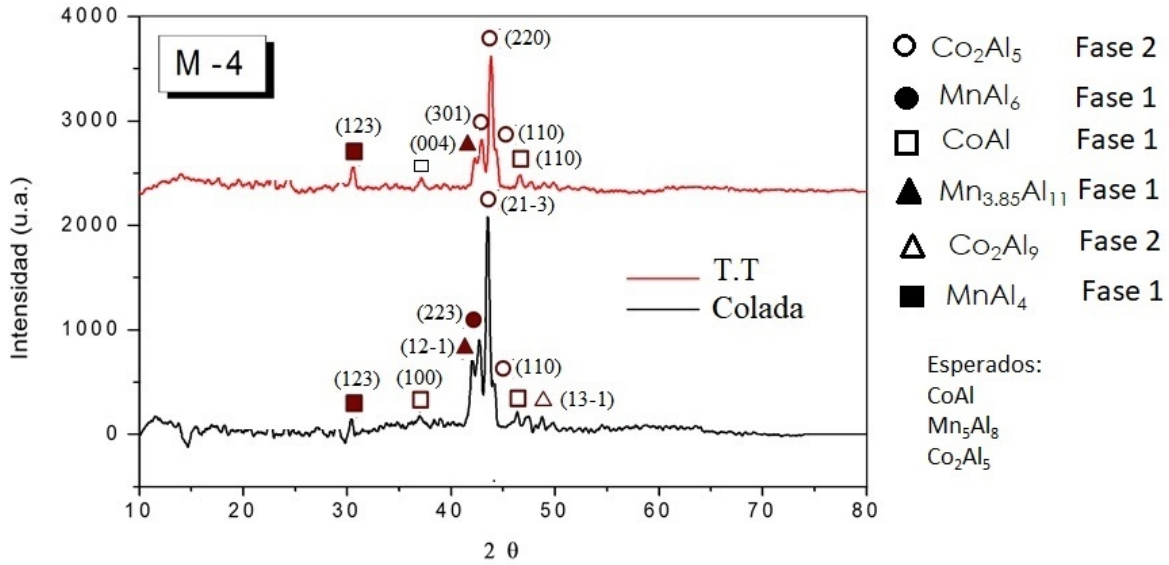


Figura 23. Espectro de Rayos-X de la aleación M-4.

Finalmente se presenta en la Figura 24 el difractograma de la muestra M-5, a primera vista hay disminución en la cristalinidad, pues la reflexión del compuesto inicial de Co_2Al_5 disminuyó considerablemente. De los compuestos y elementos esperados se reporta la presencia de Mn en su fase líquida, después del tratamiento de recocido. Aún así la estructura muestra ser estable térmicamente a altas temperaturas.

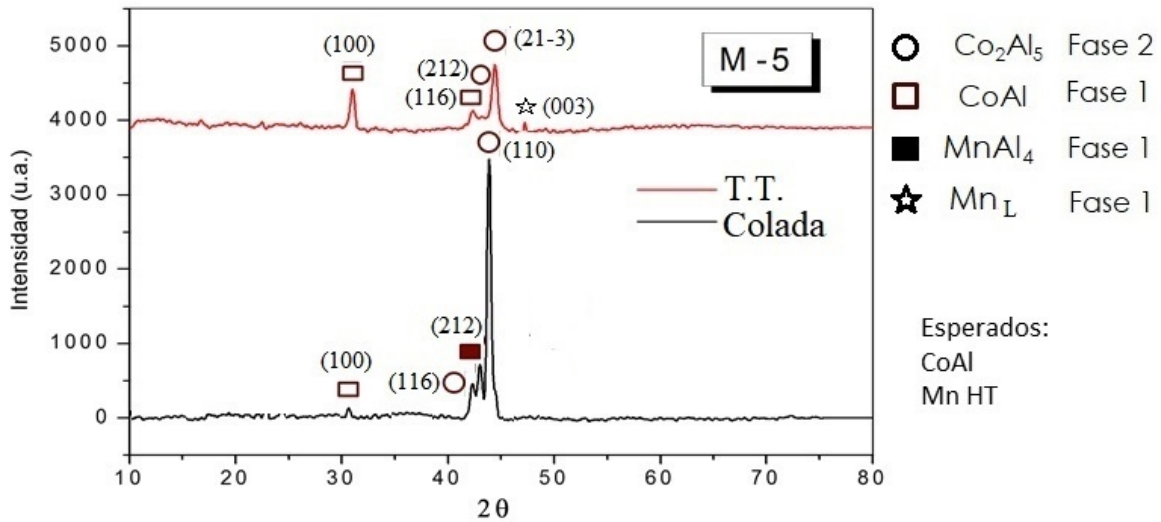


Figura 24. Espectro de Rayos-X de la aleación M-5.

4.1.4 Pruebas de micro-Dureza Vickers (*DV*)

La Tabla 2 resume los valores de *DV* para las aleaciones de colada y con tratamiento térmico. Entre los tres elementos que las conforman, el *Co* presenta el valor de dureza intrínseca más alta. Esto demuestra los altos valores de *DV* de la muestra *M-3* (es la que más *Co* tiene) con la presencia de la fase estable Co_2Al_5 . El otro factor que incrementó los valores de dureza de las aleaciones fueron los tratamientos térmicos, principalmente para *M-2*, *M-3* y *M-4*, resultando en un 3.8% de incremento en la dureza, con respecto a los valores iniciales. El fenómeno físico asociado al incremento en la dureza está relacionado a la movilidad de las dislocaciones atómicas dentro de los cristales no perfectos (Orowan, 1924). Los tratamientos térmicos pueden causar el deslizamiento de dislocaciones a lo largo de la superficie (conocido como un “resbalón” de un plano), lo que resulta en el deslizamiento de muchas otras dislocaciones, siendo la manifestación común de la deformación plástica en sólidos cristalinos (Hull & Bacon, 1984). De acuerdo al peso molecular, la fase matriz es 63% más ligera que la fase eutéctica. El reordenamiento de la red cristalina, por *Co* sustitucional y las imperfecciones, son seguramente las causas del incremento en la microdureza, aunado al proceso de recocido.

La Figura 25a es la gráfica de *DV* de las aleaciones de *Al-Co-Mn* en estados de llegada y después de los tratamientos térmicos. Las indentaciones piramidales fueron colocadas tanto en la matriz como en la fase eutéctica. La Figura 25b muestra la diferencia en la microdureza para ambas fases. La fase matriz es 46% más dura que la fase eutéctica, posiblemente como resultado de una mayor concentración de *Co* en esta fase. Los valores de *DV* y K_{ic} se muestran en la Tabla 3.

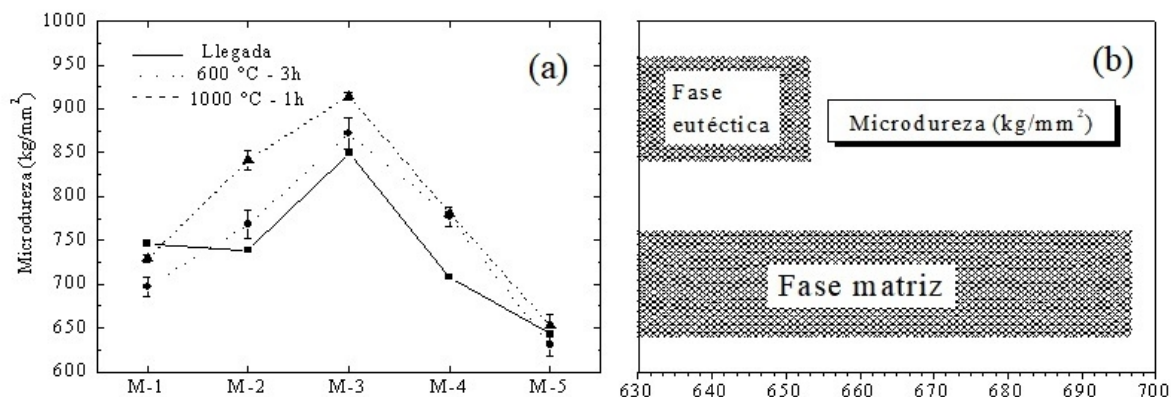


Figura 25. (a) Gráfica de dureza Vickers (DV) para las aleaciones de llegada y con tratamiento térmico, (b) Microdureza para cada fase.

Tabla 3. Dureza Vickers y resistencia a la fractura de muestras de llegada y después de los tratamientos térmicos de recocido.

Muestra	% de Al	Microdureza HVN (kg/mm ²)			K_{IC} (MPa m ^{1/2})		
		llegada	600 °C	1000 °C	llegada	600 °C	1000 °C
M1	70	746 ±13	697±11	729±4	9±3	12±3	12±11
M2	65	739±18	768±15	841±11	38±4	64±4	62±3
M3	60	849±13	872±17	914±4	58±4	67±4	66±4
M4	58	708±11	777±11	781±1	19±1	15±1	15±9
M5	40	643±14	631±13	653±13	29±9	26±9	26±4

4.1.5 Pruebas de estrés crítico (K_{ic})

La Tabla 2 presenta los valores de K_{ic} o resistencia a la fractura para las aleaciones de colada y con tratamiento térmico. La Figura 26a muestra los ensayos de DV y de resistencia a la fractura para las aleaciones de colada. Contrario a lo que se esperaría, la aleación que más resistencia a fracturarse es la que contiene más Co en su estructura, es decir, la muestra $M-3$. Lo que se esperaba es que la aleación con más contenido de Al ($M-1$), fuera la que mostrara más resistencia a la fractura, debido al carácter plástico que el Al puede conferir a las aleaciones. La resistencia a la fractura (Figura 26b) se incrementa con los tratamientos térmicos para las tres aleaciones que tienen mayor contenido de Al ($M-1$ a

M-3), debido probablemente a la eliminación del estrés térmico residual. Sin embargo el estrés crítico disminuye ligeramente en las muestras M-4 y M-5, probablemente producto de la movilidad de las dislocaciones con el recocido. Se infiere que los defectos (nucleaciones, dislocaciones) dentro de la estructura cristalina sirvieron como puntos de concentración de estrés, facilitando el flujo plástico. Estos defectos son los causantes del endurecimiento.

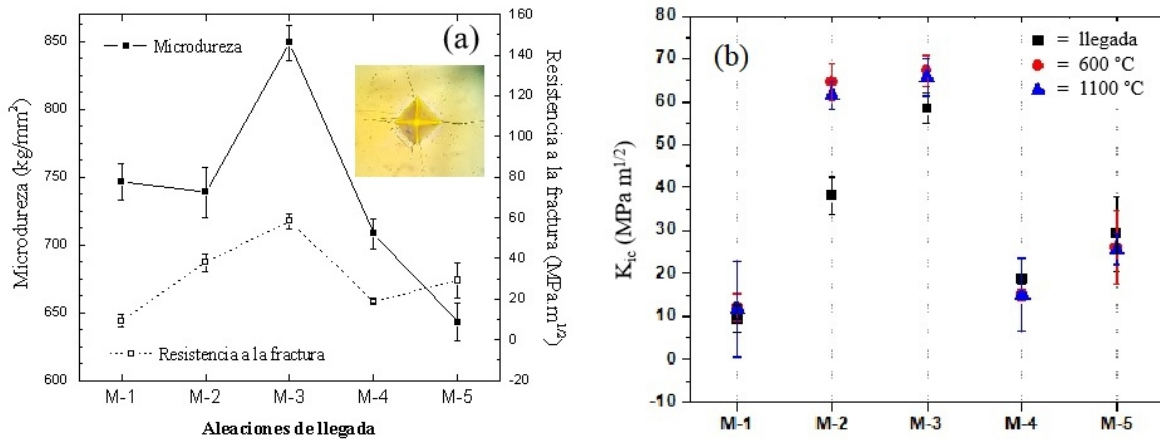


Figura 26. (a) microdureza de las aleaciones de llegada, el cuadro insertado corresponde a una micrografía de la huella dejada por el indentador, donde se notan las fracturas dejadas por éste en sus aristas; (b) Resistencia a la fractura para las muestras de llegada y con los tratamientos térmicos.

4.1.6 Pruebas Eléctricas de Voltaje a Circuito Abierto (V_{oc}), Corriente Directa (DC) y de Resistencia Eléctrica (R)

La Figura 27a y 27b muestra las gráficas de V_{oc} y de DC respectivamente de las aleaciones de colada. Insertados en las gráficas se colocaron las imágenes de los prototipos de las baterías y la manera en la que fueron conectados en un circuito. Además para los análisis de DC se empleó un LED de 1.5 V. En ambos análisis, la muestra M-1 muestra los valores más altos de V_{oc} y DC , sin embargo a los pocos segundos los valores disminuyen paulatinamente, este comportamiento también se presentó en las demás aleaciones. El valor

de V_{oc} mas alto de la muestra $M-1$, posiblemente se deba a que esta muestra tiene mayor cantidad de átomos de Al en su estructura cristalina. Los residuos químicos, producto de las reacciones entre los iones del electrolito y los átomos superficiales del electrodo, se van acumulando en la superficie del electrodo, induciendo a la caída de los valores de voltaje y corriente.

En la gráfica de R (Figura 28) se muestra que el porcentaje en peso de Al en las aleaciones de llegada, no tiene influencia sobre dichos resultados, sin embargo con el tratamiento térmico de recocido sí, disminuyendo en general con respecto a los valores iniciales, por lo cual se infiere que el tratamiento térmico de recocido baja la R de las aleaciones de $Al-Co-Mn$. La muestra $M-2$ muestra un comportamiento diferente con respecto a las demás, pues inicialmente arrojó los valores mas bajos de R , con el horneado de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ modifica de manera positiva dicho valor, el cual vuelve a caer con el segundo horneado ($1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Si analizamos la microestructura de esta aleación, podemos ver que el tamaño de los cristales son los más grandes de la serie, lo cual minimiza los defectos y los límites de grano en la muestra, además como es común que los tratamientos térmicos tienden a eliminar los defectos en los metales, contribuyendo a un mejor camino para el viaje de los impulsos eléctricos.

Tabla 4. Valores de las pruebas eléctricas de las aleaciones de AlCoMn de llegada.

	Voc	Ic	Icarga	Resistencia	Conductividad
	V	μA	μA	μOhm	$(\text{Ohm.m})^{-1}$
M1	0.3215	2.1548	0.1	1.168	3.81E+05
M2	0.2299	2.2456	0.1	1.059	9.58E+05
M3	0.1215	1.4456	0.1	1.082	5.83E+05
M4	0.1745	1.6452	0.1	1.254	3.55E+05
M5	0.2275	2.3457	0.1	1.122	3.97E+05

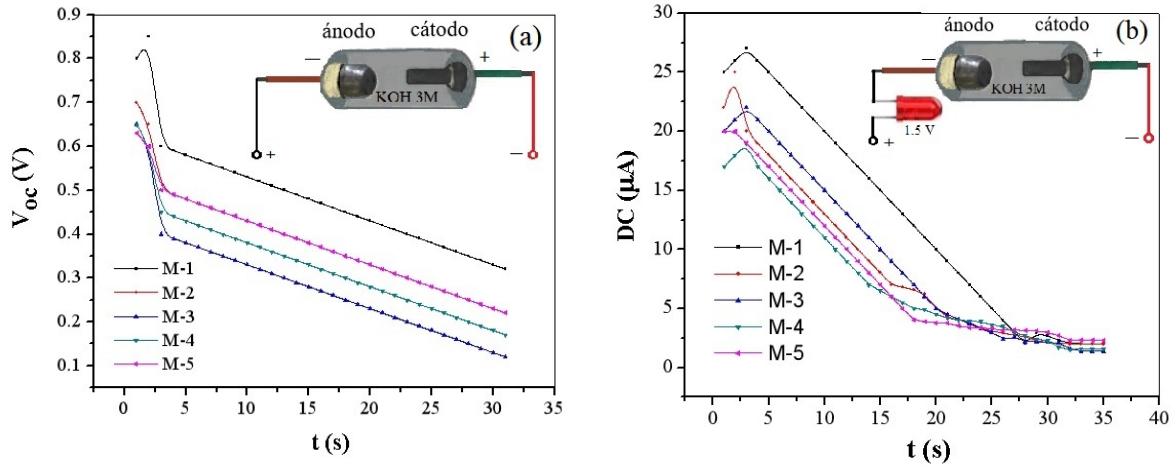


Figura 27. (a) Gráfica de voltaje a circuito abierto, insertado aparece un esquema del prototipo y su disposición en un arreglo eléctrico; (b) Gráfica de corriente directa, con el esquema del prototipo y su arreglo eléctrico.

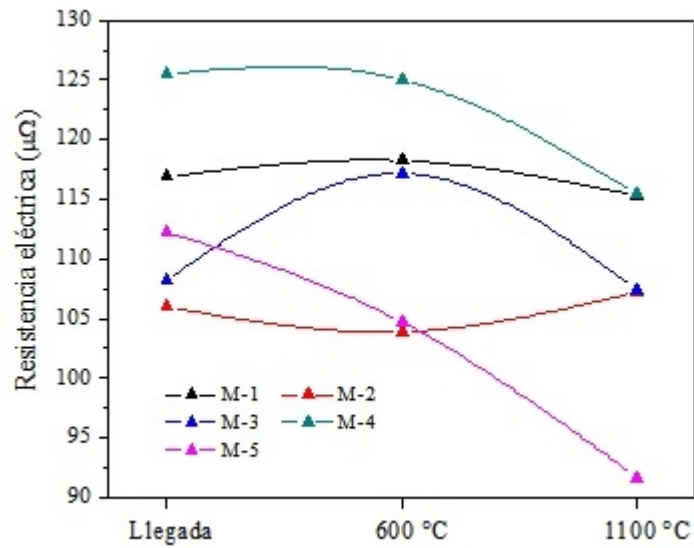


Figura 28. Gráfica de Resistencia Eléctrica de las aleaciones de colada y con los tratamientos térmicos.

4.1.7 Pruebas Electroquímicas de Polarización Anódica (PA)

La Figura 29 muestra el comportamiento de PA de los electrodos de *Al-Co-Mn* inmersos en *KOH* 3M. La Tabla 4 muestra los valores de E_{corr} e I_{corr} correspondientes a las gráficas.

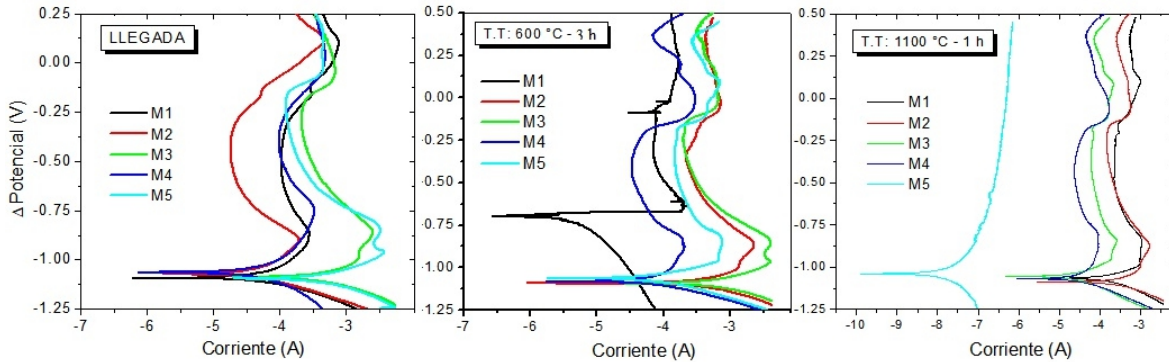


Figura 29. Gráfica de polarización electroquímica de las aleaciones de *Al-Co-Mn*.

Tabla 5. Valores de potencial de corrosión E_{corr} y corriente de corrosión I_{corr} para las aleaciones de *AlCoMn* de llegada y después de los tratamientos térmicos.

Aleación	Llegada		600 °C - 1 h		1100 °C - 1 h	
	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)
M1	-1.0956	4.2487	-0.7034	5.2251	-1.0699	3.7695
M2	-1.0702	4.3494	-1.0897	3.4565	-1.0897	3.4606
M3	-1.0956	3.2406	-1.0946	2.9897	-1.0551	4.6983
M4	-1.0659	4.2109	-1.0798	4.0254	-1.0699	4.3070
M5	-1.0956	3.2657	-1.0600	4.7949	-1.0353	7.6064

El potencial sube gradualmente conforme incrementa los valores de corriente aplicada para el caso de los electrodos *M-3* y *M-5*. Sin embargo, en el caso de los electrodos *M-1*, *M-2* y *M-4*, el potencial va cambiando paulatinamente con la corriente hasta valores de corriente de -3.95 A ($E = -1.02\text{ V}$) para la muestra *M-1*, -4.07 A ($E = -1.01\text{ V}$) para la muestra *M-2* y casi idénticamente que la aleación *M-4*, luego de la cual el potencial cambia rápidamente en la dirección positiva. Esto puede atribuirse a la oxidación del *Al* a

$Al(OH)_2$, en el caso del electrodo *M-4* el elemento que puede estarse oxidando es el *Mn* en $Mn(OH)_2$ [A. Gebert, 2001]. Así, los electrodos *M-4*, *M-1* y *M-2* exhiben más alta *PA* con valores de corriente más altos.

La presencia de *Co* y *Mn*, transfiere una protección anódica, en comparación con el *Al* simple (alrededor de $-1.3 V$). Ya que el *Mn* es catódico al *Al* el potencial a circuito abierto es más bajo.

Entre las aleaciones estudiadas el electrodo *M-5* es el que exhibe la menor *PA*, mientras que el electrodo *M-4* es el que muestra el valor más alto para la *PA*.

Los valores de potencial de estado estable, de las aleaciones estudiadas y el aluminio en estado puro, en la solución de *KOH* 3M se muestran en la Tabla 4. El valor de potencial negativo más alto lo presenta el electrodo *M-5* con $-1.095 V$, mientras que el valor más bajo fue del electrodo *M-4* con un valor de $-1.063 V$, aún así muy debajo del aluminio base utilizado para la fabricación de las aleaciones el cual es de $-0.214 V$.

Tabla 6. Potencial aparente de estado estable de las aleaciones de *AlCoMn*

	<i>E</i> estable	<i>J</i> Corrosión	<i>E</i> de pasivación	<i>J</i> Corr. Crítica
Aleación	V	A/cm ²	V	A/cm ²
<i>M-1</i>	-1.091	-4.84	-0.886	-3.555
<i>M-2</i>	-1.072	-4.85	-0.896	-3.712
<i>M-3</i>	-1.088	-4.14	-0.860	-2.605
<i>M-4</i>	-1.063	-5.08	-0.742	-3.482
<i>M-5</i>	-1.095	-4.02	-0.841	-2.501
<i>Al</i>	-0.214			

E, Hg/Hg O, *KOH* 3M

A continuacion se muestran los electrodos en arreglo de acuerdo a su *PA*:

$$M-5 > M-1 > M-3 > M-2 > M-4 > Al$$

Es claro que los aditivos empleados en las aleaciones tienen una influencia significativa en los potenciales de los electrodos. Esto puede ser explicado de la siguiente manera. Al haber menos cantidad de *Al* hay menos disolución por el ataque del *K* electrolítico. La presencia del *Mn* y *Co* en grandes cantidades en la muestra *M-5*, no oponen mucha resistencia a la disolución como lo hace la capa de óxido que protege al *Al*. Con respecto a la muestra *M-1* la presencia *Mn* inhibe la capacidad de protección de la capa de óxido en el *Al*. Se ha reportado que, por ejemplo, la presencia de *Zn* como aleante del *Al* tiende a desplazar los valores del potencial hacia mas negativos [94, 95].

4.1.8 Pruebas Electroquímicas de Impedancia

La Figura 30 muestra los espectros resultantes de los análisis de impedancia electroquímica. En ellos, se observan semicírculos complejos achatados en el plano complejo (resistencia). El tamaño de su diámetro representa la resistencia a la transferencia de carga, este comportamiento indica que la resistencia aumenta con el tiempo de exposición en el medio electrolítico. Este incremento se debe al crecimiento de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo, lo cual indica que la I_{corr} tiende a disminuir a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra. También es notable la presencia de dos semicírculos capacitivos a alta y baja frecuencia, cuyo diámetro más grande significa más baja velocidad de corrosión. Se observa también una línea recta, lo cual es indicativo de un proceso controlado por difusión a través de la superficie del material. Un semicírculo pequeño a altas frecuencias es atribuido a la formación de una película de productos absorbida sobre la superficie metálica. Un potencial a circuito abierto negativo alto es señal de un buen ánodo al igual que una polarización anódica mínima [35]

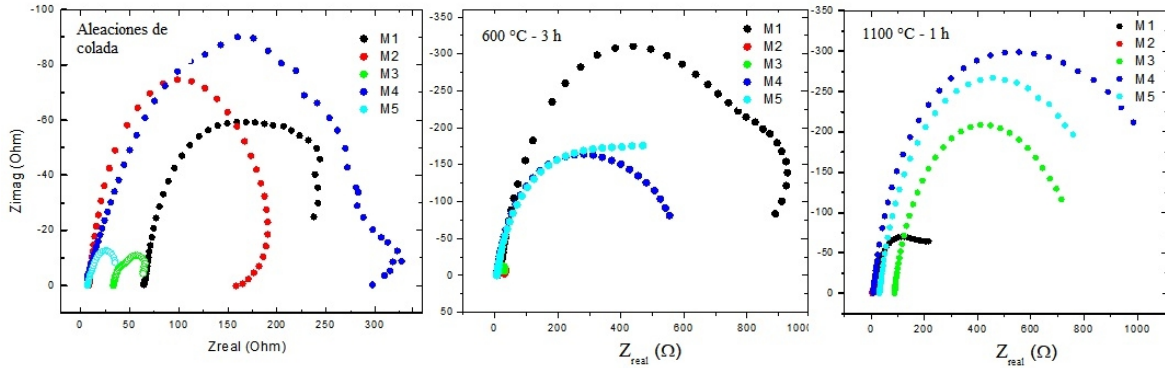


Figura 30. Espectros electroquímicos resultantes del estudio de polarización de las muestras de *AlCoMn*.

4.1.9 Pruebas de Corrosión Química por Inmersión (CQI)

Las gráficas de pérdida de masa por *CQI* se muestran a continuación. La Figura 31 corresponde a las aleaciones en estado de colada, de ellas se infiere que la aleación *M-1* es la que menos masa perdió durante el experimento, lo cual es notable pues es la que tiene más cantidad de *Al*, sin embargo su microestructura corresponde a micro-cristales bien formados relativamente grandes y es en donde se aloja la mayor cantidad de *Mn*, el cual estaría actuando como protector del *Al*. La aleación que más cantidad de materia perdió fue la muestra *M-2* la cual tiene importante cantidad de *Al* y el *Mn* disminuye con respecto a la muestra *M-1*.

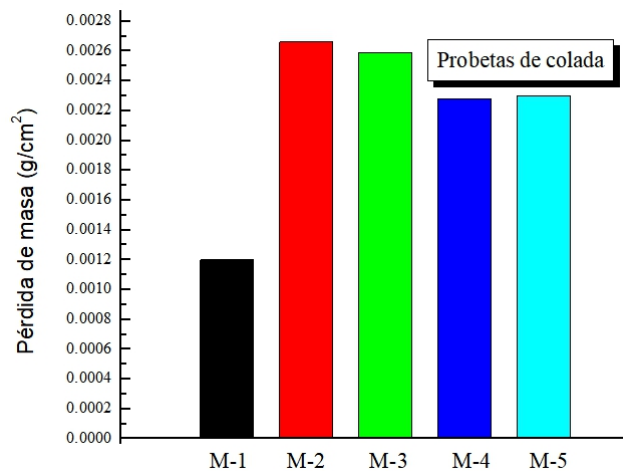


Figura 31. Gráfica de pérdida de masa por *CQI* en las aleaciones de colada en medio *KOH 3M*.

La Figura 32 presenta los resultados de la pérdida de masa por *CQI* de las aleaciones con el tratamiento térmico de recocido a 600°C por 3 h. En ella se observa que la aleación *M-1* al igual que en el estado de colada, fue la que menos materia perdió durante el experimento, seguida por la aleación *M-4* y la que más material perdió fue la *M-5*.

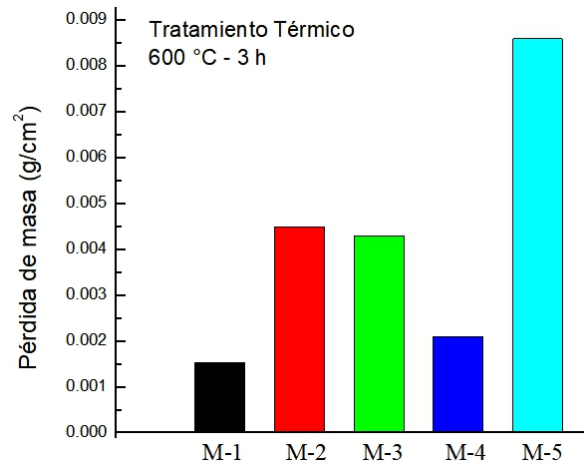


Figura 32. Gráfica de pérdida de masa por *CQI* en las aleaciones con tratamiento térmico de 600 °C por 3 h, en medio *KOH* 3M.

A continuación en la Figura 33 se presenta el diagrama de pérdida de masa por *CQI* de las aleaciones con recocido a 1100 °C por 1h. En ella se observa que de la misma manera que en las gráficas anteriores la muestra *M-1* es la que menos materia perdió en el experimento e igualmente que en el caso anterior la muestra *M-5* fue la que más materia perdió.

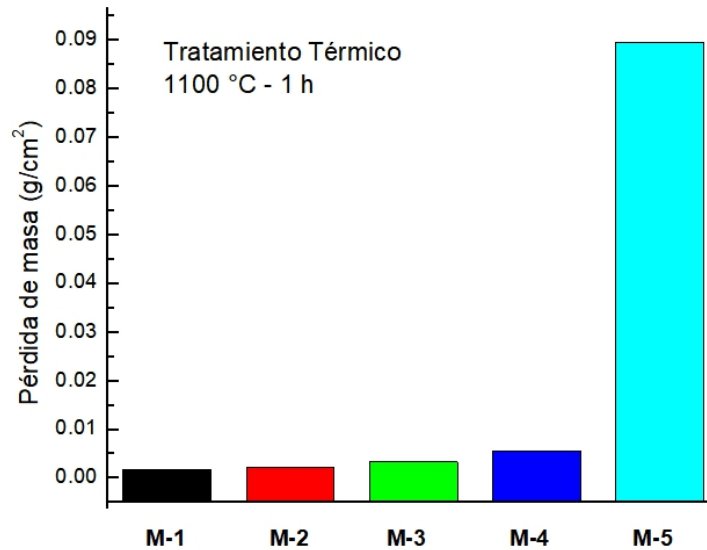


Figura 33. Gráfica de pérdida de masa por CQI en las aleaciones con tratamiento térmico de 600 °C por 3 h, en medio KOH 3M.

La pérdida de masa por CQI puede aumentar por el efecto de los tratamientos térmicos, pues se eliminan los límites de grano que sirven como obstáculo para la libre corrosión [89].

La mínima corrosión mostrada en un electrodo es característica favorable para que un material sea buen prospecto de ánodo en una celda electroquímica [35]

Posterior al experimento de CQI se tomaron imágenes de SEM a los electrodos, las cuales se muestran en la Figura 34. Se observa que los rasgos más marcados del producto de la corrosión superficial se generó en la muestra M-5, por otro lado, la que menos desgaste se observa es la muestra M-1.

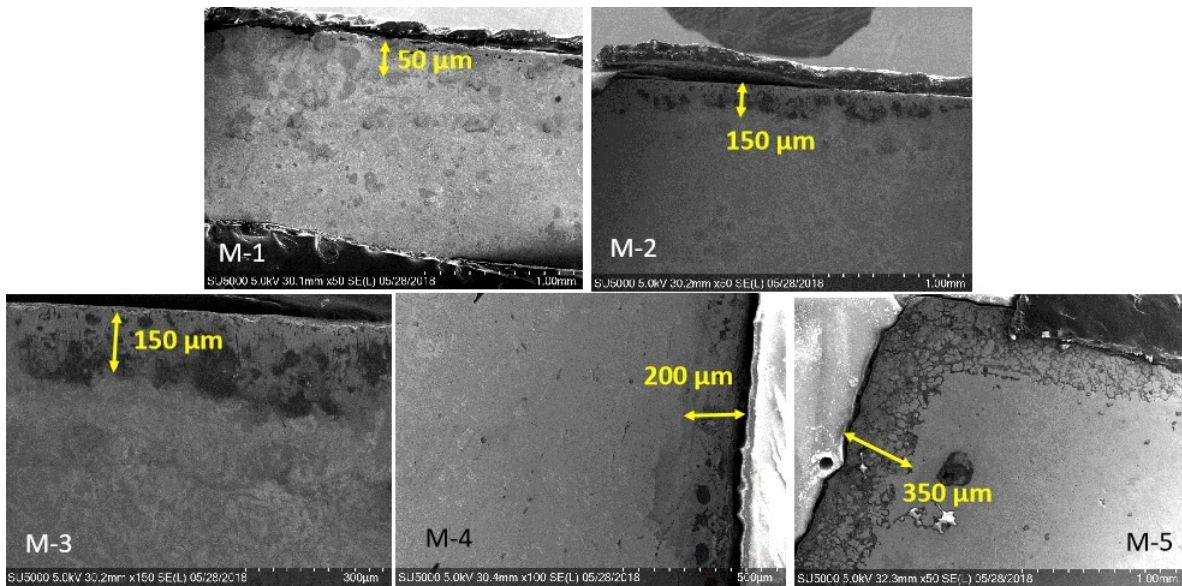


Figura 34. Imágenes de microscopía SEM de las aleaciones después del proceso de corrosión química.

CONCLUSIONES

Con base en el proceso de la planeación y el desarrollo de las aleaciones y de acuerdo a lo perseguido en los resultados se resume que:

El diseño de la aleación en el diagrama ternario es de suma importancia y de gran ayuda para la obtención de los resultados esperados que se quieran obtener, por lo cual se asume que el papel del diseño es fundamental.

La fabricación de las aleaciones de *Al-Co-Mn* se realizaron con elementos de alta pureza y se trabajaron acorde a las normas *ASMT*, siguiendo los correctos funcionamientos de los equipos del Laboratorio de Fundición. Lo anterior se infiere así, pues no hubo señales significativas de contaminación con los gases atmosféricos o con algún otro elemento que pudiera estar presente al momento de la fundición, lo cual cambiaría significativamente los resultados esperados.

El proceso de preparación metalográfica se desarrolló de acuerdo a las normas de laboratorio establecidas, esto con la finalidad de poder preparar correctamente las probetas para los estudios de caracterización.

Con el estudio de las micrografías y las imágenes de microscopía electrónica, se pudieron observar y diferenciar fácilmente los rasgos metalográficos de las aleaciones. En esas imágenes se observan dos fases principales: cristales hexagonales y/o dendritas y la matriz. Existe una tendencia de cambio micro-estructural con respecto a la variación en la cantidad de aluminio presente en las aleaciones, pues aquellas que tienen grandes cristales bien formados ($\sim 100 \mu\text{m}$), su contenido de aluminio es mayor que las que tienen formas dendríticas en su sistema. También cabe señalar que los tratamientos térmicos provocaron que los cristales perdieran parte de su cristalinidad. Al relacionar los mejores resultados electroquímicos con la microestructura, los cristales grandes bien formados, como los encontrados en la muestra M-1, son los más prometedores.

Los estudios de EDX señalan que la fase cristalina o dendrítica está compuesta por *Al* y *Mn* principalmente, mientras que la fase matriz se compone de *Al* y *Co*. Ambas fases presentan distinta dureza Vickers, siendo la fase matriz un 46% más dura que la fase

eutéctica (cristalina) pero al mismo tiempo significativamente más ligera en peso molecular (63% menor).

Con respecto al estudio de los espectros de Rayos-X, se detectó la formación de la mayor parte de los compuestos químicos que se esperaban obtener, desde el diseño de las aleaciones en los diagramas ternarios, sin embargo algunos de esos compuestos químicos se formaron después de los tratamientos térmicos. Las especies que predominan principalmente son: $CoAl$, Co_2Al_5 , $AlMn_6$ y $AlMn_4$, siendo las especies de Mn y Al las que formaron las fases eutécticas (y por ende los cristales) las que presentan los resultados más favorables en los estudios eléctricos y electroquímicos.

Los análisis de Dispersión de rayos -X señalan que los cristales y las dendríticas están compuestas de las fases $AlMn_6$ y $AlMn_4$, mientras que la fase 2 o matriz está compuesta principalmente por las fases $CoAl$ y Co_2Al_5 . Es notorio que el Co y el Mn tienden a mezclarse entre ellos. Entonces podemos decir que las mezclas de Al y Mn funcionaron mejor para los objetivos perseguidos.

Los resultados de la micro-dureza Vickers de las aleaciones, señalan que la muestra $M-3$ (con mayor contenido de Co , con un 35 de %at), es la que se opone más a la deformación por carga, cuya dureza fue de 849 ± 13 Kg/mm², y después de pasar por el tratamiento de recocido a 1100 °C se incrementó a 914 ± 4 Kg/mm². Haciendo una comparación con una aleación de $Cu-Co-Mn$ de similares proporciones atómicas, la cual presentó alrededor de 165 ± 5 Kg/mm², resulta en una diferencia importante [92], así como la del Ti comercial y aleado con Al y V , las cuales presentan una microdureza Vickers, después de ser tratadas térmicamente, de 259 ± 23 y 369 ± 10 Kg/mm², respectivamente [96].

Los resultados eléctricos de V_{oc} y I_{sc} muestran la capacidad de esta aleación para generar y conducir la energía eléctrica, si bien no son lo suficientemente importantes para competir con las pilas comerciales. Los valores de Potencial a circuito abierto (V_{oc}) son importantes a tomar en cuenta para un material que fungirá como ánodo, Los resultados mostraron datos desde 0.1 a 0.3515 V una vez estabilizado. Los valores de la corriente a circuito abierto fueron bastante bajos del orden de 1 a 3 *micro*-Amperes, lo cual es insuficiente para prender el led de más bajo consumo (alrededor de 20 *mili*-Amperes). La muestra $M-1$ es la que presentó el valor más alto de V_{oc} con 0.3215 V.

En el análisis de los estudios de polarización, mientras más positivos valores de corriente de corrosión (I_{corr}) significa que ha habido mayor difusión [93], lo cual es directamente proporcional al aumento en la temperatura. A mayor temperatura alcanzada hay mayor difusión de los iones que participan en los procesos electroquímicos [88], por lo cual el material que presente mayor valor de corriente de corrosión se corroe más.

Una característica electroquímica importante para un ánodo, son valores negativos altos de polarización anódica [35]. Las aleaciones de llegada mostraron valores negativos más altos de potencial, comparadas con las tratadas térmicamente, por ejemplo lo vemos en la muestra *M-1*, la cual pasa de un valor de polarización de -1.0956 a -0.7034 y -1.0699 mV conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Con respecto a la difusión de iones, resultado del estímulo electroquímico [50], el valor de I_{corr} mayor lo presentó la muestra *M-5* con tratamiento de recocido de 1100 °C, con un valor de 7.6064 mAcm², pero con un valor de potencial alto de -1.0353 mV. Tomando en cuenta estos datos, la muestra *M-1* presenta la mínima polarización con -1.0956 mV y la máxima difusión con 4.2487 mAcm².

El estudio de la impedancia electroquímica, con base en los datos arrojados indican que la muestra *M-1* con tratamiento térmico fue la que más resistencia a la corrosión presenta con -310 Ω, y sin tratamiento térmico alcanza los -59 Ω, estos valores nos indican la resistencia que presenta el material a la corrosión inducida por la técnica electroquímica, lo cual es un punto favorable como ya se ha señalado para las características que se persiguen de los ánodos [35].

Los resultados indican que los tratamientos térmicos de recocido, propiciaron cambios en la corrosión química por inmersión, ya que ésta puede aumentar por efecto del tratamiento térmico al eliminarse los límites de grano [89]. Una mínima auto-corrosión es significativo para un buen material ánodo [35]. Las muestras con tratamiento térmico más alto (1100 °C por 1 h), tendieron a perder más masa como producto de la inmersión en la solución química de *KOH* al 3*M*, mientras que las aleaciones sin recibir tratamiento térmico fueron las que perdieron menos cantidad de materia, y ambos grupos difieren por un orden de magnitud, un dato bastante significativo. Dentro de las aleaciones en estado de llegada,

la muestra *M-I* fue la que perdió menos cantidad de materia, perdiendo solo el 0.012% de su masa inicial, lo cual es benéfico para los objetivos que se persiguen.

Por último señalar que un material que sea utilizado como un elemento anódico en un arreglo electroquímico, debe presentar mínima auto-corrosión, máximo potencial a circuito abierto, alta eficiencia anódica, y mínima polarización anódica [35]. Con base en estas características se pudo diferenciar que la aleación *M-I* es la que presentó el máximo P_{oc} con $0.3215 V (V_{oc})$, una mínima polarización con -1.0956 mV y una menor pérdida de masa con 0.012%; ésta aleación también está formada por cristales hexagonales subhedrales grandes de alrededor de $100 \mu\text{m}$ con una dureza bastante alta de 746 kg/mm^2 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Jien-Wei, Yeh**, 2013, Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys, Journal of the minerals, Metals & Materials Society, Vol. 65, pp. 1759-1771.
- [2] **Zhijun, Wang, guo, Shwug y Liu, C.T.**, 2014, Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 66, pp. 1966-1972.
- [3] **Otto F.**, 2013, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, Acta Mineralia, Vol. 61, pp. 2628-2638.
- [4] **Machlin, Eugene S.**, 2007, An introduction to aspects of thermodynamics and kinetic relevant to materials science, Elsevier, Tercera Edición, Gran Bretaña, pp. 6-7.
- [5] **Obassi Ettu**, 2014, The role/importance of Engineering Materials Utilization in present Day World, IJEDR, Volume 3, Issue 1, ISSN: 2321 - 9939.
- [6] **Bernadette Bensaude-Vincent**, 2011, The Concept of Materials in Historical Perspective, International Journal of History & Ethics of Natural Sciences Technology & and Medicine, 19 (1): 107 - 123.
- [7] **Ohno K.**, Tanaka M., Takeda J., Kawazoe Y., 2008, Nano and Micromaterials, Advances in Materials Research, Capítulo 2, pages 19 - 89.
- [8] **Milton Ohring**, 1995, Engineering Materials Science, Department of Materials Science and Engineering, Stevens Institute of Materials, U.S.A.
- [9] **William F. Smith**, Javad Hashemi, 2006, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Cuarta Edición, McGraw-Hill, Ciudad de México, 1036 p.
- [10] **T. L. Anderson**, Fracture Mechanics, Third Edition, 2005, USA, 630 p.
- [11] **Donald R. Askeland**, Pradeep P. Phulé, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Cuarta Edición, Ed. Thomson, 2004, Cap. 3, p 543 - 765.
- [12] **Rolf E. Hummel**, 2004, Understanding Materials Science: History, Properties, Applications, Segunda Edición, Springer-Verlag New York, Parte 1: Mechanical Properties of Materials, p 3 - 167.
- [13] **William D. Callister**, Ciencia e Ingeniería de los materiales, The University of Utah. 788 p.

- [14] **William F. Smith**, Javad Hashemi, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Cuarta edición, 2006.
- [15] **R. E. Smallman**, A.H.W. Ngan, 2007, Physical Metallurgy and Advanced Materials, Séptima Edición, Butterworth-Heinemann, Cap. 2, p 37 - 91.
- [16] **A. R. Denton**, N.W. Ashcroft, 1991, Vegard's Law, American Physical Society. Rev. A43, 3161.
- [17] **Sidney H. Avner**, 1974, Introduction to Physical Metallurgy, McGraw-Hill, Caps. 2 - 5, p 65 - 154.
- [18] **Daniel A. Brandt**, J. C. Warner, 1999, Metallurgy Fundamentals, The Goodheart-Willcox Company, U.S.A., Sección Dos: Properties of Metals, pags. 21 - 65.
- [19] **ASM International**, Phase Diagrams-Understanding the Basics, 2012, Editorial F.C. Campbell, Capítulo 2, p. 15 - 40.
- [20] **Plummer, C. C.**, McGeary D., 1993, Physical Geology, Sexta Edición, USA, 537pags.
- [21] **D. G. Atempohl**, Technologies and Trends for Key Materials Industrie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980, 219 p.
- [22] **Donald R. Askeland**, Pradeep P. Phulé, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 4ta edición, 2004.
- [23] **Raymond A. Serway**, Electricidad y Magnetismo, Universidad James Madison
- [24] **D. Halliday**, R. Resnick, K. Krane, Física Vol 2, 1999, Cuarta edición
- [25] **Charles Kittel**, Introduction to Solid State Physics, Octava edición, 2005.
- [26] **Cecil H. Desch**, 1924, Intermetallic Compounds, Copyright 2016 FB &c Ltd, Forgotten Books, University of Glasgow, 115 p.
- [27] **R.E. Smallman**, R. J. Bishop, 1999, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Sexta Edición, Butterworth-Heinemann, Cap. 9, p. 297 - 317.
- [28] **M. Fari**, W.J. Kong, 2001, Underfloor Heating with Latent Heat Storage, Journal of Power and Energy, Volume: 215 issue: 5, page(s): 601-609.
- [29] **Zhang Yinping**, Jiang Yi and Jiang Yi, 1999, A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Measurement Science and Technology, Vol. 10, Number 3, p. 201.
- [30] **Material Science and Engineering: a first course**, 2015, V. Raghavan, sexta edición, PHI Learning Private Limited.

- [31] **Handbook of precision Engineering: Mechanical Design Applications**, A. Davison, Editorial Palgrave, 284 pages
- [32] **Advance Problems in Mechanics**, Material Physics and Mechanics, 2014, Vol 7, Number 1, Topical Issue: , Institute of problems of Mechanical Engineering, Russian Academi of Sciences, Edited by Dmitry Indeitsev
- [33] **Joseph R. David**, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International Book, 1999, 313 p.
- [34] **E. U. Lee**, R. Taylor, C. Ley, B. Pregger, E. Lipnickas, Stress corrosion cracking of Aluminum Alloys, Technical report , 2012, Department of the Navy Naval Air Warfare Center Aircraft Division
- [35] **S. Zein El Abedin**, A.O. Saleh, Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline batteries, Journal of Applied Electrochemistry 34: 331–335, 2004.
- [36] **Peter J. Hall**, Euan J. Bain. 2008. Energy storage technologies and electricity generation. Energy Policy. Volume 36, Issue 12, December 2008, Pages 4352 – 4355.
- [37] **Antonio Salvatore Arico**, P. Bruce, B. Scrosati, Jean-Marie T., W. V. Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, Nature Materials, 2005, Vol. 4.
- [38] **David Driver**, Making a material difference in energy, Energy Policy 36 (2008) 4302–4309.
- [39] **Peter J. Hall**, Euan J. Bain. 2008. Energy storage technologies and electricity generation. Energy Policy. Volume 36, Issue 12, December 2008, Pages 4352 – 4355.
- [40] **Aluminum and Aluminum Alloys**, Materials Park, Ohio, 2015, ASM International, Subject Guide.
- [41] Properties and Selection: **Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, Vol 2, ASM Handbook, ASM International, 1990.
- [42] **Edwin L. Rooy**, 1990, ASM International Handbook Committee: Introduction to Aluminum and Aluminum Alloys, U.S.A. Vol. 2.
- [43] **Raymond Serway**, Clement Moses, Curt Moyer, Física Moderna, Tercera edición E.U.A.
- [44] **W.B. Alexander**, L.M. Slifkin, 19701, Diffusion of Solutes in Aluminum and Diluted Aluminum Alloys, Physical Review B, Vol 1, Issue 8, p. 3274 - 3282.

- [45] **Zhang, Yong**, et. al. *Solid solution phase formation rules for multi-component alloys*, 2008, Advanced Engineering Materials, Vol. 10.
- [46] **J.R. Davis**, Aluminum and aluminum alloys, ASM International, Alloying: understanding the basics, 2001
- [47] **H.P. Godard**, W. D. Yepson, M. R. Bothwell and R. L. Kane, The Corrosion of light metals, John Wiley and Sons, 1967.
- [48] **T. D. Burleigh**, R. C. Rennick and F.S. Bovard, Corrosion, Vol 49, No. 8, 1993, p 683 – 685.
- [49] **L. Solymar and D. Walh**, Lecture on the electrical Properties of Materials, Oxford University Press, Oxford (1995).
- [50] **A. J. Bard**, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, second edition, John Wiley & Sons, (2001)
- [51] **Jorge Andrés Calderón**, Ó. R. Mattos, O. Esteves Barcia, Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino, Revista Facultad de Ingeniería N.o 38. pp. 20-30. Septiembre, 2006
- [52] **ASM Handbook** (1990) Alloy and temper designation systems for aluminum and aluminum alloys. ASM International, Volume 2, pages 15 – 28
- [53] **E. Sayilgan**, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries, Hydrometallurgy 97 (2009) 158–166.
- [54] **Majharul Haque Khan** and A. S. W. Kurny, 2012, Characterization of Spent Household Zinc-Carbon Dry Cell Batteries in the Process of Recovery of Value Metals, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 11, No.6, pages 641– 65.
- [55] **A.M. Bernardes**, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, Journal of Power Sources 130 (2004) 291–298.
- [56] **R. Barashev**, O. V. Bazhenov, G. A. Tkachuk, and Yu. O. Tarasova, (2017). Features of Nickel-Cadmium Batteries Recycling. International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations, KnE Materials Science, 193–200.
- [57] **R. Kainuma**, M. Ise, K. Ishikawa, I. Ohnuma, K. Isida, 1998, Phase equilibria and stability of the B2 phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al systems, Journal of Alloys and Compounds, 269, p 173-180.

- [58] **T. Omori**, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, 2006, Shape memory and magnetic properties of Co–Al ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Engineering, A* 438–440, pages 1045–1049.
- [59] **M. Lyange**, V. Khovaylo, R. Singh, S. K. Srivastava, R. Chatterjee, L. K. Varga. 2014. Phase transitions and magnetic properties of Ni(Co)–Mn–Al melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds* 586, S218–S221.
- [60] **Yoshifuru Mitsui**, Keiichi Koyama, Wataru Ito, Rie Y. Umetsu, Ryosuke Kainuma and Kazuo Watanabe, (2010), Observation of Reverse Transformation in Metamagnetic Shape Memory Alloy Ni₄₀Co₁₀Mn₃₄Al₁₆ by High-Field X-Ray Diffraction Measurements. *Materials Transactions*, Vol. 51, No. 9 pages 1648 – 1650.
- [61] **P.J. Brown**, A.P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, M. Matsumoto, H. Morito, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, (2007). Magnetic shape memory behaviour. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2755–2760.
- [62] **Ichiro Tsuboya** and Makoto Sugihara, (1962). The magnetic properties of the phase in Mn-Al-Co system. *J. Phys. Soc. Japan* 17 (1962) 410.
- [63] **R. Doglione**, S. Vankova, J. Amici, N. Penazzi, (2017) Microstructure evolution and capacity: Comparison between 2090-T8 aluminium alloy and pure aluminium anodes. *Journal of Alloys and Compounds* 727 (2017) 428e435.
- [64] **Nazar, L. F.** et al. Nanostructured materials for energy storage. *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 191-200 (2001). (*en Review article nanostructured materials).
- [65] **K. Huang**, K. Zhang, K. Marthinsen, R.E. Logé. (2017), Controlling grain structure and texture in Al-Mn from the competition between precipitation and recrystallization. *Acta Materialia* 141, pages 360 – 373.
- [66] **Y. J. Li**, L. Arnberg, (2003), Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization, *Acta Materialia* 51, pages 3415 – 3428.
- [67] **R. E. Smallman** and A. H. W. Ngan. *Physical Metallurgy and Advanced Materials Engineering*. 7th Edition, 2007, Chapter 6, pages 289 – 383.
- [68] **M. S. Hunter** and P. Fowle, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 103, 1956, p 482.
- [69] **S. Zecevic**, L. Gajic, A.R. Despic, D.M. Drazic, *Electrochim Acta*, 26, 1981, p 1625.
- [70] **H. P. Godard**, W. D. Yepson, M. R. Bothwell and R. L. Kane, *The Corrosion of light metals*, John Wiley and Sons, 1967.

- [71] **T. D. Burleigh**, R. C. Rennick and F.S. Bovard, Corrosion, Vol 49, No. 8, 1993, p 683 – 685.
- [72] **Sedriks AJ**, Slattery, PW, Pugh, EN, 1969
- [73] **AJ Sefriks**, JAS Green, DL Novak, 1970
- [74] **P. Doig**, JW Edington, 1975
- [75] **K. F. Blurton** and A. F. Sammels, Power Sources, 4, 1979, p 263.
- [76] **Y. Hori**, J. Takao, H. Shomon, Electrochemical Acta, Vol 30, Issue 9, 1985, p 1121 – 1124.
- [77] **I. John Albert**, M, Anbu Kulandainathan, M. Ganesan, V, Kapali, Journal of Applied Electrochemistry, 19, 1989, p 547 – 551.
- [78] **R.H. Brown**, W.L. Fink, M.S. Hunter, Trans. AIME, Vol 143, 1941, p 155.
- [79] **W.W. Binger**, E.H. Hollingsworth, D.O. Sprowls, Vol 1, Properties, Physical Metallurgy, and Phase Diagrams, K.R. Van Horn, Ed., American Society for Metals, 1967, p 209 – 276.
- [80] **Suganthini Rekha**, V.K.Bupesh Raja, Review of microstructure analysis of metals and alloys using image analyses techniques, Frontiers in Automobile and Mechanical Engineering (2017)
- [81] **M. Geng**, F. Feng, S. A. Gamboa, P. J. Sebastian, A. J. Matchett and D. O. Northwood, Journal of Power Sources, 96, 90 (2001).
- [82] **Xianxia Yuan** and Naixin Xu. Journal of Alloys and Compounds, 316, 113 (2001).
- [83] **V. Vivier**, C. Cachet-Vivier, J. -Y. Nédélec, L. T. Yu, J. -M. Joubert and A. Percheron-Guégan, Journal of Power Sources, 124, 564 (2003).
- [84] **C. Khaldi**, H. Mathlouthi, J. Lamloumi and A. Percheron-Guégan, Journal of Alloys and Compounds, 360, 266 (2003).
- [85] **A. Camargo**, W. Aperador, C. Ortiz, E. Vera, 2009, Influencia de la densidad de corriente en el anodizado de Aluminio 2024 - T3, Revista Colombiana de Física, vol 41, No. 2.
- [86] **C. Gabrielli**, 1990, Use and Application of Electrochemical Impedance Techniques, Schlumberger-Solartron, Farnborough, Hampshire, England.

- [87] **J. R. Scully**, D. C. Silverman, M. W. Kending, 1993, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. STP 1188, ASTM, Philadelphia.
- [88] **D.D. Macdonald**, 1993, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Electrochemical Acta*, 38, 14.
- [89] **J. G. Gonzales Rodriguez**, et al. *Journal of power sources* 176 (2008) 215 – 221.
- [90] **Pierre Villars** (Chief Editor), *PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials.
- [91] **A. Gebert**, U. Wolff, A. John, J. Eckert, L. Schultz, *Material Science Engineering, A* 299, (2001) 125.
- [92] **Aik Chong Lua**, Hong Yan Wang. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles. *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157 (2014) 84–93.
- [93] **Alberto Ugaz Lock e Isabel Díaz Tang**. Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. *Revista Química*. Vol 11, Num. 1, Junio de 1988.
- [94] **H.A. El Shayeb**, F.M.Abd, El Wahab, S. Zein El Abedin, Effect of gallium ions on the electrochemical behaviour of Al, Al-Sn, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solutions. *Corrosion Science*, Volume 43, Issue 4, April 2001, Pages 643-654.
- [95] **M. Paramavisam**, S. Venkatakrishna Iyer, Influence of alloying additives on corrosion and hydrogen permeation through commercial aluminium in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry* volume 31, pages115–119(2001)
- [96] **S. S. da Rocha**, G. L. Adabo, G. E. Pessanha Henriques, M. A. de Arruda Nóbilo, Vickers Hardness of Cast Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V Alloy Submitted to Heat Treatments, *Braz Dent J* (2006)17(2): 126-129.